

67-37.00A.12=60

689 - 27

influencia que el tipo de conglomerante ejerce en la durabilidad de los hormigones frente a los sulfatos

PABLO G. DE PAREDES GAIBROIS

Jefe de 1ª Sección de Estudios Especiales de Conglomerantes,
del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento

Esta modesta contribución al Primer Coloquio Internacional sobre las Obras Públicas en terrenos yesíferos se ha podido realizar gracias al impulso recibido de la Dirección del Instituto Eduardo Torroja y la colaboración de mis colegas y mis auxiliares. A ellos debe atribuirse la posible utilidad de este trabajo.

Las obras de hormigón destinadas a estar en contacto con medios, preferentemente líquidos, que contienen iones SO_4^{2-} , han adolecido de una durabilidad limitada, ya esté el medio agresor constituido por los sulfatos alcalinos o por los alcalinotérreos; ya sean estos compuestos originados por transformaciones de origen físico-químico, o debidos a procesos biológicos. La experiencia ha establecido una relación implícita entre la existencia del grupo SO_4^{2-} mencionado y el acortamiento del periodo útil de vida de las estructuras.

El fenómeno obedece a múltiples variables capaces muchas de ellas de inhibir e, incluso, invertir el sentido (destructor) de las reacciones. En esta comunicación sólo pretendemos exponer el estado actual de una faceta del problema: la contribución que la naturaleza química del conglomerante tiene en el desarrollo y signo de la durabilidad alcanzada por la estructura sometida al ataque.

Este aspecto, que parece tan limitado, permite establecer una división que radica en la forma cómo puede el conglomerante ejercer su influencia. En el hormigón, el conglomerante representa la parte más evolutiva del mismo, casi diríamos, su estructura noble; puede contribuir con signo positivo al desarrollo de la durabilidad directamente, en cuanto, por las específicas propiedades químicas de los productos de su hidratación y endurecimiento, no tengan lugar reacciones con el SO_4^{2-} de consecuencias destructoras, o, si las hay, carezcan de carácter perjudicial; indirectamente en la medida que incremente las cualidades físicas defensivas, es decir, las que impidan o dificulten la penetración del medio agresor en la masa del hormigón.

El primer paso hacia el conocimiento de las posibles reacciones químicas entre los sulfatos y los conglomerantes hidratados, lo constituye el estudio de los sistemas químicos que contienen los productos de la actividad hidráulica de estos últimos, y entre los sulfatos, aquel que ocupa con categoría de motivo este primer Coloquio, es decir, el sulfato cálcico.

A continuación exponemos las posibilidades que se presentan durante la hidratación de los diferentes tipos de conglomerantes para la formación de los compuestos perjudiciales.

Seguidamente, se considerarán las posibles soluciones al problema referidas solamente al conglomerante empleado.

Finalmente, se describirán los ensayos emprendidos por el I. E. T. c. c.

31

El agente destructor

Los morteros y los hormigones que han estado expuestos a la destrucción causada por los sulfatos, presentan una disminución en su cohesión y un agrietamiento. La primera conclusión que se deduce, es atribuir a un fenómeno expansivo el efecto destructor; un mortero atacado por disoluciones de sulfato cálcico o de sulfato sódico termina por convertirse en una masa blanda e incoherente; si el ataque lo realiza una disolución de sulfato magnésico, se llega a una masa disgregada formada por partículas duras.

La forma más sencilla de imaginar el ataque de los sulfatos, es la reacción entre el hidróxido cálcico, liberado durante el endurecimiento del conglomerante, y el anión SO_4^{2-} , para originar el yeso (cristalizado), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los volúmenes moleculares del hidróxido cálcico, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y del yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, son, respectivamente, 33,2 y 74,3; la conversión del primero en el segundo casi duplica el volumen.

Desgraciadamente, no es tan sencillo el proceso destructivo sufrido por morteros y hormigones; también es un fenómeno disruptivo la causa inmediata, pero ésta no pasa de ser la consecuencia de unas reacciones que se realizan entre los compuestos de aluminio y de hierro del conglomerante y el sulfato cálcico que se forma por un proceso similar al ya citado, o que se halle disuelto en un medio líquido, como es el caso de las destrucciones originadas por contactos con suelos y aguas yesíferas.

Es ya antiguo el conocimiento del llamado «bacilo del cemento», descubierto por Candlot y Michaelis, que le designaron así por su forma, al observarlo, recién originado, en el microscopio y, también, por sus efectos.

Se han identificado sales complejas de aluminato tricálcico y de ferrito tricálcico con el yeso; H. Kühl (39) las clasifica en dos categorías: Tipo I y II.

Tipo I: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30$ ó $32\text{H}_2\text{O}$ (9) (61).

Tipo II: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (50).
Los complejos férricos son:

Tipo I : $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (25) (4).

Tipo II: $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (54).

