

la composición de los cementos puzolánicos y su resistencia a las aguas sulfatadas

Prof. A. RIO y Dres. A. CELANI y L. ANGELETTI

(«L'Industria Italiana del Cemento», XXXI, núm. 4, abril 1961, pág. 184.)

El creciente desarrollo en el empleo de los cementos puzolánicos en el mundo, debido a los buenos resultados obtenidos en la aplicación de estos aglomerantes, no ha ido acompañado del correspondiente progreso de nuestros conocimientos sobre el mecanismo de la acción puzolánica, sobre todo en lo que se refiere a la notable resistencia química de estos conglomerantes.

El estudio de las transformaciones, mediante las cuales el cemento Portland, asociado con la puzolana, se hace resistente al ataque de las más comunes aguas agresivas naturales, constituye, continuamente, un problema de notable interés, no sólo práctico, sino también científico, por sus reflejos en el campo de la química de los aglomerantes hidráulicos.

Las viejas teorías formuladas en el pasado sobre el tema deben conservarse, al menos en parte, aunque se hayan superado en los últimos años a la luz de los resultados obtenidos en el estudio de los productos de hidratación de las pastas de cemento.

El conocimiento actual de la química de los conglomerantes hidráulicos no permite relacionar las diferencias encontradas o, con mucha probabilidad, supuestas entre las fases que constituyen la pasta hidratada de los cementos Portland y puzolánicos con su diversa resistencia química. Desde un punto de vista cualitativo, resulta (1) que la constitución química de las pastas de los dos tipos de cemento es, aproximadamente, la misma, con excepción del hidróxido cálcico, presente en los cementos Portland y prácticamente ausente en los puzolánicos.

En ambas pastas están presentes silicatos hidratados de calcio de tipo tobermorítico, etringita, aluminato tetracálcico y eventuales cristales mixtos de este último compuesto con el correspondiente ferrito y con la forma monosulfática.

Otra diferencia probable podría tener relación con la composición de las fases tobermoríticas, en el sentido de que mientras es presumible que en el cemento Portland se encuentre una tobermorita con el máximo contenido de óxido de calcio estable en una solución de cal próxima a la saturación, en las pastas de cemento puzolánico, donde en un tiempo relativamente corto casi todo el hidróxido cálcico de la hidrólisis lo ha fijado la puzolana, la tobermorita deberá ser de bajo contenido en óxido de calcio, en equilibrio con una solución mucho más pobre en cal que la anterior.

Estos hechos, confirmados recientemente también por Lea en el IV Congreso Internacional de Química del Cemento de Washington (2), no justifican el distinto comportamiento en obra de los dos conglomerantes y hacen presumir que la mayor resistencia química de los cementos puzolánicos depende, no tanto de las diversas fases presentes en las pastas hidratadas como de su relación cuantitativa que dé a la pasta endurecida una estructura particular más resistente.

3:

Tales deducciones han encontrado numerosas confirmaciones en los resultados obtenidos por diversos investigadores en condiciones experimentales muy diferentes entre sí (3, 4 y 5). Estos resultados, en su conjunto, hacen pensar que la causa principal de la resistencia química de las pastas puzolánicas debe atribuirse a la mayor impermeabilidad y, en particular, a la notable acción protectora que sobre las fases presentes ejercen los geles de nueva formación, obstaculizando la difusión de los iones y los cambios con la solución de contacto.

Resultaría, por lo tanto, que la acción puzolánica se manifiesta a través de una modificación de las características físicas de la pasta conglomerante provocada por los compuestos de nueva formación originados a consecuencia de la reacción química de la cal de hidrólisis con los constituyentes activos de la puzolana. Es evidente que la resistencia química de un cemento puzolánico dependerá de la cantidad de estos geles que pueden justificar una acción protectora. Tal acción, útil en toda forma de agresión, es indispensable en el caso del ataque de aguas sulfatadas, con las que pueden reaccionar, además de los aluminatos procedentes del clinker, los que pueden formarse de la misma puzolana.

A este respecto, ya se ha puesto en evidencia (6) la influencia determinante del contenido en sílice reactiva de la adición puzolánica y cómo la resistencia química de los cementos puzolánicos se encuentra en estricta conexión con la relación que puede establecerse entre la sílice y la alúmina reactivas presentes en dichos cementos. Resultaría, por tanto, posible graduar, mediante tales valores, la resistencia química a las aguas sulfatadas de un cemento puzolánico, hasta hacerlo resistente a las severas condiciones del ensayo Anstett, el cual, aunque lejos de conservar las condiciones normales de ataque, es todavía significativo al poner en evidencia una absoluta resistencia específica del propio aglomerante.

En los últimos tiempos este argumento se ha confirmado, en el Laboratorio de los autores, mediante una serie de pruebas sistemáticas de las que se exponen los resultados por la contribución que puedan aportar a una rápida valoración de la resistencia química de los cementos puzolánicos.

