Materiales de Construcción Vol. 8 nº 89
Septiembre, octubre de 1958

666.971.004.12 = 60

684 - 43

influencia que ejerce el hidróxido cálcico del cemento y su evolución durante los fenómenos de la hidratación, sobre la resistencia de morteros y hormigones expuestos a la corrosión

F. W. MEIER-GROLMAN
Tübingen

Introducción

La producción mundial de cemento (230 millones de toneladas anuales)[1] y el hecho de que las investigaciones sobre construcciones de hormigón en puentes, pistas y construcciones hidráulicas, señalen como causa de la destrucción del hormigón la lixiviación y la influencia de las sales, hacen del problema de la resistencia de los morteros y hormigones contra la agresión una de las cuestiones fundamentales más importantes y actuales de la corrosión. Aunque este problema está conocido ya desde el principio del siglo en toda su profundidad y las investigaciones científicas de la constitución, hidratación y propiedades del cemento han hecho grandes progresos en los últimos decenios, el hecho de que el hormigón acabado sufre influencias posteriores, que no se pueden evitar con los procedimientos tradicionales de fabricación de hormigón, en aguas y terrenos nocivos[2], es la prueba de que muchos problemas no se han resuelto hasta ahora.

I

A causa de la «inaccesibilidad» experimental y analítica del hormigón endurecido, la investigación sobre las causas y el curso de la agresión del hormigón se encuentra con muchas dificultades. La teoría capilar, aplicada primero como hipótesis de trabajo, llevó al autor, en la valoración de los ensayos de conservación a largo plazo del hormigón en aguas naturales que contienen sulfatos y CO_2, a nuevas opiniones teóricas sobre los procesos de la hidratación y del endurecimiento del mortero, que se desvían en puntos importantes de los conceptos aceptados hasta ahora sobre estos procesos y su importancia para apreciar las causas y el curso de la agresión[3].

1.1. Consideraciones teóricas sobre el cemento y los capilares

Puesto que estas consideraciones son de importancia fundamental como puntos de partida para la solución del problema de la resistencia del hormigón contra la agresión, es preciso hacer primero un resumen de lo más importante:

En el endurecimiento hidráulico del cemento portland mezclado con agua, considerado como un sistema compuesto por una fase sólida y una líquida, sólo el 40 % del agua se fija químicamente durante el proceso de hidratación, lo que produce una reducción del volumen total de las fases sólida y líquida y, por tanto, una contracción, a la cual el sistema endurecido sólo puede ceder en una medida limitada, y, por ello, en el cemento endurecido nacen poros. Parte del agua de amasado se fija entre las partículas de los nuevos compuestos, como película seudo-sólida enlazada a las moléculas por medio de fuerzas capilares, mientras el resto rellena los poros capilares como agua libre, que se puede evaporar y que contiene los componentes disueltos durante la hidra-

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

tación en la fase líquida. Por eso no hay ningún hormigón totalmente impermeable, puesto que el gel del cemento endurecido, semejante al gel de sílice, forma un sistema de poros finísimos, atravesado por una red más gruesa de poros capilares, que se originan dentro del aglomerante endurecido como consecuencia inmediata del proceso de hidratación.

Según estas consideraciones teórico-capilares, la actividad de la corrosión depende, en el primer período del ataque, de la cantidad de componentes del cemento portland disueltos en la fase líquida y que se depositan en los poros capilares de la pasta del mortero. Por eso reaccionan con los medios agresivos sólo los álcalis, el hidróxido cálcico liberado, los hidratos del C_3A y sus productos de reacción; mientras las nuevas formaciones que proceden de la hidratación en la fase sólida (especialmente el hidróxido cálcico formado topoquímicamente en la hidratación del C_3S, del C_2S y del C_4FA) se depositan en los poros del gel y quedan protegidos por la masa del gel silícico poco soluble.

Los procesos de agresión se desarrollarán, por esto, primero exclusivamente en los espacios capilares, puntos de menor resistencia y, por eso, es de la mayor importancia el que también allí tenga lugar la cristalización, disolución y recristalización de los nuevos compuestos como consecuencia de las influencias agresivas.