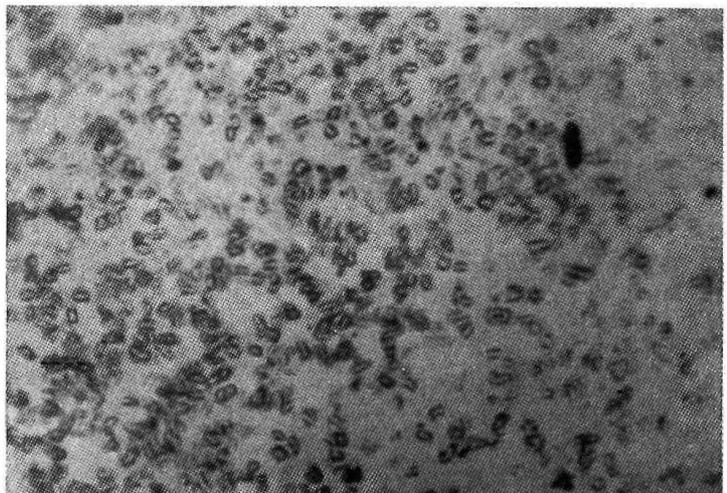
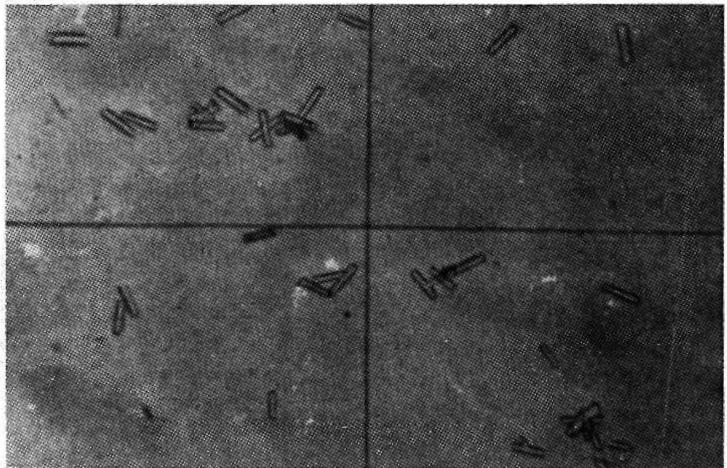
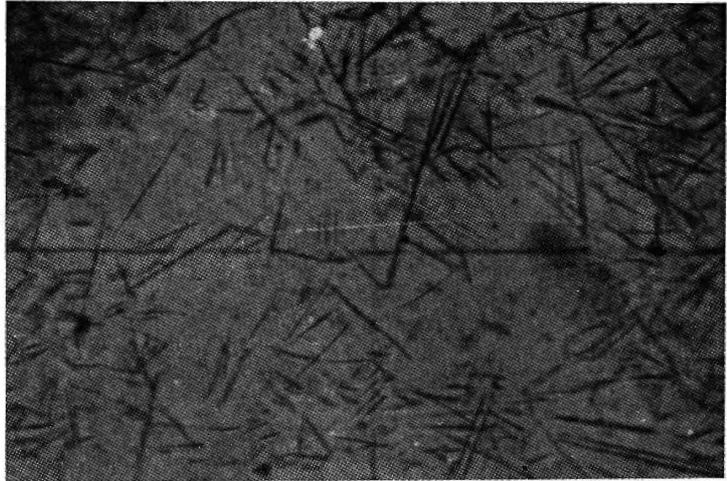
Propone Smolczyk (69) designar estas sales como «Fase AFt» y «Fase AFm», según sean tres o una las moléculas de sulfato cálcico que contengan.

El sulfoaluminato cálcico del tipo I, o trisulfato, se encuentra como mineral. Según Dana (11) se le encuentra en las cavidades de las calizas metamórficas, y como inclusiones en la leucitanefelina cerca de Ettringen entre Mayen y el lago Laache, próximo a Coblenza, en Renania. A ello debe su nombre de «Ettringita».

También aparece acompañando a la afwillita en la zona de contacto entre calizas y doleritas, en Scawt Hill, próximo a Larny County, en Irlanda. En Arizona (Norteamérica), la ettringita aparece como producto de alteración de los silicatos de calcio y aluminio en las minas de Lucky Tombstone Cochise County.

Ha sido objeto de estudios físico-químicos muy completos realizados por Jones (27), D'Ans y Eick (13), principalmente; estos autores exploraron el sistema cuaternario $\text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ a 20 y a 25°C. Eitel (16) ha glosado estos trabajos (13), aclarando algunos extremos y mejorando la representación gráfica del sistema.

Diversos hábitos cristalininos de la fase AF



J. D'Ans y H. Eick Z. K. G. (1953), 9.

Forma cristales hexagonales, aciculares, que se reúnen en agrupaciones estrelladas, formando «erizos». Los índices de refracción son: $\omega = 1.464$, $\varepsilon = 1.458$. Carácter óptico negativo. Densidad, 1,73.

Este hábito cristalino varía según la composición de la disolución de la cual cristaliza, como han comprobado D'Ans y Eick; en las disoluciones ricas en SO_4^{2-} aparecen prismas gruesos y cortos; cuando la concentración es baja, aparece la forma más conocida de agujas finas.

En el año 1929 confirmaron Lerch, Aston y Bogue (50) la existencia de una sal compleja del aluminato tricálcico y del sulfato cálcico que sólo contiene una molécula de este último unida a otra del primero:



es el sulfoaluminato monosulfatado del tipo II de Kühl. Más tarde, la existencia de este complejo ha sido confirmada por numerosos investigadores (37).

Este complejo monosulfatado se presenta en forma de placas hexagonales que, observadas en el microscopio, suelen aparecer de perfil como agujas que al situarse sobre las placas dan al conjunto un aspecto semejante al de placas con estrías en forma estrellada. Los índices de refracción tienen los valores de $\omega = 1.504$, $\varepsilon = 1.488$, y el carácter óptico es negativo.

En forma cristalina y espectro de rayos X el monosulfato tiene gran semejanza con el aluminato tetracálcico $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Jones (28) comprobó que en concentraciones bajas de CaSO_4 y CaO , aparecen disoluciones sólidas formadas por $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

A 25°C de los dos complejos, de aluminato y sulfato cálcicos, es el trisulfato, o tipo I, la forma estable; siendo el monosulfato o tipo II, inestable o metaestable en determinadas condiciones.

A esta temperatura se realiza la transformación:



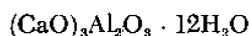
que para Eitel (16) es totalmente reversible y que al transcurrir en el sentido de formar el trisulfato tiene lugar con aumento notable de volumen [Spengerberg (77)].

A partir del trisulfato, Lafuma (43), Brocard (43), Kalousek (32) y Adans (32) consiguieron obtener el monosulfato a temperaturas menores de 100°C; incluso Kühl y Albert (37) no pudieron obtener el trisulfato a más de 40°C; cuando Michaelis (61) trató de obtener el trisulfato en agua hirviendo, sólo consiguió el monosulfato.

A temperaturas superiores a 100°C, el monosulfato es la forma estable; pero a 20°C también puede formarse si no existe cantidad suficiente de yeso; Koyagani (35) ha observado que el monosulfato se forma cuando, en la fase líquida, la relación molecular $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ es muy próxima a 2; también el trisulfato puede transformarse en monosulfato en contacto con disoluciones de aluminato.

Si el pH de las disoluciones se halla entre 12,5 y 13,4, también se forma el monosulfato, afirma Otemann (63).

