Materiales de Construcción. Últimos avances. Vol. 7, nº 81
Mayo, junio de 1957

química de los cementos especiales*

JOSÉ M.ª GARCÍA GIL
de Cementos Portland Zaragoza, S. A.

CEMENTO PUZOLANICO

Definiciones.

Según el Pliego de Condiciones español, el *Cemento puzolánico* es el fabricado con puzolana natural o artificial adicionada de cemento portland. Ha de tener la estabilidad y fraguado exigidos al portland. La resistencia del mortero normal no será inferior a 150 y 225 kg/cm², a los siete y veintiocho días, respectivamente.

Se define como *puzolana* a todo producto, natural o artificial, que mezclado con cal grasa forma compuestos hidráulicos.

Origen y propiedades de las puzolanas.

Las puzolanas naturales son, por regla general, materiales de origen volcánico: la puzolana italiana, el trass del Rhin, la tierra de Santorín (Grecia), etc., proceden de un rápido enfriamiento de materias eruptivas, con la alteración química subsiguiente, debida a la acción del vapor de agua recalentado y del anhídrido carbónico bajo la corteza terrestre. Entre los dos agentes eliminaron la mayor parte de los compuestos básicos. Las diferencias entre ellos se deben, más que nada, al origen distinto de los mismos. Su carácter es ácido.

El trass alemán y la puzolana italiana están formados, generalmente, por una masa isótropa de fondo, con fragmentos de la roca primitiva. El material más alterado y, por tanto, el de mayor reactividad, es una zeolita, es decir, un alúmino-silicato hidratado, insoluble, con red en panal, que tiene la propiedad de intercambiar sus bases por otras.

En la causa de la reactividad de las puzolanas no se han puesto de acuerdo los autores. Según unos, es la masa amorfa de las puzolanas la que es activa; según otros, la actividad se debe a la presencia en ellas de las zeolitas y a su intercambio de bases. Hay quienes aseguran que la actividad es debida a la presencia de sílice y alúmina libres. Desde luego, existen pruebas de intercambio de bases en las puzolanas, pero es dudoso que se deba tan sólo a esto la acción puzolánica. Según parece, hasta después de endurecido un mortero de cal y puzolana continúa intercambiando bases, denunciando el carácter zeolítico del material fraguado.

Las tierras de infusorios, compuestas por esqueletos silíceos de diatomeas, presentan también un cierto carácter puzolánico, combinándose muy activamente con la cal, sin que su valor aglomerante sea grande, debido, entre otras razones, a la gran cantidad de agua con que hay que aglomerarlas. Sin embargo, una tierra de infusorios, mezclada con arcilla que se encuentra en Dinamarca, se emplea, después de un tratamiento térmico de activación, como puzolana, bajo el nombre de «móler» (Tabla I).

Puzolanas artificiales.

La arcilla cocida entre 600° y 900° C, y molida a finuras semejantes a las del cemento,

* Ponencia presentada en los II Coloquios de Directores y Técnicos de Fábricas de Cemento. I. T. C. C., marzo de 1957.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

TABLA I

Composición centesimal de cenizas puzolánicas de origen volcánico.

	Pérdida al fuego	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
Trass del Rhin.	8,50	54,8	17,2	4,40	0,55	2,25	0,91	7,04	3,84	0,69
» del Rhin.	10,08	55,2	16,4	4,60	0,56	2,56	1,32	4,28	5,00	0,14
» del Rhin.	9,56	56,3	18,9	3,59	—	2,55	1,45	—	—	0,16
» bávaro.	16,00	55,7	11,8	4,22	0,48	6,25	2,25	1,46	1,48	0,89
» de Santorín.	3,10	65,2	12,8	6,32	—	3,15	1,85	2,60	4,19	—
» de Santorín.	5,05	61,9	15,3	4,40	0,50	3,50	1,15	5,54		—
» de Santorín.	3,48	66,2	15,4	3,86	—	4,14	1,29	5,68		—
» de Santorín.	1,50	64,3	10,9	6,44	—	3,62	2,77	6,05	4,83	—
Puzolanas italianas: Roma.	6,18	46,5	18,7	10,88	—	9,60	3,04	2.01	2,30	—
Roma.	9,10	46,4	22,4	11,4	—	10,30	—	—	—	—
Nápoles.	7,18	56,7	16,9	6,34	—	3,60	0,54	4,06	2,37	—
Nápoles.	2,21	47,1	21,9	8,01	—	9,91	1,56	6,01	2,56	—
Pratolungo.	6,10	46,2	19,3	11,18	—	9,82	2,84	2,62	2,77	—
—	5,85	55,2	18,3	4,00	0,75	2,75	1,13	10,96		0,99
Toba de Crimea.	11,67	70,1	10,7	0,95	—	2,48	0,28	3,68		—
Toba de California.	6,28	69,5	11,4	2,52	—	1,80	2,95	4,7		0,43

se emplea también como puzolana. Su valor, en este sentido, se conoce desde muy antiguo.

Las arcillas crudas consisten en una mezcla o asociación, muy compleja, y no del todo conocida, de silicatos de aluminio hidratados. Uno de los principales constituyentes es la caolinita: $Si_2O_7Al_2 . 2H_2O$, y con ella otros silicatos alumínicos, también hidratados, así como silicatos dobles de aluminio y magnesio y triples de aluminio, magnesio y calcio, impurificados por silicatos de hierro.

Estos silicatos hidratados no pierden su agua de combinación hasta temperaturas elevadas, unos 500° ó más; cuando se produce esta deshidratación, el carácter de la arcilla cambia y bien se produzca metacaolín $Al_2O_3 . 2SiO_2$, bien queden libres sílice y alúmina amorfas, o bien se libere parte de la sílice, formándose un silicato alumínico más pobre en ella, el hecho cierto es que queda, entonces, en disposición de reaccionar con la cal.

Sin embargo, las puzolanas obtenidas de las arcillas cocidas son de tipo completamente distinto al de las cenizas volcánicas, pues éstas son alúmino-silicatos alcalinos hidratados, de carácter zeolítico, y las procedentes de arcillas están formadas, bien por sílice y alúmina libres, o bien por silicatos alumínicos anhidros. Su forma de reaccionar con la cal es, por lo tanto, también distinta.

«Gaize».

La "gaize" es una piedra blanca, porosa, que se encuentra al nordeste de Francia, compuesta, principalmente, por sílice gelatinosa. Se puede emplear como puzolana en su estado natural, o tostada previamente. (Véase la composición en la tabla II.)

La actividad de las puzolanas.

Se aprecia por varios métodos. En uno de ellos, por la medida de la disminución de conductividad eléctrica de una solución de cal. Sin embargo, no proporciona ninguna seguridad en cuanto a las resistencias definitivas.

Se han propuesto también extracciones con los álcalis, y su resultado parece ser menos concordante con el definitivo que el anterior.

El doctor Steopoe preconiza un método cualitativo y otro cuantitativo: el primero consiste en formar una probeta mezclando, en partes iguales, la materia puzolánica e hidróxido cálcico en polvo; dejarla endurecer tres días y hervirla a continuación (Si la materia es apta como puzolana, la probeta no debe deshacerse). El segundo se basa en un ataque por ácido clorhídrico caliente, filtrado, lavado y extracción con solución fría de NaOH. El NaOH

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

TABLA II

Composición centesimal de algunas puzolanas artificiales.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Pérdida al fuego
Gaize cruda.	79,6	7,1	3,2	2,4	1,04	0,86	5,9
Gaize cruda.	82,2	6,5	3,1	1,1	1,09	0,20	5,4
Gaize tostada.	83,9	8,3	3,2	2,4	1,02	0,65	0,35
Gaize tostada.	88,0	6,4	3,3	1,2	0,83	Indicios	—
Móler crudo.	66,7	11,4	7,8	2,2	2,07	1,42	5,6
Móler tostado.	70,7	12,1	8,2	2,33	2,19	1,5	—
Si-Stoff.	45,8	20,6	8,1	2,90	0,74	4,25	16,4
Arcilla cocida.	58,9	19,4	9,2	1,66	3,67	0,94	—
Arcilla cocida.	60,2	17,7	7,6	2,68	2,50	2,53	1,29

reacciona y solubiliza los componentes puzolánicos. Se determina entonces la cantidad extraída. El autor asegura obtener, de esta forma, un buen paralelismo entre los resultados de este ensayo y los definitivos de resistencias.

Utilización de las puzolanas.

Las puzolanas se utilizan, bien en morteros con cal, o mezclándolas con un cemento portland para obtener los cementos portland puzolánicos.

En el primer caso, resulta un excelente mortero hidráulico, que resiste muy bien a los ataques químicos; la mayor dificultad de su empleo es la lentitud de su endurecimiento. Para lograr una mayor rapidez se les suele añadir yeso, lo cual incrementa, además, la resistencia a los agresivos químicos. Según Lafuma, la adición de yeso origina la formación de un silico-sulfo-aluminato cálcico.

Es también corriente la fabricación de hormigones de cal-cemento portland y puzolana, con buenos resultados para obras marítimas.

El cemento portland puzolánico.

Es el obtenido por mezcla de cemento portland y puzolana. La puzolana añadida al portland se combina con el hidróxido cálcico que la hidratación y fraguado de aquél liberan. El hidróxido cálcico contribuye en muy poco a las resistencias del portland y, en cambio, es uno de los puntos débiles por donde comienza el ataque químico del cemento fraguado. La puzolana, al dar productos de valor aglomerante y no fácilmente agredibles, proporciona unos hormigones químicamente mucho más resistentes que los normales.

