

LA NANOESTRUCTURA DEL CEMENTO EXPLORADA MEDIANTE SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

THE CEMENTITIOUS NANOESTRUCTURE EXPLORED BY COMPUTATIONAL SIMULATION MEANS

Recibido: 15/01/07

Aceptado: 26/03/07

Hegoi Manzano Moro
Lic. en Ciencias Químicas
Centro de Aplicación de
Nanomateriales (NANOC),
Tecnalia-Construcción.

Jorge Sánchez Dolado
Dr. en Ciencias Físicas
Centro de Aplicación de
Nanomateriales (NANOC),
Tecnalia-Construcción.
Unidad de Materiales
Nanoestructurados y
Ecoeficientes para
Construcción, CSIC.

Andrés Ayuela Fernández
Dr. en Ciencias Físicas.
Unidad de Física de Materiales,
CSIC.

Antonio Porro Gutiérrez
Dr. en Ciencias Químicas
Centro de Aplicación de
Nanomateriales (NANOC),
Tecnalia-Construcción.
Unidad de Materiales
Nanoestructurados y
Ecoeficientes para
Construcción, CSIC.

RESUMEN

Si la relación entre Nanotecnología y cemento puede parecer en un primer momento algo exótico, más aún debe parecerlo la aplicación de métodos de simulación molecular a su estudio. Estos cálculos computacionales ya han demostrado ser una excelente herramienta en diversos campos como puede ser la Electrónica y Magnetismo, y pueden ser igualmente útiles aplicados al gel C-S-H, el principal componente de la pasta de cemento a escala nanométrica. A continuación mostramos parte de nuestro trabajo en este sentido, aplicando la simulación molecular a dos tópicos tan importantes y diferentes como son la resolución de la nanoestructura del gel C-S-H y el cálculo de sus propiedades mecánicas.

Palabras clave: Nanotecnología, cemento, gel, simulación molecular.

ABSTRACT

If the relationship between nanotechnology and cement can initially seem

a bit exotic, even further must seem the application of molecular simulation methods to its study. These computational calculations have already demonstrated to be an excellent tool in many fields of application like electronics and magnetism, and they could be equally useful applied to the C-S-H gel, the main component of the cement paste at the nanometric scale. Hereafter, we show part of our work in this sense, applying the molecular simulations to two topics as important and different as the resolution of the C-S-H gel's nanostructure and the calculation of its mechanical properties.

Key words: Nanotechnology, cement, gel, molecular simulation.

1- INTRODUCCIÓN

La presentación de las *matrices cementicias* como materiales nanoestructurados despierta cierta incredulidad por parte de quien no conoce bien este tipo de materiales, ya que asocia estas matrices a materiales conocidos desde hace mucho tiempo, en tanto que, por otra parte, se piensa que la Nanotecnología trata solamente de objetos muy pequeños (na-

noestructuras). Nada más lejos de la realidad. Las nanoestructuras y los fenómenos que aparecen en la nanoescala afectan a todo tipo de materiales y muchas veces presentan patrones de comportamiento universales. Puede pensarse que, de igual modo que la decodificación del DNA ha hecho posible un avance sin precedentes en la terapia genética, en el ámbito de la Ciencia e Ingeniería de los materiales la identificación de las unidades básicas que constituyen la materia y los mecanismos fundamentales que rigen su ensamblado, permitirá el diseño de nuevos materiales con propiedades mejoradas y seleccionadas a la carta.

Uno de los campos donde la identificación de estas "cuentas" básicas puede albergar razonables expectativas de éxito y una aplicación directa en la sociedad es el de los materiales derivados del cemento y, más concretamente, en el llamado gel C-S-H.

Este gel es uno de los principales productos de hidratación del cemento y el responsable de muchas de las propiedades de estos productos. Estas propiedades se derivan precisamente de las propiedades de las nanopartículas que constituyen y conforman el citado gel. Estas partículas o unidades básicas del gel se forman siguiendo unas pautas de auto-ensamblado definidas, que en este artículo se van a estudiar desde un punto de vista teórico.

