

# **el agrietamiento superficial de las pastas puras de cemento: una interpretación**

**J. Calleja, Dr. en Ciencias Químicas**

**F. Triviño, Ldo. en Ciencias Químicas**

## **resumen**

Se aborda por métodos analíticos y técnicas de difracción de rayos X el problema de determinar las posibles causas del agrietamiento superficial de galletas de pasta pura de cemento.

Se encuentran diferencias de composición y constitución entre la zona superficial agrietada de las galletas y el resto de la masa, hallándose concordancia entre determinados constituyentes químicos calculados a base del análisis químico y los resultados de difracción de rayos X.

Se interpretan estas diferencias como atribuibles a una exudación de lechada de la pasta, con extracción de álcalis solubles y yeso. Como consecuencia, la exudación provoca una carbonatación, una mayor retracción y posiblemente un fraguado acelerado en la zona superficial en relación con la masa interior de las galletas.

Como causa directa de la exudación se acepta la hipótesis de una granulometría anormal del cemento, probablemente debida a un exceso de finos o gruesos por una molienda grosera, y producida por una deficiencia de tipo mecánico en el proceso de molturación del clínker.

## **1. planteamiento del problema**

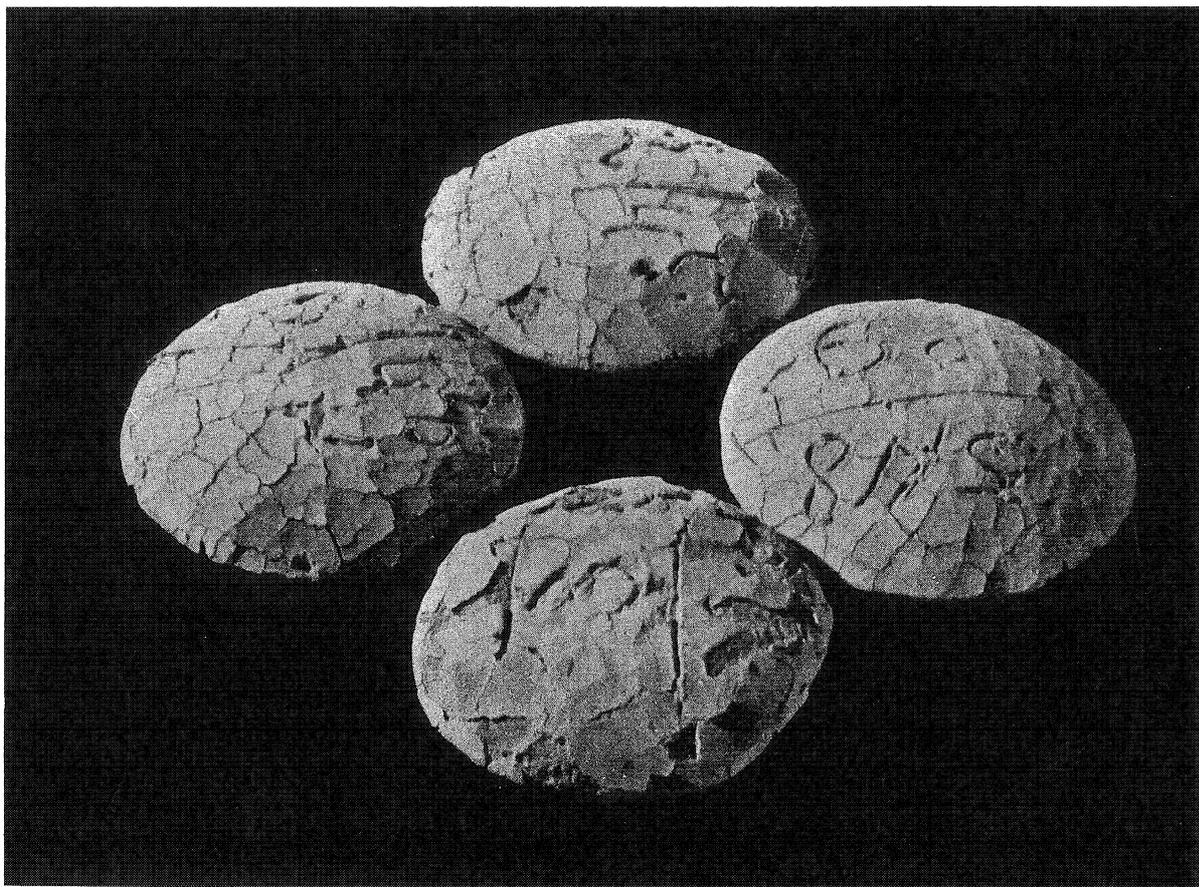
Recientemente se ha planteado al Departamento de Química del I. E. T. c. c. un caso que se ha suscitado con carácter aparentemente independiente y en fechas distintas, en dos fábricas pertenecientes a una misma firma industrial cementera.