Se ha ensayado largamente la resistencia de los cementos puzolánicos a los ataques químicos, y se ha comprobado esta cualidad interesantísima, tanto frente a las aguas sulfatadas como a las del mar y a las ácidas.

Según Vicat, la resistencia de los cementos a los ataques químicos depende de su relación de óxidos ácidos a óxidos básicos, de forma que estableció como condición de resistencia química la siguiente:

$$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} > 1$$

El valor 1 no define una neta línea divisoria entre los débiles y los químicamente resistentes, si bien se ha comprobado que el aumento de tal relación aumenta la estabilidad de los cementos frente a los agresivos (Tablas III y IV).

Meier-Grolman, en un trabajo reciente, establece que los cementos más agredibles son los ricos en cal no estabilizada por algún medio (puzolanas, cementos metalúrgicos, cementos Ferrari o aluminosos, vapor a presión, ocratación).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

Módulo de agresión.

$$A = \frac{C_3S + C_2S + C_4AF}{CaO\ libre + 1{,}27 \cdot C_3A + 0{,}7 \cdot Alcalis + CaSO_4}$$

$A > 9$: resistente.

$8 < A < 9$: pérdida de resistencia, llegando hasta el 50 % a los cuatro años de conservación.

$7 < A < 8$: disminución de resistencia, pudiendo llegar al 50 % al cabo de un año de conservación.

$A < 7$: destrucción total después de un año de conservación.

Esta propiedad se atribuye, como antes se indicaba, al hecho de la eliminación del hidróxido cálcico libre, por la formación de compuestos con la puzolana. En efecto, se comprueba que el contenido de hidróxido cálcico libre disminuye con el tiempo en los cementos puzolánicos mientras va aumentando en los portland. Esto, sin embargo, no aclara del todo la cuestión, ya que en ella no se tiene en cuenta para nada el ataque que los aluminatos del portland sufren en las aguas sulfatadas. Tal vez la causa de la protección de los aluminatos sea la película impermeable de compuesto de cal y puzolana que aísla aquéllos de los agresivos. Desde luego, el aumento de impermeabilidad del hormigón que se obtiene con los cementos puzolánicos puede ser causa del incremento de la inalterabilidad.

Abundan las teorías que tratan de explicar este fenómeno:

Bogue y Lerch dicen que, debido a la menor o nula contracción de $Ca(OH)_2$, la formación del sulfoaluminato, causa de la desintegración

TABLA III

% de dilatación de morteros en disoluciones de sulfatos.

Tiempo, en semanas	Sulfato magnésico 5 %					Sulfato sódico 5 %				
	12	24	40	80	120	12	24	40	80	120
Cemento portland.	0,054	0,252	0,710	—	—	0,070	0,146	0,240	—	—
Cemento puzolánico de arcilla cocida.	0,004	0,002	0,004	—	0,082	Sin dilatación				
Cemento puzolánico de trass.	0,016	0,024	0,022	0,010	0,094					

TABLA IV

Resistencias a la compresión (kg/cm²)

Conservación	Agua		Sulfato amónico al 5 %	
	28 días	12 meses	28 días	12 meses
Cemento portland.	271	322	248	46
Cemento + 10 % de puzolana italiana.	314	403	219	146
Cemento + 20 % de puzolana italiana.	328	389	389	235
Cemento + 10 % de trass.	319	431	283	112
Cemento + 20 % de trass.	277	466	356	206
Cemento + 10 % de móler.	319	342	243	115
Cemento + 20 % de móler.	423	538	363	279

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

de las estructuras, se retrasa, retrasándose o aminorándose con ello el ataque y desintegración.

Según Lafuma, hay expansión cuando un compuesto insoluble del cemento fraguado reacciona con una sustancia en disolución, y no la hay cuando se produce la disolución del primero y la cristalización del compuesto resultante a partir de la disolución. Así como en la primera reacción "no acomodativa", el compuesto ejerce un empuje disgregante; en la segunda, "acomodativa", llena los huecos. La reacción de la puzolana con el $Ca(OH)_2$ produce una disminución de éste y crea condiciones de mayor solubilidad para los aluminatos y de mayor facilidad de formación del sulfoaluminato, a partir de la disolución de aquéllos.

Los sistemas propuestos para valorar el efecto de las puzolanas en este aspecto son también varios. Lea propone ensayos de resistencias aceleradas. Bessey, el de extracción de la cal que queda libre en el cemento fraguado del ensayo acelerado.

De todas maneras, la abundancia de teorías y procedimientos demuestra que el efecto puzolánico no está aclarado. Bussem ha encontrado que se forma un sílico-aluminato cálcico hidratado, de fórmula $2CaO . Al_2O_3 . SiO_2 . H_2O$, mediante la reacción del caolín calcinado con disoluciones de cal. De formarse este compuesto en el cemento puzolánico, y ser más resistente que el $3CaO . Al_2O_3 . 6H_2O$ u otros aluminatos a las agresiones de los sulfatos, podría ser él la causa de la buena resistencia de los cementos puzolánicos a dichos agresivos químicos.

La adición de puzolanas al portland reduce siempre las resistencias en los primeros plazos, aunque siempre también resultan aumentadas en los largos.

Los hormigones puzolánicos requieren largo curado al agua, pues su contracción por desecación es mayor que la del portland de que proceden.

Por último, el calor de fraguado desprendido por los cementos puzolánicos es menor que el del portland puro.

Cenizas volantes.

Hemos dejado para final el tratar de un material que, empleado como puzolana, se está apuntando últimamente grandes éxitos: las cenizas volantes.

Son cenizas que van en suspensión en los humos de combustión del carbón. El I. T. C. C. ha publicado una monografía del doctor Gaspar Tébar sobre este asunto. Las ventajas que se consiguen con su empleo son:

Aumento de la resistencia a la compresión a largos plazos.

Calor de hidratación más débil.

Mejora de la docilidad del hormigón.

Aumento de la impermeabilidad.

Reducción de la reacción de los áridos con los álcalis.

La principal desventaja es su falta de homogeneidad.

Las cenizas deben tener una suma de contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 mayor del 50 %; su contenido de MgO ha de ser menor del 3 %, así como el de SO_3; también la proporción de materias combustibles no quemadas ha de ser mínima (Este límite no está claramente establecido, y oscila, según unos u otros autores, entre 7 y 12 %).

La finura debe ser análoga a la del supercemento.

Según Grün, las cenizas volantes tienen una capacidad de endurecimiento tan buena como la del trass, aunque menor que la de las escorias de alto horno.

CEMENTO DE ESCORIAS

Definiciones.

A) *Cemento portland siderúrgico.* — El cemento portland siderúrgico es un producto hidráulico obtenido por la molienda de escoria

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

granulada de altos hornos, como máximo 30 % en peso, y un mínimo de 70 % de clínker de cemento portland, siendo ambos productos molidos simultáneamente para conseguir una mezcla íntima. Su contenido de SO_3 no será superior al 3 % en peso, y el de azufre, expresado en sulfuros, será menor del 1 %.

B) *Cemento portland de alto horno.*—El cemento portland de alto horno es un producto hidráulico obtenido por la molienda de escorias granuladas del alto horno, de 31 a 85 % en peso, y clínker de cemento portland de 15 a 69 %, siendo ambos productos molidos simultáneamente para conseguir una mezcla íntima:

$SO_3 < 4\%$; $S < 1{,}4\%$; pérdida al fuego $< 5\%$; $CaO \leqq 55\%$; materias extrañas, salvo azufre y $H_2O \leqq 1\%$; peso específico $\leqq 2{,}95$.

Fraguado, resistencias y estabilidad de volumen, como el portland.

Origen y propiedades de las escorias de altos hornos.

Las escorias de altos hornos, obtenidas como subproductos de la fabricación del hierro en los mismos, están formadas por la combinación de las materias que constituyen la ganga del mineral con la caliza empleada como fundente. En su mayor parte, sus componentes son los mismos que se encuentran en el clínker del cemento portland.

Las escorias pueden dividirse en dos clases principales: las ácidas, es decir, aquellas en que predominan la sílice y la alúmina, y las básicas, que contienen mayores dosis de cal. Las ácidas, al enfriarse, tienden a formar productos vítreos, únicamente cristalizados en parte; las básicas, por el contrario, cristalizan más rápidamente. Ambas llevan en disolución muchos gases que se desprenden al enfriarse, dando productos sumamente porosos. Es muy frecuente que las escorias básicas, con contenidos en CaO superiores al 40 ó al 42 %, se desintegren en polvo, si se enfrían lentamente. Esta pulverización parece ser debida a la existencia en ellas de silicato bicálcico, que pasa de la forma alfa o beta a la gamma, con aumento de un 10 % de su volumen, de forma análoga a lo que ocurre en algunos clínkeres de cemento portland (Tabla V).

La composición mineralógica de las escorias de alto horno no está completamente determinada. Sin embargo, se han reconocido en ellas minerales del grupo de los ortosilicatos, con red cristalina formada por un tetraedro que tiene el átomo de sílice en el centro y los cuatro átomos de oxígeno en los vértices. A este grupo pertenecen el olivino y el silicato bicálcico. También se ha encontrado ackermanita: $Si_2O_7Ca_2Mg$, con estructura formada por dos tetraedros de SiO_4, que tienen un oxígeno en común; o gehlenita, de fórmula $SiAlO_7Ca_2$, en la que uno de los tetraedros SiO_4 ha sido sustituído por un tetraedro AlO_4, teniendo ambos un oxígeno común. Contienen también metasilicatos con estructuras cristalinas en cadena, del grupo de los piroxenos y anfiboles, entre ellos la wollastonita, metasilicato cálcico esta-

TABLA V

Análisis de escorias de altos hornos.