A partir de dos clínkeres de cemento Portland, uno normal y otro del tipo férrico, y de dos materiales puzolánicos típicos, cuyas características se reflejan en la tabla 1, se han preparado una serie de 20 cementos diferenciales por una relación SiA/Al₂O₃ reactiva creciente. Las mezclas se han obtenido premoliendo los diversos componentes a la misma finura, correspondiente a un residuo de 17.000 mallas/cm² de cerca del 15 %.

T A B L A N U M . 1

Composición química de los materiales empleados

A) Clinker.

| | p. p. e. (%) | SiO ₂ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | MgO (%) | SO ₂ (%) | M. I. | M. S. | M. F. | C ₂ S (%) | C ₃ S (%) | C ₄ A (%) | C ₄ AF (%) | Grado de saturación (%) |
|---|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------------------|-------|-------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Clinker normal | 1,60 | 21,— | 2,76 | 6,34 | 66,50 | 1,— | 0,80 | 2,21 | 2,30 | 2,29 | 51,58 | 21,32 | 12,13 | 8,40 | 97,60 |
| Clinker de bajo módulo de fundentes | 0,07 | 22,32 | 4,— | 4,34 | 65,75 | 1,34 | 0,87 | 2,14 | 2,67 | 1,08 | 59,52 | 19,41 | 4,74 | 12,17 | 93,64 |

B) Materiales puzolánicos.

| | p. p. e. (%) | SiO ₂ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | Residuo puzolánico (%) | SiO ₂ soluble (*) (%) | Fe ₂ O ₃ soluble (*) (%) | CaO absorbida a los 28 días (g/100 g) |
|-------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------------|--|--|--|
| Puzolana A | 10,12 | 85,56 | 0,46 | 2,92 | 0,56 | 2,50 | 50,16 | 2,22 | 51,27 |
| Puzolana B | 5,63 | 44,92 | 9,70 | 17,58 | 11,02 | 13,10 | 18,90 | 15,04 | 21,33 |

(*) Valores determinados según Florentín, después de conservación de veintiocho días en contacto con cal.

La clasificación, en cuanto a sílice, alúmina y cal reactivas, se ha establecido determinando las cantidades de los tres óxidos solubles al ataque Florentín, presente en las pastas hidratadas y conservadas en las condiciones del ensayo de puzolanidad (7) propuesto para el control de los cementos puzolánicos en Italia y aceptado en organismos internacionales.

Hemos reservado el omitir la acción desarrollada por el óxido de hierro, ya que no existen datos precisos sobre su participación en la reacción con el hidróxido cálcico que, aunque tuviera lugar, deben ocurrir con velocidad muy inferior a la de la sílice y la alúmina presentes.

Por otra parte, también los clínkeres probados en una sulfatación preliminar, llevada paralelamente, han demostrado que la cantidad de SO₃ fijado en las diversas condiciones ha resultado siempre proporcional a la cantidad de alúmina presente.

En la tabla 2 se encuentra la clasificación de los cementos en cuanto a las cantidades de sílice, alúmina y cal solubles encontradas en las pastas hidratadas y conservadas como hemos dicho antes que, con buena aproximación, considerábamos en correspondencia con las cantidades reactivas de los tres óxidos presentes en los cementos.

Las relaciones sílice-alúmina reactivas varían desde un valor mínimo de 2,44 para la muestra número 1 a un valor máximo de 10,86 para la muestra número 20. Las muestras números 4 y 13 corresponden a los dos clínkeres puros y se caracterizan por una relación SiO₂/Al₂O₃ de 3,33 y 5,59, respectivamente.

T A B L A N U M . 2

Composiciones de los cementos en estudio, calculadas según los óxidos solubles después del ataque Florentin de pastas hidratadas y conservadas según la técnica del ensayo y puzolanicidad.

(Valores referidos a muestras calcinadas.)

| MUESTRAS | OXIDOS SOLUBLES SEGUN EL METODO FLORENTIN (%) | | | OXIDOS, EXPRESADOS EN % DE SU SUMA | | | Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ |
|----------|---|--------------------------------|-------|------------------------------------|--------------------------------|-------|---|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | |
| 1 | 20,89 | 8,56 | 44,04 | 28,42 | 11,64 | 59,94 | 2,44 |
| 2 | 22,45 | 7,30 | 43,80 | 30,53 | 9,93 | 59,55 | 3,07 |
| 3 | 20,75 | 6,65 | 44,27 | 28,94 | 9,27 | 61,79 | 3,12 |
| 4 | 20,76 | 6,24 | 64,88 | 22,60 | 6,79 | 70,61 | 3,33 |
| 5 | 23,52 | 7,03 | 43,86 | 31,60 | 9,44 | 58,96 | 3,34 |
| 6 | 22,55 | 6,— | 44,05 | 31,06 | 8,26 | 60,67 | 3,76 |
| 7 | 24,85 | 6,17 | 43,57 | 33,32 | 8,27 | 58,41 | 4,03 |
| 8 | 24,57 | 5,64 | 58,93 | 27,56 | 6,33 | 66,11 | 4,35 |
| 9 | 24,20 | 5,41 | 44,— | 32,87 | 7,35 | 59,77 | 4,47 |
| 10 | 25,96 | 5,78 | 43,75 | 34,39 | 7,66 | 57,95 | 4,49 |
| 11 | 26,84 | 4,99 | 43,69 | 35,54 | 6,61 | 57,85 | 5,38 |
| 12 | 27,41 | 5,08 | 43,87 | 35,92 | 6,58 | 57,50 | 5,46 |
| 13 | 21,75 | 3,89 | 64,19 | 24,21 | 4,33 | 71,46 | 5,59 |
| 14 | 28,01 | 4,93 | 52,07 | 32,95 | 5,80 | 61,25 | 5,68 |
| 15 | 28,20 | 4,45 | 43,50 | 37,03 | 5,84 | 57,12 | 6,34 |
| 16 | 24,86 | 3,58 | 58,51 | 26,59 | 4,12 | 67,29 | 6,93 |
| 17 | 28,36 | 4,01 | 43,89 | 37,19 | 5,26 | 57,55 | 7,07 |
| 18 | 29,32 | 3,77 | 43,87 | 38,09 | 4,90 | 57,01 | 7,77 |
| 19 | 28,62 | 3,22 | 53,42 | 33,37 | 3,77 | 62,66 | 8,90 |
| 20 | 31,50 | 2,90 | 43,80 | 40,28 | 3,71 | 56,01 | 10,86 |

