

Reacciones destructivas provocadas por los sulfatos en los conglomerantes hidratados

JOSE LUIS SAGRERA, Dr. en Ciencias Químicas

Un problema planteado repetidas veces al Instituto es, “¿qué cemento debo emplear en tal obra?” La respuesta del Instituto no puede ser inmediata ya que desconoce la acción agresiva del medio ambiente al cual estará sometida la obra y, por tanto, solicita del cliente el mayor número de datos y desde luego, como imprescindible, una muestra del agresivo tomada en el lugar de la obra.

Otra condición del cliente es su poco tiempo disponible para hacer estudios que determinen el cemento idóneo al agresivo de la obra y, por ello, el ensayo a realizar tiene que ser “acelerado” y poder obtener resultados rápidamente que nos den el cemento adecuado.

Dentro de los muchos y variados métodos acelerados, la Dirección del Instituto me encomendó estudiar el de Le Chatelier-Anstett, que aunque severo cuenta con defensores y además desde el punto de vista práctico es utilizado por varios fabricantes nacionales de cemento.

Internacionalmente, el método tiene defensores como Blondiau y Wittekindt y quienes lo rechazan como Fouilloux y Steinegger. La división de Durabilidad se ha situado en una zona intermedia y ha estudiado el método aplicándolo a cinco clases de cemento, dos tipos de agresivo, y hoy día prepara una segunda fase de estudio utilizando sulfato magnésico.

Los resultados empleando sulfato cálcico y sulfato sódico se han publicado en revistas nacionales y extranjeras y, desde luego, se han obtenido conclusiones que desde el punto ideal de laboratorio son válidas, pero hasta la fecha carecen del ensayo comparativo a escala real que nos permitiría clasificar al método como idóneo dentro de los conocidos como acelerados.

Los resultados y conclusiones resumen los trabajos utilizando tres diferentes normas de preparación de probetas, tres edades y dos agresivos:

Norma Francesa (200): Es la adoptada por L. Blondiau para este ensayo con las siguientes especificaciones:

1. El cemento anhidro se muele hasta pasar por tamiz de 0,088 mm.
2. Dos partes de cemento se amasan con una de agua.
3. La mezcla se mantiene en humedad saturada durante 24 horas.
4. Se trocea y sumerge bajo agua durante 14 días. En nuestro ensayo se dejó 200 días para tener más seguridad de la hidratación.

5. Se comprueba la hidratación; para ello, la diferencia entre el peso específico del cemento anhidro y el cemento hidratado será mayor que un 20 % del peso específico del cemento anhidro. La complejidad de este apartado ha sido la razón para aumentar el tiempo de hidratación de 14 a 200 días.
6. El cemento hidratado se trocea a tamaño de 5 mm.
7. Se deseca en estufa a 40°C hasta que dos pesadas a intervalos de 30 minutos no difieran en un 3 %.
8. Dos partes en peso de cemento hidratado se mezclan con una parte en peso de yeso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
9. La mezcla se pulveriza hasta pasar por tamiz de 0,2 mm, pero cuidando no pasar de 40°C para no deshidratar el yeso.
10. A la mezcla se le añade un 6 % ponderal de agua y se hace la probeta cilíndrica presionando a 4 kp.

Norma Holandesa: (N 1591 junio 1953): Las condiciones de preparación de probetas son:

1. Se mezclan dos partes de cemento con una parte de agua en peso.
2. Con la mezcla se preparan cubos de 7,1 cm de arista y se dejan 24 horas.
3. Se desmolda el cubo y se sumerge en agua durante 14 días.
4. Se toma escayola ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) y se amasa con agua hasta obtener una pasta fluida.
5. La pasta de escayola se vierte en molde cúbico de 7,1 cm de arista y se deja dos horas.
6. Se desenmolda el cubo, se lleva a cámara con 80 % de humedad relativa y se deja 14 días.
7. Los cubos de escayola y cemento se muelen reposadamente hasta pasar por tamiz de 2,79 mm, secando luego a 45-50°C.
8. Se mezclan dos partes de cemento con una parte de escayola.
9. La mezcla se muele hasta pasar por tamiz de 0,2 mm.
10. A la mezcla se le añade un 6 % de agua en peso y se prepara la probeta cilíndrica presionando a 20 kp.