CaO	26,7	29,6	31,3	34,9	38,2	38,7	41,3	42,3	43,3	44,5	47,3	49,2
SiO_2	37,0	39,9	39,8	35,8	35,2	29,9	35,2	31,8	35,2	36,2	35,1	26,3
Al_2O_3	28,0	15,7	17,7	19,3	15,8	21,7	12,7	16,1	13,0	12,9	10,3	18,7
FeO	1,4	0,9	1,3	0,6	1,5	0,4	0,6	1,3	1,2	0,4	0,7	1,6
MnO	—	0,6	1,7	1,0	3,5	0,8	1,3	1,5	0,8	0,6	0,7	—
MgO	0,8	5,0	6,9	6,2	2,5	6,1	8,0	2,4	4,8	3,9	2,8	2,5
S	3,7	3,4	1,3	1,1	1,9	1,6	1,7	1,9	1,6	1,5	2,5	—

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

ble por debajo de 1150° C, y la pseudowollastonita, de la misma composición, estable por encima de dicha temperatura. También se halla en las escorias la espinela: Al_2O_4Mg. Los más básicos de estos constituyentes preferentemente forman parte de las escorias ricas en cal.

Escorias básicas granuladas.

Si estas escorias básicas se enfrían bruscamente por medio del agua, del vapor o del aire, partiendo de su estado de fusión, se obtiene un producto granulado, ligero y muy poroso, que por sus propiedades hidráulicas sirve de base a los cementos que ahora nos ocupan. La granulación por agua, si bien tiene el inconveniente de la posterior desecación, tiene la ventaja de eliminar del 5 al 10 % de los sulfuros presentes. El objeto de la granulación es obtener un producto con la mayor cantidad posible de estructura vítrea. Al mismo tiempo, en las básicas se consigue evitar la desintegración en polvo, probablemente por congelación de la reacción de paso del silicato bicálcico alfa o beta a gamma que, como es sabido, no tiene propiedades aglomerantes. Una vez granuladas y en forma vítrea, su estructura es amorfa en gran parte, y está constituída por granitos isótropos con un índice de refracción comprendido entre 1,63 y 1,67. Según Guttmann, sólo poseen buenas cualidades aglomerantes aquellos que tienen un índice de refracción igual o superior a 1,65.

La importancia de una buena granulación es evidente, si se tiene en cuenta que las escorias cristalinas tienen muy pocas cualidades aglomerantes y las disgregadas por enfriamiento lento, ninguna. El estado amorfo, con su tendencia natural a cristalizar, contiene una energía de cristalización en estado potencial, que aparecerá luego, al reaccionar con el agua, en forma de calor de hidratación.

Sin embargo, las escorias granuladas altas en cal amasadas con agua fraguan, pero con una gran lentitud. Se acelera el fraguado cuando se les añade un activador, figurando como tales: la cal, los álcalis y los sulfatos alcalinos, de cal y de magnesia; parece como si se tratara de una reacción puzolánica. Sin embargo, las escorias ácidas, que por su composición se acercan más a las puzolanas, endurecen lentísimamente con el agua, a pesar de la presencia de activadores. Por otra parte, la cantidad de cal que al parecer se combina con las escorias al fraguar es muy pequeña, por lo que parece se trata de una acción catalítica.

Se ha atribuído este comportamiento hidráulico a la existencia del silicato bicálcico alfa en las escorias granuladas básicas; pues sabido es que, aunque lentamente al comienzo, tal compuesto da a largos plazos resistencias muy altas. Asimismo, la pequeñísima o nula reactividad de las escorias cristalizadas queda vinculada a la presencia del $2CaO . SiO_2$ gamma, que no tiene propiedades hidráulicas.

No parece esta explicación suficiente. Blondiau afirma lo siguiente:

La escoria es un aglomerante latente, debido a que la cristalización exotérmica de sus constituyentes en el agua libera muy poco calor, insuficiente para conseguir la prosecución de las reacciones endotérmicas, como son la destrucción del gel coloidal de la escoria y la disolución de los constituyentes. La adición de hidróxido cálcico a la escoria—o de álcalis—origina núcleos de cristalización y desarrolla una cierta cantidad de calor, que permite proseguir, aunque lentamente, la hidratación.

Para que la hidratación de la escoria granulada se verifique de forma conveniente para su utilización como aglomerante, es necesario que la resultante de las reacciones exotérmicas y endotérmicas sea tal que se libere calor y, para ello, necesita serle suministrada una cierta cantidad de éste, de forma que la diferencia en cada instante entre el calor absorbido y el desprendido sea siempre positiva. El papel del clínker del cemento portland en los cementos de escorias es el de suministrar calor, y la razón de la gran finura a que se suelen moler las escorias es la de crear una mayor superficie de ataque, y, por consiguiente, conseguir una mayor velocidad de reacción, necesaria en este caso.

El hecho cierto es que, amasando escoria granulada pulverizada, con disolución de hidróxido potásico al 5 %, y observando al microscopio la mezcla aislada del aire, se aprecia

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

una formación de agujas y plaquitas de aluminato cálcico hidratado, así como masas amorfas de silicato cálcico hidratado. Si se emplea agua en lugar de disolución alcalina, la velocidad de hidratación es mucho menor, observándose todavía la formación del silicato hidratado y de muy poco aluminato cálcico, pero no de hidróxido cálcico.

Utilización de las escorias.

Aparte de la utilización antes citada de las escorias como agregados ligeros del hormigón, éstas se emplean también como materias primas para la fabricación del portland.

Como primera materia en la fabricación de portland.

En este caso, su empleo es semejante al de las arcillas o pizarras. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que, si bien el consumo de combustible es menor, puesto que no hay que disociar generalmente tanto carbonato cálcico como en el proceso normal, si la escoria está granulada y se ha de emplear seca, hay que desecarla, y tanto la desecación como la molturación de la misma son operaciones relativamente costosas.

Empleada por vía húmeda se evita la desecación, pero tiene tendencia entonces a apelotonarse debido al principio de fraguado que experimenta, aun sin la presencia de un acelerador. Este inconveniente se ha vencido añadiendo a la pasta así preparada una pequeña cantidad de azúcar.

Cemento de escorias y cal.

Las escorias se han empleado mucho, y desde hace bastante tiempo, mezclándolas con cal hidratada y añadiendo un acelerador, como álcalis o yeso. Han dado buenos resultados en obras marítimas principalmente, pero hoy están casi en total desuso.

Cementos portland de escorias.

Están obtenidos por mezclas íntimas de clínker de cemento portland y escorias básicas, previamente desecadas si han sido granuladas con agua, molidas conjuntamente.

La composición química de la mezcla arroja, generalmente, contenidos más bajos en cal y más altos en sílice y alúmina que los del portland. Contiene hierro, tanto al estado ferroso como al férrico, y cantidades de MnO, TiO_2 y S en forma de sulfuros, mayores que las de los cementos normales. Su peso específico suele ser ligeramente más bajo que el de éstos.

El tiempo de fraguado viene afectado de la misma manera por la acción de las sales. El desprendimiento de calor durante el fraguado y endurecimiento suele ser menor. La retracción y la influencia de las bajas temperaturas sobre el fraguado y endurecimiento son parecidas a las del portland (Tabla VI).

TABLA VI

Cementos portland de escorias.

CaO	56,64	60,22	59,06	58,17
SiO_2	23,47	22,59	22,69	24,32
Al_2O_3	8,61	7,48	8,36	9,14
FeO, Fe_2O_3	2,24	1,38	1,39	2,02
MnO	0,4	—	—	—
TiO_2	0,17	0,23	0,35	0,24
MgO	2,58	3,48	3,29	2,60
SO_3	2,22	2,55	1,93	1,51
S de sulfuros.	0,53	—	—	—
Na_2O	0,29	0,41	—	0,32
K_2O	0,54	0,39	—	0,32
Pérdida al fuego.	1,89	0,92	1,98	1,46

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Fraguado y endurecimiento.

Estas reacciones son algo más complejas que en el caso del portland. Al parecer, éste reacciona con el agua de la forma habitual, y el hidróxido cálcico formado en la hidratación sirve de acelerador del fraguado de la escoria. Como en las escorias hay presente menos $3CaO . SiO_2$ que en el portland, y la cantidad de $Ca(OH)_2$ libre en el material hidratado es también menor, atribuyéndose a esta razón el hecho de ser más resistentes estos cementos a los ataques químicos por aguas sulfatadas. La resistencia es mayor cuanto más pobres son en cal las escorias.

Se han establecido varias relaciones entre los contenidos de sílice, alúmina y cal de las escorias, como condiciones para ser utilizables para el fin propuesto. Nuestro compañero, el señor Rezola, las enumeró en un notable trabajo presentado a estos Coloquios, aunque demostrando, a continuación, que, aun saliéndose de tales módulos, se podrían obtener excelentes resultados. Por todo ello, no los enumeramos aquí.

Tetmajer: $0{,}45 < Al_2O_3/SiO_2 < 0{,}50$.

Féret: $CaO/SiO_2 > 1$; $SiO_2/Al_2O_3 < 3{,}5$.

Le Chatelier: $3CaO + 2SiO_2 + Al_2O_3 = 42:30:25$.

Normas alemanas: $\dfrac{CaO + MgO + 1/3\ Al_2O_3}{SiO_2 + 2/3\ Al_2O_3} > 1$.

