

Factores que modifican la sulfatodurabilidad apreciada según el método de Koch Steinegger

JOSE MANUEL FERNANDEZ PARIS, Ing. Técnico

INTRODUCCION

Durante los estudios que la Sección de Microscopía realiza sobre la físico-química de las pastas de cemento hidratadas y sus distintos componentes ha sido preciso, por no decir imprescindible, rozar ideas y conceptos que atañen por entero a la durabilidad de morteros y hormigones.

Existen numerosos procedimientos de laboratorio destinados a medir parámetros que permiten estimar la agresividad específica de morteros normalizados, expuestos a la acción de disoluciones determinadas. Los valores pueden considerarse como un índice del comportamiento del cemento empleado para la confección del mortero.

Es evidente que cada mortero reacciona de modo distinto frente a cada disolución y, por consiguiente, no se puede hablar de una agresividad en términos generales, sino de una agresividad específica para cada agente cualitativa y cuantitativamente determinado.

Los estudios que se van a exponer se han realizado con disoluciones de sales sulfatadas, por ser, entre los innumerables agentes agresivos, los que con mayor insistencia se aprecian en las aguas naturales que discurren por la superficie terrestre y de entre ellas el sulfato cálcico, sulfato sódico y sulfato magnésico.

Es de todo punto necesario hacer constar que este estudio no es una investigación, sino simplemente un ensayo o una mera tentativa de actuales y futuros trabajos que permitan corroborar estas primeras apreciaciones.

Descripción del ensayo:

Este estudio se ha realizado sobre probetas confeccionadas según el método de Koch Steinegger con un cemento portland, de composición mineralógica perfectamente conocida, y cuyo contenido de aluminatos cálcicos, 13,2 %, hacía prever una fácil atacabilidad. El contenido en yeso del citado cemento era del 6,8 %, que previamente había sido calculado según el "óptimo de yeso de un clínker" debido a Gudowich.

Las probetas así confeccionadas tenían un contenido de ettringita constante y cuya formación había tenido lugar durante el "período plástico" de la pasta, evitándose de esta manera las posibles acciones mecánicas, que posteriormente indujesen a error en las mediciones de los parámetros físicos de las probetas.

Los agentes agresivos, en los cuales se introdujeron las probetas, eran disoluciones acuosas de sulfato sódico, sulfato magnésico y sulfato cálcico, así como agua destilada para las probetas que a cada edad iban a servir como elemento de referencia.

Las disoluciones de las sales sulfatadas poseían una concentración en iones sulfato, SO_4^- , idéntica para las tres y se correspondía con la que presenta una disolución saturada de yeso. De este modo, si el ataque de dichas disoluciones era distinto, se debería únicamente a la acción del catión correspondiente.

En el procedimiento de Koch Steinegger para estimar la durabilidad frente a los sulfatos, se sumergen las probetas en las disoluciones atacantes con sus poros totalmente saturados de agua, puesto que se han curado durante un período de 14 días en cámara saturada de humedad. En estas condiciones las disoluciones agresivas penetran en la probeta mediante un proceso de difusión, estableciéndose gradientes de concentración salina en su interior. Es fácil prever que en las condiciones dichas el ataque no será homogéneo y que pueden intervenir numerosos factores, tales como movilidad iónica, radio iónico, grado de disociación, etc., francamente difíciles de controlar.

Con el fin de evitar al máximo, dentro de lo posible, este fenómeno de difusión, se introdujeron las probetas, después del correspondiente curado de 14 días en cámara húmeda, en una estufa a la temperatura de 80°C durante 12 horas, para eliminar de este modo el "agua evaporable" de la pasta. Posteriormente se enfriaron en un desecador hasta temperatura ambiente y se embebieron en las disoluciones salinas agresivas efectuando un vacío. La imbibición se realizaba introduciendo las probetas desecadas en un desecador de vacío, se vertía en el mismo la disolución agresiva correspondiente hasta sobrepasar unos dos centímetros el nivel de las probetas, y se realizaba el vacío mediante una máquina neumática, hasta que la disolución comenzaba a mostrar principios de ebullición. En este estado se mantenían unas 12 horas aproximadamente. En estas condiciones todos los poros accesibles de la probeta estaban repletos, desde el comienzo de la disolución salina a la misma concentración, con lo cual la acción agresiva debería efectuarse por igual.