Las mismas consideraciones valen para los aglomerantes de mezcla, como los cementos ferro-portland, de Trass, de altos hornos y las mezclas de cemento portland con puzolana natural o artificial, puesto que en éstos empiezan los procesos de endurecimiento y de hidratación del clínker de portland —como en el cemento portland puro— antes de que comiencen las actividades recíprocas entre éste y los materiales adicionados, los cuales tienen influencia sólo en las fases posteriores del endurecimiento. Como consecuencia, el valor de una adición depende, en primer lugar, de su capacidad para fijar los componentes del clínker en los poros capilares envolviéndolos o protegiéndolos y, también, de la resistencia que los productos de reacción posean contra un ambiente constantemente agresivo.

1.2. *Los fenómenos del ataque en la pasta de mortero según las nuevas opiniones*

Según estas opiniones son de esperar las tres fases siguientes durante el ataque en la pasta de mortero:

1) Un ataque relativamente rápido, caracterizado por la disolución o transformación del hidróxido cálcico existente en los poros capilares, originado por el CaO libre en el aglomerante.
2) Una reacción entre el medio agresivo y los hidratos poco estables del C_3A o los hidratos del sulfoaluminato.
3) Un proceso mucho más lento, posterior a estas reacciones primarias que son relativamente rápidas, de ataque continuo a la masa, de poros finísimos, de gel silícico del cemento. Este proceso se caracteriza por la descomposición de los hidratos de los silicatos cálcicos con extracción de hidróxido cálcico formado en las reacciones topoquímicas, hasta destrucción total del hormigón.

Se opina que los procesos 1) y 2) difieren claramente en las velocidades de reacción, según la energía del medio agresivo, o que transcurren más o menos uno en el otro. La fase 3) de agresión, sin embargo, debe, si las teorías del cemento son correctas, caracterizarse por un cambio marcado de la velocidad de agresión comparada con las fases 1) y 2).

2. *Las causas y el desarrollo del ataque en la pasta de mortero*

2.1. *Ensayos a largo plazo, su valor y significación*

Para la investigación y la evaluación de la dependencia entre las causas y el curso del ataque, primero se valoraron los resultados de los ensayos a largo plazo con probetas definidas de hormigón, mediante la diferencia de las resistencias, en $^0/_0$, después de conservadas en agua y en materiales agresivos. Si se acepta como normal el aumento de la resistencia después de conservadas en agua corriente, la diferencia

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

de resistencia, en $^0/_0$, es un valor absoluto para la medida del ataque, y se puede expresar gráficamente en función del tiempo durante el cual el hormigón permanece en el agua. Si el incremento del ataque es lineal, la velocidad se puede expresar por el coeficiente angular de las curvas resistencia-tantos por ciento entre los diversos ensayos. Así, se pueden expresar estas relaciones en cifras y gráficamente.

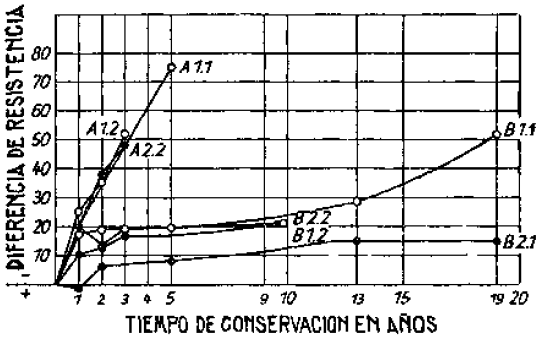


Fig. 1.—Diferencias de resistencia mecánicas, en $^0/_0$, del mortero y del hormigón de cemento portland tipo 225, y de cemento de altos hornos, tipo 225, en probetas conservadas en aguas naturales selenitosas y carbónicas de diferente agresividad. Tiempo de conservación en años.

——O cemento portland = 1.
——● cemento de alto horno = 2.
A_1 = Lago de Medicine en los EE. UU.
B_1 = Agua de mar (Mar del Norte)
A_2 = Agua cenagosa corriente de Bernau (Máx. 97 mg de CO_2/1).
B_2 = Agua cenagosa estancada de Bernau (Máx. 97 mg de CO_2/1).