La presencia de álcalis, en cantidad similar a la que existe en el agua de amasado de un portland (1%) no altera las relaciones de la fase sólida (Kalousek) (30), pero hace estable la solución sólida de monosulfato. Aunque es necesario investigar más, acerca de estas soluciones sólidas, Kalousek sugiere la posibilidad de formación de las mismas según el esquema:



Con el agua se hidroliza el sulfoaluminato trisulfato según el esquema:



Las concentraciones de equilibrio a 25°C son, en milimoles por litro:

$$\text{CaSO}_4 = 1,5 \qquad \text{CaO} = 0,77 \qquad \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,87$$

En contacto con disoluciones de sulfato sódico, es más soluble que en el agua y, aparte de una ligera descomposición por solubilización incongruente, el trisulfoaluminato permanece estable.

El sulfato magnésico lo descompone con formación de yeso, hidróxido de aluminio y de magnesio; el pH de la solución saturada de hidróxido magnésico es más bajo (10,5) que el alcanzado cuando el trisulfato se disuelve en agua, por lo cual aparece una progresiva descomposición.

En disoluciones acuosas de hidróxido cálcico o sulfato cálcico, permanece estable el trisulfato, disolviéndose congruentemente, desde una concentración de 0,027 g de CaO/l hasta la de 0,15 g CaO/l.

Los carbonatos alcalinos en disolución descomponen al trisulfoaluminato, y los cloruros incrementan su solubilidad (30).

De este conjunto, ni muy diáfano ni muy concordante, de observaciones, deduce Lea (44) que en una disolución saturada en CaO y CaSO₄, el aluminato tricálcico forma, en primer lugar, el complejo tipo I con tres moléculas de CaSO₄, y, cuando se agota o disminuye el CaSO₄, empieza a formarse el complejo de tipo II con una sola molécula de CaSO₄.

Finalmente, el sulfoaluminato tipo I se convierte, en ausencia de yeso, al cabo de dos o tres meses, en aluminato tetracálcico (CaO)₄Al₂O₃ · nH₂O y yeso, lo que confirma el esquema de Kaulousek.

Por desgracia, no existe la necesaria comprobación de que, en la alteración de los conglomerantes provocada por los sulfatos, las cosas ocurran en igual forma como transcurren en los sistemas químicos estudiados tan detallada y exhaustivamente por Jones (27), D'Ans y Eick (13) y Eitel (16).

Los complejos de sulfato cálcico con el aluminato han sido más conocidos que sus análogos de hierro. También éste forma los dos tipos I y II con tres o una molécula de sulfato cálcico.

El complejo con tres moléculas de sulfato cálcico, tipo I de Köhl, (CaO)₃Fe₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O, fue obtenido por Bogue y Lerch (44); más tarde, también lo sintetizaron G. Malquori y V. Cirilli (54) y F. E. Jones (29). Smolczyk (71) lo puso de manifiesto, con el espectrograma de rayos X, en morteros exentos de alúmina; él compara los caracteres cristalinos, las constantes de red y la forma, de los complejos de aluminio, naturales y artificiales, con los de hierro (todos del tipo I), y deduce que el complejo de hierro posee un eje *c* más similar al de la ettringita natural que el complejo de aluminio, mientras en éste es el eje *a* el más concordante.

Este complejo de hierro, tipo I, forma disoluciones sólidas con el correspondiente de aluminio que tienen como límite una relación de tres moles de Fe₂O₃ a un mol de Al₂O₃. Se presenta como agujas hexagonales uniáxicas positivas, con índices $\omega = 1,486$, $\varepsilon = 1,492$ (44).

El complejo de hierro, de tipo II, con sólo una molécula de sulfato cálcico: (CaO)₃Fe₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂O, fue estudiado por Malquori y Cirilli (54). No hay constancia de que forme disoluciones sólidas con el complejo análogo de aluminio.

Es destructora siempre la formación de los complejos que, de acuerdo con Smolczyk (69), agrupamos bajo la denominación de fase AFt o AFm.

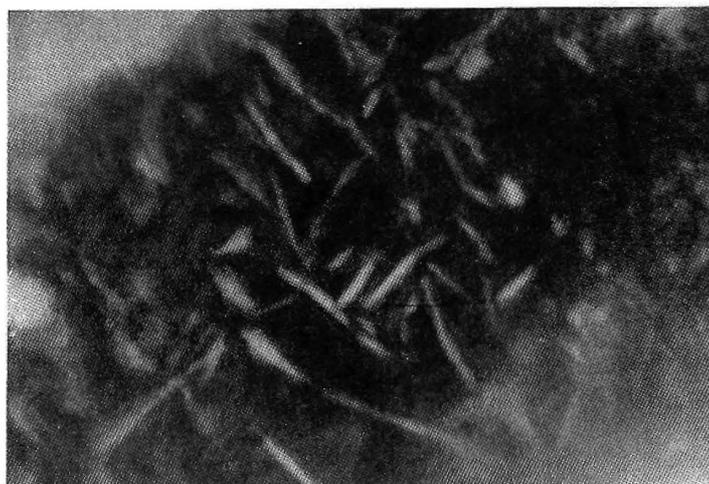
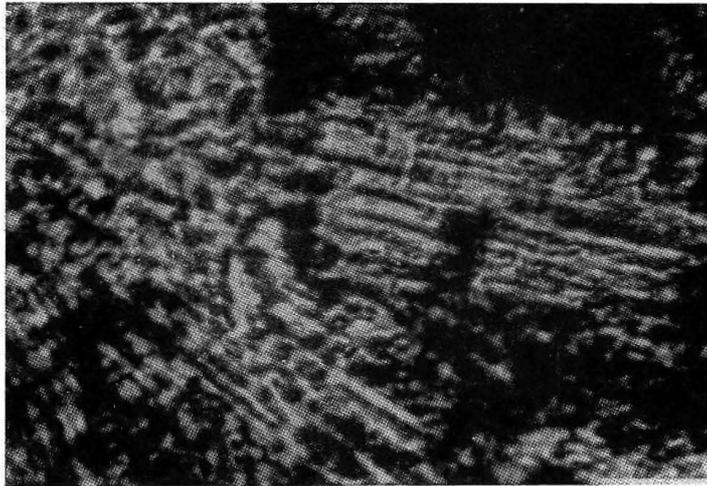
En primer lugar, la existencia de los cementos sobresulfatados constituye una prueba de que la fase AFt o AFm es capaz de proporcionar cohesión suficiente y compuestos insolubles para clasificar estos conglomerantes como hidráulicos.

