

611 - 64

## el yeso como constituyente de los conglomerantes hidráulicos

J. CALLEJA

### **sinopsis**

Se estudia someramente en este trabajo el papel que desempeña el yeso en el cemento portland, en función de las características técnicas de este material, tales como el fraguado, las resistencias mecánicas, la estabilidad de volumen y la durabilidad.

Se considera en particular la formación de sulfoaluminatos cálcicos con carácter expansivo, como medio de anular o disminuir la retracción, causa de fisuraciones y agrietamientos.

Se relaciona la cantidad óptima de yeso que debe contener un cemento, a todos los efectos, con la composición de éste, y en particular con la potencial calculada, por lo que respecta al aluminato tricálcico.

Se hace una revisión de la evolución de las Normas en los distintos países, en cuanto a la tendencia a elevar el límite máximo del contenido del yeso de los cementos, de acuerdo con la tesis sustentada en este trabajo.

Se establecen, en cuanto al yeso, las condiciones que deben cumplir ciertos cementos para ser empleados con éxito en determinadas obras públicas.

### **1. Introducción**

De entre los materiales consumidos masivamente por las obras públicas, los conglomerantes hidráulicos son, sin duda alguna, los más activos. Al formar parte de los conglomerados—morteros y hormigones—evolucionan con el tiempo en virtud de los procesos químicos que tienen lugar entre ellos y el agua—reacciones de hidratación—. Estos procesos son los responsables de que los conglomerados adquieran y presenten en los plazos previstos las propiedades y el comportamiento que técnicamente se esperan de ellos.

El comportamiento mecánico-resistente es el que, en general, es objeto de una especial atención en las estructuras de todo tipo. Pero siempre será prudente tener en cuenta que la resistencia mecánica de un conglomerado de cemento no es la única propiedad a considerar en él y, en ocasiones, ni siquiera la más importante de entre las varias que merecen siempre consideración.

En efecto, de los múltiples aspectos que raras veces se pueden dar de lado están, entre otros y como más destacados, el de la estabilidad de volumen y el de la durabilidad.

Un conglomerado es estable, desde el punto de vista de los cambios de volumen de su masa, siempre potencialmente activa en mayor o menor medida, cuando, consumadas las reacciones químicas que tienen lugar en el período convencionalmente llamado de fraguado del conglomerante, no se producen durante el endurecimiento normal fenómenos que puedan dar lugar a retracciones o expansiones.

Un conglomerado es durable, en un sentido químico o fisicoquímico, cuando, puesto en las condiciones reales de trabajo y servicio, no sufre mermas en sus propiedades ni deterioros a lo largo del tiempo.

La estabilidad de volumen y la durabilidad de un conglomerado pueden depender de factores intrínsecos del conglomerante, de factores externos—medio ambiente y condiciones de servicio—de posibles interacciones entre el conglomerante y los materiales áridos, no siempre inertes dentro de los conglomerados, así como de factores mixtos.

49

La estabilidad de volumen y la durabilidad, a la que en parangón con la resistencia mecánica puede calificarse de resistencia química, guardan entre sí una estrecha interdependencia, ya que, por una parte, un conglomerado estable y compacto resiste mejor cualquier ataque químico, mientras que otro que no lo sea—fisurado por retracción, por ejemplo—es mucho más vulnerable; por otra parte, las agresiones de tipo químico a los conglomerados suelen consistir en procesos expansivos, en los que el volumen de los productos formados en virtud de reacciones topoquímicas es mayor que la suma de los volúmenes de los cuerpos reaccionantes. Las grandes presiones engendradas así en determinados puntos de la masa del conglomerado, o en toda ella, dan como resultado la destrucción del mismo.

Como es natural, y por lo expuesto en lo que precede, también la estabilidad de volumen y la durabilidad están íntimamente ligadas a la resistencia mecánica, ya que, tanto en el caso de los materiales fisurados por retracción como en el de los que han sufrido expansión, el comportamiento mecánico decae en general y, a veces, peligrosa o desastrosamente.

En consecuencia, cuantas medidas se tomen para que conglomerantes y conglomerados sean estables y durables, serán beneficiosas, en general, para todas las propiedades de que depende el comportamiento de materiales y estructuras, y, en particular, y de modo indirecto, para las propiedades mecánico-resistentes.

No es propósito de esta contribución al I Coloquio Internacional sobre las Obras Públicas en Terrenos Yesíferos tratar del tema de la durabilidad, ni siquiera del tema de las expansiones de los conglomerantes hidráulicos debidas a la acción de aguas y suelos selenitosos, máxime cuando otros ponentes de la máxima solvencia lo hacen con toda precisión. Tampoco se consideran las variaciones de volumen, de uno u otro signo, y los correspondientes efectos secundarios que pueden experimentar los conglomerados hidráulicos por causas puramente físicas, como son las variaciones de temperatura y humedad en la masa de los mismos.

Se considera, en cambio, siquiera sea con carácter muy general y breve, el yeso, como constituyente de los cementos, en relación con el problema de la retracción de estos materiales, la cual es la causa de fisuraciones y agrietamientos.

## **2. Antecedentes**

### **2.1. Generalidades.**

El proceso de la hidratación de los conglomerantes hidráulicos transcurre con disminución de volumen, es decir, es contractivo (retractivo), puesto que el volumen total de los cuerpos formados en todas las reacciones químicas que normalmente tienen lugar en aquél es menor que la suma de los volúmenes del agua y de los cuerpos anhidros de partida (1).

Esta contracción, que en su mayor parte se produce en el período de fraguado y primeras edades del endurecimiento, es de naturaleza química y, ante todo, puede considerarse como irreversible, a diferencia de la debida a causas físicas (variaciones reversibles de humedad y temperatura), la cual se manifiesta dentro del período de endurecimiento.