La figura 1 representa la diferencia de resistencias mecánicas, en $^0/_0$, del mortero de cemento y del hormigón fabricado con cemento portland y con cemento de hornos altos (350 kg y 400 kg de cemento/cm^3: factor agua/cemento = 0,45), en probetas conservadas bajo diferentes aguas naturales que contienen CO_2 y sulfato, en función del tiempo de conservación expresado en años. La línea *A* expresa gráficamente las alteraciones de la resistencia (en $^0/_0$) bajo la influencia del agua del Lago «Medicine» en los EE. UU. [4] y en agua cenagosa fluyente, que contiene, como máximo, 97 mg de CO_2/1 [5]; la curva *B* representa iguales magnitudes en el agua del Mar del Norte [6] y en agua cenagosa estancada. El Lago «Medicine» tiene un contenido de sulfato tres veces mayor que el agua del Mar del Norte.

La gráfica revela lo siguiente:

En los dos casos, *A* y *B*, el hormigón de los dos tipos sufre una reacción primaria inmediata entre 1 y 1,5 años. Las diferencias de la resistencia porcentual se encuentran en una estrecha zona de dispersión. En *A*, el cemento portland y el cemento de altos hornos no se distinguen. Mientras en *A* no se notan diferencias importantes en las curvas de resistencia, porque la reacción primaria progresa más rápidamente debido a la fuerte influencia, en *B*, por el contrario, se nota una clara diferencia. En *B* empieza, después de la reacción primaria, una fase de agresión constante hasta los 5 años, causada por la precipitación de hidróxido de magnesio al reaccionar el sulfato de magnesia con el hidróxido del calcio y, también, por la acción del H_2CO_3, en las aguas cenagosas estancadas, con formación de carbonato de calcio. Después de este período, el hormigón de cemento portland sufre el ataque del agua del mar, despacio primero y después con velocidad creciente hasta la destrucción total; mientras en el hormigón de alto horno, la agresión sólo progresa lentamente y hasta se detiene. En el agua cenagosa estancada, la agresión de los dos tipos de hormigón se detiene bastante pronto, a causa, evidentemente, de un equilibrio naciente entre el CO_2 agresivo y los bicarbonatos, pero se nota una diferencia marcada en la magnitud de la reacción primaria entre los cementos portland y el de alto horno.

El ángulo α, que expresa la velocidad de agresión en función del tiempo de conservación, Fig. 1, revela claramente la reacción primaria común a los diversos tipos de hormigón. Es notable que, bajo la fuerte acción del agua cenagosa fluyente, el ataque del cemento portland continúa después de terminada la reacción primaria; mientras en el cemento de alto horno, se nota entre $^1/_2$ y 1 año una disminución de la velocidad de ataque.

La comparación de las diferencias de resistencias, en $^0/_0$, y el ángulo α, en los ensayos a largo plazo, puso de manifiesto la existencia de una reacción primaria inmediata en el hormigón de altos hornos y de cemento portland, debida, según la teoría capilar del cemento, a las fases de agresión 1) y 2).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

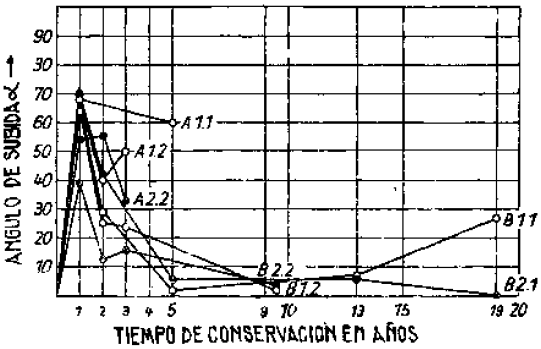


Fig. 2.—Valores del coeficiente angular de las curvas representadas en la figura 1. Tiempos de conservación en años.

—O— cemento portland = 1
—●— cemento de altos hornos = 2.
Angulo α 0 a 20° crecimiento muy lento
20 a 40° crecimiento lento
40 a 60° crecimiento rápido
60 a 80° crecimiento muy rápido

2.2. *Evaluación y significación analítica de la cal extraída por lixiviación*

Las causas y el desarrollo de la reacción primaria de ataque se pueden reconocer mediante determinaciones analíticas de la cal existente en el líquido de conservación del hormigón, si este agua es corriente y adicionada de CO_2, puesto que así no existen transformaciones que enmascaren los resultados. Estos se expresan en % CaO referido al peso de cemento y en gramos de CaO/l [7]. Los resultados coinciden con las investigaciones realizadas en otros lugares, sobre la extracción de la cal sacada de probetas de hormigón de alto horno [8].