La conciliación entre los dos hechos experimentales: por una parte las destrucciones asociadas a la formación de AFt y, por otra, el carácter hidráulico de los cementos sobresulfatados, reside en las distintas condiciones que para la formación de la citada fase reinan en uno u otro grupo de fenómenos, al parecer antagónicos.

Las observaciones de Le Chatelier, Lafuma, Bogue, Lerch, Taylor y Brown parece aclarar esta contradicción. Según la opinión de estos investigadores, si la fase AFt se origina por cristalización de una disolución que contenga los componentes, la formación sólida no es dañina, pues los cristales se alojan, una vez formados, en los poros de la masa cementicia. Pero si el aluminato o el ferrito tricálcico sólidos están en contacto con la disolución que contiene los otros componentes (SO_4^{2-} y Ca^{2+}), la reacción del tipo topoquímico da lugar a que el agua necesaria para la cristalización se fije en el lugar adonde se forma el complejo, y el gran incremento de volumen, local, origina el agrietamiento.

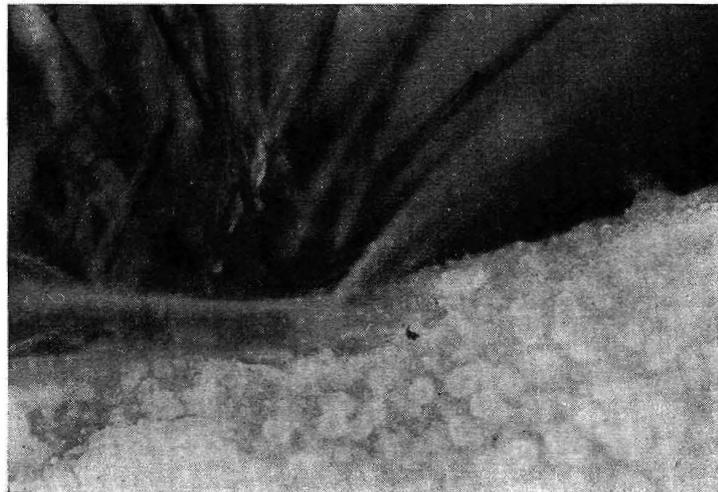
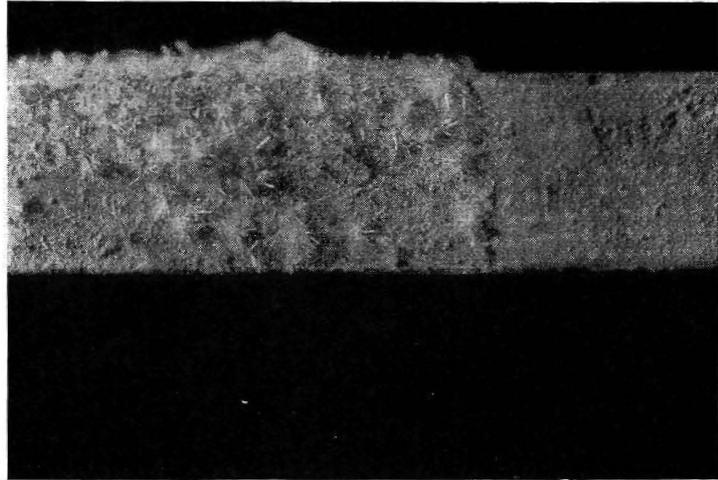
Recientemente, Wittekind (83) y zur Strassen (84), han observado que la fase AF, cuando se forma a partir de una disolución, se presenta en cristales pequeños, lo que les hace suponer que rellena los poros. D'Ans y Eick (14) opinan que esto ocurre así en los conglomerantes constituidos por escorias excitadas mediante sulfatos.

Fase AF dispersa estadísticamente



Smolczyk Z. K. G. (1961).

Cristales de fase AFt sobre morteros SF



Smolczyk (72) ha podido fotografiar las dos formas de ordenarse los cristales de la ettringita, y, por analogía, de la fase AFt; en las reacciones de tipo topoquímico se pueden observar los cristales aciculares, largos, agrupados en haces a partir de centros discretos de concentración y ejerciendo presión, en su desarrollo, sobre las paredes de las cavidades en el hormigón; por el contrario, la formación del mismo compuesto en la masa hidratada de un conglomerante sobresulfatado aparece en cristales muy cortos, tanto que a veces es difícil verlos en regiones que no sean los bordes de la preparación microscópica, y, esto es lo más importante, la distribución de estas minúsculas agujitas es completamente estadística, sin que aparezcan reuniones, haces ni módulos que indiquen una concentración local y sin disminuir la durabilidad.

Para Hansen (23) no existe en la actualidad ninguna prueba experimental de que el $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$ no pasa a la disolución antes de reaccionar.

Los conglomerantes y el yeso Cementos portland

Actualmente se clasifican los procesos químicos que se desarrollan durante el endurecimiento del cemento portland en reacciones producidas, previa disolución de los materiales origina-

les seguida de la hidratación de los mismos y separación de sólidos en la fase líquida; o por interacción, sin previa disolución, de alguno de los componentes e integración local del agua en la fase sólida formada, es decir, por reacción topoquímica.

En este último tipo de reacciones se forman películas o capas de geles alrededor de los gránulos aislados del conglomerante y, por engrosamiento de estas formaciones criptocristalinas, se llega a la formación de una masa gelatinosa coherente.

Según este esquema, el conglomerante fraguado y endurecido es una masa gelatinosa atravesada por minúsculos poros y canalillos; es necesario distinguir entre los macroporos que se forman sobre la superficie de contacto con los áridos, en los morteros y hormigones, los poros capilares y los poros de gel; a efectos de durabilidad, estas dos últimas categorías de cavidades son el lugar donde se realizan las reacciones que condicionan la durabilidad de carácter químico, siendo en los otros donde preferentemente se manifiestan las alteraciones de orden físico.