Respecto de la retracción reversible debida a causas físicas y, concretamente, a cambios del contenido de humedad de los conglomerados, existen diversas teorías para explicarla, y medios fisicoquímicos para anularla o aminorarla, de los cuales uno ha sido experimentado y dado a conocer por el Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento hace algunos años (2).

En cuanto a la retracción irreversible, puesto que se trata de un fenómeno químico, parece lógico poder contrarrestarla también por vía química, mediante procesos expansivos controlados, con efectos prácticamente iguales en magnitud y de signo contrario a los de dicha retracción (3 y 4). Estos procesos expansivos pueden ser de la misma naturaleza que los que se producen a veces en los conglomerados fraguados y endurecidos, con carácter pernicioso y en circunstancias no previstas ni deseadas. Naturalmente, las expansiones cuya finalidad es neutralizar la retracción no se darían con dicho carácter ni en tales condiciones.

En este aspecto es en el que entra en juego el yeso como constituyente de los conglomerantes hidráulicos y, en particular, de los cementos portland, y también, en dicho aspecto, el Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento hizo en su día una aportación original al tema (5).

## 2.2. La retracción en relación con la composición química y potencial del cemento.

La retracción irreversible, de origen químico, guarda una estrecha relación, como es lógico, con la composición del cemento portland, tanto química como potencial o mineralógica, así como con los índices y módulos que se establecen a base de los datos de composición química.

Depende, en primer lugar, del contenido de óxido alumínico,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de los cementos, del contenido de óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y más concretamente, del módulo alumínico o de fundentes —relación entre los contenidos porcentuales de óxidos alumínico y férrico,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ —, siendo tanto menor cuanto menor es dicha relación (6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12).

En segundo lugar—y en íntima relación con lo acabado de indicar—, depende del contenido de aluminato tricálcico del cemento,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , ( $\text{AC}_3$ ), el cual afecta también a la retracción de secado. En ambos casos, al aumentar el contenido de aluminato tricálcico, aumenta la retracción (9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21).

En tercer lugar, depende también del estado, cristalino o vítreo, del citado aluminato tricálcico, ya que el aluminato que se encuentra en estado vítreo no da lugar a retracción, mientras que el cristalino la ocasiona (22, 23 y 24).

Como consecuencia de esto, la retracción química de los cementos está relacionada con la «historia» de los clínkeres de que proceden, sobre todo en lo que respecta al proceso de cocción y, más concretamente, a la fase de enfriamiento de éstos a la salida de los hornos: un clínker enfriado muy rápidamente dará, en igualdad de condiciones, un cemento mucho menos retroactivo que el mismo clínker enfriado con lentitud, por el mayor contenido de fase vítrea del primero (22).

Por lo tanto, el aluminato tricálcico es el constituyente de los cementos portland que más influye en la retracción de éstos, haciendo que sea tanto mayor cuanto mayor es la proporción de aquél en estado cristalino.

Por estas mismas razones, determinados cementos de características especiales, como los llamados de tipo Ferrari (7, 8, 9, 10 y 11), tienen menor retracción que los portland, mientras que los de alto horno retraen más (25).

## 2.3. La expansión en relación con los contenidos de yeso y de aluminio tricálcico del cemento.

El papel principal del yeso en los cementos consiste, como es sabido, en retrasar el comienzo y la marcha de las reacciones de hidratación y, particularmente, la de aquellos constituyentes que reaccionarían con demasiada rapidez, incompatible con la utilización técnica de los conglomerantes.

El mecanismo del retraso producido por el yeso es puramente químico y se basa en las distintas solubilidades (y velocidades de disolución e hidratación) de los aluminatos, por una parte, y de las sales complejas que se forman por reacción entre éstos (más concretamente, el aluminato tricálcico) y el yeso, por otra.

Las sales complejas que el aluminato tricálcico,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , ( $\text{AC}_3$ ), puede formar con el yeso,  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en presencia de agua y de cal son: el sulfoaluminato monosulfato,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SO}_4\text{Ca} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , metaestable a temperatura ordinaria, y el sulfoaluminato trisulfato,

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{SO}_3\text{Ca} \left\{ \begin{array}{l} 12 \\ 31 \end{array} \right. \text{H}_2\text{O}$ , que con 12 moléculas de agua de cristalización constituye el mineral llamado ettringita y con 30-32 moléculas de agua representa otra de las principales especies que forman la serie de disoluciones sólidas de sulfoaluminatos cálcicos hidratados, que sucesivamente se han conocido con los nombres de «sal de Candlot» (26) y de «bacilo del cemento» (27). El sulfoaluminato con 30-32 moléculas de agua se transforma por el calor en el de 12 moléculas.

El sulfoaluminato monosulfato metaestable se transforma paulatinamente, y sobre todo en presencia de agua de yeso, en sulfoaluminato trisulfato. Ambos son muy poco solubles en agua y menos aún en disoluciones alcalinas. A ello se debe la acción retardadora del yeso en el fraguado de los cementos, como consecuencia de la formación de las mencionadas sales complejas entre aquél y el aluminato tricálcico de éstos, las cuales actúan como recubrimiento protector, particularmente, y en primera instancia, el sulfoaluminato monosulfato (29), evitando la disolución rápida de los aluminatos.