La figura 3 expresa la cal extraída, en % referido al peso de aglomerantes y en g CaO/l, de prismas de 5,5 x 5,5 x 20 cm obtenidos de tubos de hormigón cuya dosificación es 380 kg de cemento por m³; tamaño de los áridos: 0 a 15 mm; aglomerante: cemento portland y cemento de alto horno conservados en agua corriente con adición de CO_2 (renovada cada 15 días), en dependencia del tiempo de conservación expresado en meses.

Podemos ver en las curvas del contenido de CaO, en %, que el hormigón de cemento portland y cemento de alto horno sufren iguales reacciones primarias, coincidiendo con las nuevas opiniones teóricas sobre el cemento. Se pueden reconocer 3 fases diferenciadas de agresión en la reacción primaria: Una reacción inmediata, hasta 1 mes. La extracción de CaO, en %, es de 1 a 1,2 %, lo cual corresponde al promedio del contenido de CaO libre en el cemento portland y en el clínker, que es de 1,1 %. Después se verifica una segunda reacción, que tiene lugar hasta después de 5 meses y que se acerca asintóticamente a la curva de la tercer fase de agresión. La extracción total del CaO, en %, es de 4,2 %. Puesto que en las investigaciones correspondientes a probetas de hormigón ferroportland, cemento Trass 30/70 y mezclas de

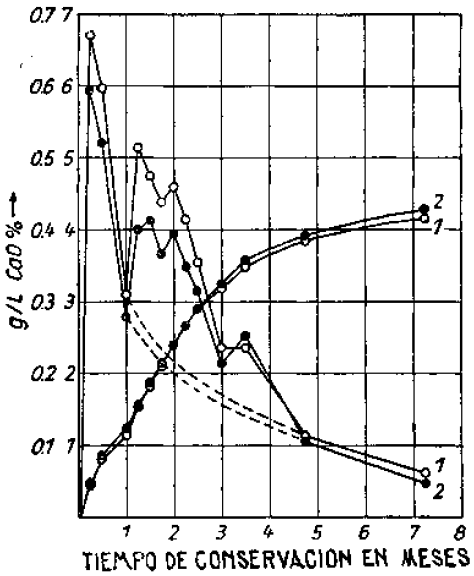


Fig. 3.—Extracción de cal, en %, CaO/peso de cemento y g CaO/l, de prismas de 5,5 x 5,5 x 20 cm sacados de tubos fabricados con hormigón de cemento portland o cemento de altos hornos, conservados en agua corriente saturada de CO_2. Tiempo de conservación en meses.

—O— = cemento portland = 1
—●— = cemento de altos hornos = 2

cemento portland y puzolana natural y artificial (300 a 380 kg/m³ contenido de cemento) resultó un valor medio de 4,5 % de CaO/peso de cemento, se puede calcular que el valor capilar de agresión de la reacción primaria, es, en el mortero, 4 a 4,5 % CaO/peso de cemento.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

La gráfica de la extracción de cal (g CaO/l) caracteriza las diversas fases de agresión y su curso.

No sólo los cementos normalizados, sino también cementos especiales pobres de C_3A (tipo ASTM V, contenido de $C_3A < 5\%$) sufren, según la evaluación por medio de la diferencia de la resistencia en %, en ensayos a largo plazo (conservación de 5 años en el lago de «Medicine») [4], una agresión primaria. Para los cementos especiales que no contienen ningún C_3A, se puede imaginar un curso de agresión primario como el de la línea de trazos en g CaO/l.

