

655-6

determinación de cloro en hormigones por fluorescencia de rayos X

J. L. SAGRERA, Lcdo. en Ciencias Químicas
BERNARDO BACLE, Perito Químico
Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento

1. introducción

Los hormigones pueden contener en su masa cloro procedente de adiciones, como cloruro sódico, para evitar el hielo formado en la construcción de pistas; cloruro magnésico, procedente de un mal lavado de las arenas de playa usadas como áridos en la fabricación del hormigón; o también el cloruro cálcico, añadido para acelerar el proceso de fraguado. Este último toma parte activa en la formación de fases constitutivas como es el cloroaluminato. Uno de los constituyentes del clínker es el aluminato tricálcico, que reacciona rápidamente con el agua, dando el llamado fraguado rápido; para evitarlo, al molturar el clínker, se le añade yeso para convertirlo en cemento.

El cloruro cálcico forma con el aluminato tricálcico complejos análogos a los del sulfato cálcico, llamados cloroaluminatos. De los dos tipos de complejos, son los sulfoaluminatos los primeros en formarse, dada su insolubilidad y estabilidad.

El aluminato tricálcico restante fija cloruro cálcico para formar el cloroaluminato. A su vez, cuando se ha formado todo el cloroaluminato, el cloruro cálcico restante, si lo hay, es el que queda libre y disponible a efectos corrosivos. Luego puede asegurarse que el cloruro cálcico aumenta y acelera la corrosión; y sólo en concentraciones del orden de 1,4 ó 1,6 % de cloruro cálcico anhidro con relación al peso del cemento hay, y no siempre, cierta probabilidad de que no se dé la corrosión o se dé con carácter menos grave siempre que se trate de un cemento portland ordinario sometido a un curado corriente.

La presencia de cloruros en el agua de mar hace prohibitivo su uso en el hormigón armado, ya que el ataque de los cloruros a las armaduras produciría su corrosión y destrucción total (1).

El cloro en estado gaseoso también es perjudicial; y aunque el efecto destructivo del cloro gaseoso seco sea lento, no ocurre así en estado húmedo, llegándose, en este último caso, a la destrucción total y rápida (2).

De todo lo anteriormente expuesto se comprende la importancia que tiene la determinación del ion cloro en los materiales básicos de la construcción, tanto para prevenir como para determinar las posibles causas de los fenómenos destructivos.

Se refiere el presente trabajo a la determinación del cloro en hormigones, usando la técnica, analítica de fluorescencia de rayos X.

Mediante dicha técnica, la determinación es rápida y de una sensibilidad que permite determinaciones del orden de 0,04 % y aún menores.

Buscadas unas condiciones standard de trabajo, cualquier persona no especializada puede realizar las determinaciones.

La técnica permite la recuperación de la muestra al final del análisis y su conservación.

2. método operatorio

La muestra de hormigón una vez triturada, se molió y tomó una porción representativa de la misma.

Dicha porción se refinó hasta hacerla pasar por un tamiz de 4.900 mallas (88 micras). Se tomó una cantidad de 12 g para el análisis por técnica de rayos X, con la cual se confeccionó una pastilla mediante prensado a 250 kg/cm² (3).

La muestra se dispuso en el aparato de rayos X, comprobándose, mediante un barrido cercano al pico más destacado del cloro, la no existencia de interferencias en dicho pico.

Las condiciones standard empleadas fueron las siguientes:

- ánodo de cromo trabajando a 40 kV y 24 mA;
- analizador de yeso colocado en posición 2-2;
- contador proporcional en flujo gaseoso a 1.630 V;
- colimador, ancho de 480 mm;