La formación de los sulfoaluminatos cálcicos, y particularmente la del rico en yeso—el trisulfato—, transcurre con notable aumento de volumen (28)—como también la del monosulfato (29, 30 y 31)—y, a veces, por un proceso análogo al expuesto en 1, da lugar a expansiones indeseables y nocivas, hasta el punto de que hoy, y desde antiguo, es unánimemente reconocido así (26 y 27). En cuanto al mecanismo, parece ser que la expansión se produce cuando los cuerpos reaccionantes (aluminato tricálcico y yeso en exceso) se ponen en contacto en estado sólido, y no cuando el primero, o ambos, se encuentran en disolución. En el primer caso el sulfoaluminato hidratado resulta de una reacción topoquímica, y el agua necesaria para ella debe emigrar al lugar de la reacción, ocasionando la expansión (32, 33 y 34); en el segundo, el sulfoaluminato hidratado cristaliza de una disolución y los cristales se acoplan en los poros de la pasta o mortero, sin que su formación sea peligrosa desde el punto de vista de la expansión (35).

El primer caso se da en los ataques de hormigones y morteros fraguados y endurecidos, en contacto con aguas y terrenos selenitosos; el segundo, en gran medida, en el proceso de fraguado y primer endurecimiento de dichos materiales.

En este último caso, el hecho de que se dé o no expansión, así como la magnitud de la misma, depende, fundamentalmente, de los contenidos de yeso y de aluminato tricálcico en el cemento. De cualquier modo esta expansión no es nociva, puesto que tiene lugar cuando la masa es aún lo suficientemente plástica para no sufrir esfuerzos deformantes ni causantes de fisuraciones o roturas.

#### 2.4. La compensación de la retracción y el contenido de yeso del cemento.

Según lo expresado en 2.2, cuanto mayor es el contenido de aluminato tricálcico cristalino en un cemento, mayor es la retracción de éste.

Según lo indicado en 2.3, cuanto mayores son los contenidos de aluminato tricálcico y de yeso en un cemento, mayores son también las posibilidades de provocar un proceso expansivo.

Según lo consignado en 2.1, si un proceso expansivo debidamente calculado y controlado da un resultado de la misma magnitud que el del conjunto de los reactivos, la retracción puede quedar compensada y, en consecuencia, anulada o muy disminuida, y, con ella, la probabilidad de agrietamientos y fisuraciones.

En tal sentido se han dirigido las investigaciones a procurar reducir o anular la retracción mediante la formación, en la medida adecuada, de los sulfoaluminatos expansivos (36, 37 y 38). Ello depende, para los contenidos normales de aluminato tricálcico de los cementos portland obtenidos a partir de clínkeres de cocción y enfriamiento normales, de la cantidad de yeso añadido a éstos como regulador de fraguado. Esta cantidad suele expresarse en tanto por ciento de trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ , en el cemento, en concepto de yeso añadido al clínker.

Un cemento con retracción compensada debe tener, según opinión muy generalizada y que responde a hechos experimentales confirmados, un contenido de  $\text{SO}_3$  superior al que normalmente se fija como máximo admisible de acuerdo con las Normas (4, 9, 20, 39, 40, 41, 42, 43, 44 y 45).

Es más, cuando a un cemento se le añade yeso adicional en cuantía dependiente en razón directa de sus contenidos de aluminato tricálcico potencial y de álcalis, y en cantidades superiores a las necesarias para regular su fraguado, la retracción pasa por un mínimo (4, 9 y 18). La demasía se ha llegado a cifrar en un 1,7 % (40) y 4,2 % (46).

Con ello no sólo se mejora el comportamiento del cemento desde el punto de vista de la retracción, sino también las resistencias mecánicas (46, 47, 48 y 49) y la durabilidad.

El empleo de yeso en dosis superiores a las normales en los cementos se ha preconizado precisamente para combatir la tendencia a la retracción de los cementos procedentes de clínkeres ricos en alúmina, sobre todo si contienen muchos álcalis (4). Por otro lado, las fases consistentes en aluminatos con álcalis reaccionan con el agua más rápidamente que las que no los contienen o las contienen en menor proporción (50), por lo que los cementos con muchos álcalis requieren ya de por sí mayor cantidad de yeso para regular debidamente su fraguado (51). Por la misma razón requieren mayor proporción de yeso los cementos de mayor finura, pues al aumentar la superficie específica se eleva la cantidad de aluminatos disponibles para entrar en inmediata reacción con el agua (51).

El estudio de la influencia del yeso en las propiedades generales del cemento ha permitido introducir el concepto de «cemento correctamente retardado», entendiéndose por tal aquel cuyo contenido de yeso es el preciso para hacer desaparecer la tercera fase de la hidratación, es decir, la de los aluminatos residuales, después de la transformación cuantitativa del yeso en sulfoaluminato. El contenido de yeso de los cementos «correctamente retardados» coincide sensiblemente con el yeso «óptimo» de los mismos, a efectos de fraguado, resistencias mecánicas y retracción (17).

En cuanto a los valores de los tantos por ciento de  $SO_3$  en concepto de yeso que deben tener los cementos para presentar una retracción mínima, son variables con la finura de los mismos y con sus contenidos de aluminato tricálcico y de álcalis (4, 50 y 51), y se han dado los siguientes, muy concordantes en general entre sí: 4,5-5 % (17 y 37), 4 % (42), 3-4 % (45), 2,5-3 % (52).

Sin tener a mano la composición de los cementos que requieren estos valores óptimos de  $SO_3$ , pero considerando composiciones medias, particularmente por lo que se refiere al contenido de aluminato tricálcico, se ha tenido en cuenta que dichos valores responden sensiblemente al concepto de «retardo correcto» (17). En principio, parece entonces que, por lo que al aluminato tricálcico se refiere, el contenido óptimo de  $SO_3$  de un cemento debe ser el necesario para transformar, estequiométrica y cuantitativamente, dicho aluminato tricálcico en sulfoaluminato monosulfato.

Estas ideas han sido objeto de confirmación experimental en algunos casos (5).