En la tabla 3 se encuentran los datos de resistencias mecánicas, según la norma italiana de los 20 cementos considerados, resistencias que pueden considerarse buenas para todas las muestras.

Para controlar la resistencia química de estas muestras a las aguas sulfatadas se han adoptado dos métodos distintos empleados anteriormente en nuestro laboratorio con el mismo fin; a saber:

El examen del comportamiento, en el tiempo, de pastas porosas preparadas con las diversas muestras y sumergidas, después del adecuado curado en agua normal, en la solución agresiva;

El ensayo de resistencia química Anstett.

El primer método nos da un índice químico del aglomerante que responde mejor a las condiciones de empleo; pero, sin embargo, requieren mucho tiempo y no permiten una discriminación precisa, como todos los métodos que se basan en una valoración subjetiva.

T A B L A N U M . 3

Resistencias mecánicas en mortero, según la norma italiana, de los cementos estudiados.

| MUESTRAS | T R A C C I O N (kg/cm ²) | | | C O M P R E S I O N (kg/cm ²) | | |
|----------|--|--------|---------|--|--------|---------|
| | 3 días | 7 días | 28 días | 3 días | 7 días | 28 días |
| 1 | 28 | 31 | 37 | 424 | 536 | 700 |
| 2 | 27 | 32 | 39 | 442 | 568 | 726 |
| 3 | 26 | 30 | 39 | 430 | 550 | 716 |
| 4 | 29 | 32 | 38 | 610 | 680 | 756 |
| 5 | 29 | 32 | 40 | 430 | 576 | 720 |
| 6 | 26 | 32 | 39 | 450 | 580 | 744 |
| 7 | 28 | 34 | 42 | 430 | 584 | 742 |
| 8 | 30 | 37 | 43 | 596 | 730 | 850 |
| 9 | 27 | 34 | 40 | 446 | 600 | 740 |
| 10 | 29 | 35 | 43 | 440 | 630 | 768 |
| 11 | 30 | 36 | 45 | 426 | 628 | 790 |
| 12 | 28 | 34 | 42 | 434 | 626 | 754 |
| 13 | 30 | 33 | 38 | 630 | 690 | 772 |
| 14 | 28 | 36 | 44 | 520 | 692 | 796 |
| 15 | 26 | 37 | 45 | 428 | 650 | 826 |
| 16 | 29 | 37 | 44 | 620 | 755 | 870 |
| 17 | 30 | 36 | 43 | 450 | 650 | 784 |
| 18 | 29 | 35 | 44 | 444 | 648 | 810 |
| 19 | 29 | 40 | 45 | 536 | 700 | 820 |
| 20 | 27 | 36 | 45 | 434 | 630 | 800 |

Los resultados que se obtengan con este método dependen, además, como es lógico, de la relación aglomerante/arena adoptada y de la granulometría de esta última, por lo que los resultados se influyen mucho por el grado de compacidad de las probetas. En otros términos, con este método se mide, de un modo complejo, la resistencia química específica del conglomerante y la aportación que a ella puede dar la impermeabilidad del exterior, variable con el modo de realización de la probeta.

El ensayo de Anstett mide, por el contrario, sólo la resistencia intrínseca del cemento, sin tener en cuenta las defensas exteriores de la obra al ataque; por ello, aparte de por su elevada concentración agresiva, este ensayo está lejos de cumplir las condiciones prácticas que tienen lugar, generalmente, en el uso de los cementos. Sin embargo, permite, mediante la medida precisa de la expansión en el tiempo, una valoración más exacta de la resistencia química de un cemento, y si, en efecto, la resistencia al ensayo Anstett de un conglomerante no es una condición necesaria para su buen comportamiento en obra, es evidente que responder al ensayo es una segura garantía de éxito.