T. C. Powers (68) ha investigado muy detalladamente el comportamiento del agua que rellena los poros del gel; en ellos el agua está tan perfectamente ligada a la masa de gel, que es inoperante por su amovilidad. El agua de los poros capilares llega a ponerse en equilibrio con la contenida en la atmósfera circundante, incluso puede evaporarse totalmente cuando la humedad relativa del aire es inferior a 75 %. Las nuevas formaciones que el ataque químico origine se situarán en los poros capilares cuando éstos se hallen llenos de líquido.

Se hace mención de estas ideas para fijar, en sus proporciones justas, la importancia de los factores que intervienen en las destrucciones originadas por el yeso y sus disoluciones.

En la fase líquida que rellena los poros capilares tiene lugar la formación de la fase AF (t ó m); el estudio que D'Ans y Eick (13) realizaron en el sistema $\text{Ca(OH)}_2 - \text{Al(OH)}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$, les ha permitido establecer las siguientes conclusiones:

Si en la mencionada fase líquida la relación molecular $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ alcanza un valor menor o, a lo sumo, igual a 1/3, se origina, con carácter casi exclusivo, el complejo del tipo I o «trisulfato».

Cuando, en dicha fase, la misma relación presenta valores comprendidos entre la unidad y 1/3, junto con el complejo tipo I, aparece el tipo II o «monosulfato». Finalmente, para valores de la mencionada relación superiores a a unidad, no aparece el complejo tipo I y sí el complejo tipo II o, mejor dicho, las disoluciones sólidas del mismo con el complejo $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Los autores citados fijan como límite mínimo de concentración al CaSO_4 , necesario para la formación del complejo I, el valor de 4 mg/l; comparadas esta magnitud con los límites de peligro señalados en la norma DIN 4030 (15) de 300 mg/l y en el Digest 31 de la Building Research Station (8), así como la norma más generalizada de que un buen hormigón de portland resiste concentraciones incluso de 1.000 mg/l de SO_3 , aparece una manifiesta contradicción; ésta es explicable por la autoprotección superficial del hormigón ocasionada en su carbonatación, que actúa, además, haciendo desaparecer la cal liberada durante el endurecimiento y necesaria para la formación del sulfocomplejo.

A concentraciones tan pequeñas, la formación de ettringita es sólo superficial y la velocidad de difusión tiene tan poco valor que no se alcanza, en un tiempo mensurable, el equilibrio (D'Ans y Eick).

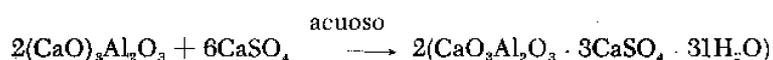
Aunque no es válido extender al conglomerante hidratado las propiedades que individualmente posean los componentes, no deja de ser interesante conocer su reaccionabilidad frente a los sulfatos, en general, y principalmente al yeso, pues no cabe dudar de la influencia que en el signo de la durabilidad total tiene la posible vulnerabilidad de los componentes de la pasta hidratada.

Thorwaldson (79) y sus colaboradores, en 1925, experimentaron la durabilidad de morteros 1 : 5, compuestos por arena y silicato tricálcico o bicálcicos puros.

El silicato tricálcico resulta mucho más atacable que el bicálcico; en los ensayos se apreció que el β C_3S resiste, sin alteración, dieciocho años de ataque (plazo de la publicación citada); en tanto el tricálcico, ya a los nueve años de inmersión en disolución saturada de yeso experimentaba una expansión medible.

A pesar de estas experiencias, Bogue (5) explica la innegable influencia favorable que un contenido alto de silicato tricálcico tiene en los morteros y hormigones cuyo conglomerante es rico también en aluminato tricálcico, por el precoz desarrollo de resistencias mecánicas y la compacidad que produce en la estructura del mortero, factores ambos contrarios a una difusión hacia el interior de la disolución agresiva.

El peligro del ataque por los medios yesíferos se ha centrado, casi unánimemente, en el aluminato tricálcico. D'Ans y Eick (13) representan las reacciones por medio de ecuaciones que no han sido directamente comprobadas:



Las experiencias realizadas por L. A. Dahl (12), a largo plazo, sobre 27 cementos norteamericanos, mostraron que, en general, los conglomerantes con un contenido de C_3A (calculado según las fórmulas de Bogue) menor del 7% resisten bien en los medios yesíferos, lo que no ocurre para un contenido mayor de esa cantidad. Este resultado concuerda con los obtenidos por Bogue, Lerch y Taylor (4). En las experiencias de Thorwaldson, ya citadas, se ensayaron morteros que, además de los silicatos cálcicos puros, contenían trialuminato, por ejemplo: $0,53C_3S + 0,26\beta C_3S + 0,21C_3A + 7,5$ arena, y observó que la presencia del C_3A destruía la resistencia al ataque que poseían las mezclas de sólo silicatos. Merriman (53) observó también una relación entre el contenido de aluminato y la vulnerabilidad del conglomerante. Todas las experiencias conducen a fijar un límite máximo de C_3A que oscila entre 5 y 7%.

Pero no es correcto atribuir a sólo la presencia de C_3A la causa de la menor resistencia, pues hay otro factor capaz de modificar profundamente este criterio: la cuantía alcanzada por la fase vítrea en el clínker. Parker (65) ensayó pares de clínkeres de igual composición, pero con un enfriamiento muy diferente, lo que producía una fundamental diferencia en la cantidad de fase vítrea; y encontró que la relación antes observada entre el C_3A y la resistencia a los sulfatos, sólo se cumplía en los clínkeres pobres en fase vítrea; Bogue también confirma esta conclusión.

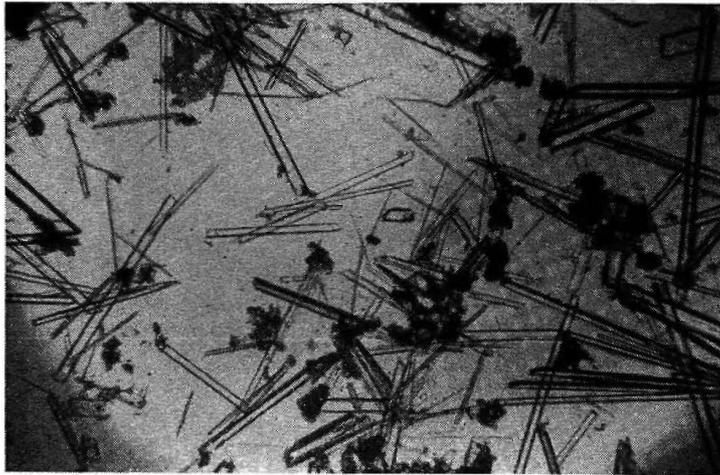
Respecto a la fase férrica, nos remitimos al trabajo de nuestro colega señor Soria Santamaría (75) para una amplia y documentada información; sólo hacemos resaltar que Malquori y Cirilli (55) demostraron que el clásico componente C_4AF no puede ser considerado como un compuesto independiente, sino como un término intermedio en la serie de disoluciones sólidas de composición $2CaO(FeAl)_2O_3$.