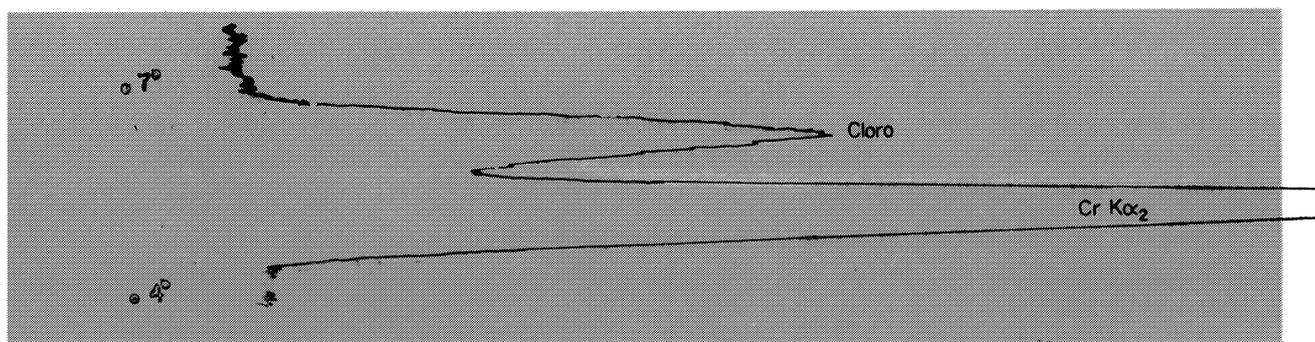


Fig. 1

- ángulo del pico en el goniómetro, $2\theta = 6,25^\circ$;
- vacío en la cámara porta analizadores;
- flujo de alimentación de argón metano, 3 l/hr.

Con las condiciones anteriormente expresadas se hizo un barrido desde valores $2\theta = 4^\circ$, hasta $2\theta = 7^\circ$, comprobándose, mediante la gráfica de la figura 1, la existencia de un pico de interferencia correspondiente al cromo K_2 , procedente del ánodo de cromo usado.

Dada la intensidad de dicha interferencia, se buscaron condiciones de discriminación para la eliminación del mismo o, en el peor de los casos, su disminución (4).

Para buscar dichas condiciones de discriminación se confeccionó una pastilla con cloruro sódico para, mediante ella, buscar los valores de la atenuación y amplitud correspondientes al cloro; dando como resultados los valores siguientes:

- atenuación = 2;
- amplitud = 20 V.

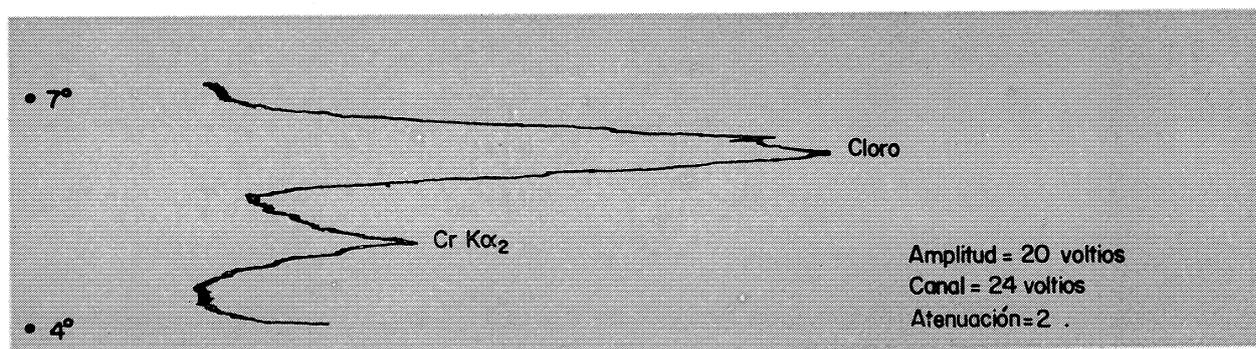


Fig. 2.

Con estos valores, y mediante la muestra problema, se buscó el valor para la anchura de canal, obteniéndose como resultado 24 voltios.

Con los tres datos anteriormente citados se volvió a hacer un barrido desde $2\theta = 4^\circ$, hasta $2\theta = 7^\circ$, obteniéndose la gráfica de la figura 2, donde puede comprobarse la casi eliminación de la interferencia procedente del cromo del ánodo empleado.