La confección del mortero poroso para el ensayo de conservación en solución agresiva se ha hecho con una relación cemento/arena de 1 : 5, empleando una arena cuarzosa monogranular de unos 0,2 mm para dar a las probetas una notable porosidad. Después de una conservación de veintiocho días en agua potable, las probetas se han sumergido en el líquido agresivo, constituido por una solución al 3 % de sulfato magnésico, que se ha renovado semanalmente.

Para la técnica del ensayo Anstett modificado por Blondiau, nos remitimos al trabajo original de este último (8). Sólo recordaremos que, según el ensayo, la máxima expansión tolerada, después de tres meses de conservación, es la que corresponde a un aumento en el diámetro de las probetas de 1,3 %.

Los resultados obtenidos se reúnen en las tablas 4 y 5, refiriéndose los valores de la expansión encontrados en el ensayo Anstett y describiéndose, con el tiempo, el estado de las probetas en contacto con la solución agresiva.

De dichas tablas resulta evidente que la resistencia química de los diversos cementos es proporcional a la relación SiO₂/Al₂O₃, activas calculadas del modo ya señalado; un aumento en ésta determina una resistencia química creciente, de tal manera que valores superiores a 5 permiten al aglomerante superar la propia prueba del ensayo de Anstett.

Relaciones inferiores, como se observa en las probetas 1 a 10, no responden al ensayo, y la expansión producida se encuentra siempre relacionada con el valor de dicha relación. Para valores superiores a 6 en la relación SiO₂/Al₂O₃, la resistencia química al ensayo de Anstett es prácticamente absoluta, incluso con conservación de un año y más.

Naturalmente, la resistencia química de las diversas muestras depende también de la cantidad, en valor absoluto, de la alúmina presente; sin embargo, la relación SiO₂/Al₂O₃, empleada permite una valoración más gradual y precisa de tal resistencia, dada la manifiesta acción protectora de la sílice presente.

T A B L A N U M . 4

Comportamiento de las probetas de mortero poroso 1:5 al ataque de la solución agresiva.

(Probetas 40 x 40 x 160 mm. Solución de SO₃Mg, 7H₂O al 3 %)

| MUESTRAS | 1 mes | 3 meses | 6 meses | 1 año |
|----------|----------------|----------------|----------------|------------|
| 1 | Intacto | Primera fisura | Fisurado | Disgregado |
| 2 | " | " | " | " |
| 3 | " | " | " | " |
| 4 | Primera fisura | Fisurado | Disgregado | " |
| 5 | Intacto | Primera fisura | Fisurado | Fisurado |
| 6 | " | " | " | " |
| 7 | " | Intacto | Primera fisura | " |
| 8 | " | " | " | " |
| 9 | " | " | " | " |
| 10 | " | " | Intacto | Intacto |
| 11 | " | " | " | " |
| 12 | " | " | " | " |
| 13 | " | " | Primera fisura | Fisurado |
| 14 | " | " | Intacto | Intacto |
| 15 | " | " | " | " |
| 16 | " | " | " | " |
| 17 | " | " | " | " |
| 18 | " | " | " | " |
| 19 | " | " | " | " |
| 20 | " | " | " | " |

T A B L A N U M . 5

Resultado del ensayo Anstett

AUMENTO PORCENTUAL DEL DIAMETRO A DIVERSOS PERIODOS DE CONSERVACION

| MUESTRAS | 3 días | 7 días | 14 días | 28 días | 3 meses | 6 meses | 1 año |
|----------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|-------|
| 1 | 0,68 | 4,80 | 11,05 | 19,80 | 20,— | 21,— | 23,— |
| 2 | 1,57 | 6,34 | 11,34 | 20,— | 21,— | 21,50 | 22,— |
| 3 | 0,11 | 1,57 | 3,71 | 6,16 | 13,75 | 15,60 | 18,— |
| 4 | 1,00 | 3,75 | 11,75 | 13,60 | 19,25 | 21,— | 24,— |
| 5 | 0,42 | 2,17 | 4,68 | 9,30 | 13,60 | 15,10 | 17,— |
| 6 | 0,50 | 1,71 | 6,70 | 8,60 | 13,— | 15,— | 16,50 |
| 7 | 0,20 | 1,33 | 2,20 | 3,30 | 4,— | 4,— | 4,— |
| 8 | 0,10 | 0,87 | 1,— | 1,75 | 2,80 | 3,50 | 3,50 |
| 9 | 0,11 | 0,45 | 1,— | 1,19 | 2,60 | 3,50 | 3,50 |
| 10 | 0,03 | 0,14 | 0,24 | 0,34 | 1,20 | 1,80 | 2,— |
| 11 | 0,06 | 0,18 | 0,22 | 0,28 | 0,28 | 0,30 | 0,30 |
| 12 | 0,05 | 0,15 | 0,21 | 0,24 | 0,80 | 0,80 | 0,80 |
| 13 | 0,04 | 0,04 | 0,24 | 0,56 | 1,10 | 5,94 | 7,56 |
| 14 | 0,03 | 0,14 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,50 | 0,70 |
| 15 | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,10 |
| 16 | 0,— | 0,— | 0,04 | 0,07 | 0,30 | 0,50 | 0,50 |
| 17 | 0,05 | 0,15 | 0,21 | 0,24 | 0,27 | 0,27 | 0,30 |
| 18 | 0,05 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| 19 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| 20 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,07 |

El comportamiento de las probetas de mortero poroso, en nuestras condiciones experimentales, lleva a conclusiones muy similares a las del ensayo Anstett, comprobación interesante a la hora de juzgar los dos métodos experimentales. Además, el primer cemento de la serie cuyas probetas resultan intactas después de un año de conservación es el número 10, caracterizado por una relación SiO₂/Al₂O₃ = 4,50, no muy distinto de los valores encontrados para el primer cemento de la serie resistente al ensayo Anstett.