Cuestión aparte es la relativa a la reaccionabilidad del hidróxido cálcico liberado en la hidratación o, mejor, hidrólisis de los silicatos (tricálcico, principalmente) del clínker (57).

Parte de este hidróxido se recombina con la sílice y forma como producto final un silicato monocálcico hidratado; el excedente de esta reacción se recubre de una película protectora, difícilmente soluble, que le protege del ataque; esta película la forman los compuestos citados en el párrafo anterior, que adoptan la forma de un gel, cosa no extraña, ya que son reacciones topoquímicas, es decir, sin previa disolución, las que los originan.

Estas ideas generales constituyen una hipótesis de trabajo que, hasta cierto punto, se considera confirmada, especialmente por el examen con el microscopio electrónico, en el cual pueden reconocerse las agujas, bandas, placas y masas informes que forman los silicatos, aluminatos y ferritoaluminatos cálcicos.

Fase AF sobre
cemento SF



Microfotografía nicoles cruzados.

Ya de esta imagen podemos deducir predicciones relativas a la durabilidad del hormigón, aun en el caso que los áridos sean totalmente estables. El hormigón será tanto menos durable cuanto más poroso sea, cuanto más cal libre, mayor cantidad de álcalis, y de aluminato contenga el conglomerante y, finalmente, cuanto más se retrase el endurecimiento de la masa, en tanto éste contribuye a bloquear el acceso a las cavidades internas y es un síntoma del abundante desarrollo de geles criptocristalinos.

Cementos siderúrgicos

El «Pliego general de condiciones para la recepción de conglomerantes en las obras de carácter oficial», publicado el 20 de enero de 1960 (67) reúne, bajo la denominación de «Siderúrgicos», conglomerantes que pertenecen a dos especies bastante diversas. Comprende una de ellas los denominados portland siderúrgico (PS), portland de alto horno (PHA) y siderúrgico-clínker (SC); otra especie está representada únicamente por el cemento sobresulfatado.

Es lícito establecer esta distinción porque, en tanto los primeros tienen gran semejanza con el portland en sus reacciones de hidratación y productos finales, el segundo difiere fundamentalmente de todos ellos, ya que, precisamente, debe la cohesión de su pasta fraguada al compuesto que resta solidez a los demás.

Los conglomerantes constituidos por clínker de portland, escorias siderúrgicas básicas (granuladas) y yeso, tales como los PS - PHA - SC del «Pliego» citado, evolucionan durante su fraguado y endurecimiento en una forma muy similar al portland, y tanto más semejante cuanto en mayor proporción éste se encuentre en la mezcla. Las escorias granuladas deben poseer un estado vítreo de equilibrio congelado, en el cual no cabe suponer la existencia de los compuestos definidos e identificados en el clínker de portland.

Por esta causa, el proceso de hidratación de las escorias siderúrgicas básicas granuladas está menos conocido que el de otros materiales conglomerantes.

El vidrio sílico-aluminoso que forma la mayor parte de los granos de la escoria siderúrgica, básica, granulada, posee, según Zachariasen, una textura de red cristalina deformada; en presencia o en contacto con la disolución cálcica que el componente clínker proporciona al hidratarse y actuar como excitador de aquélla, sufre una disociación y reordenamiento del esqueleto vítreo que, en último término, produce una disminución del pH en el lugar donde esta reorganización ocurre y, por lo menos, una formación de silicato cálcico hidratado, con el consiguiente decrecimiento de la concentración local de iones calcio (56) (7) (73).

Esas condiciones locales de pH y Ca^{2+} conducen a la formación de ettringita o cualquier otro término de la serie AF (t o m) en los diminutos cristales, ordenados estadísticamente e identificados microfotográficamente por Smolczyk (72) anteriormente citados. Esta modalidad es inocua en cuanto a formación de grietas, y el autor citado llega a la conclusión de que, incluso con escorias muy activas, la formación de ettringita no es dañina en los hormigones cuyo conglomerante contiene escoria siderúrgica.

La mayor durabilidad que los conglomerantes siderúrgicos proporcionan se debe también a la formación de hidrogranates o soluciones sólidas de aluminato o ferritos tricálcicos hidratados, con silicatos; estos compuestos, cuya formación, según Dorr (18) y H. S. Schmitt (18), depende de la concentración del calcio, poseen una gran resistencia química al ataque por los sulfatos.

No es lícito deducir, sin más, que los conglomerantes siderúrgicos son «sulfatos estables» a ultranza; para que ello se cumpla es necesario que los dos componentes, clínker y escorias, sean apropiados; esto parece cumplirse tanto mejor cuanto menos aluminato tricálcico cristalino contenga el clínker y cuanto más activamente intervenga la escoria en la hidratación y endurecimiento. Si estas condiciones no se cumplen se puede llegar a preparar un hormigón más susceptible al ataque por los sulfatos, que si estuviese preparado con sólo portland; pues al tratar de alcanzar una mayor compacidad, cualidad ésta altamente coadyuvante a la durabilidad, mediante el enriquecimiento del hormigón en conglomerante, se aumenta la proporción del componente inestable-clínker.

Hoy día, por desgracia, ni el análisis químico ni el conocimiento del aluminato tricálcico presente permite predecir la «sulfato-durabilidad» de un conglomerante siderúrgico. Sólo es válida la observación, a largo plazo, de hormigones en condiciones reales (73).

El otro grupo de los conglomerantes con escorias lo integran el cemento sobresulfatado, designado en nuestro Pliego con la cifra «SF 150». Este tipo de conglomerante difiere de los demás en que el elemento que origina cohesión es precisamente la ettringita. ¿Cómo el compuesto responsable de la disgregación puede funcionar en sentido constructivo? La explicación reside en la diversa textura que adquiere según cada caso.