Para la realización del estudio se han utilizado diversas técnicas de modelización atomísticas, que, por una parte, permiten describir las propiedades de la matriz y, por otra, aportan la luz necesaria para modificar las mismas a voluntad, abriendo así las posibilidades de obtención de productos a medida de las necesidades específicas.

2- RESULTADOS

El gel C-S-H es uno de los productos de hidratación resultante de la reacción entre el cemento anhidro y agua. Es un material amorfo y desordenado aunque posee un cierto orden en el rango de nanómetros. Precisamente esas características de desorden a escalas mayores dificultan increíblemente la caracterización experimental del material y también representan un escollo importante en la aplicación de cálculos teóricos. El modelo más ampliamente aceptado para la descripción del gel C-S-H lo dibuja como un análogo con múltiples defectos e imperfecciones de dos especies cristalinas, denominadas tobermorita y jennita [1]. Estas especies cristalinas, de las que si conocemos su estructura con detalle, sirven como punto de partida para los estudios teóricos que se presentan a continuación.

2.1.-Formación de nanopartículas del gel C-S-H

Este gel se compone básicamente de capas de calcio flanqueadas por cadenas de silicatos, formando estructuras laminares, con agua e iones en el espacio interlaminar [2]. Pero, ¿cuál es la unidad básica, la estructura irreducible que se puede considerar gel C-S-H? ¿Y cómo crece a partir de esos bloques básicos constituyentes?

Para contestar a la primera pregunta, nos hemos fijado en la longitud de cadena. Las longitudes de las

cadenas de silicatos en el gel C-S-H están definidas siguiendo la denominada regla de $3n-1$, donde n es un número entero, dando lugar a cadenas de 2, 5, 8... eslabones [2]. La unidad mínima del gel C-S-H por tanto debe estar compuesta por cadenas con dos eslabones, unidas por una capa de calcio. Partiendo de las especies de tobermorita y jennita, y con la premisa anterior, hemos extraído una porción de la estructura de las características deseadas.

La estructura inicial "separada" del sólido cristalino no es necesariamente la más estable en otras condiciones como puede ser en disolución o en la *matriz cementicia*. Mediante métodos de simulación *ab-initio* [3] hemos relajado esta estructura hasta su forma más estable (Fig. 1). Los métodos *ab-initio* resuelven las ecuaciones de la Mecánica cuántica para los átomos del sistema, calculando la energía y una gran variedad de propiedades electrónicas y termodinámicas del sistema. De este modo hemos identificado una posible unidad básica estable para el gel C-S-H.

En cuanto a la segunda pregunta de cómo crece el gel C-S-H a partir de estos precursores o unidades básicas, el contenido en calcio ha sido el punto clave del estudio. Una de las principales magnitudes a la hora de cuantificar el gel C-S-H es su contenido en calcio, o más concretamente, su relación Ca/Si. Esta es variable

dentro del rango 0.7 a 2.3, con un valor medio de ~ 1.7 , aunque se ha documentado una distribución bimodal de valores, lo cual da lugar a pensar en dos tipos de estructuras con composiciones diferentes [4]. En nuestras simulaciones hemos situado dos precursores en posiciones próximas, añadiendo un diferente número de átomos de calcio entre ellos. En estas condiciones hemos relajado los sistemas, buscando la configuración de mínima energía y por tanto más estable. Según lo esperado, hemos identificado dos diferentes mecanismos de crecimiento. Cuando la relación Ca/Si ~ 1 se da un crecimiento que hemos denominado interlaminar (Fig. 2), en el que el ordenamiento de los precursores está gobernado por mecanismos de minimización de momentos dipolares. Cuando la cantidad de calcio aumenta, hasta relaciones Ca/Si ~ 1.5 , el mecanismo pasa a ser intralaminar, gobernado esta vez por la maximización de enlaces formados. Cabe destacar que estos dos mecanismos dan lugar de nuevo a estructuras que se asemejan a porciones de las especies tobermorita y jennita. Una explicación más detallada de estos mecanismos de crecimiento puede verse en [5].