Normas españolas: $\dfrac{CaO + MgO}{SiO_2 + 1/3\ Al_2O_3} > 1$.

Blondiau: $1{,}45 < CaO/SiO_2 < 1{,}54$;
$1{,}8 < SiO_2/Al_2O_3 < 1{,}9$.
Potencial hidráulico: de 70-80 cal/g.

Rezola: $CaO/SiO_2 = 1{,}4$; $SiO_2/Al_2O_3 = 4$.

Grün efectuó investigaciones muy completas sobre las resistencias mecánicas del cemento de altos hornos y su inalterabilidad por el agua del mar. Dividió las escorias en tres grupos: bajas en alúmina; altas en alúmina, y altas en magnesia (Tabla VII).

Según sus trabajos encontró que, con escorias bajas en alúmina (Al_2O_3 del 10 al 13 %), las resistencias mecánicas a los primeros plazos disminuyen, si bien para contenidos hasta el 40 y el 50 % de escoria aumentan las resistencias a los plazos superiores, en relación con el portland.

Con las escorias altas en alúmina (Al_2O_3 del 15 al 20 %) los resultados eran similares, si bien el aumento de las resistencias de los plazos superiores al año aumentaban con contenidos de escoria hasta cerca del 70 %. En ellas se observa un buen aumento de la resistencia al agua del mar.

Con las escorias altas en magnesia (MgO del 7 al 19 %) presentan un cuadro parecido a las bajas en alúmina, si bien no son tan resistentes como aquéllas al agua del mar, sobre todo con contenidos de MgO superiores al 10 %.

Parece comprobado que el aumento del MnO produce un efecto nocivo sobre las propiedades hidráulicas de las escorias.

El aumento de la resistencia al agua del mar con la sustitución de cemento por escoria, según este autor es el siguiente:

Conservadas en una disolución de sulfato magnésico al 10 % probetas de mortero 1:3 durante dos años, se encontró que la resistencia del portland había bajado al 30 % de su valor primitivo. Mezclas del 50 % de escoria y portland daban el 42 %; del 70 % de escoria, y 30 % de portland, el 53 %; y del 90 % de escoria y 10 % de portland, el 63 %.

En cuanto a la influencia de la calidad del clínker sobre la del cemento de escorias, Rezola dice que las mejores resistencias se dan con clínkeres de alto contenido en $3CaO . Al_2O_3$ y $3CaO . SiO_2$. Según Blondiau, siguiendo las ideas que antes se han apuntado, entre los factores de calidad del cemento de alto horno (calidad de la escoria, finura de molido, naturaleza y proporción del sulfato de calcio), se puede colocar, en lugar secundario, la calidad del clínker. Añade que el clínker más adecuado para la fabricación de cementos de escorias tendrá como características las siguientes:

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

TABLA VII

Clasificación de escorias, según Grün.

	Escorias con poca alúmina	Escorias altas en alúmina	Escorias altas en magnesia
CaO	42 - 47	40 - 47	33 - 42
SiO_2	32 - 37	28 - 33	31 - 34
Al_2O_3	10 - 13	15 - 20	9 - 14
MgO	3 - 7	1 - 5	7 - 19
CaS	2,5 - 5,5	1 - 4	3 - 5

TABLA VIII

Influencia de la calidad del clínker sobre los cementos de alto horno.

a) Características de los clínkeres:

CLINKER:	I	II
C_3S	63,49	32,58
C_2S	15,80	42,60
C_3A	9,56	13,12
C_4AF	7,60	8,06
CaO	1,99	2,22
MgO	0,62	0,20
$CaSO_4$	0,29	0,17
C_3S/C_2S	4,00	0,77
Resistencias (kg/cm²):		
3 días.	535	310
7 días.	555	340
28 días.	630	420
Calor hidratación (cal/g).	70	89

b) Características de las escorias:

ESCORIA:	I	II
CaO/SiO_2	1,62	1,42
SiO_2/Al_2O_3	1,80	1,70
Fe_2O_3 + MnO	2,87	1,50
Potencial hidráulico (cal/g).	75,50	71,20

c) Resultados del cemento de alto horno preparado con los cementos a) y las escorias b):

Resistencias a la compresión (kg/cm²)	Cementos preparados con 30 % de clínker			
	I		II	
	Escoria I	Escoria II	Escoria I	Escoria II
3 días.	420	310	420	340
7 días.	532	490	510	490
28 días.	65,4	41,2	67,7	625
Calor hidratación (cal/g).	55,4	41,2	67,7	56

Las resistencias a la compresión han sido determinadas según las Normas belgas.

El calor de hidratación de los cementos a las veinticuatro horas por el método Thermos, habiendo sido amasados con 30 % de agua.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

un coeficiente de saturación, de Lea y Parker, del orden del 0,90; estará exento de cal libre; su contenido de $3CaO . Al_2O_3$, calculado según Bogue, será relativamente elevado (13 %); deberá haber sufrido un enfriamiento brusco, de forma que su calor potencial sea lo más elevado posible y lo desprenda rápida, pero no instantáneamente, en la hidratación. Un clínker que contenga cal libre es siempre perjudicial, porque disminuye la resistencia química del cemento y no aumenta las resistencias mecánicas. La cal libre, al hidratarse, si bien es cierto que desarrolla gran cantidad de calor, lo hace tan rápidamente que no mejora la hidratación de la escoria (Tabla VIII).

Falso fraguado de los cementos de escorias.

El yeso acelera el fraguado de las escorias y retarda el del portland. La temperatura, relativamente elevada, a la que hay que someter la escoria para su desecación y las grandes finuras a que hay que molerla para conseguir un cemento metalúrgico de alto valor, originan la total deshidratación del yeso, pudiendo presentarse el falso fraguado. La mejor forma de prevenirlo es utilizar el sulfato cálcico de solubilidad débil y estabilizada por tratamiento térmico, explicándose esto, no sólo por dicha débil solubilidad, sino por su bajo calor de hidratación.

Determinación del contenido de escorias en un cemento.

Se han propuesto varios métodos:

Rezola, después de tratar brevemente sobre el del yoduro de metileno—de resultados muy inciertos—nos describió uno: el de la valoración, por permanganimetría, del poder reductor del cemento de escorias, del cemento y de las escorias. Método muy bueno como control de fabricación.

Vogel ha propuesto un método que consiste en determinar la cantidad de NH_3, según el método de Kjeldahl, desprendido por la escoria, el comento y el cemento de escorias, y mediante unas sencillas relaciones determinar el tanto por ciento de escorias presentes en la mezcla.

Se opera introduciendo 1 g de sustancia en un matraz Kjeldahl seco, de 250 cm^3; se añaden 150 cm^3 de disolución al 3 % de $ClNH_4$, y se destila durante treinta minutos, recibiendo el destilado sobre ClH 1N y valorando éste.

Sobre este método se ha construído un nomograma que da directamente, y sin cálculo alguno, la cantidad de escorias presentes en el cemento, según los datos directos de ClN 1N consumido por el NH_3 desprendido en las determinaciones anteriores.

El método es aplicable a los cementos puzolánicos.

Cementos siderúrgicos de alto valor.

Bajo este título, el profesor Ferrari ha publicado un artículo en el que propone el empleo de mezclas de escorias, clínker de cemento portland, sílice de diatomeas con propiedades puzolánicas y anhidrita, para obtener cementos sidero-puzolánicos o sulfo-sidero-puzolánicos. Según tal artículo, ha obtenido cementos de altas resistencias físicas y químicas con estas mezclas.

CEMENTO ALUMINOSO

Definición.

Habrá de contener no menos del 30 por 100 de alúmina, esté o no fabricado por fusión, y deberá satisfacer a la prueba de estabilidad de volumen. Su fraguado no comenzará antes de treinta minutos, ni terminará después de seis horas. El mortero normal tendrá una resistencia al aplastamiento no inferior a 400 y 500 kg/cm^2, a las cuarenta y ocho horas y a los veintiocho días, respectivamente.

Origen.

La fabricación del cemento aluminoso se inició con objeto de sustituir al portland en aquellas obras enclavadas en terrenos o aguas con muchos sulfatos. Así, esencialmente, el cemento aluminoso no debe ser atacado por tales agresivos químicos.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Los resultados obtenidos al comienzo de su fabricación eran muy dispares; junto a cementos excelentes, se obtenían cementos inaprovechables, con la misma composición química. Esto hizo que se estudiara el método de fabricación cuidadosamente.

Fabricación.

Se parte de mezclas de caliza y bauxita.

La bauxita es una laterita, mineral que procede de la denudación de una roca ígnea en la que la sílice, la magnesia y las álcalis han sido arrastrados por disolución, dejando los óxidos de aluminio, hierro y titanio impurificados por algunos silicatos. Unicamente las de alto contenido en alúmina, las bauxitas, tienen valor industrial. En ellas el aluminio suele estar en forma de metahidróxido, AlO(OH) amorfo.

Análisis de una bauxita adecuada para la fabricación de cemento aluminoso:

$$Al_2O_3 = 58\ \%$$
$$Fe_2O_3 = 22\ \%$$
$$TiO_2 = 3\ \%$$
$$SiO_2 = 5\ \%$$
$$H_2O = 12\ \%$$

Normalmente, el cemento aluminoso se produce con fusión de sus componentes. El producto fundido, de color muy oscuro, es muy duro. A veces se desintegra al enfriarse, debido probablemente a la transformación de silicato bicálcico en la variedad gamma.

Después de quebrantados los lingotes de cemento fundido, se muelen a una finura parecida a la del portland.