Para cada edad, 7, 30, 40 y 60 días, se introdujeron tres probetas en agua destilada y las disoluciones de sulfato sódico, magnésico y cálcico, respectivamente. Una serie de ellas embebidas mediante vacío y otra por el procedimiento habitual.

Es indudable que el ataque real de los morteros y hormigones se realiza mediante un proceso de difusión y no mediante un vacío; pero no debe olvidarse que en este estudio previo se ha pretendido situar la pasta en las condiciones más estrictas y más fáciles de reproducir, procurando fijar el mayor número de variables posibles y dejar en libertad sólo la calidad del agresivo.

En cada edad y en cada serie se midieron las magnitudes siguientes:

- a) resistencia a flexotracción, expresada en tanto por uno respecto de la normal;
- b) densidad aparente;
- c) porosidad, expresada en tanto por ciento;
- d) determinación de la presencia de ettringita, yeso y portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en las pastas endurecidas, mediante la difracción de rayos X.

RESULTADOS

A continuación se exponen los valores obtenidos para cada serie y dentro de cada serie para cada edad. Es preciso subrayar muy significativamente que los difractogramas de rayos X no pueden considerarse cuantitativos, puesto que el método en sí no lo es, pero sí son lo suficientemente expresivos como para indicar una tendencia determinada.

C U A D R O I

Sumergidas normalmente.	Ataque: 7 días.			
	H ₂ O	SO ₄ Na ₂	SO ₄ Mg	SO ₄ Ca
Resistencia	1	0,51	1,17	1,05
Densidad aparente	2,15	2,12	2,14	2,14 g/cm ³
Porosidad	18,5	20,5	19,6	19,5 %
Ettringita	17,0	20	20	18
Yeso	0	0	12	0
Ca(OH) ₂	66	54	46	65

Observaciones:

- La densidad aparente disminuye en los medios agresivos.
- La porosidad aumenta en los medios agresivos.
- Se aprecia formación de yeso en las conservadas en SO₄Mg.
- La presencia de Ca(OH)₂ es marcadamente inferior en la que manifiesta la presencia de yeso.

C U A D R O II

Sumergidas normalmente.	Ataque: 30 días.			
	H ₂ O	SO ₄ Na ₂	SO ₄ Mg	SO ₄ Ca
Resistencia	1	0,44	0,78	0,94
Densidad aparente	2,13	2,10	2,13	2,13
Porosidad	19,2	21,9	19,4	19,4
Ettringita	18,0	30	20	23
Yeso	0	38	14	0
Ca(OH) ₂	76	38	46	77

Observaciones:

- La densidad aparente tiende a disminuir o a mantenerse.
- La porosidad aumenta.
- La presencia de Ca(OH)₂ es marcadamente inferior.

C U A D R O III

Sumergidas normalmente.	Ataque: 40 días.			
	H ₂ O	SO ₄ Na ₂	SO ₄ Mg	SO ₄ Ca
Resistencia	1	0,29	0,70	0,95
Densidad aparente	2,16	2,03	2,12	2,17 g/cm ³
Porosidad	17,3	22,2	18,8	17,6 %
Ettringita	18	20	20	21
Yeso	0	20	12	0
Ca(OH) ₂	77	34	46	77

Observaciones:

- La densidad aparente disminuye en los medios agresivos, excepto en SO₄Ca que permanece prácticamente igual.
- Las resistencias mecánicas disminuyen en los medios agresivos, excepto en SO₄Ca que permanece prácticamente igual.
- La porosidad aumenta en los medios agresivos, excepto en SO₄Ca que permanece igual.
- El contenido de Ca(OH)₂ disminuye en aquellas que manifiestan presencia de yeso.

C U A D R O IV

Sumergidas normalmente.	Ataque: 60 días.			
	H ₂ O	SO ₄ Na ₂	SO ₄ Mg	SO ₄ Ca
Resistencia	1	0,0	0,34	0,87
Densidad aparente	2,15	—	2,07	2,15 g/cm ³
Porosidad	17,5	—	20,2	17,8 %
Ettringita	19	—	20	20
Yeso	0	—	18	0
Ca(OH) ₂	77	—	47	57

Observaciones:

- La densidad aparente disminuye en los medios agresivos, excepto en SO₄Ca que se mantiene.
- La porosidad disminuye en los medios agresivos, excepto en SO₄Ca que se mantiene.
- El contenido de Ca(OH)₂ disminuye en los medios agresivos.