Por vía de ejemplo se cita el siguiente: a un cemento portland con un contenido de aluminato tricálcico potencial (calculado)  $AC_3 = 13,7\%$  y con un contenido de trióxido de azufre  $SO_3 = 2,5\%$  (máximo tolerado por el Pliego Español para Cementos de 1930) se le añadieron distintas cantidades de yeso, obteniéndose muestras con las características de composición dadas en el cuadro 1.

CUADRO 1

Muestras número	$SO_3Ca \cdot 2H_2O$ correspondiente al $SO_3$ de la muestra 0 %	$SO_3Ca \cdot 2H_2O$ añadido a la muestra 0 %	$SO_3Ca \cdot 2H_2O$ total en la muestra resultante %	$SO_3$ en la muestra 0 %	$SO_3$ correspon- diente al $SO_3Ca \cdot 2H_2O$ añadido %	$SO_3$ total en la muestra resultante %
0*	5,4	0	5,4	2,5	0	2,50
1	5,4	1	6,4	2,5	0,46	2,96
2	5,4	2	7,4	2,5	0,93	3,43
3	5,4	2,5	7,9	2,5	1,16	3,66
4	5,4	3	8,4	2,5	1,39	3,89
5	5,4	4	9,4	2,5	1,86	4,36
6	5,4	5	10,4	2,5	2,32	4,82
7	5,4	6	11,4	2,5	2,79	5,29

(\*) Muestra original de cemento a la que corresponden los datos reseñados en el texto.

Con cada una de estas muestras se efectuaron ensayos de fraguado y expansión de pastas puras (esta última según el ensayo de Le Chatelier) y resistencias mecánicas de morteros a tracción y compresión a 7 y 28 días, todo ello según el Pliego Español de 1930. Se efectuaron también ensayos de retracción con pastas puras y morteros y se obtuvieron las curvas retracción-tiempo hasta 28 días, habiéndose conservado las probetas en cámara húmeda a saturación y a temperatura constante. Los resultados son los indicados en los cuadros 2 a 5 y en los gráficos de las figuras 1 y 2.

**CUADRO 2**

MUESTRAS	0	1	2	3	4	5	6	7
Tanto por 100 de agua.	30	31	30	30	30,5	30,5	31	31,5

**CUADRO 3**

MUESTRAS	F R A G U A D O					
	PRINCIPIO		FIN		INTERVALO	
	Número	Horas	Minutos	Horas	Minutos	Horas
0	4	15	7	30	3	15
1	4	55	8	10	3	15
2	5	00	8	05	3	05
3	4	25	7	40	3	15
4	5	10	8	25	3	15
5	4	55	8	10	3	15
6	4	20	7	05	2	45
7	6	20	11	00	4	40

**CUADRO 4**

MUESTRAS NUM.	0	1	2	3	4	5	6	7
Expansión media mm ..	1,7	1,7	1,6	1,6	0,2	0,6	1,2	1,4

**CUADRO 5**

Muestras	Agua en el mortero normal c. c.	C A R G A S D E R O T U R A							
		A TRACCION				A COMPRESION			
		a 7 días		a 28 días		a 7 días		a 28 días	
		km/cm <sup>2</sup>	%	km/cm <sup>2</sup>	%	km/cm <sup>2</sup>	%	km/cm <sup>2</sup>	%
0	213	24,2	100	29,3	100	427	100	463	100
1	217	29,1	120	30,2	103	438	102	478	103
2	213	21,7	90	30,9	105	448	105	487	105
3	213	26,6	110	34,9	119	446	104	513	111
4	215	26,7	110	31,3	107	437	102	555	120
5	215	20,3	85	28,6	98	366	86	520	112
6	217	13,0	54	26,4	90	265	62	519	112
7	219	12,4	51	14,7	50	217	51	445	96