El caso es el siguiente: las galletas de pasta pura que normalmente se confeccionan para determinar la estabilidad de volumen del cemento según el correspondiente ensayo normalizado en el P. C. C. H. 61, presentaron en una determinada época unas grietas o cuarteamientos superficiales con una penetración no superior a 1 mm aproximadamente. El hecho se observó tanto en las galletas que habían sido sometidas a cocción como en las conservadas en aire húmedo. El aspecto de ellas, al cabo del tiempo, es el que muestra la fotografía.

La observación tuvo lugar en una fecha dada y en una determinada fábrica, A, y al cabo de cierto tiempo se repitió, con las mismas características, en otra fábrica, B, de la misma sociedad, ubicada en la misma zona. En ninguno de los dos casos se pudo apreciar, al parecer, correlación entre el hecho y alguna circunstancia particular o cambio en las condiciones normales del proceso de fabrica-

ción. El comportamiento del cemento en las respectivas épocas en que el hecho tuvo lugar tampoco pareció apartarse de la normalidad, o al menos así se consideró, en cuanto a fraguado, resistencias, estabilidad de volumen, etc.

No obstante, y dado que cada fábrica de cemento opera con materias primas constantes y en unas condiciones de proceso prácticamente fijas (en caso contrario se hubiera hecho constar), el hecho de que una anomalía del tipo de la señalada aparezca con carácter esporádico y fugaz es índice inequívoco de que la causa es puramente *accidental* y la anomalía no responde a un motivo sistemático.



Se trata, pues, de establecer la posible o posibles causas que en su momento pudieron pasar desapercibidas.

## 2. antecedentes

El aspecto de las galletas, tal como muestra la fotografía, recuerda, por una parte, a los cuarteamientos observados en las probetas del ensayo de Anstett cuando se efectúa con cementos expansivos; por otra, a los agrietamientos que se producen en las arcillas plásticas empapadas y sometidas a posterior desecación (cuarteamiento del barro). En relación con esto último, también pueden recordar fenómenos reactivos diferenciales entre dos capas aparentemente iguales de una masa de pasta hipotéticamente homogénea, sin que, en realidad, exista tal igualdad entre las capas ni tal homoge-

neidad en la masa. Al menos eso parece indicar, sobre todo, la galleta que aparece en primer término en la fotografía. Es preciso, pues, establecer como punto de partida si se trata de una *expansión* o de una *retracción*.

Tanto una como otra suelen afectar por entero a toda la masa o sección del material implicado, en tanto que el efecto es observado sólo en la superficie y profundiza poco (aproximadamente 1 mm), por lo cual reviste todos los caracteres de un *agrietamiento* típico (fenómeno meramente *superficial*).

## 2. 1. posibles causas del agrietamiento <sup>(1) (2)</sup>

### 2. 1. 1. carbonatación

El agrietamiento, en tanto que fenómeno *de masa*, ha sido atribuido a *retracción por secado*, dándose preferentemente con mezclas (pastas) muy húmedas.