Cuando la disolución que contiene SO_4^{2-} y Ca^{2+} reacciona sobre la superficie de un aluminato anhidro y sin que el aluminato pase previamente a la disolución, la reacción, de tipo topográfico (39), transcurre con un aumento local o «tópico» de volumen dando lugar al agrietamiento; la textura cristalina, que se ha podido comprobar con el microscopio, es de agujas reunidas paralelamente en haces que se desarrollan a partir de centros discretos, como anteriormente se ha mencionado.

Si la reacción o reacciones que originan la ettringita se desarrolla entre iones en disolución, ésta se precipita en cristales muy cortos, distribuidos estadísticamente en la masa y no se produce agrietamiento (70).

La concentración del ion SO_4^{2-} es causa, también en la activación, de las escorias siderúrgicas, de la formación de ettringita en prismas muy pequeños cuando la concentración de sulfatos es grande (70) como es el caso del cemento sobresulfatado.

En este conglomerante la formación del aluminato tricálcico-trisulfato (ettringita) distribuido en la pasta en forma estadística hace que este complejo funcione, a efectos mecánicos, con forma algo parecida a la del amianto en el fibrocemento.

También en este conglomerante, junto al aluminato tiosulfato, se forma, cuando todo el sulfato cálcico presente se haya consumido, el aluminato monosulfato y un gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$, junto con los silicatos cálcicos hidratados, especialmente el de tipo CSHI o $(0,8 \text{ a } 1,5) \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Cementos puzolánicos

En la historia de la construcción representan los conglomerantes que contienen puzolana el prototipo de la máxima durabilidad, especialmente en obras marítimas.

En cuanto se refiere al ataque por ambientes (suelos o aguas) que contienen yeso no se puede, sin más, aceptar ese criterio; en estos materiales no deberá olvidarse que las cualidades de durabilidad atribuibles a la presencia de la puzolana, en la mezcla, clínker de portland y puzolana, no se pueden considerar actuantes hasta un período no menor del mes a partir de la fecha de amasado. También convendrá tener en cuenta que la durabilidad lograda será tanto mayor cuanto más estable frente al yeso sea el clínker de portland componente.

La durabilidad estará condicionada a la concentración de cal; ésta será el resultado de la diferencia entre la capacidad calcio-fijadora de la puzolana y la producción de cal por hidratación del clínker; para alcanzar la equivalencia conveniente, Ferrari (17) y otros, aconsejan que el clínker utilizado posea un valor del módulo de fundentes ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$), aproximado a 0,64, sin vincularse a este valor, ya que la resistencia a los sulfatos por parte del clínker es función de la cuantía de su fase ferrítica [$3\text{CaO}(\text{Al} \text{ o } \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], y será tanto mayor cuanto menor sea el valor del citado índice.

Eitel (16) concede a la γ -alúmina, presente en casi todas las puzolanas naturales y artificiales, en estas últimas formada durante su activación térmica a partir de los feldespatoides y por meteorización en las primeras, una decisiva intervención en la abundante formación de ettringita que Malquori (52) encontró en las puzolanas que reaccionan con el yeso.

Tavasci (78), Schippa y Fratini identificaron a través del análisis químico, el examen microscópico, y röntgennográfico, y el análisis térmico diferencial, los siguientes compuestos:

A partir de:

SiO_2 — El silicato monocálcico I (de Taylor) $(0,8 \text{ a } 1,5) \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \text{ aq.}$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq.}$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 42° — El $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 50° — Un hidrogranate: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{SiO}_2 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$.

En presencia de yeso se forma la ettringita, pero si no hay suficiente cantidad, se forma el monosulfato y el $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, así como sus cristales de mezcla.

Los estudios de D'Ans y Eick (13) y de Eitel (16) en el sistema $\text{CaO} - \text{SO}_4\text{Ca} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{SO}_4)_2\text{Al}_2 - \text{H}_2\text{O}$ permiten pensar que los conglomerantes puzolánicos, al mantener baja la concentración de Ca^{2+} , mediante su acción específica calcio-fijadora, se sitúan en una región del sistema en la cual, debido a la mayor solubilidad de los aluminatos ocasionada por la baja

concentración de Ca^{2+} (Lafuma) (43), requieren concentraciones muy altas de CaSO_4 para que el conjunto se traslade a la zona peligrosa de existencia de la ettringita, como lo confirman Tumziani y Río (81), según los cuales, sólo una elevada concentración de sulfatos transforma la disolución sólida formada por el $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y el $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, en ettringita.

Steopoe (77) recuerda que no debe descartarse, en esta mayor durabilidad, la defensa que supone la formación de geles silíceos.

Los cementos puzolánicos destinados a soportar el ataque de los sulfatos deben contener de 30 a 40 % de puzolana, de la cual conste, experimentalmente, su contribución al desarrollo de resistencias tardías.

Cabe temer una gran expansión siempre que se habla de formación de sulfoaluminato, como ocurre con los conglomerantes sulfo-alumínico-puzolánicos y los sidero-puzolánicos integrados por puzolanas, escorias, cenizas volantes y anhidrita (Foilloux), pero en el caso que nos ocupa es un factor corrector que disminuye la retracción, quedando, en último término, un conglomerante de muy constante volumen y altísima resistencia química.

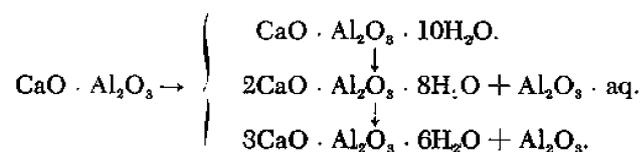
Eitel (16) se hace eco de los temores que estos conglomerantes puzolánicos, tradicionalmente apropiados para los ambientes sulfoagresivos, experimenten también destrucciones. El primero en notar fenómenos de este tipo fue Parisi (64), el cual observó una manifiesta disminución de las resistencias mecánicas e, incluso, destrucción de morteros puzolánicos que contenían puzolana tobácea de la Romaña; exenta de arcilla y contaminaciones orgánicas. Justo es reconocer que las obras realizadas con cementos puzolánicos, correctamente preparados, indemnes al ataque por los sulfatos, son abrumadoramente numerosas.