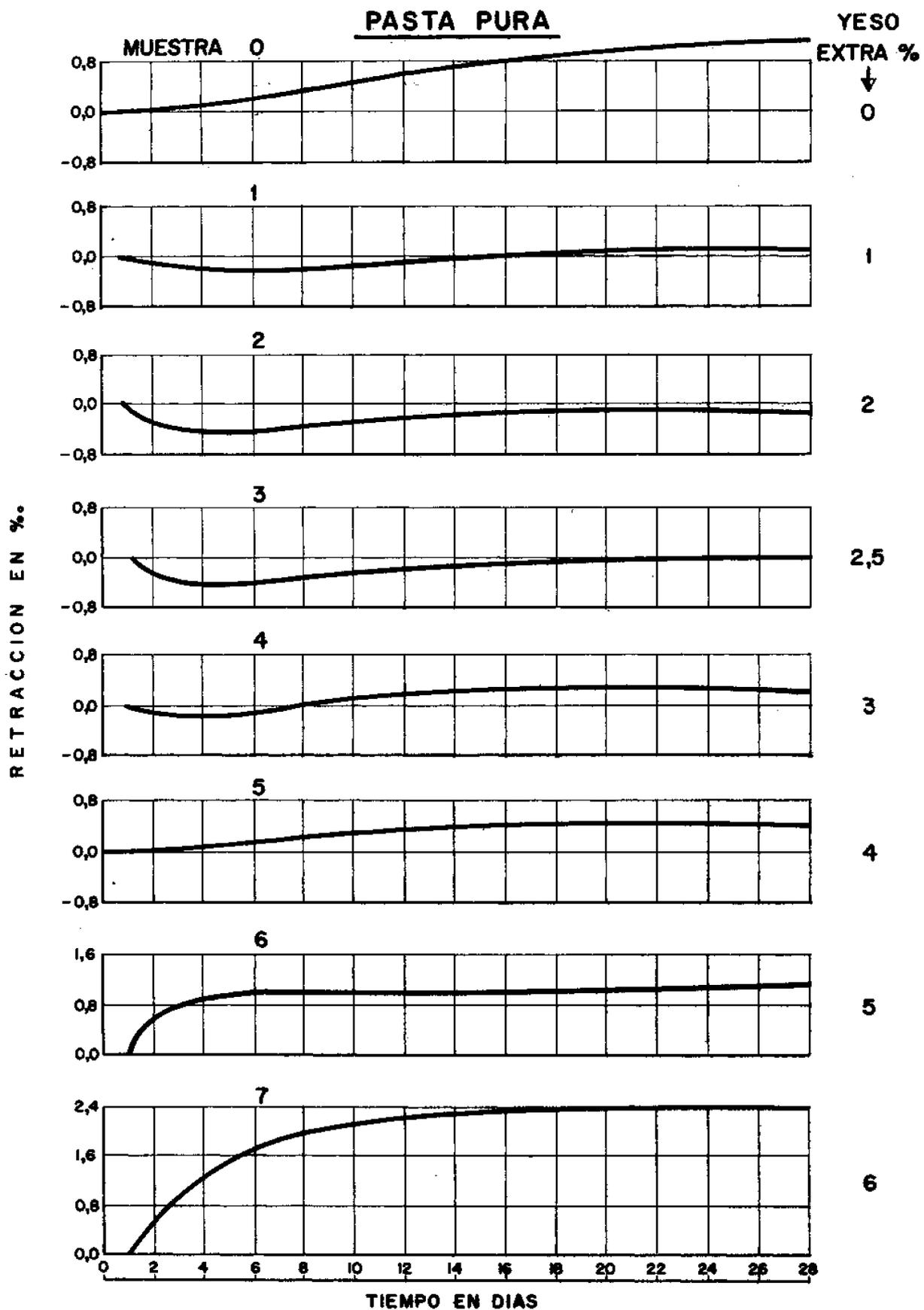


Fig. 1

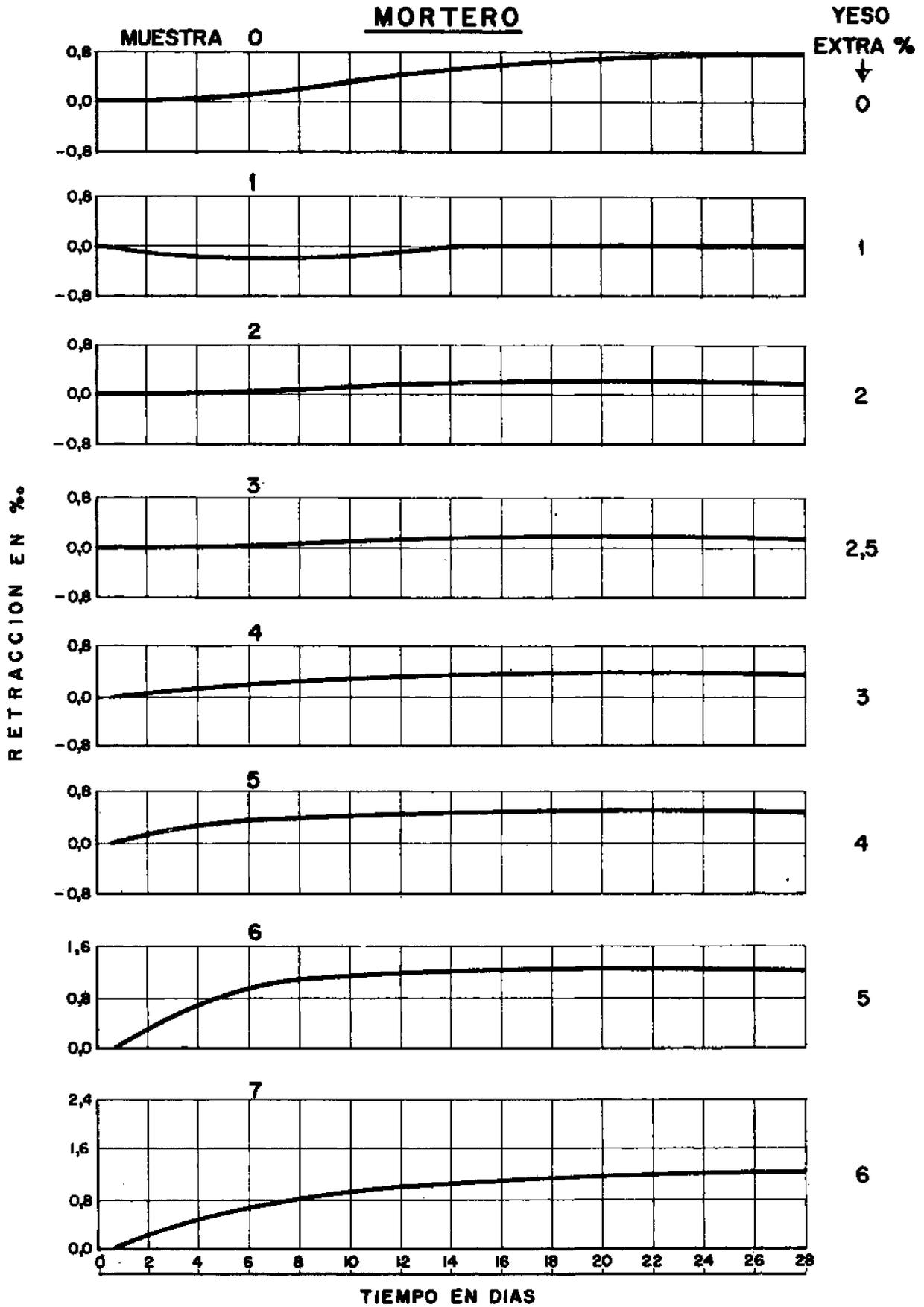


Fig. 2

Los resultados ponen de manifiesto los siguientes hechos:

1.º Que las adiciones suplementarias de yeso al cemento hasta un contenido de  $\text{SO}_3$  total de 5,29 % no tienen apenas influencia en los tantos por ciento de agua de amasado para las pastas puras de consistencia normal.