Norma Holandesa (200): Con objeto de poder comparar las normas francesa y holandesa. El tiempo de hidratación de los cubos fue de 200 días, pues como se recordará al preparar dos probetas según norma francesa, con objeto de asegurar la hidratación (—ya que no se consideraba seguro su método de comprobación por diferencia de pesos específicos del cemento anhidro e hidratado—), también se utilizó un tiempo de hidratación de 200 días.

Se emplean tres edades ya que el ensayo prescribe a los 28 días y se han obtenido resultados a 90 y 180 días con el objeto de comprobar la validez de los obtenidos a 28 días.

Dos agresivos, porque dentro del grupo de los posibles sulfatos se consideran el de calcio y el de sodio como los más abundantes en la naturaleza y, por tanto, con mayor posibilidad de alterar la durabilidad de las obras de hormigón.

Una preocupación de la División de Durabilidad es conocer los compuestos —aunque sólo puedan ser los cristalinos— formados a cada edad estudiada para poder relacionar los efectos físicos con los compuestos formados. La técnica aplicada es la difracción de rayos X que permite rápidamente analizar, cualitativamente y en casos hasta cuantitativamente, pequeñas cantidades de muestra en estado sólido y aún con consistencia pastosa. Los resultados se obtienen en forma de gráficas sobre las que se identifican los compuestos cristalinos presentes en la muestra analizada.

La norma original de preparación de probetas determina como parámetro a medir el diámetro de la probeta al cabo de 28 días de ataque; sobre este punto los trabajos publicados por la División de Durabilidad del Instituto dan como resultados los diámetros, incremento de diámetros en tanto por ciento y los incrementos de volumen en tanto por ciento para cada edad estudiada. Finalmente, se relacionan para cada cemento estudiado los incrementos de volumen con los contenidos de ettringita detectados por difracción de rayos X.

La ettringita para muchos investigadores es la responsable de la destrucción por expansión de la probeta, y algunos autores la denominaron bacilo o cáncer del cemento.

Los trabajos realizados en la División de Durabilidad del Instituto tienen base suficiente por el número de resultados acumulados para establecer dos tipos de ettringita, llamados primaria y secundaria, y un estado cristalino intermedio, denominado monosulfoaluminato tetracálcico con 18 moléculas de agua, que algunos investigadores llaman fase M. Este compuesto detectado por difracción de rayos X se ha podido conseguir utilizando un proceso de hidratación a fondo y denominado “hidratación acelerada”.

Para comprobar que el diagrama de rayos X correspondía al compuesto conocido como monosulfoaluminato H.18 y siguiendo los trabajos de Mehta, se comprobó, también con rayos X, que convenientemente deshidratado pasa a la forma monosulfo H.12 y que siguiendo la deshidratación se llega hasta, como dice Mehta, monosulfo 7,5 H. Volviendo a hidratar la muestra colocando dentro de la cámara portamuestras un algodón mojado se vuelve, pasando por monosulfo H.10, hasta monosulfo H.12.

Si Mehta dice que cuando hay monosulfo H.18 y se deshidrata se pasa escalonadamente por H.12, H.10 y H.7,5 y luego se vuelve por igual camino a H.12, y este mismo proceso ocurre en nuestras experiencias, es lógico pensar que, al igual que Mehta, partimos de un compuesto que es el monosulfo H.18.

Una vez comprobado por difracción de rayos X que el compuesto es monosulfo H.18, se puede decir que lo que ocurra cuando este compuesto se dé, se debe a él. Por tanto, si cuando el monosulfo H.18 se forma antes de hacer la probeta, se ha comprobado experimentalmente que la probeta permanece inalterada, y por el contrario cuando dicho compuesto se forma dentro de la probeta ésta se destruye, lógicamente hemos de pensar que la destrucción es debida al monosulfo H.18.

Experimentalmente, y hay gráfica de ello, se ha comprobado que:

1. Un cemento hidratado aceleradamente que contenga 3,45 % de SO_3 da monosulfo H.18.
2. La pasta hidratada aceleradamente + 50 % de yeso en forma de torta de Anstett al cabo de 360 días casi no acusa variación de volumen (3,20 %), calculado a partir de la altura (0,9 %) y diámetro (1,1 %) de la probeta.
3. La aguja de Vicat no penetra en la probeta.