2.2.-Propiedades mecánicas del gel C-S-H

Debido a su uso como material estructural en Construcción, las propiedades mecánicas del cemento son de vital importancia. El gel C-S-H, como principal componente del cemento, ha sido objeto de multitud de estudios en este sentido. Las propiedades mecánicas del gel han sido ampliamente documentadas experimentalmente. En estos trabajos, se han identificado dos diferentes valores del módulo de **Young** para una misma muestra de gel. Hay dos principales interpretaciones sobre este hecho. La primera sugiere que dentro del gel hay zonas diferenciadas con relaciones Ca/Si diferentes [6], mientras que la segunda concluye también que hay dos zonas diferenciadas, esta vez en función de la densidad de empaquetamiento del gel [7]. En contraste con este gran conocimiento ex-

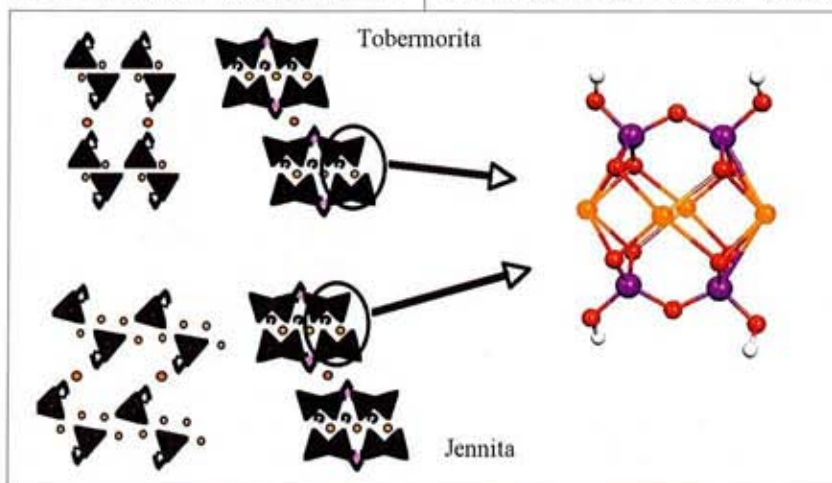


Fig 1.- Representación esquemática de las estructuras cristalinas de las especies tobermorita y jennita. Se muestra la porción de los cristales extraída como unidad básica, y el resultado de la relajación de la misma. El color morado representa el silicio, el naranja el calcio, el rojo el oxígeno y el blanco, hidrógeno.

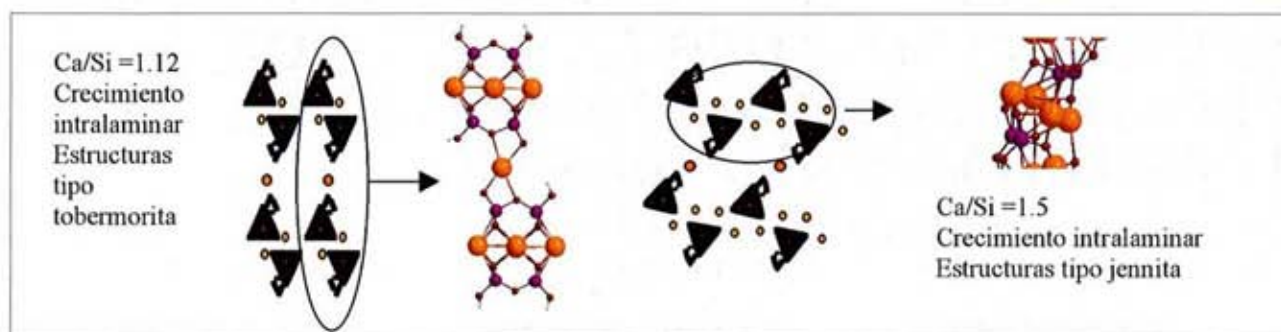


Fig 2.- Representación de los dos distintos tipos de crecimiento identificados en función de la relación Ca/Si.

perimental, se han realizado escasos estudios teóricos sobre este tema y los existentes muestran una discordancia de varios órdenes de magnitud respecto a los experimentales [8].

Partiendo de nuevo de los modelos tobermorita y jennita, hemos rea-

des básicas, en contraposición a las cadenas infinitas del sólido y su continuidad espacial. Para subsanar estos efectos, hemos llevado a cabo dos correcciones. Primeramente hemos eliminado ciertos eslabones de las cadenas de silicato creando así

• Descifrar las unidades básicas de los materiales.

