

655 - 5

## **inhibición de la reacción álcalis-agregados, por medio de sales de bario**

W. C. HANSEN

(«Journal American Institute», vol. 31, núm. 9, pág. 881, marzo de 1960.)

Mc Coy y Caldwell, demostraron que las sales de litio eran efectivas en la disminución de la expansión producida por la reacción álcalis-agregados en muestras de mortero. Generalmente, se ha establecido que estas expansiones eran producidas por los óxidos  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  al reaccionar con la sílice  $\text{SiO}_2$  y formar silicatos que embebían el agua.

La literatura sobre los silicatos de litio, demuestra que tales silicatos son insolubles. Por tanto, podemos decir que los óxidos  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  convierten la sílice reactiva en un agregado de silicatos solubles y que estos silicatos solubles, a su vez, se convierten en silicatos insolubles por medio del  $\text{Li}_2\text{O}$ . El hidróxido cálcico disuelto en la fase líquida del hormigón puede ayudar al  $\text{Li}_2\text{O}$  a convertir los silicatos sódico y potásico en silicatos insolubles. La formación de uno u otro silicato metálico anhidro o hidratado partiendo de la sílice, en el espacio ocupado por partículas de sílice embebidas en la pasta de cemento endurecida, podría producir la expansión, a menos que la porosidad de las partículas de sílice fuese igual o excediese al aumento de volumen del silicato. No obstante, puesto que el silicato insoluble no arrastra agua dentro de su espacio, la expansión causada por el silicato insoluble puede ser menor que la producida por el silicato soluble.

Si éste es el mecanismo por el cual actúa el  $\text{Li}_2\text{O}$ , cualquier otra sal puede hacer lo mismo. Las condiciones que debe cumplir para que esto suceda son las siguientes:

- 1.º Debe formar hidróxidos relativamente solubles.
- 2.º Debe formar silicatos relativamente insolubles.

Las sales de bario cumplen con estas dos condiciones, conforme lo han demostrado ensayos llevados a cabo con algunas de ellas. Sin embargo, puesto que el  $\text{SO}_4\text{Ba}$  es extremadamente insoluble, es necesario emplear clínker molido en lugar de cemento, en estos ensayos, debido a que el sulfato de un cemento normal precipitaría el bario inmediatamente en forma de sulfato bórico.

### Técnica experimental

Se efectuaron los siguientes ensayos para determinar si los iones bario emigraban o no, a través de las pastas de cemento. Se hicieron dos muestras de  $1 \times 1 \times 1\frac{1}{4}$  pulgadas (A y B) con una parte de cemento y 2,75 partes de arena graduada de Ottawa y se curaron en cámara húmeda durante 24 horas. El cemento empleado en la muestra A estaba compuesto por 97,9 partes de clínker y 2,1 partes de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , y el cemento B, por 95,8 partes de clínker y 4,2 partes de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ . El contenido en gramos de  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  de cada muestra fué:

MUESTRA	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
A	1,10	0,82	0,40
B	2,89	0,80	0,39

Las muestras, después de un curado de 24 horas, se sumergieron en un recipiente de polietileno que contenía agua desionizada. Periódicamente, este agua fué reemplazada por agua nueva y se determinaron el  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , cuyos resultados se dan en la tabla 1. Estos resultados demuestran que el  $\text{BaO}$  emigra juntamente con los álcalis a través de las pastas de cemento.

TABLA 1

Días de lavado	MUESTRA A			Días de lavado	MUESTRA B		
	Oxidos en el agua de lavado, g por muestra				Oxidos en el agua de lavado, g por muestra		
	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
6	0,125	0,292	0,160	6	0,310	0,260	0,172
15	0,092	0,075	0,035	15	0,134	0,076	0,036
27	0,046	0,040	0,022	27	0,080	0,043	0,021
Total	0,263	0,407	0,217	Total	0,524	0,379	0,229

Los ensayos para ver el efecto sobre la expansión se hicieron sobre probetas de  $1 \times 1 \times 1\frac{1}{4}$  pulgadas de cemento, con una parte de cemento y 2,25 partes de vidrio Pyrex graduado. El clínker empleado en estos ensayos contenía 0,90% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,44% de  $\text{K}_2\text{O}$  y 0,09% de  $\text{SO}_3$ . Si un cemento está hecho sin yeso, es necesario añadir una sal, tal como el  $\text{CaCl}_2$  para suministrar la aceleración requerida por las reacciones para obtener resistencias satisfactorias. De aquí que, en los cementos en blanco (sin yeso), el clínker se muele juntamente con 1,1; 2,2 y 3,3% de  $\text{CaCl}_2$ .

En los cementos que contenían sales de bario, el clínker se molió con cantidades de sales de bario molecularmente equivalentes a las cantidades empleadas con el  $\text{CaCl}_2$ . Las probetas se curaron durante 24 horas en cámara húmeda y después, de acuerdo con las normas A.S.T.M. 227, se mantuvieron a  $73.4 \pm 3$  F. Los ensayos se hicieron con cloruro, hidróxido, acetato, nitrato y cromato báricos. El cromato se empleó para estudiar el efecto de la sal relativamente insoluble. Su solubilidad es de 0.00034 g por 100 ml de agua. Los datos de estas expansiones se dan en la tabla 2.