También con las probetas en mortero poroso es posible una graduación de la resistencia química de los cementos en función de la relación indicada; así, en tanto que las probetas con una relación próxima a 3 resultan lesionadas a partir de tres meses, las de relación superior a 4 aparecen lesionadas después de seis meses e, incluso, después de un año de conservación en la solución agresiva.

Haremos una mención especial a la muestra número 13, constituida de Portland férrico de módulo silíceo elevado. Este cemento, caracterizado por una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,6, aunque en el conjunto muestra una buena resistencia química, en periodos de conservación largos presenta valores de expansión y de corrosión superiores a los de los cementos números 11 y 12 que le preceden en la serie, con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores.

La posibilidad de poder valorar la resistencia química de un cemento puzolánico por la relación que puede establecerse entre la sílice y la alúmina reactivas presentes después de la oportuna maduración en el aglomerante hidratado, se ha confirmado con unas experiencias hechas con la misma técnica sobre otra serie de cementos formada por 34 muestras numeradas de 21 a 54 con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ activas creciente.

Los cementos que forman esta segunda serie se han obtenido con clínkeres y puzolanas de origen diverso y expuesto al control de la resistencia según el ensayo de Anstett. La determinación de sílice, alúmina y cal activas se ha llevado a cabo, como para la serie precedente, determinando la cantidad de estos óxidos solubles por el ataque Florentín de la pasta hidratada y conservada según el ensayo de puzolanidad.

T A B L A N U M . 6

Segunda serie de ensayos

Composición de los cementos en estudio calculada basada en los óxidos solubles después del ataque Florentín de la pasta hidratada y conservada según la técnica del ensayo de puzolanidad

(Valores referidos a muestras desecadas)

| MUESTRAS | OXIDOS SOLUBLES SEGUN EL METODO FLORENTIN (%) | | | OXIDOS, EXPRESADOS EN % DE SU SUMA | | | Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|----------|---|-------------------------|-------|------------------------------------|-------------------------|-------|---|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | |
| 21 | 18,51 | 8,55 | 31,58 | 31,57 | 14,58 | 53,85 | 2,16 |
| 22 | 19,35 | 8,80 | 34,24 | 31,01 | 14,10 | 54,89 | 2,19 |
| 23 | 20,03 | 8,47 | 41,14 | 28,76 | 12,16 | 59,08 | 2,36 |
| 24 | 18,70 | 7,77 | 31,45 | 32,29 | 13,41 | 54,30 | 2,40 |
| 25 | 20,20 | 8,39 | 42,45 | 28,43 | 11,81 | 59,76 | 2,41 |
| 26 | 19,56 | 7,95 | 34,09 | 31,71 | 12,91 | 55,38 | 2,45 |
| 27 | 20,80 | 7,02 | 43,94 | 28,98 | 9,78 | 61,24 | 2,96 |
| 28 | 20,68 | 6,95 | 41,93 | 29,72 | 9,99 | 60,29 | 2,97 |
| 29 | 20,66 | 6,88 | 42,23 | 29,61 | 8,86 | 60,53 | 3,— |
| 30 | 20,85 | 5,60 | 62,90 | 23,33 | 6,26 | 70,41 | 3,72 |
| 31 | 24,74 | 6,26 | 42,42 | 33,70 | 8,53 | 57,77 | 3,95 |
| 32 | 21,44 | 4,99 | 54,52 | 26,48 | 6,16 | 67,36 | 4,29 |
| 33 | 25,07 | 5,14 | 42,23 | 34,60 | 7,10 | 58,30 | 4,87 |
| 34 | 22,20 | 4,14 | 62,80 | 24,90 | 4,64 | 70,46 | 5,36 |
| 35 | 23,20 | 4,32 | 65,70 | 24,88 | 4,63 | 70,49 | 5,37 |
| 36 | 29,84 | 5,37 | 33,11 | 43,68 | 7,86 | 48,46 | 5,55 |
| 37 | 24,58 | 4,35 | 40,40 | 35,45 | 6,27 | 56,28 | 5,66 |
| 38 | 22,15 | 3,40 | 64,80 | 24,51 | 3,76 | 71,73 | 6,51 |
| 39 | 30,06 | 4,51 | 32,97 | 44,51 | 6,68 | 48,81 | 6,66 |
| 40 | 30,04 | 4,25 | 44,56 | 38,10 | 5,39 | 56,51 | 7,06 |
| 41 | 21,24 | 2,86 | 49,45 | 28,87 | 3,88 | 67,25 | 7,44 |
| 42 | 31,65 | 3,93 | 41,23 | 41,21 | 5,12 | 53,67 | 8,04 |
| 43 | 25,59 | 3,11 | 47,25 | 33,69 | 4,09 | 62,22 | 8,24 |
| 44 | 26,43 | 3,13 | 48,10 | 33,98 | 4,02 | 62,— | 8,45 |
| 45 | 25,92 | 2,98 | 45,60 | 34,79 | 4,00 | 61,21 | 8,70 |
| 46 | 32,32 | 3,62 | 32,22 | 47,42 | 5,31 | 47,27 | 8,93 |
| 47 | 31,69 | 3,54 | 39,10 | 42,63 | 4,76 | 52,61 | 8,95 |
| 48 | 24,13 | 2,68 | 46,15 | 33,07 | 3,67 | 63,26 | 9,01 |
| 49 | 22,54 | 2,48 | 42,85 | 33,21 | 3,65 | 63,14 | 9,09 |
| 50 | 26,16 | 2,86 | 49,45 | 33,33 | 3,64 | 63,03 | 9,15 |
| 51 | 30,34 | 3,04 | 44,35 | 39,03 | 3,91 | 57,06 | 9,98 |
| 52 | 31,93 | 2,81 | 41,04 | 42,14 | 3,70 | 54,16 | 11,35 |
| 53 | 32,54 | 2,76 | 32,08 | 48,29 | 4,10 | 47,61 | 11,77 |
| 54 | 25,02 | 1,35 | 72,20 | 25,42 | 1,38 | 73,20 | 18,55 |