El agrietamiento *superficial* se ha relacionado con la *carbonatación atmosférica*, por cuanto que en las superficies agrietadas la profundidad de las grietas corresponde justamente al espesor de la capa carbonatada. El hecho de que la transformación del hidróxido cálcico en carbonato cálcico, habida cuenta de las densidades de ambos, transcurra con un aumento de volumen de 0,05 % (*expansión*) no quita fuerza a la hipótesis (confirmada) de que el agrietamiento va ligado a un fenómeno de *retracción*. En efecto, la acción del dióxido de carbono no se limita a la fijación de éste sobre el hidróxido cálcico, sino que es más complicada, ya que el  $CO_2$  reacciona también con los silicatos y aluminatos, descomponiéndolos y formando geles de sílice y aúmina. El conjunto de todas estas acciones constituye un *proceso retractor*.

La acción del  $CO_2$  depende, en lo que respecta a su cuantía, del agua. La absorción del dióxido de carbono por pastas de cemento saturadas de agua o sumergidas es lenta, dada la pequeña solubilidad del  $CO_2$ . También es lenta en pastas muy secas, pudiendo afirmarse que hay un valor óptimo en el contenido de agua para el cual la velocidad de absorción de  $CO_2$  es máxima. En general, la absorción es más rápida en masas de consistencia tendiendo a seca.

Al perder agua por evaporación, las partes externas de una masa absorben  $CO_2$  con velocidad creciente hasta un máximo, lo que da lugar a una retracción. A ésta se suma la retracción propia del secado, que, consecuentemente, también es mayor en el exterior de las pastas de cemento y que, además, se produce con anterioridad a la otra.

### 2. 1. 2. exudación

Por otro lado, si por una causa cualquiera se produce una *exudación* de la pasta, a la parte superior de la masa afluye el agua o una *lechada* de cemento mucho más fiúida que el conjunto (mayor relación agua/cemento), la cual forma en el fraguado y endurecimiento una *película* o *costra* de naturaleza distinta a la del resto. Por supuesto que esta costra es susceptible de experimentar una retracción de secado *mayor* que el interior de la masa, estableciéndose entre ambas un comportamiento *diferencial*, tanto en cuanto al secado como en cuanto a la absorción de dióxido de carbono.

La exudación puede ser provocada por un exceso de agua o por un excesivo trabajo de amasado y alisamiento de la superficie de la pasta. Por otra parte, y aplicando al caso de la pasta de cemento conceptos de la técnica del hormigón, la exudación (segregación de lechada que, según los anglosajones, da lugar al “bleeding” y al “leakage”) es un caso particular de la *segregación* en general, la cual, cuando se refiere a los áridos, es signo de deficiencia en la granulometría (falta o sobra de finos).

En consecuencia, en el caso de la pasta pura de cemento, la exudación puede ser atribuible a una *molienda grosera* (o no suficientemente fina) del clínker, lo cual da como resultado la fácil *sedimentación* posterior de las partículas.

Dado, además, que la retracción, en igualdad de condiciones, aumenta con la *cantidad de cemento*, con la *finura* del mismo y con la *cantidad de agua* en la pasta, será mayor en la superficie de las masas que experimentan exudación, pues en ella se acumula una lechada flúida y rica en partículas finas de cemento.

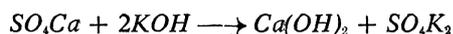
### 2. 1. 3. álcalis <sup>(3)</sup>

Los álcalis del cemento, provenientes de las materias primas, pueden encontrarse en forma fácil y rápidamente soluble en agua o combinados con silicatos y aluminatos (o en forma de compuestos vítreos).

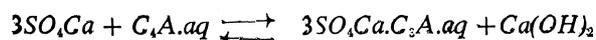
Combinados con silicatos y aluminatos forman  $KC_{23}S_{12}$  y  $NC_8A_3$ , respectivamente, cuando el enfriamiento del clínker de que procede el cemento es lento. Quedan en los compuestos de la fase vítrea si el enfriamiento del clínker es rápido.

Los álcalis fácil y rápidamente *solubles* se encuentran en forma de *sulfatos* o de *sulfato doble* de composición  $3SO_4K_2 \cdot SO_4Na_2$ , y abundan en esta forma en cementos cuyos crudos (y clínker) contienen sulfatos. De aquí que, al agitar uno de tales cementos con agua, se disuelva *al instante* una gran parte de los álcalis, y precisamente más óxido potásico que óxido sódico (aproximadamente 1/2 del contenido total de  $K_2O$  y 1/4 del contenido total de  $Na_2O$ ). Si el cemento procede de un clínker con un contenido escaso de sulfatos, la disolución rápida de álcalis apenas alcanza al 10 % de los mismos, aun cuando al cabo del tiempo pasen totalmente a la disolución.