El clínker se molió con una cantidad suficiente de yeso para obtener aproximadamente un 2 % de  $\text{SO}_3$ . Se ensayó su resistencia a la compresión, con mezclas de clínker con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y mezclas de  $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$ , según A.S.T.M. C 109. Los resultados de estos ensayos se dan en la tabla 3.

## Resultados

Los datos de la tabla 2, muestran que las sales solubles de bario pueden reducir, efectivamente, las expansiones producidas por las reacciones álcalis-agregados. Esta reacción es:



ya que se requieren 1,53 partes de BaO por cada parte de sílice reactiva  $\text{SiO}_2$  en el agregado. Esto equivale a 2,08; 2,61; 3,15 y 2,55 partes de  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaNO}_3$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  y  $\text{Ba(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , respectivamente.

El acetato y el nitrato, parece ser que son más efectivos que el cloruro o el hidróxido. Es de esperar que estas sales reaccionen con  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y den sales tales como  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ba(OH)}_2$ . Por lo tanto, es de esperar que todas las sales solubles de bario se conduzcan del mismo modo, debido a que deben convertirse en  $\text{Ba(OH)}_2$ , dentro de las primeras 48 horas. Puede que los compuestos de acetato y nitrato sean más solubles que los cloruros. Tales diferencias en las solubilidades de los compuestos formados con  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  puede explicar las diferencias de comportamiento de los compuestos de bario.

El  $\text{BaCl}_2$  no parece ser equivalente al  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$  en la producción de resistencias. Sin embargo, parece ser que se podrían obtener resistencias satisfactorias empleando mezclas de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{BaCl}_2$ .

Si se han empleado mezclas de clínker y sales de bario en lugar de un cemento corriente, con agregados reactivos, sería conveniente seleccionar clínkeres con poco contenido de  $\text{SO}_3$  y clínkeres que podrían dar tiempos de fraguado satisfactorios cuando se emplean estas sales en lugar de yeso.

**TABLA 2**

**Expansiones de probetas de mortero de 1 x 1 x 11¼ pulgadas (morteros en vidrio Pyrex).  
Media de tres probetas**

Fórmula	SAL EMPLEADA Por ciento	EXPANSION A LA EDAD INDICADA (%)						
		1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas	8 semanas	12 semanas	6 meses
CaCl <sub>2</sub>	1,1	0,018	0,079	0,138	0,197	0,444	0,607	— (1)
CaCl <sub>2</sub>	2,2	0,013	0,058	0,123	0,173	0,352	0,478	— (1)
CaCl <sub>2</sub>	3,3	0,011	0,063	0,149	0,218	0,377	0,503	— (1)
BaCl <sub>2</sub>	2,1	0,008	0,016	0,031	0,044	0,113	0,187	— (1)
BaCl <sub>2</sub>	4,2	0,006	0,000	0,020	0,043	0,144	0,182	— (1)
BaCl <sub>2</sub>	8,3	0,009	0,011	0,017	0,018	0,096	0,183	— (1)
Ba(OH) <sub>2</sub>	2,71	0,002	0,014	0,041	0,060	0,103	0,110	0,119
Ba(OH) <sub>2</sub>	5,42	0,002	0,013	0,026	0,041	0,083	0,106	0,103
Ba(OH) <sub>2</sub>	8,13	0,006	0,010	0,022	0,034	0,073	0,091	0,107
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,20	0,010	0,011	0,018	0,022	0,029	0,030	0,037
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4,39	0,011	0,015	0,018	0,018	0,022	0,025	0,033
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6,59	0,013	0,014	0,018	0,018	0,021	0,023	0,035
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,25	0,003	0,014	0,031	0,045	0,079	0,090	0,102
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,50	0,010	0,010	0,017	0,022	0,038	0,044	0,056
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,74	0,010	0,010	0,016	0,018	0,024	0,027	0,035
BaCrO <sub>4</sub>	2,18	0,017	0,073	0,129	0,171	0,215	0,218	0,227
BaCrO <sub>4</sub>	6,53	0,013	0,070	0,116	0,153	0,185	0,187	0,194

**TABLA 3**

**Resistencia, a la compresión, de cubos de mortero**

MUESTRA	SAL EMPLEADA		RESISTENCIA A LA COMPRESION A LA EDAD INDICADA (libras/pulg <sup>2</sup> )		
	Fórmula	Porcentaje	3	7	28
A	Yeso	5,7	1.660	2.675	3.640
B	BaCl <sub>2</sub>	2,1	940	1.365	2.090
C	BaCl <sub>2</sub>	4,2	1.152	1.665	2.450
D	BaCl <sub>2</sub>	6,3	1.975	2.120	2.875
E	BaCl <sub>2</sub>	8,4	1.600	2.160	2.840
F	CaCl <sub>2</sub>	3,3	2.460	3.290	4.060
G	CaCl <sub>2</sub>	4,9	2.360	3.200	3.890
		BaCl <sub>2</sub> por ciento			
		CaCl <sub>2</sub> por ciento			
H		1,2	2.058	2.842	3.570
I		2,4	1.974	2.642	3.358
J		5,0	1.589	2.200	2.883
K		—	3,0	2.875	3.633

(1) Ensayos que no se han continuado después de doce semanas.