T A B L A N U M . 7

Segunda serie de ensayos
Resultado del ensayo Anstett

| MUESTRAS | AUMENTO PORCENTUAL DEL DIÁMETRO A LOS DIVERSOS PERIODOS DE CONSERVACION | | | | | |
|----------|---|---------|---------|---------|---------|-------|
| | 7 días | 28 días | 2 meses | 3 meses | 6 meses | 1 año |
| 21 | 4,05 | 6,38 | 10,12 | 17,25 | 17,80 | 17,80 |
| 22 | 4,30 | 7,90 | 8,10 | 16,15 | 17,27 | 17,50 |
| 23 | 3,— | 3,90 | 6,— | 9,90 | 16,53 | 16,53 |
| 24 | 2,85 | 3,72 | 5,87 | 8,60 | 10,10 | 11,— |
| 25 | 6,12 | 13,30 | 22,— | 22,— | 22,— | 22,— |
| 26 | 2,— | 3,94 | 7,— | 10,35 | 13,63 | 14,20 |
| 27 | 3,30 | 7,86 | 9,50 | 9,80 | 13,— | 14,— |
| 28 | 0,75 | 3,23 | 5,90 | 8,93 | 13,40 | 15,60 |
| 29 | 0,80 | 2,10 | 5,75 | 8,94 | 14,06 | 14,20 |
| 30 | 2,— | 5,60 | 10,— | 11,— | 15,60 | 18,— |
| 31 | 0,83 | 1,72 | 1,93 | 2,— | 2,— | 2,— |
| 32 | 0,10 | 0,33 | 1,40 | 3,10 | 5,60 | 10,80 |
| 33 | 0,14 | 0,22 | 0,25 | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| 34 | 0,— | 0,17 | 0,20 | 0,37 | 1,80 | 6,58 |
| 35 | 0,— | 0,27 | 0,56 | 0,74 | 2,10 | 6,— |
| 36 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,05 | 0,20 |
| 37 | 0,— | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| 38 | 0,— | 0,12 | 0,30 | 0,43 | 2,30 | 5,43 |
| 39 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| 40 | 0,10 | 0,12 | 0,13 | 0,16 | 0,18 | 0,30 |
| 41 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— |
| 42 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,20 | 0,20 |
| 43 | 0,— | 0,10 | 0,15 | 0,16 | 0,20 | 0,40 |
| 44 | 0,— | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,06 |
| 45 | 0,— | 0,— | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,09 |
| 46 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,06 |
| 47 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,47 | 0,80 | 0,80 |
| 48 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,13 |
| 49 | 0,— | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| 50 | 0,— | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| 51 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,03 |
| 52 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— |
| 53 | 0,— | 0,— | 0,— | 0,— | 0,06 | 0,07 |
| 54 | 0,— | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,13 |

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 6 y 7. De su examen puede advertirse que también para esta serie de prueba el límite máximo de expansión a los tres meses del ensayo Anstett se alcanza con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de alrededor de 5. Para valores inferiores los cementos manifiestan una expansión mayor, que aumenta al disminuir dicha relación. La resistencia química al ensayo Anstett resulta "invece" absoluta, como para la serie precedente, con valores $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiores a 6.