C U A D R O V

Embebidas en vacío.	Ataque: 7 días.			
	H ₂ O	SO ₄ Na ₂	SO ₄ Mg	SO ₄ Ca
Resistencia	1	0,42	1,04	0,95
Densidad aparente	2,15	2,06	2,15	2,16 g/cm ³
Porosidad	18,5	23,4	19,0	18,6 %
Ettringita	17	20	17	16
Yeso	0	15	8	0
Ca(OH) ₂	70	62	50	67

Observaciones:

- Las densidades aparentes tienden a disminuir en los agresivos excepto en SO_4Ca que permanece e incluso aumenta.
- Las porosidades aumentan en los agresivos excepto en SO_4Ca .
- El contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disminuye, excepto en el yeso.

C U A D R O VI

Embebidas en vacío.	Ataque: 30 días.			
	H_2O	SO_4Na_2	SO_4Mg	SO_4Ca
Resistencia	1	0,27	0,58	0,81
Densidad aparente	2,15	2,05	2,10	2,13 g/cm^3
Porosidad	18,3	23,6	20,9	19,6 %
Ettringita	18	28	20	20
Yeso	0	83	15	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	76	28	35	70

Observaciones:

- Las densidades aparentes disminuyen, incluso en yeso.
- Las porosidades aumentan, incluso en yeso.
- El contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disminuye, excepto en agua de yeso, que permanece constante.

C U A D R O VII

Embebidas en vacío.	Ataque: 40 días.			
	H_2O	SO_4Na_2	SO_4Mg	SO_4Ca
Resistencia	1	0,14	0,36	0,80
Densidad aparente	2,16	2,01	2,08	2,15
Porosidad	17,3	24,4	20,3	18,7
Ettringita	18	25	20	20
Yeso	0	40	20	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	77	10	50	40

Observaciones:

- Las densidades disminuyen, incluso en agua de yeso.
- Las porosidades aumentan, incluso en el yeso.
- El contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disminuye incluso en agua de yeso.

C U A D R O VIII

Embebidas en vacío.	Ataque: 60 días.			
	H ₂ O	SO ₄ Na ₂	SO ₄ Mg	SO ₄ Ca
Resistencia	1	0,0	0,23	0.80
Densidad aparente	2,22	—	2,10	2,13
Porosidad	17,5	—	18,3	18,1
Ettringita	19	—	20	20
Yeso	0	—	20	0
Ca(OH) ₂	77	—	20	45

Observaciones:

- Las densidades aparentes disminuyen, incluso en agua de yeso.
- Las porosidades aumentan, incluso en agua de yeso.
- El contenido de Ca(OH)₂ disminuye ostensiblemente.

En las probetas sumergidas en condiciones habituales se observa:

- 1.º Las resistencias a flexotracción disminuyen para edades superiores a 7 días, sobre todo para las introducidas en las disoluciones de SO₄Na₂ y SO₄Mg. Las probetas introducidas en agua saturada de yeso sólo manifiestan una débil disminución a la edad más avanzada de 60 días.
- 2.º Las densidades aparentes disminuyen en las probetas introducidas en las disoluciones de SO₄Na₂ y SO₄Mg a partir de una edad bastante avanzada, 40 días, mientras que dicho parámetro permanece prácticamente constante para las probetas sumergidas en agua de yeso.
- 3.º La porosidad sigue prácticamente la misma ley que se ha enunciado para las densidades aparentes, pero en sentido ascendente.
- 4.º En las probetas sumergidas en SO₄Na₂ y SO₄Mg se aprecia claramente la formación de yeso; sin embargo, este compuesto no se aprecia en las probetas tratadas con agua saturada de yeso.
- 5.º El contenido de hidróxido cálcico, es decir la portlandita de la pasta de cemento hidratada, disminuye en todas las probetas sumergidas y muy significativamente en las tratadas con SO₄Na₂ y SO₄Mg. Las conservadas en agua de yeso únicamente en su última edad, 60 días.