No es necesario agregar durante el molido ningún retardador del fraguado, puesto que éste se consigue condicionando convenientemente la velocidad de enfriamiento del producto, a fin de obtenerlo con fraguado normal. Suele ser necesario un enfriamiento brusco, pero no demasiado, pues un enfriamiento muy lento da con frecuencia lugar a fraguados rápidos.

Constitución.

Las proporciones de cal y alúmina son aproximadamente las mismas en el cemento aluminoso, constituyendo, entre las dos, del 75 al 80 % del total. El resto está constituido, en su mayor parte, por óxidos de hierro que llegan a alcanzar el 15 %—y hasta el 20 %—, los cuales se presentan en forma férrica y ferrosa, dependiendo la mayor o menor proporción de una u otra de la atmósfera más o menos oxidante del horno. La menor parte la constituyen la sílice y el óxido de titanio. El contenido de magnesia y álcalis suele y debe ser pequeño. El de SO_3 y el de azufre que pueda encontrarse, y que provendrá probablemente del combustible, deben ser también muy pequeños (Tabla IX).

La constitución de los cementos aluminosos se deduce del estudio de la zona de los mismos en el diagrama triangular $CaO—SiO_2—Al_2O_3$. Dentro de esta zona, las mezclas de algunos componentes suelen dar mayores resistencias que los aluminatos puros $CaO . Al_2O_3$ y $3CaO . 5Al_2O_3$. La zona del cemento aluminoso cubre una parte donde se da el equilibrio de los componentes C_3A_5, C_2AS, CA, C_2S y C_3A_3.

Como es sabido, el C_2S tiene buenas cualidades aglomerantes, aunque sólo a largos plazos, y el C_2AS no tiene ninguna o las tiene muy pequeñas. Esto condiciona el límite de composiciones deseables, puesto que las que se encuentran a la derecha de la línea $C_2AS—CA$ contienen toda su sílice en forma de C_2AS, y los de la izquierda contienen proporciones crecientes de C_2S. Por otra parte, a la izquierda de la zona del C_3A_3 nos encontramos con el compuesto C_3A, constituyente del cemento portland, que es necesario evitar en el aluminoso, si queremos que cumpla los fines para los que fué fabricado, pues dicho compuesto presenta fraguados relámpago y facilidad de agresión química.

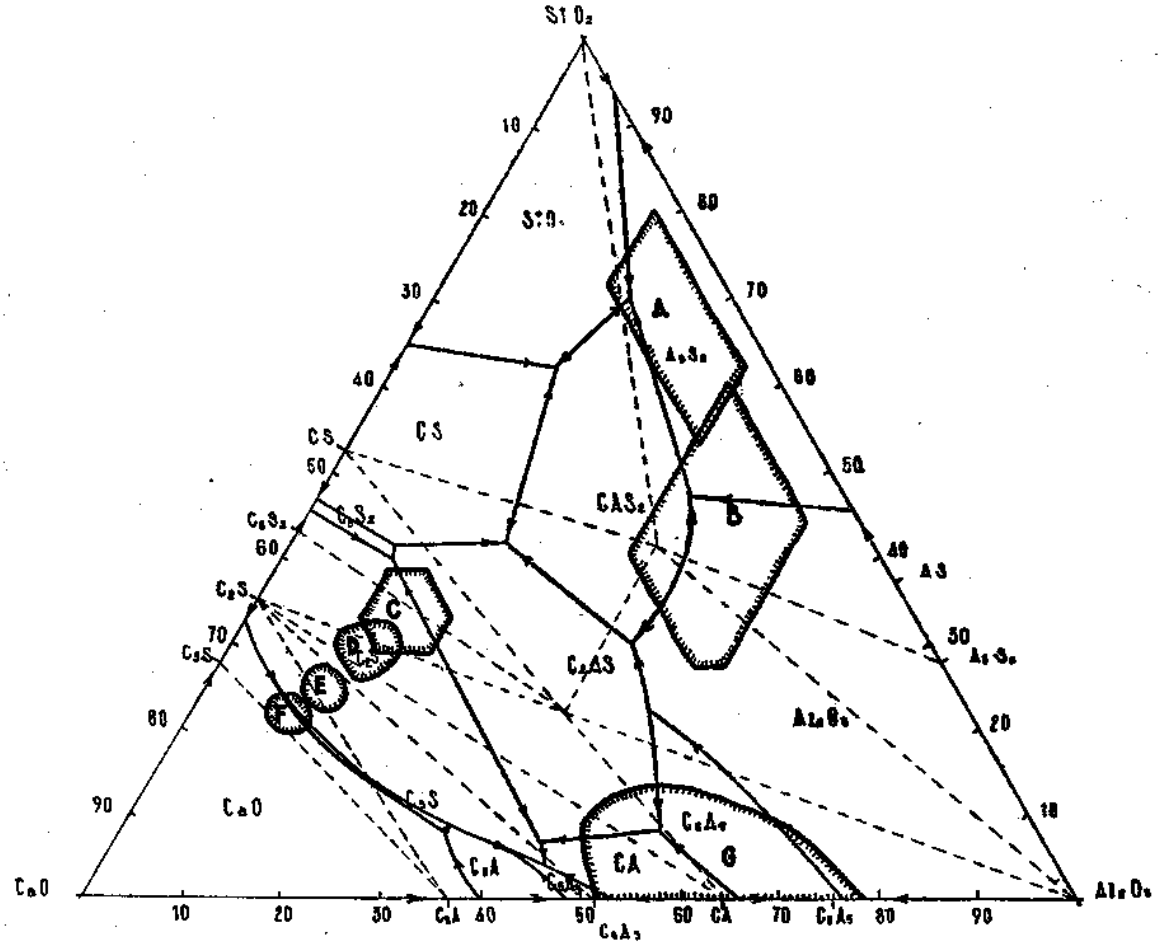
De los componentes del cemento aluminoso, el CA y el C_3A_5 presentan muy buenas cualidades de endurecimiento rápido; el C_3A_3 es inferior.

No se conoce bien lo que ocurre dentro de la zona del cemento aluminoso en el sistema cuaternario $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$; por lo

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

tanto, no se pueden predecir "a priori" las modificaciones que la presencia de Fe_2O_3 producirá en cuanto se ha dicho, agravado además esto por la presencia de FeO. Sin embargo, los resultados hasta ahora obtenidos concuerdan en que, al aumentar la suma $SiO_2 + Fe_2O_3$, decrecen las resistencias, y que, manteniendo constante esta suma, la resistencia va aumentando conforme se pasa del C_5A_3 al CA y al C_3A_5, es decir, al disminuir la relación CaO/Al_2O_3. La sustitución de CaO por SiO_2 hace decrecer las resistencias.

En el examen petrográfico del cemento aluminoso se han encontrado los compuestos integrantes que acabamos de deducir según el diagrama de equilibrio. El C_5A_3 se presenta generalmente en la variedad inestable, es decir, en la variedad fibrosa rómbica, en lugar de la cúbica. En algunos clinkeres se ha observado que, al calentarlos, esta variedad inestable del C_5A_3 pasaba a CA, mientras el FeO pasaba a Fe_2O_3, deduciéndose que el CaO liberado en la primera transformación se combina con el Fe_2O_3.



EL SISTEMA $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (RANKIN Y WRIGHT).

A y B: trass-puzolana, polvo de ladrillo, etc. (A: análisis total; B: componentes solubles en ClH).

C: escoria de alto horno; D: cemento de alto horno; E: cemento portland de escorias.

F: cemento portland; G: cemento aluminoso.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

TABLA IX

Composición de algunos cementos aluminosos.

Núm.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
1	4,6	35,1	11,4	3,3	2,4	41,2	1,2	—	—	0,32
2	9,9	39,4	0,7	4,2	2,2	42,4	0,7	—	—	0,03
3	6,6	37,5	5,6	7,7	2,0	40,1	0,1	—	—	0,06
4	8,3	37,5	1,1	6,0	2,0	44,1	0,2	—	—	0,01
5	5,4	36,0	5,6	10,5	2,2	38,8	0,3	—	—	—
6	5,7	42,1	9,7	—	2,0	38,3	1,1	—	—	0,70
7	6,2	44,2	4,6	6,0	2,2	36,9	—	—	—	—
8	7,0	36,5	4,0	9,5	2,0	40,3	—	—	—	—
9	4,5	41,2	3,5	8,0	1,9	39,8	—	—	—	—
10	8,6	41,0	1,5	3,6	1,7	42,4	—	—	—	1,25
11	3,7	41,9	12,0	1,7	1,7	36,4	1,4	—	—	1,20
12	6,1	42,0	8,4	2,2	1,9	39,5	0,3	—	0,08	0,08
13	6,9	39,4	3,3	7,0	1,7	41,2	0,2	0,47	0,14	0,03
14	5,3	38,5	14,2	3,1	1,9	36,2	0,02	0,06	0,15	0,09
15	5,4	37,8	11,7	4,6	1,9	37,5	0,2	0,27	0,06	0,24
16	5,1	38,9	11,0	5,8	1,7	36,6	0,2	0,12	0,28	0,19

Del 1 al 6: Cementos de los Estados Unidos, Hungría, Italia, Francia, Inglaterra y Suecia, pero no por el mismo orden. El número 6 es un cemento de fusión incipiente. (P. H. Bates, First Communications Internat. Assoc. Test. Mat., Zurich, 1930, pág. 210.)

Del 7 al 11: Cementos de los Estados Unidos, Suecia y Hungría. El 11 es de fusión incipiente. (E. Rengade, Internat. Assoc. Test. Mat., Zurich, 1931, volumen I, pág. 932, 1932.)