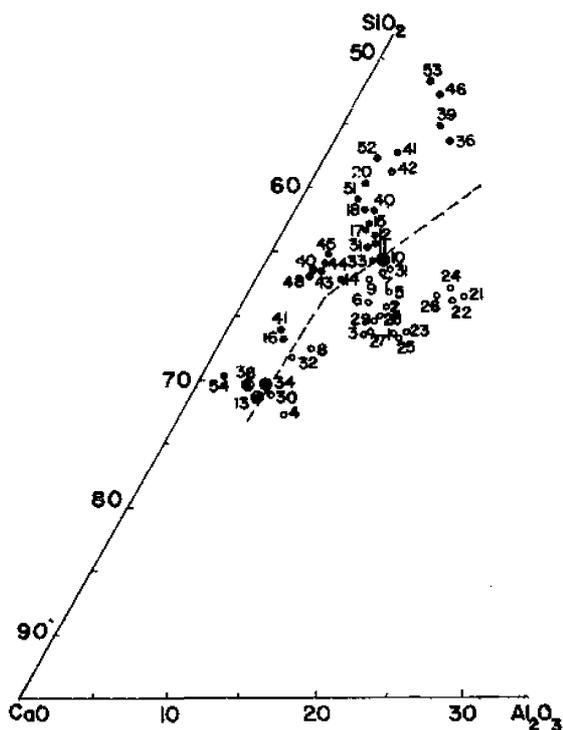
Sólo las muestras 34, 35 y 38, formadas de cemento Portland de módulo silíceo elevado, tienen una marcha anormal, manifestando una cierta expansión para conservación más prolongada.

Para apreciar mejor los resultados conjuntos de la experimentación, los autores han representado sobre un diagrama ternario, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, los puntos representativos de la cantidad de óxidos solubles, según la técnica adaptada, presente en los distintos cementos estudiados.

Del examen de la figura 1 se observa que el campo de composiciones posibles para los tipos de cemento considerados se subdivide en dos zonas, correspondientes a los cementos resistentes y a los no resistentes, de una manera bastante precisa.

Del gráfico resulta, pues, evidente la influencia de la cal sobre la resistencia química de los cementos estudiados, en el sentido de que, aumentando su cantidad, es necesario, en líneas generales, relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayores para obtener cementos resistentes.

Una vez confirmada la influencia favorable ejercida por la sílice reactiva en los cementos puzolánicos sobre su resistencia a las aguas sulfatadas, los autores han comenzado una serie de ensayos, todavía en curso, para aclarar el mecanismo de tal acción.



- CEMENTO NO RESISTENTE
- ⊙ CEMENTOS RESISTENTES A 3 MESES
- CEMENTOS RESISTENTES A 12 MESES

Fig. 1

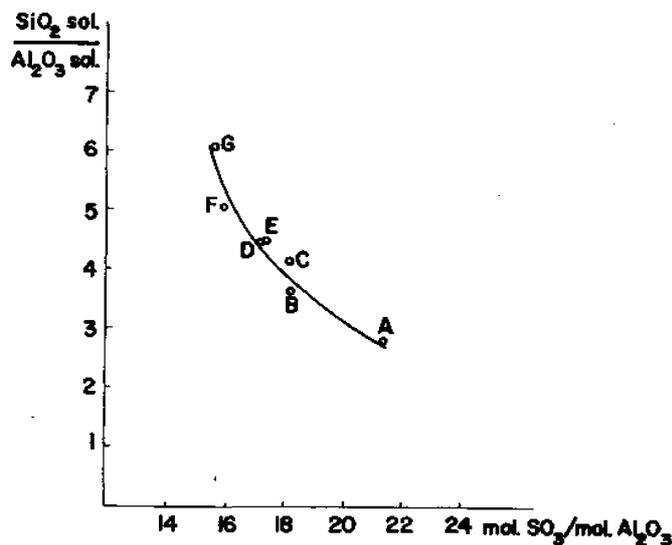


Fig. 3

Los primeros resultados de esta investigación muestran una confirmación de cuanto se ha señalado (6); la sílice reactiva de un material puzolánico presenta, frente al hidróxido cálcico, una velocidad de reacción muy superior a la de la alúmina, con el resultado de impedir, o al menos retrasar sensiblemente, la solubilización de ésta en contacto con la cal.

En la figura 2 muestra la variación de los valores de la solubilización que presenta la alúmina, en función de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para una mezcla de las dos puzolanas A y B, mantenidas en contacto con cal durante sesenta días, a temperatura ambiente.

Puede observarse cómo el porcentaje de alúmina soluble, referida a la total, disminuye progresivamente al aumentar la cantidad de sílice presente y se pasa de un valor de alrededor de 65 % al de 45 %.

Por otra parte, una prueba de la menor susceptibilidad al ataque de los sulfatos de los aluminatos presentes en los cementos puzolánicos con elevado contenido de sílice activa, resulta de los datos expuestos en la tabla 8 y en la figura 3, relativos a medidas de sulfatación sobre pastas de cementos puzolánicos de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, variable después de veintiocho días de conservación en las condiciones del ensayo Anstett.