Análogamente en las probetas embebidas mediante vacío se ha observado:

- 1.º Las resistencias a flexotracción disminuyen incluso antes de los siete días, especialmente las introducidas en las disoluciones de SO₄Na₂ y SO₄Mg. Las sumergidas en agua de yeso manifiestan una ligera disminución a edades muy avanzadas.
- 2.º Las densidades aparentes disminuyen en las probetas introducidas en las disoluciones de SO₄Na₂ y SO₄Mg a partir de siete días en adelante; mientras que dicho valor permanece prácticamente constante para las sumergidas en agua de yeso.
- 3.º Las porosidades aumentan para las probetas atacadas, incluso en las primeras edades.

- 4.º En las probetas sumergidas en las disoluciones de SO_4Na_2 y SO_4Mg se aprecia claramente la formación de yeso; sin embargo este compuesto no se aprecia en las probetas tratadas con agua saturada de yeso.
- 5.º El contenido de portlandita de la pasta hidratada disminuye en todas las probetas sumergidas en una cantidad muy ostensible, incluso esta disminución se aprecia en las atacadas con agua de yeso a partir de los 40 días.

CONSECUENCIAS

Del análisis conjunto de los resultados anteriores se deduce:

- a) Acerca de los parámetros medidos:

Que la resistencia a flexotracción, la densidad aparente y la porosidad pueden servir como índice de valoración de la estabilidad química de la probeta.

No obstante, puesto que el más fácil de obtener y manifiesta mayor variación en valor absoluto es la resistencia a flexotracción, parece ser que en futuras investigaciones deberá seleccionarse como valor físico estimativo.

- b) Acerca de las condiciones del ensayo:

Comparando los valores obtenidos para las probetas embebidas mediante vacío y la serie de las sumergidas en condiciones normales, se aprecia que mediante vacío se acelera mucho el proceso de ataque, incluso en las tratadas con disolución saturada de yeso.

Parece conveniente elegir este sistema en las investigaciones posteriores con el fin de reducir el tiempo en el método de Koch Steinegger.

- c) Acerca de los compuestos químicos originados:

El contenido de ettringita, aun en las probetas destruidas, se puede decir que ha permanecido constante o que por lo menos su variación ha sido muy pequeña.

Las sales sulfatadas, a igualdad de concentración en ion sulfato, son tanto más agresivas cuanto más soluble sea la sal, debido a que se forma yeso a expensas de la portlandita de la pasta hidratada.

Que la alterabilidad de las pastas se debe a una serie de reacciones que tratan de neutralizar la pasta de cemento, transformando los compuestos primitivos en otros de menor energía, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier.

INTERPRETACION

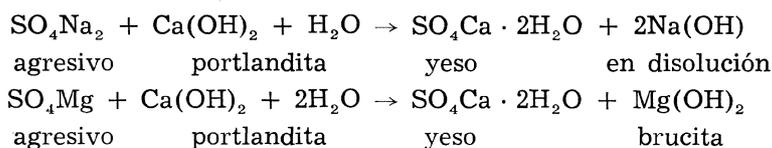
Desde el punto de vista físico-químico las experiencias realizadas han puesto de manifiesto tres hechos lo bastante interesantes como para originar un vasto programa de investigaciones, estos son:

- Puesto que las dos series de probetas, tanto las normales como las embebidas mediante vacío, en cualquiera de las edades han manifestado un contenido invariable de ettringita, parece indicar que, al menos en este cemento, no ha sido el sulfoaluminato trisulfato la causa de su alteración. A este respecto, J. SAGRERA (2) ha obtenido resultados análogos con cementos muy diversos entre sí.

- Que las disoluciones de SO_4Na_2 y SO_4Mg , compuestos ambos más solubles en agua que el yeso, han originado en el interior de las probetas $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Estas reacciones fueron observadas ya en 1925 por SHELTON (1) al hacer reaccionar distintas disoluciones de SO_4Na_2 con silicato tricálcico puro, obteniendo yeso y un gel amorfo. La misma reacción tiene lugar con el silicato bicálcico, pero su acción es mucho más lenta. Las disoluciones de SO_4Mg al reaccionar con ambos silicatos producen un precipitado lechoso de hidróxido magnésico, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, denominado brucita, y cristales de yeso.