• Simular sus mecanismos de auto-ensamblado y agregación.

• Reproducir las propiedades mecánicas de los materiales.

Particularizando todo el análisis al caso del gel C-S-H cementicio.

Las implicaciones de los estudios mostrados están sirviendo para guiar la investigación experimental, y diseñar a la carta nuevos materiales con base cemento.

Especie	K (GPa)	G (GPa)	E (GPa)
T2	(29) 14	(14) 8	(36) 19
T5	(21) 10	(10) 5	(25) 14
T	(46) 25	(39) 21	(91) 49
J2	(29) 13	(11) 6	(29) 16
J5	(29) 15	(19) 10	(47) 26
J ∞	(43) 22	(26) 22	(64) 35
Valores experimentales del gel C-S-H			20 -30

Tabla 1.- Resultados de las propiedades mecánicas. K- módulo de compresibilidad, G- módulo de cizalla, E- módulo de Young. Los valores entre paréntesis son los definitivos, después de aplicar el esquema Mori-Tanaka de corrección de la porosidad. T- tobermorita, J- jennita, los subíndices 2 y 5 denotan cadenas de 2 y 5 eslabones respectivamente, mientras que ∞ denota infinitas estructuras de partida.

lizado un estudio computacional de las propiedades mecánicas de estructuras basadas en las estas especies cristalinas. El método empleado es el denominado *Force Field method* o método del Campo de Fuerza [3]. En este nivel de teoría, se omite la naturaleza electrónica de los átomos, para modelizarlos como esferas rígidas que interaccionan entre ellas en función de ciertos potenciales empíricos. En primer lugar se calcularon las propiedades mecánicas de las especies cristalinas infinitas, obteniendo valores que efectivamente sobreestimaban los experimentales. Se dan dos diferencias principales: Entre las especies cristalinas y el gel C-S-H: la longitud de cadenas finita y la presencia de espacio vacío debido al empaquetamiento amorfo de las unida-

especies finitas con longitudes de cadena 2 y 5. En segundo lugar hemos aplicado el esquema de Mori-Tanaka, corrección que tiene en cuenta el efecto de la porosidad del gel para escalar los valores de un sólido no poroso [9]. Tras estas dos modificaciones, nuestros cálculos obtienen unos valores del módulo de Young acordes con los resultados experimentales. Más aún, los resultados permiten entrever la relación entre la relación Ca/Si, las especies formadas en el gel (tipo tobermorita y tipo jennita) y los dos valores documentados experimentalmente (Tabla 1) [10].

3.-CONCLUSIONES

En este trabajo se han esbozado las posibilidades que los modelos atomísticos de simulación ofrecen en aras de

4.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] TAYLOR, H.F.W., *J. Am. Ceram. Soc.* 69, (1986), 464.
- [2] TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*, 2nd ed., Thomas Telford, London, 1997.
- [3] LEACH, A.R. *Molecular Modeling*, 2nd ed., Pearson Ed. Lim., Harlow, 1996.
- [4] RICHARDSON, I.G., GROVES, G.W. *J. Mater. Sci.* 28, (1993), 265.
- [5] MANZANO, H., AYUELA, A. y DOLADO, J.S.. *Jour of Computer-Aided Materials Design*. (2007) DOI: 11.1007/s10820-006-9030-0.
- [6] ACKER, P., *Materials and Structures/Concrete Science and Engineering*, 37, (2004), 237-243.
- [7] ULM, F.-J., CONSTANTINIDIS, G. and HEUKAMP, F.H. *Materials and Structures / Concrete Science Engineering*, 37, (2004), 43-58.
- [8] GMIRA, A., ZABAT, M., PELLENQ, R.J.-M. and VAN DAMME, H., *Concrete Science and Engineering*, 37, (2004), 3-14.
- [9] MORI, T. and TANAKA, K., *Acta Metallurgica*, 21 (5), (1973), 1605-1609.
- [10] MANZANO, H., GUERRERO, A. AYUELA, A. and DOLADO, J.S. *Phys Status Solidi*. (Aceptado). ■