Los álcalis suelen *acelerar* el proceso de fraguado, ya que en disoluciones alcalinas de fuerte concentración en  $OH^-$ , la cal es poco soluble y no forma disoluciones saturadas o sobresaturadas de  $Ca(OH)_2$ , a no ser que la presencia de sulfatos neutralice la acción inhibitoria de los álcalis en la disolución de la cal, eliminándolos según el proceso:



En este caso (como cuando no hay álcalis o los hay en muy pequeña cantidad) se forma instantáneamente  $C_4A.aq$ , que recubre y protege a las fases anhidras, retardando su hidratación. Lo mismo sucede cuando en presencia de sulfato cálcico se forma el sulfoaluminato trisulfato, según el proceso:



En este caso, el exceso de  $Ca(OH)_2$  desplaza el equilibrio hacia la izquierda, favoreciendo la formación del  $C_4A.aq$ . Aparte de ello, el  $3SO_4Ca.C_3A.aq$  también forma *películas* que protegen de la hidratación a los aluminatos anhidros.

Los álcalis pueden *carbonatarse* en atmósfera húmeda y fijar  $Ca(OH)_2$  en forma de  $CO_3Ca$ , con lo que pueden dar lugar a un *falso fraguado rápido*.

Vista la influencia indirecta de los álcalis en el fraguado, cabe añadir que los cementos, máxime si tienen un contenido elevado de  $C_3A$ , requieren una cantidad de yeso óptima desde el punto de vista de la retracción. Esta cantidad óptima, tanto más elevada cuanto mayor es el contenido de álcalis, es del orden del 3,5 al 4 % de yeso expresado en  $SO_3$ .

### 3. parte experimental

Se dispuso de muy poco material para tratar de resolver el problema planteado; tan sólo las cuatro galletas que figuran en la fotografía. Se careció del cemento con el que fueron hechas y, por lo tanto, no se pudo repetir el ensayo en distintas condiciones, propicias y desfavorables, como hubiera convenido.

Dado el distinto aspecto de las capas superficiales cuarteadas respecto del resto de la masa de las galletas, se procedió a separar aquéllas por medios mecánicos, lo cual no fue fácil, pues, contra todas las apariencias, las “escamas” estaban firmemente unidas a la masa subyacente.

Una vez hecha la separación se tritularon y homogeneizaron las dos muestras resultantes (muestra A, correspondiente a las “escamas” de la parte externa o superior de las galletas, y muestra B, correspondiente al resto de las mismas) y se procedió a su análisis químico completo, incluyendo la determinación de  $CO_2$  por el procedimiento del calcímetro gravimétrico (4) (5) y la de álcalis ( $Na_2O$  y  $K_2O$ ) por separado, siguiendo el método de fotometría de llama. Se calculó el *agua combinada* por diferencia entre la pérdida al fuego total y el contenido de  $CO_2$ . Los resultados de los *análisis* se refirieron a las respectivas muestras *calcinadas*, y con los nuevos datos resultantes se calculó la composición potencial del correspondiente cemento anhidro.

#### 3. 1. resultados

Los resultados quedan expuestos en el cuadro 1.