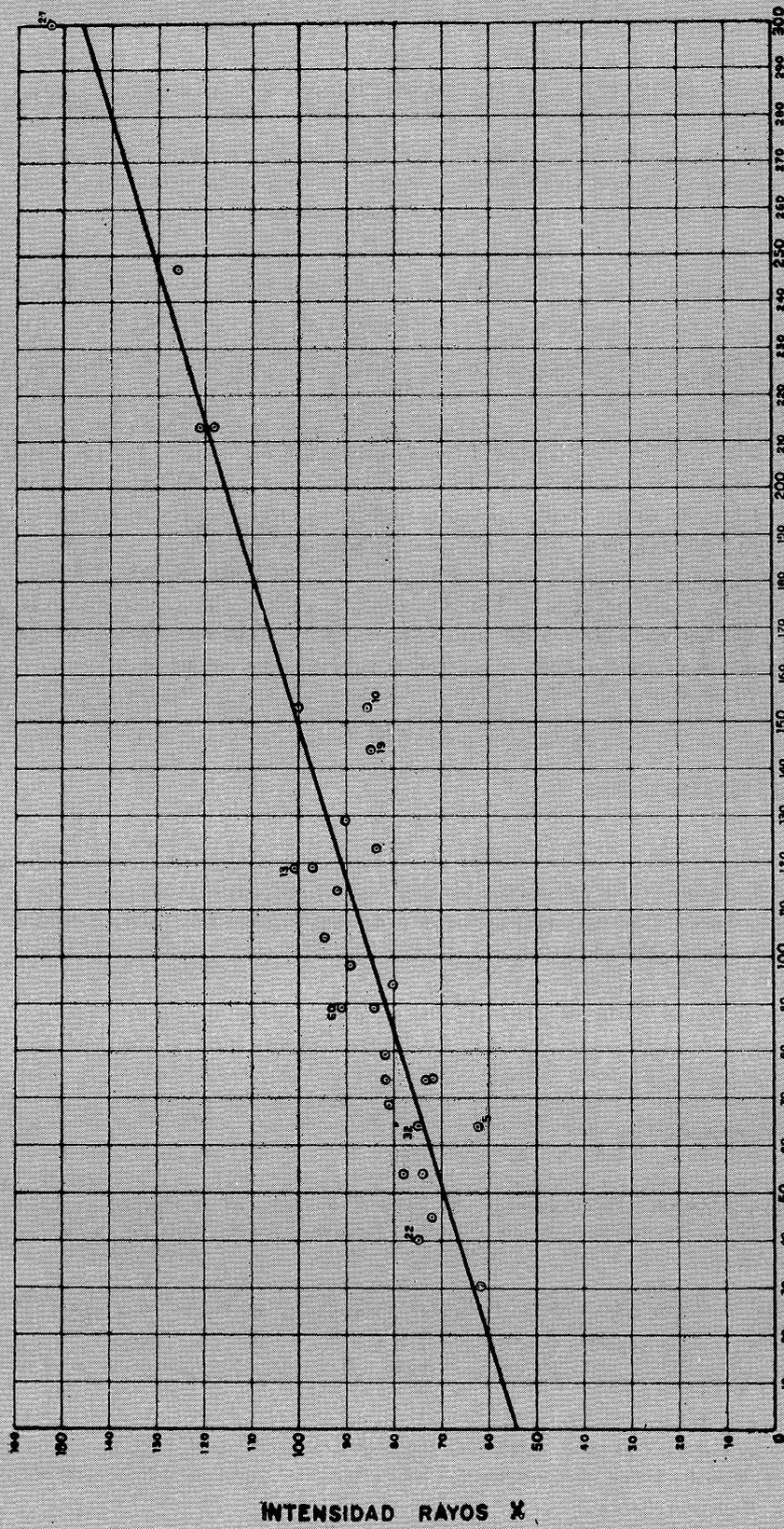
Con esta comprobación gráfica de la discriminación se fijan las condiciones para el recuento de impulsos, usando un tiempo de 16 segundos y un factor de división de cuentas de 128.

Se preparan las muestras problema del mismo modo que se efectuaron para la primera muestra, y mediante recuentos en cada una de ellas se obtuvieron los valores correspondientes a las intensidades de cloro en las muestras problema; estas intensidades, obtenidas por técnica de fluorescencia de rayos X, son proporcionales a las concentraciones de cloro en las muestras analizadas.