2.º Que las adiciones suplementarias de yeso modifican poco y de manera imprecisa, tanto el principio y el final como el intervalo de fraguado, para contenidos de  $\text{SO}_3$  total hasta del 4,82 %.

3.º Que en el ensayo de Le Chatelier se observa una expansión mínima para las muestras con contenidos de  $\text{SO}_3$  total de 3,89 % y 4,36 %.

4.º Que las resistencias mecánicas a tracción y compresión a 7 y 28 días crecen con las adiciones suplementarias de yeso, presentando máximos para valores de  $\text{SO}_3$  total comprendidos entre 3,66 % y 3,89 %.

5.º Que la retracción, tanto de pastas como de morteros, presenta un mínimo para un contenido de  $\text{SO}_3$  total de 3,66 %.

El comportamiento óptimo del cemento en todos los aspectos considerados se obtiene, por lo tanto, para contenidos totales de  $\text{SO}_3$  de 3,66 % y 4,36 %, cuyo valor medio es 3,97 %. Puesto que el cemento tiene un contenido de aluminato tricálcico potencial del 13,7 %, necesitaría estequiométricamente 4,06 % de  $\text{SO}_3$  en concepto de yeso para la transformación total de dicho aluminato en sulfoaluminato monosulfato.

La concordancia de ambos valores, 3,97 % y 4,06 % es buena. El  $\text{SO}_3$  suplementario oscila en este caso entre 1,16 % y 1,86 %, siendo el valor medio 1,47 %.

Estos hechos fueron confirmados en otro caso: en el de un cemento con 15,5 % de aluminato tricálcico potencial calculado  $\text{AC}_3$  y 2,5 % de trióxido de azufre  $\text{SO}_3$ , al que se añadieron cantidades de anhídrita pura de 2,5; 5; 7,5, y 10 %, de forma que el contenido total de  $\text{SO}_3$  de las mezclas resultantes fue de 3,97; 5,44; 6,91 y 8,38 %, respectivamente. Las curvas de resistencias mecánicas a 7 días, tanto a tracción como a compresión de dichas mezclas, presentaron un máximo para un contenido de anhídrita de alrededor de 3,5 % (fig. 3), equivalente a 2,06 % de  $\text{SO}_3$ , es decir, para un contenido total de  $\text{SO}_3$  en la mezcla de 4,56 %.

Dado que el cemento original contiene 15,5 % de  $\text{AC}_3$ , a éste correspondería estequiométricamente 4,59 % de  $\text{SO}_3$  para su completa transformación en sulfoaluminato monosulfato. La concordancia de ambos valores es aún mejor que en el caso anterior. El  $\text{SO}_3$  suplementario en este otro caso es de 2,06 %.

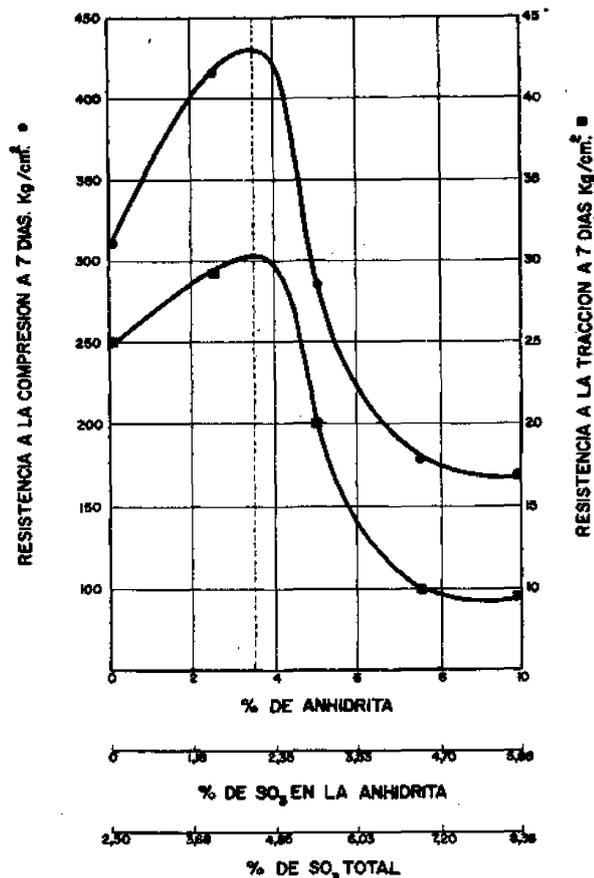


Fig. 3

Parece corroborarse así la idea de que el contenido de yeso de un cemento para obtener de él un comportamiento óptimo, coincide sensiblemente con el que proporciona un cemento «correctamente retardado» (sin aluminatos libres). El  $\text{SO}_3$  suplementario oscila, como queda expuesto, entre 1,47 % y 2,06 %, de acuerdo con lo indicado por otros investigadores (40 y 45).

## 2.5. El contenido de yeso del cemento según las Normas.

Todas las Normas de los distintos países relativas a cementos fijan un contenido máximo de  $\text{SO}_3$  en los mismos. No se fijan valores óptimos, según la composición y características de los diferentes clinker, como sería de desear, y tan sólo una Norma, la mejicana, fija además un valor mínimo, igual al máximo disminuido en una unidad (53 y 54).