**CUADRO 1**

ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS GALLETAS													
%	Zona externa o superior («escamas» A						%	Zona interna o inferior (masa) B					
	Muestra resultante			Muestra calcinada				Muestra resultante			Muestra calcinada		
<i>P.F.</i>	19,25	19,25	19,25	—	—	—	<i>P.F.</i>	13,20	13,20	13,20	—	—	—
<i>R.I.</i>	0,92	18,84		1,14	23,33		<i>R.I.</i>	0,79	19,47		0,91	22,43	
<i>SiO<sub>2</sub></i>	17,92		27,12	22,17		33,58	<i>SiO<sub>2</sub></i>	18,68		28,20	21,52		32,49
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	5,75	8,28		7,12	10,25		<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	6,10	8,73		7,03	10,06	
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2,53			3,13			<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2,63			3,03		
<i>CaO</i>	49,27	49,27	50,46	61,02	61,02	62,49	<i>CaO</i>	54,64	54,64	55,87	62,94	62,94	64,36
<i>MgO</i>	1,19	1,19		1,47	1,47		<i>MgO</i>	1,23	1,23		1,42	1,42	
<i>SO<sub>3</sub></i>	2,50	2,50	2,50	3,09	3,09	3,09	<i>SO<sub>3</sub></i>	2,36	2,36	2,36	2,72	2,72	2,72
<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,60			0,74			<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,28			0,32		
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,13	0,73	0,73	0,16	0,90	0,90	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,05	0,33	0,33	0,06	0,38	0,38
Total:	100,06	100,06	100,06	100,06	100,06	100,06	Total:	99,96	99,96	99,96	99,95	99,95	99,95
<i>CO<sub>2</sub></i>	12,55	19,25					<i>CO<sub>2</sub></i>	3,25	13,20				
<i>H<sub>2</sub>O</i>	6,70						<i>H<sub>2</sub>O</i>	9,95					
<i>SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O</i>				3,43			<i>SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O</i>				7,15		
<i>C<sub>3</sub>S</i>				18,73	68,23		<i>C<sub>3</sub>S</i>				33,33	69,96	
<i>C<sub>2</sub>S</i>				49,50			<i>C<sub>2</sub>S</i>				36,63		
<i>C<sub>3</sub>A</i>				13,58	23,09		<i>C<sub>3</sub>A</i>				13,51	22,72	
<i>C<sub>4</sub>AF</i>				9,51			<i>C<sub>4</sub>AF</i>				9,21		
<i>SO<sub>4</sub>Ca</i>				5,25	5,25		<i>SO<sub>4</sub>Ca</i>				4,62	4,62	
Resto				3,51	3,51		Rcsto				2,71	2,71	
Total:				100,08	100,08		Total:				100,01	100,01	





Un detenido examen de los diagramas de difracción de rayos X permite poner de relieve los siguientes hechos:

- (1) Las alturas de picos de las líneas identificadas como correspondientes al  $Ca(OH)_2$  son mucho *menores* en el caso de la muestra A;
- (2) Consecuentemente con (1), las alturas de picos de las líneas identificadas como correspondientes al  $CO_3Ca$  son mucho *mayores* en el caso de la muestra A;
- (3) Las alturas de picos de las líneas identificadas como correspondientes al  $C_3S$  son algo *mayores* en el caso de la muestra A;
- (4) Las alturas de picos de las líneas identificadas como correspondientes al  $S.C_3A.aq$  ( $SO_4Ca.Al_2O_3.3CaO.12H_2O$ ) son algo *menores* en el caso de la muestra A;
- (5) Por el contrario, y en compensación, las alturas de picos de las líneas identificadas como correspondientes al  $3S.C_3A.aq$  ( $3SO_4Ca.Al_2O_3.3CaO.30H_2O$ —*ettringita*—) son algo *mayores* en el caso de la muestra A.
- (6) Las cantidades de  $Ca(OH)_2$  y de  $CO_3Ca$  encontradas son notables, en tanto que las de  $C_3S$ ,  $C_3A.6H_2O$  y *ettringita* son escasas; la cantidad de  $S.C_3A.aq$  es intermedia.

La comparación de los resultados del análisis químico y de los calculados, con los obtenidos por difracción de rayos X, conduce a establecer los siguientes asertos:

(a) Los puntos (i), (ii), (iii), (vi) y (vii), por una parte, y los puntos (1) y (2), por otra, se corroboran mutuamente, poniendo de relieve la validez de los correspondientes valores calculados y expuestos en el cuadro 1;

(b) Los puntos (iv) y (v), por una parte, y el punto (5), por otra, se corroboran mutuamente, poniendo de relieve la validez de los correspondientes valores calculados y expuestos en el citado cuadro 1;

(c) El punto (4) es consecuencia de (b).