Las reacciones que tienen lugar son:



En ambas reacciones se comprueba por rayos X la formación de yeso. Los investigadores THORVALDSON, WOLOCHOW y VIGFUSSON (3) han demostrado que la cristalización del yeso no causa expansiones y que incluso la precipitación de sales en las pastas de cemento pueden llegar a aumentar su resistencia, en las primeras edades y posteriormente un proceso consecutivo de descascarillado que terminaba por disgregar la probeta. Estos mismos autores comprobaron que la formación de brucita tenía un carácter expansivo, de ahí que a la acción anterior del yeso se uniese el efecto mecánico de formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En el presente estudio los difractogramas no han puesto de manifiesto la presencia de brucita, dado que no se encuentra perfectamente cristalizado en la época de formación. No obstante, en los cuadros de valores antes expuestos indican claramente y sin excepción que las porosidades de las probetas atacadas con SO_4Mg son menores que las manifestadas por las atacadas con SO_4Na_2 en las mismas edades, lo que indica la existencia del compuesto insoluble denominado brucita.

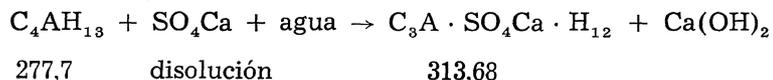
Se estima muy importante poder comprobar que en las sales sulfatadas existen dos acciones: una, la aniónica y común para todas las sales, debida al $\text{SO}_4^{=}$, y otra, la catiónica según forme compuestos solubles o insolubles.

Parece ser que la acción aniónica del $\text{SO}_4^{=}$ consiste en una formación del yeso, sin carácter expansivo; pero debido a que su formación implica una disminución del compuesto portlandita en la pasta cementante, lleva consigo un efecto corrosivo o de descascarillado en la probeta y subsiguiente aumento de porosidad y pérdida de resistencias.

En el supuesto de que el catión produzca hidróxidos de carácter insoluble o expansivo, esta acción nociva se sumará a la ejercida por la formación del yeso antes citada. Este es el caso del SO_4Mg .

- La disolución saturada de yeso no produce formación de yeso en el interior de la probeta; tampoco se observa formación de ettringita, pero a edades elevadas parece ser que existe una disminución de portlandita en la pasta hidratada. La explicación de las reacciones que rijan la alteración, que indudablemente ocurre, puesto que la experiencia general así lo demuestra, no parece tan sencilla a primera vista, siendo este uno de los motivos más interesantes de las futuras investigaciones a realizar.

A título informativo los investigadores CHATTERJI y JEFFERY (4) exponen que la conversión del aluminato cálcico hidratado, C_4AH_{13} , en sulfoaluminato monosulfato, puede ser una reacción en estado sólido que motive la expansión de las pastas. La estructura del C_4AH_{13} es tal que el ion SO_4^- puede dar lugar a la reacción:



los valores 277,7 y 313,68 corresponden a los volúmenes de los sólidos que intervienen en la reacción y demuestran que la fase sólida aumenta en un 14 % de su volumen. En realidad no hay motivo para que esta reacción no transcurra como una reacción sólido-líquido si el compuesto C_4AH_{13} está presente como un componente de la pasta de cemento portland endurecida y los iones sulfatos difundidos en el seno de dicha pasta.

- De transcurrir la acción agresiva, como en estos estudios se ha visto, debería considerarse que la presencia de portlandita en las pastas hidratadas es tan nociva como los aluminatos de calcio; y posiblemente esta sea la causa por la cual los cementos tipo PAS no resistan la acción del SO_4Na_2 y el SO_4Mg , aun a pesar de su bajo contenido en aluminatos de calcio.

Finalmente, expreso mi más profundo agradecimiento a los investigadores Srs. GARCIA DE PAREDES y SAGRERA; al primero por las constantes sugerencias e inestimables aclaraciones, tanto en teoría como en procedimientos, y al segundo por el trabajo de interpretación de los diagramas de rayos X, puntal de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. R. SHELTON.: *Ind. Eng. Chem.* 17, 589; 1.267 (1925); 18, 854; (1926).
- (2) J. L. SAGRERA.: *Ion*, 32, 371; 335, (1972).
- (3) T. THORVALDSON, D. WOLOCHOW y V. A. VIGFUSSON.: *Can. Jour. Research*, 6, 485; (1932).
- (4) CHATTERJI y J. W. JEFFERY.: *Magazine of Concrete Research*, 15, 83; (1963).