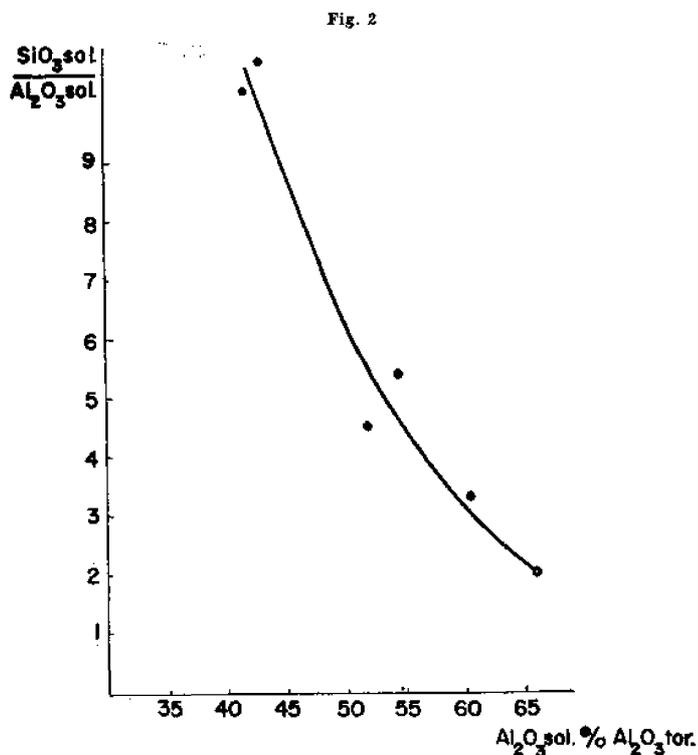


Fig. 2

En tanto que para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ solubles de 2,7, la cantidad de SO_2 fijada resulta de casi 12 %, correspondiente a una relación molar $\text{SO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,14, para la muestra caracterizada por una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cerca de 6, desciende a 1,56, poniendo claramente en evidencia la acción protectora que ejercen los geles de silicato cálcico hidratado presentes.

T A B L A N U M . 3

Grado de sulfatación después de 28 días de conservación en las condiciones del ensayo Anstett, de pastas de cementos puzolánicos de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variables

(Valores referidos a muestras calcinadas)

| MUESTRAS | SiO_2 soluble (%) | Al_2O_3 soluble (%) | Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | SO_2 fijado (%) | Relación molar $\text{SO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|----------|----------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------|--|
| A | 19,76 | 7,33 | 2,70 | 11,97 | 2,14 |
| B | 21,69 | 6,05 | 3,59 | 8,61 | 1,83 |
| C | 24,54 | 6,01 | 4,07 | 9,02 | 1,83 |
| D | 26,46 | 5,99 | 4,42 | 8,49 | 1,72 |
| E | 23,68 | 5,35 | 4,43 | 7,17 | 1,73 |
| F | 28,86 | 5,75 | 5,01 | 7,51 | 1,60 |
| G | 31,83 | 5,26 | 6,05 | 6,74 | 1,56 |

Como conclusión de sus trabajos, los autores señalan la posibilidad de poder prever el comportamiento de un aglomerante, frente a la acción agresiva de las aguas sulfatadas, mediante la simple determinación de la cantidad de SiO_2 , Al_2O_3 y CaO solubles que se encuentran en la pasta hidratada conservada en las condiciones que fija la norma para el control de los cementos puzolánicos.

Tal procedimiento, por su simplicidad y poco tiempo que requiere, puede tener un notable interés práctico, aunque sólo indicativo en cuanto, por las consideraciones expuestas, la aportación de resistencia se deba a la impermeabilidad del exterior de la masa.

Existe, además, la posibilidad, a fines de producción, de graduar, regulando oportunamente la relación de composiciones antes mencionada, la resistencia química de los cementos puzolánicos, hasta alcanzar una resistencia química absoluta comparable a la de tipos de cementos muy especiales, tales como el sobresulfatado.

Una resistencia específica elevada, superior a la generalmente considerada de uso ordinario, puede ser, en casos de notable agresividad, una condición necesaria para la buena conservación de la obra con el tiempo.

Los primeros resultados de los ensayos encaminados a estudiar la causa del mejor comportamiento de los cementos que contienen un elevado porcentaje de sílice reactiva, muestran que la acción favorable de la sílice se manifiesta, o bien limitando la cantidad de alúmina presente que puede reaccionar con el hidróxido cálcico, o bien disminuyendo la susceptibilidad a los sulfatos de los aluminatos que puedan formarse.

bibliografía

- R. TURRIZIANI y A. RÍO: "Ind. Ital. Cemento", 27, 145, (1957).
 F. M. LEA: "Prolusione al IV Congresso Internazionale sulla Chimica del Cemento". Wáshington, 1960.
 N. FRATINI: "Annali Chimica", 39, 41 (1949).
 F. ARREDI: "L'Acqua", núm. 7-8 (1954).
 B. TAVASCI y A. RÍO: "La Chimica e l'Industria", 37, 96 (1955).
 R. TURRIZIANI y A. RÍO: "Cementi pozzolanici ad alta resistenza chimica". Atti del IV Congresso Internazionale sulla Chimica del Cemento. Wáshington, 1960 (in corso di pubblicazione).
 CONSIGLIO NAZIONALE RICERCHE, Norme per l'accettazione dei leganti idraulici (1961).
 L. BLONDIAU: "Rev. Mat. Constr.", núm. 314, pág. 265 (1935).