### 3. 1. 2. Interpretación de los resultados

La aparición del cuarteamiento *superficial* de las galletas, con formación de escamas de alrededor de 1 mm de espesor, abarquilladas y despegadas parcialmente de la masa, tal como muestra la fotografía, se interpreta como un fenómeno de *agrietamiento* producido por *retracción*.

Se considera que esta retracción se produce en mucho mayor medida en la costra o capa superficial de las galletas que en el resto de la masa, por lo que presenta un carácter *diferencial*.

Se explica este fenómeno de *retracción diferencial*, mucho más acusado en la parte exterior de las galletas, por un comportamiento distinto de dicha parte externa y de la interna, tal y como si ambas estuvieran constituidas por cementos de *distintas* características.

Contribuyen a adoptar esta explicación las diferencias analíticas encontradas en ambas partes, así como las halladas en los valores calculados, confirmadas unas y otras por los resultados de difracción de rayos X.

En cuanto al *mecanismo* en virtud del cual se producen los hechos, cabe emitir la siguiente hipótesis: por una determinada causa, al confeccionar las galletas se produce una *exudación* de las mismas, en virtud de la cual rezuma hacia su superficie una *lechada*.

Esta contiene en disolución una buena parte (algo más del 60 %) de los álcalis totales del cemento, así como un ligero exceso de  $SO_3$  (yeso) sobre el contenido medio de este componente, de tal manera que la relación  $SO_3/\text{álcalis}$  es notablemente *menor* (del orden de la mitad) en esta zona externa. La alcalinidad en ella es notoriamente *mayor* que en el resto.

La lechada está, además, enriquecida en las partículas más finas del cemento, entre ellas las del *yeso* (que en el proceso de molidura con el clínker se refina más), lo que explica de paso el mayor contenido de  $SO_3$ .

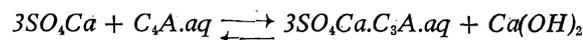
La mayor alcalinidad de la lechada y el hecho de encontrarse en la parte exterior, en inmediato contacto con la atmósfera, facilitan su *carbonatación*, precisamente hasta una profundidad determinada, correspondiente al espesor de dicha lechada.

Esta carbonatación transforma el  $Ca(OH)_2$  de la hidrólisis de los silicatos en  $CO_3Ca$ , liberándose agua, que, junto con la excedente de la lechada, se pierde en gran parte por evaporación. De aquí que en la parte exterior de las galletas resulte por cálculo un menor contenido de agua combinada.

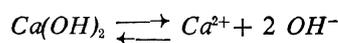
La carbonatación, más rápida y completa por el carácter fuertemente alcalino de la lechada, produce ya de por sí un *agrietamiento por retracción*. Al mismo tiempo, si la carbonatación tiene lugar sobre los álcalis, puede inducir un *falso fraguado rápido* o, en definitiva, unas condiciones de fraguado distintas a las que gobiernan en el interior de la masa.

Por otra parte, los álcalis por sí solos pueden *acelerar* el proceso de fraguado, acción que se suma a la anterior con idénticas consecuencias. A esto puede oponerse el mayor contenido de  $SO_3$  (y por lo tanto de yeso) en la parte externa, pero el hecho de ser menor la relación  $SO_3/\text{álcalis}$  en la parte externa que en la interna parece indicar que pesan más los álcalis en su acción que el yeso oponiéndose a ella.

Finalmente, el hecho de encontrar por difracción de rayos X mayor contenido de  $S_3C_3A.aq$  (el sulfoaluminato más rico en sulfato) en la zona externa, parece indicar que el equilibrio



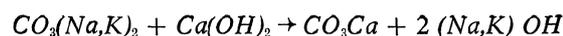
está desplazado hacia la derecha. Este desplazamiento puede muy bien estar favorecido, al menos en cierta medida, por la desaparición del hidróxido cálcico en virtud de una reacción de *carbonatación*, ayudada a su vez por los álcalis, según los procesos:



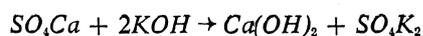
y



o bien:



con lo cual los álcalis quedan de nuevo disponibles para repetir el ciclo. En el desplazamiento del equilibrio anterior la desaparición del  $Ca(OH)_2$  como tal va acompañada de la desaparición de  $C_4A.aq$ , y, a su vez, el consumo de  $SO_4Ca$  en su reacción con el  $C_4A.aq$  impide la reposición de  $Ca(OH)_2$ , según la reacción:



En definitiva, la mayor cantidad de álcalis y de  $SO_3Ca$  en la parte externa de las galletas, unida a la mayor y más rápida carbonatación, pueden provocar un agrietamiento por retracción y una aceleración del fraguado. La retracción no es compensada por la mayor formación del  $S_3C_2A.aq$ , pues éste sólo tiene carácter expansivo cuando se forma por *reacción topoquímica* (7) (8) y no por *crystalización* a partir de una disolución. Tampoco está compensada por el mayor contenido de  $SO_3$ , pues la relación  $SO_3$ /álcalis es desfavorable a la parte externa.

Esto, por lo que respecta a las acciones de tipo químico. Pero, además, la lechada superficial es más rica en agua y en partículas finas de cemento, y esto de por sí contribuye también a una mayor retracción.

Así, pues, por razones de tipo tanto químico como físico, puede explicarse el agrietamiento por retracción, consecuencia de una exudación o sedimentación de la pasta.

En cuanto a la causa directa de esta exudación, cabe proponer como explicación una granulometría anormal y hasta discontinua del cemento, probablemente ligada a una molturación grosera, por alguna avería o mal funcionamiento de los molinos de clínker, debido a causas mecánicas.

No precisamente en este caso, pero sí en otro muy análogo, pudieron atribuirse con seguridad ciertas dificultades de fraguado, ciertos valores erráticos de la consistencia y una mayor tendencia a la retracción, a funcionamiento anómalo de la sección de molienda de clínker.

## 4. conclusiones

1.<sup>a</sup> El análisis químico, la fotometría de llama, la composición potencial calculada y los diagramas de difracción de rayos X revelan diferencias notables en la composición y constitución de la zona externa ("escamas") e interna, de galletas de pasta pura de cemento que presentan un cuarteamiento superficial de hasta 1 mm de penetración.

2.<sup>a</sup> La consideración de estas diferencias desde un punto de vista químico y también físico permiten suponer una retracción mucho más fuerte en la zona externa de las galletas.

3.<sup>a</sup> Esta retracción es atribuible a una exudación de la pasta con segregación de finos, álcalis y yeso, principalmente, hacia la parte superior y externa de las galletas.

4.<sup>a</sup> Una causa bastante probable de dicha exudación puede ser una granulometría anormal del polvo de cemento (con exceso de gruesos o finos) motivada por una deficiencia de naturaleza mecánica en el proceso de molienda.

## bibliografía

1. BOGUE, R. H.: «The Chemistry of Portland Cement», 2<sup>nd</sup> ed. Reinhold Pub., Co., New York, 1955.
2. LEA, F. M.: «The Chemistry of Cement and Concrete 2<sup>nd</sup> ed. E. Arnold Pub., Ltd, London, 1956.
3. CALLEJA, J.: «Los álcalis en la estructura del clínker de cemento Portland». *Revista de Ciencia Aplicada*. XIV (76/5), 397 (1960).
4. CALLEJA, J.: «Un calcímetro gravimétrico». *Materiales de Construcción: Últimos Avances*, núm. 87 (1958).
5. P. C. C. H. 64: Nueva versión, Normas y manuales del I. E. T. C. C. Madrid, 1964.
6. TRIVIÑO, F.; SAGRERA, J. L., y CALLEJA, J.: «La preparación de las muestras para análisis por rayos X. II. Difracción». *Materiales de Construcción: Últimos Avances*, núm. 113 (1964).
7. DREYFUS, J.: «La Chimie des Ciments». Editions Eyrolles, París, 1950.
8. LAFUMA, H.: «Los aluminatos de calcio en el cemento aluminoso y en el cemento Portland», Monografía núm. 239 del I. E. T. C. C. Madrid, 1964.