Cementos aluminosos

A pesar de la semejanza que el endurecimiento del portland tiene con el de los conglomerantes aluminosos, en éstos los procesos químicos de la hidratación difieren sustancialmente de aquéllos, pues así como en el portland el endurecimiento, principalmente, corre a cargo de los silicatos, son los aluminatos en los conglomerantes aluminosos quienes originan la solidez (40).

S. Solacolu (74) distingue dos tipos de cementos aluminosos: el que denomina tipo I contiene, junto al aluminato monocálcico ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), el eptaaluminato dodecálcico ($(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$), además de algo de silicato bicálcico; en el tipo II, además del aluminato monocálcico, se halla el dialuminato cálcico [$\text{CaO} \cdot 2(\text{Al}_2\text{O}_3)$]. Esta división se justifica, además, por otras propiedades.

La hidratación de estos conglomerantes, que ha sido objeto de múltiples investigaciones (1) (48), se puede, hipotéticamente, esquematizar así:



La alúmina se presenta como gel de gibsita y la formación de compuestos mono o bicálcicos depende de la concentración de álcalis.

Los compuestos férricos de este conglomerante, representados por las soluciones sólidas ($6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), y las de hierro ferroso ($6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), dan lugar a compuestos gelatinosos, y quizás a ferrito mono o bicálcico hidratados.

En cuanto a su comportamiento en contacto con ambientes selenitosos y sulfatados, puede afirmarse que precisamente para resistir a esta clase de corrosión se ideó la preparación de este tipo de conglomerante por J. Bied (2).

- (43) LAFUMA, H., y BROCARD, J.: "C. E. R. I. L. H.", (1950), Publ. Tech, núm. 15.
- (44) LEA, F. M.: "Química del cemento y el hormigón". Madrid (1960), 232.
- (45) LEA, F. M.: "Química del cemento y el hormigón". Madrid (1960), 239.
- (46) LEA, F. M.: "Química del cemento y el hormigón. Madrid (1960), 492.
- (47) LEA, F. M.: "Química del cemento y el hormigón". Madrid (1960), 517.
- (48) LEA, F. M.: "Química del cemento y el hormigón". Madrid (1960), 514.
- (49) LEA, F. M.: "Química del cemento y el hormigón". Madrid (1960), 532.
- (50) LERCH, W.; ASHTON, F. W., y BOGUE, H.: "Bur. Stand. Jour. Res.", (1929), 2, 715.
- (51) LOCHER, F. W.: "Zement Kalk Gips", 19, 204-209.
- (52) MALQUORI, G., y CARUSO, E.: X Congr. Intern. Chim., (1938), 2, 713.
- (53) MALQUORI, G., y SASSO, F.: "Ric. Sci", (1937), 8, 144.
- (54) MALQUORI, G., y CIRILLI, V.: "Ric. Sci.", 12 (1940), 316-434; 14 (1943), 27-78.
- (55) MALQUORI, G., y CIRILLI, V.: III Symposium sobre la química del cemento (1952), Londres, 120-150.
- (56) MALQUORI, G.: "Portland-Pozzolan-Cement". IV Symposium de Washington (1960).
- (57) MEIER-GROLMAN: Monografía 183, I. E. T. c. c.
- (58) MERRIMAN, T.: "Engineering News-Record", (1930), 104, 62.
- (59) MERRIMAN, T.: "Rock. Products", (1938), 41, 86.
- (60) MERRIMAN, T.: A. S. T. M. (1945), 45, 165 y 194.
- (61) MICHAELIS, W.: "Tonind.-Ztg.", (1892), 16, 105.
- (62) NURSE, R. W.: "Atti del Convegno sulla produzione e la applicazione dei Cementi Siderurgici". Nápoles (1960), 187-195.
- (63) OTTEMANN, J.: "Silikat Technik", (1951), 2, 143.
- (64) PARISSI, F.: "L'Industria del Cemento", (1932), 4, 32.
- (65) PARKER, T. W.: "Journal of the Society of Chemical Industries", (1939), 58, 203.
- (66) PAUL, I.: A. S. T. M., (1945), 45, 165.
- (67) Pliego general de condiciones para la recepción de conglomerantes en las obras de carácter oficial. "Boletín Oficial del Estado", núm. 22, 1031 (1960).
- (68) POWERS, T. C., y BROWNYARD, T. L.: "Jour. Amer. Concrete Inst.", (1946), 18, 55, 101.
- (69) SMOLCZYK, H. G.: "Zement Kalk Gips", (1961), 4, 7, 277.
- (70) SMOLCZYK, H. G.: "Zement Kalk Gips", (1961), 7, 277-284.
- (71) SMOLCZYK, H. G.: "Zement Kalk Gips", (1961), 14, 7, 277.
- (72) SMOLCZYK, H. G.: "Zement Kalk Gips", (1961), 7, 279.
- (73) SMOLCZYK, H. G.: "Zement Kalk Gips", (1961), 7, 282.
- (74) SOLACOLU, S.: "Zement", (1933), 22, 37.
- (75) SORIA SANTAMARÍA, F.: I Coloquio Internacional de las Obras Públicas en suelos yesíferos. Madrid (1962).
- (76) SPANGERBERG, K.: "Tagunber. de Zement Ind.", (1951), 4, 149.
- (77) STEPOE, A.: "Tonindustrie Zement Zbl.", (1936), 60, 478.
- (78) TAVASCI, B.: "Il Cemento", (1947), 44-106; y (1948), 45-114.
- (79) THORVALDSON, T.: III Symposium sobre la química del cemento. Londres (1952), 451.
- (80) THORVALDSON, T.; WIGFUSSON, V., y WOLOCHOW, D.: "Trans. Roy. Soc. Canada", (1927), 21, 295. "Canadian Jour of Res.", (1932), 6, 485.
- (81) TURRIZIANI, R., y RIO, A.: "Ann. di Chimica", (1954), 44, 787.
- (82) VICAT, J. L.: "Compt. Rend.", (1856), 46, 190.
- (83) WITTEKIND, W.: "Zement Kalk Gips", (1960), 13, 565.
- (84) ZUR STRASSEN, H.: "Zement Kalk Gips", (1960), 13, 489.