La tabla I muestra los resultados de las intensidades:

Resultados de las intensidades:

| Muestra | Concentración de cloro (%) | Intensidad de rayos X |
|---------------|----------------------------|-----------------------|
| 30 | 0,030 | 62 |
| 22 | 0,040 | 75 |
| 35 | 0,054 | 74 |
| 5 | 0,064 | 62 |
| 18 | 0,069 | 81 |
| 6 | 0,074 | 72 |
| 7 | 0,074 | 73 |
| 16 | 0,089 | 84 |
| 15 | 0,098 | 89 |
| 21 | 0,114 | 92 |
| 13 | 0,119 | 101 |
| 41 | 0,129 | 90 |
| 19 | 0,144 | 85 |
| 10 | 0,153 | 100 |
| 42 | 0,213 | 121 |
| 27 | 0,300 | 153 |
| 36 | 0,045 | 72 |
| 35 (repetida) | 0,054 | 78 |
| 32 | 0,064 | 75 |
| 20 | 0,074 | 82 |
| 11 | 0,079 | 82 |
| 60 | 0,089 | 91 |
| 45 | 0,094 | 80 |
| 52 | 0,104 | 95 |
| 37 | 0,119 | 97 |
| 44 | 0,123 | 84 |
| 33 | 0,153 | 86 |
| 42 (repetida) | 0,213 | 118 |
| 51 | 0,247 | 126 |



% CLORO x 10³

Fig. 3

En la tabla anteriormente expuesta, hay dos muestras repetidas con números 35 y 42 respectivamente; los resultados de sus intensidades difieren en la muestra 35, de 74 a 78 y en la muestra 42, de 121 a 118. Estas repeticiones se han llevado a cabo en días diferentes con objeto de comprobar la reproducibilidad del aparato de rayos X en cuanto al valor de la intensidad se refiere, y a la vista de los resultados anteriormente citados se comprueba que las desviaciones obtenidas suponen unas diferencias en los resultados de las determinaciones de un 0,003 % para la muestra 35 y un 0,005 % para la muestra 42.

Los resultados en tanto por ciento de cloro se refieren a análisis por vía química; siendo la finalidad del presente trabajo, la comprobación de la correspondencia entre los resultados de vía química y los obtenidos por técnica de fluorescencia de rayos X.

Expresando en abscisas los resultados de vía química y en ordenadas las intensidades de rayos X, se construye la gráfica de la figura 3, donde puede verse la recta correspondiente a la relación que existe entre los valores antes expresados; esta recta ha sido obtenida mediante ajuste por mínimos cuadrados.

Las desviaciones de algunos resultados de rayos X con respecto al análisis por vía química se deben a las variaciones de composición en su matriz constitucional, de los hormigones analizados; causa suficiente para que las absorciones de unos elementos sobre otros sean distintas y, por lo tanto, no comparables unos hormigones con otros.

3. conclusiones

Puede observarse, que a pesar de ser el cloro uno de los elementos denominados "dificiles", a causa de su bajo número atómico, y considerando además, las pequeñas concentraciones observadas en las muestra y determinadas (del orden de 300 p.p.m.), se han obtenido resultados aceptables.

El tiempo empleado en cada determinación es de aproximadamente 5 minutos; bastante inferior al necesario para realizar la determinación por vía química.

4. bibliografía

- (1) J. CALLEJA: Conferencia pronunciada con motivo del Curso de Estudios Mayores de la Construcción C.E.M.C.O. 63), en el Instituto "Eduardo Torroja" de la Construcción y del Cemento. Madrid 1963.
- (2) IMRE BIZCOK: Concrete corrosion and concrete protection. Budapest 1964, pág. 239, cap. III.
- (3) F. TRIVIÑO, J. L. SAGRERA y J. CALLEJA: La preparación de las muestras para el análisis por rayos X (I Fluorescencia). "Ultimos avances en Materiales de Construcción". (I.E.T.c.c.), núm. 113 enero-febrero-marzo (1964).
- (4) F. TRIVIÑO y J. L. SAGRERA: Discriminación por altura de impulsos. Monografía del I.E.T.c.c., núm. 242. Madrid 1964.