En 1955, fecha anterior a la publicación de los datos precedentes, el menor de los valores máximos estipulados por las Normas era de 2 % y el mayor de 3,5 %; el valor medio de dichos máximos era de 2,8 aproximadamente (54). En 1961 estos mismos valores eran de 2 %, 4 % y 2,9 % (53), observándose un ligero aumento. Este aumento se debe a que determinados países, al modificar o modernizar sus Normas, elevaron el valor del tanto por ciento máximo de  $\text{SO}_3$  admisible en sus cementos.

Así, Bélgica pasó de 3 a 3,75 %; China, de 2,5 a 3 %; Francia, de 3 a 3,5 %; Portugal, de 2-2,5 a 3 %, y España, de 2,5 a 4 %. En la actualidad, el máximo más alto de  $\text{SO}_3$  admitido en los cementos corresponde a Méjico y a España, con 4 %. Otros países, como la Unión Sudafricana, han desdoblado el valor único vigente en 1955 (2,75 %) en otros dos, mayor y menor, respectivamente (2,5 y 3 %). Pocos son, en cambio, los que de alguna manera han rebajado estos valores: Inglaterra y Nueva Zelanda, que del valor único 2,75 % pasan a 2,5-2,75 %, y Rumania, que del valor único 3 % pasa a 2,5-3 %.

Particularmente, por lo que se refiere a nuestro país, el Pliego de Condiciones para Conglomerantes Hidráulicos, vigente en la actualidad (55), fija un límite máximo de  $\text{SO}_3$  de 4 % para los cementos portland en sus distintas categorías, y de 2,5 % para el portland resistente a las aguas selenitosas.

La razón es que los cementos portland españoles son, en general, altos en aluminato tricálcico potencial, pudiéndose considerar como valor medio de éste constituyente el 14 %, salvo para el tipo PAS (portland resistente a aguas selenitosas), al que se le fija un máximo de 5 %. Un contenido de 14 % de aluminato tricálcico requiere estequiométricamente 4,15 % de  $\text{SO}_3$  en forma de yeso dihidrato para su transformación total en sulfoaluminato monosulfato; un contenido de 5 % de aluminato tricálcico requiere estequiométricamente 1,48 % de  $\text{SO}_3$  en forma de yeso dihidrato para su transformación total en sulfoaluminato monosulfato y 4,44 % para su conversión en sulfoaluminato trisulfato. En el caso de cementos resistentes a sulfatos es conveniente que el aluminato tricálcico que contenga pueda convertirse desde un principio, al menos en parte, en el sulfoaluminato más rico en yeso (el trisulfato), pues de este modo se evita el que la reacción pueda tener lugar después con carácter expansivo y nocivo. Por ello se estipula el límite de  $\text{SO}_3$  en 2,3 %, valor intermedio entre el de 1,5 %, aproximadamente («óptimo» a efectos generales) y el de 4,5 %, aproximadamente («óptimo» a efectos de combinar todo el aluminato tricálcico máximo tolerado, en la forma compleja más sulfatada).

Aparte de las ventajas técnicas que, según lo que precede, tiene la dosificación adecuada («óptima»), de yeso en los cementos, el problema tiene repercusiones económicas que no son del caso exponer y que ya han sido consideradas en otros lugares (2 y 56).

Con arreglo a ellas, es previsible que la industria del cemento se interese por cuidar, a petición incluso del usuario de los conglomerantes, los aspectos aquí tratados, procurando cemento de retracción nula o muy atenuada, de aplicación idónea en determinadas estructuras y obras en que tal condición se requiere de un modo especial, como pueden ser, por ejemplo, y entre otros, los llamados «firmes blancos».

### 3. Conclusiones

La retracción irreversible, de naturaleza química, que tiene lugar en el fraguado e hidratación normal de los cementos portland, y que es causa de fisuraciones y agrietamientos en los conglomerados, puede atenuarse o anularse mediante un proceso expansivo controlado, de igual magnitud y signo contrario al de los procesos retractivos.

El proceso expansivo más idóneo es el de la formación de sulfoaluminatos cálcicos hidratados, entre el aluminato tricálcico del cemento y el yeso dihidrato regulador del fraguado.

La cantidad de yeso óptima para lograr este fin parece ser la necesaria para transformar cuantitativamente en sulfoaluminato cálcico-monosulfato todo el aluminato tricálcico potencial del cemento de que se trate.

Dado el elevado contenido medio de aluminato tricálcico de los cementos portland españoles, la cantidad de yeso óptima responde a un contenido de  $\text{SO}_3$  en los mismos de 4 %, aproximadamente, valor que ha sido adoptado y fijado como máximo admisible por el Pliego Español para cementos vigente desde 1960.

Técnica y económicamente resulta ventajosa esta decisión y, de conformidad con ella, es factible el que la industria del cemento, a petición de los usuarios, estudie en cada caso la solución más adecuada para la utilización de los conglomerantes hidráulicos en las Obras Públicas, en condiciones óptimas y con la mayor garantía.

### Bibliografía

- (1) LE CHATELIER, H.: *Bull. Soc. Encouragement*, 5, 54, 1900.
- (2) CALLEJA, J.: "Influencia de la adición de determinados agentes tensoactivos en la retracción de las pastas y morteros de cemento portland". *XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial. Chimie et Industrie*, 1955.
- (3) MORAN, T.: "Admixtures for concrete". *Journ. Amer. Concr. Inst.*, 26, 113-146, 1954.
- (4) PICKETT, G.: *Journ. Amer. Concr. Inst.*, octubre 1947.
- (5) CALLEJA, J.: "Influencia del contenido en yeso del cemento portland sobre la retracción de pastas, morteros y hormigones". *Trabajos de la 3.ª Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos*. Madrid, 3, (V), 213-246, 1956.
- (6) KALOUSEK, G. L.: "Fundamental factors in the drying shrinkage of concrete blocks". *Journ. Amer. Concr. Inst.*, 26/3, 243, 1954.
- (7) WHITE, A. H.: *Proceedings A. S. T. M.*, 28 (II), 398, 1928.
- (8) HEISER, A.: *Tonindustrie Ztg.*, 56, 585, 1935.
- (9) KUHL, H., y LU, D. H.: *Tonindustrie Ztg.*, 59, 483, 1935.
- (10) ALBERT, H.: *D. R. P.*, 760, 197; *Zement*, 27, 180, 1938.
- (11) FRENKEL, G.: *D. R. P.*, 729, 840.