Del 12 al 16: Cementos aluminosos ingleses.

El CA se confunde en algunos casos con el C_2AS, presentándose a veces como materia blanca anisótropa. El hierro se presenta en forma de granitos opacos generalmente de color oscuro. Hay que advertir que, tanto las variaciones de composición como las de constitución, son mucho más amplias en el cemento aluminoso que en el portland.

Hidratación.

Si la hidratación de los componentes del cemento aluminoso se verifica con exceso de agua, se produce una disolución sobresaturada, con una relación molecular CaO/Al_2O_3 comprendida entre 1,1 y 1,2, cuya concentración disminuye luego bruscamente al depositarse Al_2O_3, de forma que la relación CaO/Al_2O_3 pasa a 2. Al parecer, se forma gel de aluminato, de fórmula $CaO . Al_2O_3 . 10H_2O$.

Cuando las cantidades de agua son limitadas y es el cemento el tratado, en lugar de los componentes puros, la disolución se verifica con una relación, CaO/Al_2O_3, análoga al caso anterior; sin embargo, en este caso, la concentración de CaO disminuye en la disolución más de prisa que la de Al_2O_3. Este fenómeno, que no ocurre con los aluminatos puros, parece ser que es debido a la disolución del Al_2O_3 en forma de aluminatos alcalinos, en los que los álcalis sustituyen a la cal en sus funciones de base (Tabla X).

Según Kühl, Koyanagi y otros, la hidratación del cemento aluminoso es, en esencia, la siguiente:

$$2(CaO . Al_2O_3) + 10H_2O = 2CaO . Al_2O_3 . 7H_2O + \\ + Al_2O_3 . 3H_2O$$

Lafuma cree que se produce de esta forma la hidratación del silicato bicálcico:

$$2CaO . SiO_2 + 3{,}5H_2O = \\ = CaO . SiO_2 . 2{,}5H_2O + Ca(OH)_2 ,$$

reaccionando la cal liberada con la alúmina.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Assarsson dice que, con cantidades limitadas de agua y a baja temperatura, se produce la reacción de hidratación según el siguiente esquema:

$$CaO \cdot Al_2O_3 + xH_2O \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot aq + Al_2O_3 \cdot 3H_2O + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot aq \text{ (gel)},$$

siendo la formación del gel de aluminato monocálcico la reacción principal y muy pequeña la formación de aluminato bicálcico cristalizado.

A alta temperatura, se verifica la siguiente transformación:

$$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + Al_2O_3 \cdot xH_2O.$$

Los compuestos de hierro presentes en el cemento aluminoso forman productos gelatinosos, en los que se ha creído identificar el hidróxido férrico, según Assarsson. Según Bogue, con poca agua se forma el $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$ y $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$ (Tabla XI).

La cantidad de agua que se combina con el cemento aluminoso para fraguar es mayor que la correspondiente al portland. Según Jesser, se precisa de agua el 50 % del peso del cemento para que éste pueda hidratarse completamente. Desde luego, se ha comprobado este extremo en cementos fraguados a 15° C. En cambio, se ha visto que si el cemento fragua a 45° C, tan sólo contiene de agua el 27 % de su peso en estado anhidro. Ya antes se ha hecho alusión al distinto comportamiento del cemento aluminoso en su hidratación, según la temperatura a que se produzca ésta, y se volverá a insistir sobre ello. También se observa distinto aumento de volumen en la hidratación, según la temperatura a que se haya producido ésta.

Fraguado y endurecimiento.

El tiempo de fraguado de los cementos aluminosos bien fabricados es semejante al del portland.

El efecto de las sales y bases sobre el tiempo de fraguado, en cambio, es muy distinto que en el portland, obrando como aceleradores: los hidróxidos cálcico y sódico; el carbonato sódico; los sulfatos cálcico, sódico y ferroso, y el ácido sulfúrico. Como retardadores, los cloruros sódico, potásico y bárico; el nitrato sódico; el ácido clorhídrico; la glicerina, y el azúcar; y como retardadores, si la cantidad es pequeña, y aceleradores, cuando es grande, los cloruros magnésico y cálcico; el nitrato bárico, y el ácido acético.

TABLA X

Composición y pH de disoluciones de CA en agua.

(Los datos de las columnas A se han obtenido directamente del filtrado; los de las columnas B, después de dos o tres semanas, cuando se está próximo al equilibrio.)

N.º	Tiempo de contacto del CA con agua antes del filtrado	Al_2O_3 en solución (g por litro)		CaO en solución (g por litro)		Relación molar CaO/Al_2O_3 en solución		CaO en solución en exceso de CA (g por litro)		pH de las soluciones	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	15 minutos.	2,1850	0,2500	1,2930	0,4455	1,08	3,21	0,0912	0,3080	11,19	11,72
2	30 minutos.	2,3655	0,2550	1,3970	0,4320	1,08	3,08	0,0912	0,2917	11,22	11,73
3	1 hora.	2,3500	0,2460	1,3730	0,4135	1,07	3,06	0,0805	0,2872	11,21	11,72
4	2 horas.	2,2000	0,2415	1,2880	0,4005	1,06	3,01	0,0780	0,2677	11,21	11,72
5	4 horas.	2,2350	0,2420	1,2910	0,4155	1,05	3,08	0,0617	0,2824	11,18	11,69
6	5 horas.	2,0910	0,2530	1,1960	0,4060	1,04	2,84	0,0459	0,2668	11,21	11,70
7	6 horas.	0,9445	0,2445	0,6085	0,4320	1,17	3,21	0,0891	0,2975	11,32	11,74
8	1 día.	0,4500	—	0,4165	—	1,68	—	0,1690	—	11,56	—
9	3 días.	0,3170	—	0,4560	—	2,61	—	0,2816	—	11,67	—
10	7 días.	0,2680	—	0,4620	-	3,13	—	0,3148	—	11,73	—
11	14 días.	0,2400	—	0,5165	—	3,90	—	0,3746	—	11,74	—
12	28 días.	0,2550	—	0,5050	—	3,21	—	0,3648	—	11,76	—
13	420 días.	0,1600	—	0,4715	—	5,36	—	0,3835	—	11,76	—

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

TABLA XI

Los principales productos hidrolíticos de los compuestos de alúmina y hierro.

Material original	Tratamiento	Productos	Autoridad
3C : A	Separación del material disuelto.	Al_2O_3 . aq.	Lerch y Bogue.
5C : 3A	Separación del material disuelto.	Al_2O_3 . aq.	Lerch y Bogue.
C : A	Precipitado de solución.	C_3A . aq. Al_2O_3 . aq.	Wells.
	5 horas.	C_3A . aq. Al_2O_3 . aq.	Wells.
5C : 3A	Precipitado de solución.	C_4AH_{13}.	Wells.
	2 horas.	C_3AH_6 isométrico.	Thorvaldson y otros.
3C : A	En exceso de $Ca(OH)_2$.	C_3AH_6 hexagonal.	
C_3A	En agua a30°-150° C.	C_3AH_8 hexagonal.	Wells y otros.
C_3A	En agua a 0°-21° C. conservada sobre sales de diferentes tensiones de vapor.	$C_3AH_{10,5}$ hexagonal.	
		C_3AH_{12}.	
		$C_3AH_{5\sim9}$ hexagonal.	
C : A variable	Precipitado de solución.	$C_4AH_{12\sim14}$ hexagonal.	
	Vapor a 100°-150° C.	C_3AH_6 isométrico.	Thorvaldson y otros.
C_3A	Vapor a 150°-200° C.	Cristales birrefringentes. Indice medio, 1,58.	Thorvaldson y otros.
	Vapor a 205°-350°.	Placas prismáticas. Indice medio, 1,627.	
		C : A menor que 1,5.	Thorvaldson y otros.
C_2F	Separación del material disuelto.	Fe_2O_3 . aq.	Lerch y Bogue.
	Pasta.	C_2F . aq.	Bogue y Lerch.
	Vapor a 100°-300° C.	Fe_2O_3 $Ca(OH)_2$.	Mather y Thorvaldson.
C_4AF	Pasta.	C_3AH_6 CF . aq.	Bogue y Lerch.
	Vapor a 100°-300° C.	C_3AH_6 Fe_2O_3 $Ca(OH)_2$.	Mather y Thorvaldson.

La acción del sulfato e hidróxido cálcicos es marcadísima, hasta en proporciones muy pequeñas, llegando a reducir el fraguado a pocos minutos. También la acción del azúcar como retardador es muy grande, pudiendo, lo mismo que en el caso del portland, llegar a impedirlo.

En el proceso de endurecimiento es característica del cemento aluminoso la rapidez con que alcanza altas resistencias. Análogamente al portland, la cantidad de agua de amasado influye en éstas. El agua del mar y la presencia de cloruro cálcico en el agua de amasado es muy perjudicial.

Las retracciones de los cementos aluminosos vienen a ser semejantes a las de los portland; pero, debido a su mayor rapidez de endurecimiento, se presentan en plazos mucho más cortos.

El calor de hidratación total es del mismo orden que el del portland; pero, análogamente a lo acabado de decir, la hidratación más rápida del aluminoso hace que el desprendimiento tenga lugar en un plazo mucho más corto, con el consiguiente aumento de temperatura cuando el calor no puede ser disipado rápidamente. Esto influye considerablemente en la técnica de puesta en obra del hormigón fabricado con este cemento y favorece el empleo de este aglomerante en tiempo de hielos.