4. Los diagramas de rayos X a la edad de 360 días dan como compuestos cristalinos Ca(OH)_2 (30), ettringita secundaria (42) y yeso (71), habiendo desaparecido el monosulfo H.18.

La aparición cronológica de los compuestos cristalinos, comenzando por la hidratación del cemento, son como sigue:

Tiempo en horas	Compuesto e intensidad
3	Yeso (25)
7	Yeso (20) + Ca(OH)_2 (15)
10	Ca(OH)_2 (25) + ettringita primaria (10)
174	Ca(OH)_2 (100) + ettringita (15) + monosulfo H.18 (100)
4.120	Ca(OH)_2 (70) + ettringita secundaria (33) + yeso (90)

Dado que la probeta, incluso a 360 días (8.240) horas, permanece inalterable aún teniendo ettringita secundaria, puede deducirse que ésta no produce destrucción a esta edad.

RESUMIENDO la ettringita primaria no origina destrucción y la secundaria no produce destrucción a los 360 días. El monosulfo H.18 debido a la destrucción que provoca sobre la probeta, es aconsejable eliminar su formación y que, como se recordará, es proporcional al contenido de SO_3 que tenga el cemento. Por tanto, deberá estudiarse la cantidad óptima de yeso añadida al clínker para que, reaccionando con el aluminato tricálcico del mismo y el hidróxido cálcico desprendido en la hidratación, se produzca solamente ettringita primaria que, al no ser destructiva, no afectará a la probeta.

Siendo responsable de la expansión de las probetas el monosulfoaluminato tetracálcico con 18 moléculas de agua —cuya formación se ha conseguido en una hidratación a fondo del cemento estudiado—, parecía lógico comprobar la influencia que en la formación de este compuesto tiene el contenido de SO_3 ; para ello se tomaron dos cementos portland ordinario con bajo y alto contenido de SO_3 (1,83 y 3,45). Colocados en iguales condiciones de hidratación se fueron obteniendo registros de difracción de rayos X a las mismas edades y pudo comprobarse que el de bajo contenido de SO_3 producía una pequeña cantidad de monosulfo H.18, manifestada en estado cristalino al cabo de 120 horas y cuya cuantía en números arbitrarios, pero comparables al ensayo con cemento de alto contenido en SO_3 , era de 20 unidades; cantidad de la cual no pasó ni aún a las 174 horas, tiempo tomado como final del ensayo. Por otra parte, el cemento con alto contenido de SO_3 reveló en los diagramas de rayos X una cantidad de 32 unidades a las 72 horas de ensayo, aumentando a 100 unidades a las 96 horas y permaneciendo en esta cuantía hasta las 174 horas tomadas como final del ensayo.

Estas experiencias parecen demostrar que:

- 1.º La ettringita primaria no es destructiva.
- 2.º Existe un compuesto denominado fase M y conocido como monosulfoaluminato tetracálcico con 18 moléculas de agua, que cuando se forma dentro de la probeta produce una expansión que destruye la probeta.

- 3.º La ettringita secundaria formada en probetas no destruidas, ya que la formación de monosulfo H.18 se había dado antes de fabricar la probeta, tampoco es destructiva a los 360 días.
- 4.º La formación de monosulfoaluminato H.18 parece ser proporcional a la cantidad de SO_3 que tenga el cemento hidratado.
- 5.º Los cementos de bajo contenido de SO_3 al ser hidratados aceleradamente producen un compuesto cristalino detectado por rayos X, denominado alfa- C_4AH_{13} , que a las 72 horas tiene una potencia de 37 unidades llegando a 100 unidades a las 120 horas, contenido que permanece constante hasta el final del ensayo a las 174 horas.
- 6.º Se ha programado una investigación utilizando probetas de Koch y Steinegger para rotura por flexotracción utilizando tres cementos con diferente contenido de SO_3 : uno menor, otro óptimo y otro mayor conseguidos por mezcla de clinker y yeso.