- (12) THILO, F., y GRÜNBERG-TESCANI, R.: *Zement*, 22, 261, 1933.
- (13) KALOUSEK, G. L.: *Loc. cit.*, 234.
- (14) POWERS, T. C.: *Ind. Eng. Chem.*, 27, 790, 1935.
- (15) GONNERMAN, H. F.: *Proceedings A. S. T. M.*, 34 (II), 1934.
- (16) KUHL, H.: "Zement-Chemie", III, 304. Verlag Technik, Berlín, 1952.
- (17) LERCH, W.: *Proceedings A. S. T. M.*, 46, 1946.
- (18) HAEGERMANN, G.: *Zement*, 23, 599, 1939.
- (19) LERCH, W.: *Bull. A. S. T. M.*, enero 1946.
- (20) DREYFUS, J.: *La Chimie des Ciments*, 213, 215. Editions Eyrolles, Paris, 1950.
- (21) DREYFUS, J.: *Loc. cit.*, 183, 185.
- (22) BOGUE, R. H.: *Symposium on Chemistry of Cement*, 370. Stockholm, 1938.
- (23) MUSSNUG, G.: *Zement*, 32, 61, 1943.
- (24) BOGUE, R. H., y TAYLOR, W. C.: *Journ. Res. Nat. Bureau Standards*, septiembre 1950.
- (25) GRUN, R. y otros: *Zement*, 28, 345, 1939.
- (26) CANDLOT, E.: *Bull. Soc. Encouragement*, 89, 682, 1890.
- (27) MICHAELIS, W.: *Tonindustrie Ztg.*, 16, 105, 1928.
- (28) CHASSEVENT, L., y STIGLITZ, P.: *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris*, 222, 1499, 1946; *Chim. et Ind.*, 57, 535, 1947.
- (29) FORSEN, L.: "Symposium on Chemistry of Cements", Stockholm, 1938. *Zement*, 27, 719, 737, 753, 1938.
- (30) KOYANAGI, K.: *Zement*, 20, 1076, 1931.
- (31) JONES, F. E.: *Trans. Far. Soc.*, 35, 12, 1939; *Journ. Phys. Chem.*, 48, 311, 1944.
- (32) LE CHATELIER, H., y RENGADE, E.: *Traité de Chimie Minérale*, VII, 517, 574. Paris, 1932.
- (33) LAFUMA, H.: *Recherches sur les aluminates de calcium*, 59, Paris, 1932.
- (34) BOGUE, R. H.; LERCH, W., y TAYLOR, W. C.: *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1049, 1934.
- (35) LAFUMA, H.: *Ciment*, 30, 75, 1935.
- (36) L'HERMITE, R.: "Creep in mortars and concretes. Shrinkage and cracking of cementive materials". *The Society of Chemical Industry*, London, 1947.
- (37) LAFUMA, H.: "Expansive cements". *3rd Symposium on Chemistry of Cements*. London, 1952.
- (38) DREYFUS, J.: *Loc. cit.*, 215.
- (39) GUTTMANN, A.: *Zement*, 9, 310, 429, 1920.
- (40) GOFFIN, O., y MUSSNUG, G.: *Zement*, 22, 549, 1933.
- (41) BOGUE, R.; LERCH, W., y TAYLOR, W. C.: *Portland Cement Assoc. Fellowship*, Paper, 28, 1934.
- (42) MUSSNUG, G.: *Zement*, 27, 303, 1938.
- (43) HAEGERMANN, G.: *Zement Protokolle*, (II), 175, 1938.
- (44) LEA, F. M., y DESCH, C. H.: "Química del cemento y del hormigón", 208, 213. *M. Marín*, Barcelona, 1941.
- (45) WHITTAKER, A. G., y NESSELS, V. E.: *Rock Products*, 95, agosto 1945.
- (46) JONES, F. E.: "The physical structure of cement products and its effects on durability". *3rd Symposium on Chemistry of Cements*, London, 1952.
- (47) ALBERT, H.: *D. R. P.*, 760, 197; *Zement*, 27, 180, 1938.
- (48) FORSEN, L.: *Symposium on Chemistry of Cements*, Stockholm, 1938.
- (49) BERNAL, J. D.: "Shrinkage and Cracking of cementive materials: Introduction". *The Society of Chemical Industry*, London, 1947.
- (50) BOGUE, R. H.: *Chemistry of Portland Cement*, 2.ª ed., 662. Reinhold Pub. Co., New York, 1955.
- (51) LERCH, W.: *Proceedings A. S. T. M.*, 46, 1252, 1946.
- (52) KUHL, H.: "Zement Chemie", III, 290. *Verlag Technik*. Berlín, 1952.
- (53) CEMBUREAU PAPERS. "Review of the Portland Cement Standards of the World 1961". Malmö, Suecia, 1961.
- (54) CEMBUREAU PAPERS: "Review of the Portland Cement Standards of the World 1955". Malmö, Suecia, 1956.
- (55) NORMAS Y MANUALES DEL I. E. T. C. C.: "Pliego de Condiciones para la Recepción de Conglomerantes Hídricos P. C. C. H. 61". *Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento*. Madrid, 1961.
- (56) CALLEJA, J.: "Mejora de la producción en las industrias de la construcción y del cemento". Trabajo no publicado. 1958.