La influencia de la temperatura en las resistencias es muy grande. Se ha comprobado, en todos los casos en que el fraguado y endurecimiento han tenido lugar a temperaturas algo elevadas, una disminución considerable de éstas en las primeras veinticuatro horas, y, aún mayor, en los plazos más largos; y esto, tanto si el efecto del aumento de temperatura se ha producido durante las primeras veinticuatro horas o pasadas éstas. La temperatura crítica, por encima de la cual comienza este descenso de resistencias, se halla comprendida entre 20 y 25° C.

Los hormigones de cemento aluminoso que han sufrido el efecto de temperaturas altas presentan un color achocolatado o gris especial y característico, que se observa mejor en la fractura de los mismos. Se ha comprobado que obras fabricadas con la misma clase de

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

cemento aluminoso, parte de las cuales habían estado expuestas al calor, presentaban resistencias muy bajas comparadas con las partes que habían permanecido frías.

En largos periodos, el efecto es el mismo. En los morteros y hormigones fraguados y conservados a temperaturas bajas, no sólo no se presentan disminuciones de las resistencias a largos plazos, sino que éstas acusan un ligero aumento, produciéndose el efecto contrario con los conservados a temperaturas superiores a 25° C.

La razón de este descenso de resistencias se encuentra en el proceso de hidratación de los aluminatos, tal como antes se ha señalado.

Wells ha comprobado que el aluminato cálcico hexagonal $3CaO . Al_2O_3 . aq.$, no es tal aluminato, sino una mezcla de $2CaO . Al_2O_3 . 8H_2O$ y $4CaO . Al_2O_3 . 13H_2O$ intercristalizados, que dan índices de refracción medios. Esta mezcla poco a poco va sufriendo la reacción:

$$2(CaO . Al_2O_3 . 8H_2O) \rightarrow 4CaO . Al_2O_3 . 13H_2O + 2Al(OH)_3.$$

Salvo quizá el $4CaO . Al_2O_3 . 13H_2O$ en disoluciones saturadas de cal, todos los aluminatos son metaestables a temperaturas superiores a 21°C, excepto la variedad isométrica del $3CaO . Al_2O_3 . 6H_2O$, que es la estable, y en la que se convierten todos, aun a temperaturas bajas, si bien cuando éstas son menores de 21° C la transformación es muy lenta. Naturalmente, si la hidratación del cemento o de sus componentes se ha llevado a efecto a temperaturas relativamente elevadas, se observa una gran cantidad de la variedad cúbica.

Podría también ocurrir la descomposición del gel de aluminato monocálcico de Assarsson en aluminato bicálcico y alúmina, sufriendo éste, a su vez, la transformación antes citada.

Resistencia a las aguas sulfatadas y ácidas.

La resistencia del cemento aluminoso a temperaturas ordinarias a las aguas sulfatadas es mucho mayor que la de cualquier otro aglomerante hidráulico de los que aquí se ha tratado. Esta resistencia se ha comprobado a lo largo de muchos años.

La verdadera causa de ella no ha sido del todo aclarada. Parece ser que los aluminatos que normalmente forman el cemento aluminoso fraguado no reaccionan con los sulfatos en la forma en que lo hace el aluminato tricálcico del portland. Se han analizado muestras de morteros sumergidos durante largos períodos en aguas sulfatadas, sin que se hayan encontrado más que débiles cantidades de sulfato incorporado a dicho mortero. El mortero u hormigón de cemento aluminoso conservado a alta temperatura, es atacado con la misma facilidad que el portland.

El cemento aluminoso es más resistente también a las aguas muy puras y a los ácidos que el portland. Parece ser que esta resistencia es debida a la protección que el gel de alúmina ofrece a los compuestos cálcicos, puesto que dicho gel precipita de sus disoluciones cuando el pH de éstas es superior a 4; el gel no será atacado mientras el pH del agua no descienda por debajo de aquel valor. En cambio, los aluminatos de calcio hidratados tienden a disolver cal cuando están a un pH inferior a 10 u 11. Por otra parte, sabido es que en el cemento aluminoso fraguado no se encuentra $Ca(OH)_2$ libre, tan fácilmente atacable. Como se deduce de lo expuesto, el cemento aluminoso también es atacado por las aguas ácidas cuando éstas presentan una cierta concentración de ácido.

En cambio, el cemento aluminoso es más sensible que el cemento portland a la agresión por las disoluciones de hidróxidos alcalinos.

El diferente y opuesto comportamiento de ambos frente a las aguas ácidas y alcalinas se comprende fácilmente, teniendo en cuenta que, según antes se ha dicho, el aluminoso en su hidratación libera alúmina, de carácter ligeramente ácido, y el portland libera hidróxido cálcico, de carácter marcadamente básico.

Mezclas de cemento aluminoso y portland.

Las mezclas de cementos aluminoso y portland suelen presentar un fraguado rápido, que, a veces, es instantáneo; las proporciones de

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

ambos cementos que producen esta clase de fraguados muy rápidos varían según los distintos portland y aluminosos. Sin embargo, normalmente proporciones de un 10 % de uno u otro dan fraguados rápidos, y de más del 20 % fraguados relámpago.

La causa de esta aceleración parece ser atribuible a la presencia en el fraguado del portland de yeso y de hidróxido cálcico, ambos aceleradores del fraguado del aluminoso. La eliminación del yeso del portland, a causa de su reacción con los aluminatos del aluminoso, aceleraría la del portland.

Las resistencias de estas mezclas son menores que las de cada uno de los componentes. Sin embargo, mezclas de ambos cementos se emplean a veces en condiciones especiales.

CEMENTO BLANCO

El cemento blanco es un cemento portland y, por lo tanto, el tratar de él en esta charla, que gira bajo el rótulo de "Química de los Cementos Especiales", no está del todo justificado. Sin embargo, diremos dos palabras sobre él.

El cemento blanco, como lo ha definido muy bien el señor Virella Bloda, "es un cemento portland químicamente puro", que debe contener tan sólo silicatos bi y tricálcicos y aluminato tricálcico. Todos los cementos blancos contienen pequeñas cantidades de impurezas, pudiéramos decir, de hierro y magnesia, y a todos hay que añadirles yeso para regularizar su fraguado. Cuanto más pequeña sea la cantidad de hierro—y de manganeso—, más fácilmente se obtendrá el color blanco.

Para ello hay que partir de primeras materias con dosis de hierro lo más bajas posible, y verificar una fabricación en la que se evite lo más posible la adición de hierro durante la misma, por ejemplo con las cenizas del combustible, razón de la conveniencia de emplear combustibles que, como el fuel-oil, contengan muy pocas cenizas.

A pesar de todas estas precauciones, en muchas ocasiones se encuentra hierro en exceso. Existen distintos procedimientos para eliminarlo o eliminar la coloración debida al mismo, los cuales, en su mayor parte, están protegidos por patentes. No conozco en detalle ninguno, si bien tengo noticia que hay uno que consiste en eliminar el hierro en forma de cloruros volátiles durante la cocción, y otro, en reducir la forma férrica a ferrosa, notablemente menos coloreada.

Según un estudio de Bogue y Hansen, la sustitución de parte del Al_2O_3 en el crudo por Fe_2O_3, produce una sensible disminución de la temperatura, a la cual aparece fase líquida en el proceso de cocción; por lo tanto, la presencia del Fe_2O_3, al favorecer la formación de fase líquida, favorece la formación del C_2S y, consiguientemente, la saturación del CaO en mejores condiciones. Si bien este efecto del Fe_2O_3 no es el mismo con toda clase de mezclas de SiO_2, Al_2O_3, sí puede asegurarse que, dentro de las composiciones de los portland comerciales, el efecto de la presencia del Fe_2O_3 es en el sentido que se señala aquí.

La pequeña cantidad, por tanto, de Fe_2O_3, existente en los crudos de los cementos blancos, hace que éstos sean, para módulos de saturación de cal, análogos a los del portland normal, más "duros" de cocción. Por ello se ha practicado la mezcla de fundentes a los crudos, para conseguir rebajar la temperatura de cocción.

Entre éstos están la enolita Na_3AlF_6, que, si bien rebaja la temperatura de cocción, tiene la desventaja de aumentar el C_2S gamma, a expensas del beta.

El F_2Ca tiende a desconponer el C_2S después de formado y por debajo de los 1.250° C, y favorece también el paso beta-gamma del C_2S.

El fluosilicato de magnesio $MgSiF_6 . 6H_2O$ es un buen fundente, y no tiene tanta tendencia a influir desfavorablemente en la transformación beta-gamma.

Se ha supuesto que el mecanismo de la acción de estos fundentes es la formación de grupos SiF_4, que activan la silice y favorecen la reacción con la cal. A temperaturas altas, la acción es menos favorable.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

SIMBOLOS Y NOTACIONES

En este trabajo se emplean, junto con la notación usual, las fórmulas acostumbradas abreviadas, que son:

C_4AF = $4CaO . Al_2O_3 . Fe_2O_3$.

C_3S = $3CaO . SiO_2$.

C_2S = $2CaO . SiO_2$.

C_3S_2 = $3CaO . 2SiO_2$.

C_3A = $3CaO . Al_2O_3$.

C_5A_3 = $5CaO . 3Al_2O_3$.

CA = $CaO . Al_2O_3$.

C_3A_5 = $3CaO . 5Al_2O_3$.

C_2AS = $2CaO . Al_2O_3 . SiO_2$.

C_2F = $2CaO . Fe_2O_3$.

CF = $CaO . Fe_2O_3$.

H = H_2O.

aq = agua de hidratación, sin especificar su cantidad.

TABLAS

Las tablas I a la VII, ambas inclusive, y la IX de:

F. M. Lea y C. H. Desch: "Química del Cemento y del Hormigón". M. Marín, Editor. Barcelona, 1941.

La VIII de:

Leon Blondiau: "Influence de la qualité du clinker à ciment portland sur les résistances initiales du ciment de haut forneau." Revue des Matériaux, núm. 477, pág. 165. 1955.

Las X y XI de:

R. H. Bogue: "Química del Cemento Portland". Editorial Dossat, S. A. Madrid, 1952.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

apéndice

bibliografía

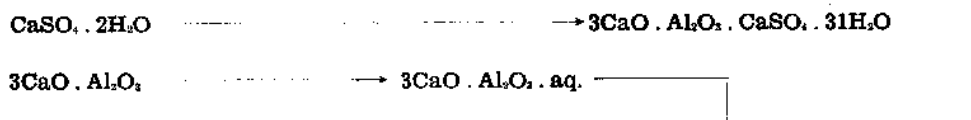
© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

COMPONENTES DE LOS CEMENTOS Y MATERIALES AFINES

Fórmula	Variedad	Estabilidad	Sistema cristalino	Valor hidráulico	Cemento
$CaO . SiO_2$.	Wollastonita.	1.150°C.	Monoclínico.	—	Escorias.
$CaO . SiO_2$.	Seudowollastonita.	1.150°-1.540°C.	Monoclínico.	—	Escorias.
$CaO . 2SiO_2$.	—	—	Rómbico.	—	—
$2CaO . SiO_2$.	Ortosilicato.	1.420°C.	Mono y triclínico.	Lento.	Portland, escorias y aluminoso.
$2CaO . SiO_2$.	Ortosilicato.	1.420°-675°C.	Rómbico.	Lento.	—
$2CaO . SiO_2$.	Ortosilicato.	675°C.	Monoclínico.	Nulo.	Idem íd. acetal.
$3CaO . SiO_2$.	—	1.900°-1.250°C.	Rómbico.	Muy bueno.	Portland.
$3CaO . Al_2O_3$.	—	1.535°C.	Regular.	Fraguado rápido.	Portland.
$5CaO . 3Al_2O_3$.	Estable.	—	Regular.	Bueno.	Aluminoso (portland).
$5CaO . 3Al_2O_3$.	Inestable.	—	Rómbico.	Bueno.	Aluminoso (portland).
$CaO . Al_2O_3$.	Estable.	—	Monoclínico.	Bueno.	Aluminoso.
$3CaO . Al_2O_3$.	Estable.	—	Tetragonal.	Bueno.	Aluminoso.
$3CaO . Al_2O_3$.	Inestable.	—	Rómbico.	Bueno.	Aluminoso.
$CaO . Fe_2O_3$.	—	—	—	—	Aluminoso (?).
$2CaO . Fe_2O_3$.	—	—	—	—	Aluminoso (?).
$Al_2O_3 . SiO_2$.	Silimanita inest.	—	—	Nulo.	—
$3Al_2O_3 . 2SiO_2$.	Mullita.	—	—	Nulo.	Refractarios.
$2CaO . Al_2O_3 . SiO_2$.	Gehlenita.	—	Tetragonal.	Nulo.	Escorias (aluminoso).
$4CaO . Al_2O_3 . Fe_2O_3$.	Brownmillerita.	Estable.	—	Bueno.	Portland.
$2CaO . MgO . 2SiO_2$.	Akermanita.	Estable.	—	—	Escorias.
$CaO . MgO . SiO_2$.	Monticellita.	Estable.	—	—	Escorias.
$3CaO . MgO . 2SiO_2$.	Merwinita.	Estable.	—	—	—
$2MgO . SiO_2$.	Forsterita.	Estable.	—	—	—
$MgO . SiO_2$.	Clineoensteatita.	Estable.	—	—	—
$8CaO . Na_2O_3 . 3Al_2O_3$.	—	—	—	—	Portland (?).
$3CaO . 2Na_2O_3 . 5Al_2O_3$.	—	—	—	—	Aluminoso (?).
$4CaO . Al_2O_3 . Mn_2O_3$.	—	—	—	—	Ct.° altos hornos (?).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

HIDRATACION DEL CEMENTO PORTLAND



$Ca(OH)_2$: Hexagonal, prismático, cristales gruesos.

$3CaO . Al_2O_3 . CaSO_4 . 31H_2O$: Agujas hexagonales.

$3CaO . Al_2O_3 . 6H_2O$: Cristales sistema cúbico (hexaquisoctaedros).

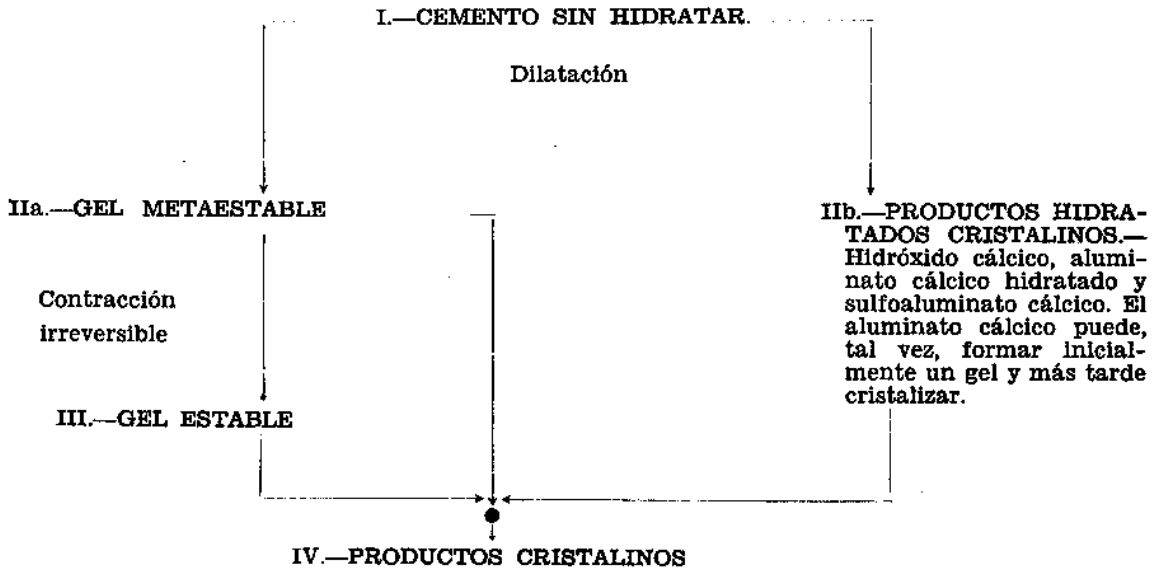
$3CaO . Al_2O_3 . 12H_2O$: Hexagonal, plaquitas y agujas.

$3CaO . Al_2O_3 . 18H_2O$: Rómbico, plaquitas y agujas.

$4CaO . Al_2O_3 . 13,5H_2O$: Monoclínico (pseudohexagonal), plaquitas y agujas.

$3CaO . 2SiO_2 . aq.$: ¿Microcristalinos? ¿Amorfos? Gelatinosos.

FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO DEL CEMENTO PORTLAND



© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by)

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

BLONDIAU, LEON: "Le ciment de haut-fourneau est-il sujet à fausse prise? *Revue des Matériaux.* Núm. 465-66, pág. 215, 1954.

BLONDIAU, LEON: "Influence de la qualité du clinker à ciment portland sur les resistences initiales du ciment de haut fourneau". *Revue des Matériaux.* Núm. 477, pág. 165. 1955.

BOGUE, R. H.: *La Química del cemento portland.* Editorial Dossat, Madrid, 1952.

DURIEZ, M.: "Possibilités d'emploi du ciment fondu avec d'autres ciments au sein de diverses ambiances". *Revue des Matériaux.* Núm. 461, pág. 45. 1954.

FERET, L, y VENUAT, M.: "De l'adittion de quelques cendres volantes au ciment". *Revue des Matériaux.* Núm. 475, pág. 87. 1955.

FERRARI, F.: "Ciments siderurgiques de haute valeur". *Revue des Matériaux.* Núm. 493, pág. 251. 1956.

GASPAR TEBAR, D.: *Las cenizas volantes como material de construcción.* Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento. Madrid. Monografía núm. 175.

LEA, F. M., y DESCH, C. H.: *Química del Cemento y del Hormigón.* Manuel Marín, ed. Barcelona, 1941.

MEIER GROLMAN: *Appropos de l'importance de la chaux libre du ciment portland pour la résistance du béton aux actions agressives.*—Zement-Kalk-Gips. Enero y febrero 1956, págs. 15-28 y 58-71. (De *Revue des Matériaux.* Núm 490-491. 1956.)

NEUROFER: *Bestimmung des Gehaltes an Hochofentschlacke in Hüttenzementen.* Zement-Kalk-Gips. Núm. 11, pág. 416. 1953. (De *Ultimos Avances.* Núm. 49, pág. 15.)

REZOLA IZAGUIRRE, J.: *Escorias y su empleo en los cementos: su actualidad.* Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento. Madrid. Monografía núm. 151.

STEOPOE: "Sur la determination de l'activité hydraulique des pouzzolanes". *Revue des Matériaux.* Núm. 492, pág. 210. 1956.

VOGEL, E.: *Bestimmung des Gehaltes an Hochofentschlacke in Hüttenzementen.* Zement-Kalk-Gips. Núm. 5, pág. 186. 1953. (De *Ultimos Avances.* Núm. 47, pág. 1.)

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (CC-by) http://materconstrucc.revistas.csic.es