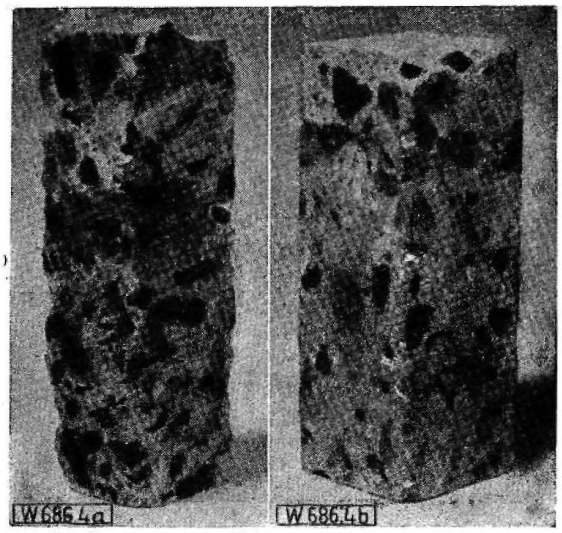
II

1.1. Combinación, resistente a la agresión, del hidróxido cálcico del cemento, mediante transformaciones químicas durante la hidratación

Las nuevas opiniones sobre los procesos de hidratación y de endurecimiento del mortero, sólo tendrían importancia teórica para aclarar las causas del ataque si no hubieran conducido a medidas prácticas para incrementar la resistencia contra la agresión.

Se recomendaba, hasta ahora, para evitar la reacción primaria en los capilares durante la hidratación, la fijación del hidróxido cálcico fácilmente soluble en la fase líquida, por medio de una reacción química, con objeto de reducir así considerablemente la agresión e incluso suprimirla.

El autor se ocupa en esta cuestión desde el año 1930. El problema es muy difícil, porque todos los materiales químicos necesarios para esta transformación —cuando se añaden al agua de amasado— tienen una influencia desfavorable en el proceso de fraguado y endurecimiento del mortero y del hormigón. Sólo la selección de materiales químicos, fijadores de cal, haría posible determinar su dosificación y sus reacciones en la hidratación y en el endurecimiento del cemento, y podría tener solución esta cuestión. Para esto, los fluoruros silícicos (fluatos) en una solución con agua resultaron muy útiles. La figura 4 son prismas de 5 x 5 x 15 cm de hormigón de alto horno,



1 2

Fig. 4.—Prismas de 5 x 5 x 15 cm de hormigón de cemento de altos hornos (225 kg de cemento, 35 kg de Trass/m³, factor agua-cemento = 0,655) después de 1,5 años de conservación en agua destilada saturada con CO_2 (pH = 3,5), sin y con la adición de fluato.

1 = hormigón sin adición; 2 = hormigón con adición al agua de amasado de 0,3 % de fluato por peso de cemento.

los cuales se inmunizaron totalmente al impedir la reacción primaria por adición de fluato (sólo 0,3 % peso de cemento), sumergidos en agua destilada estancada saturada con CO_2 (pH = 3,5) durante más de 1,5 años. En el hormigón de cemento portland, la agresión se retarda mucho por la adición de 0,5 % de fluato referido al peso del cemento. Los ensayos continúan [9].

1.2. Prueba de la unión del hidróxido cálcico del cemento, por transformaciones químicas durante la hidratación

Era muy difícil probar el porqué y de qué modo tan pequeñas cantidades de elementos podían tener tal efecto, ya que, hasta ahora, no se suponía ningún efecto sobre las cantidades de hidróxido cálcico libre (el 11 %) contenidas en el hormigón endurecido [10] [11] y, por eso, era difícil comprobar las teorías y las experiencias a largo plazo.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

1.2.1. *Prueba por medio de investigaciones analíticas*

Según el método con Glycolato (Schläepfer y Bukowski) no se podía demostrar, en trozos molidos de mortero normalizado, que existiese una combinación del hidrato de cal por sólo la adición de fluato. Tampoco las medidas de la concentración de iones hidrógeno dieron resultado. En cambio sí se podía demostrar, por medio de la valoración conductimétrica de fluoruros compuestos, propuesta por Allenstein y Kampmann [12], que el mortero normalizado de cemento portland con 0,5 %, 1 % y 5 % de fluato adicional, referido al peso de cemento, no contiene ya ningún flúor. Con este método indirecto se sacó la prueba analítica de la existencia de una reacción entre el fluato y la cal en el mortero.

Las medidas volumenométricas y las investigaciones con el microscopio electrónico han contribuído mucho a la aclaración del curso de hidratación en el cemento portland y en el cemento de alto horno, con y sin la adición de fluato.

1.2.2. *Prueba por medio de medidas volumenométricas*

Con ayuda del volumenómetro de R. Dittrich [13] puede investigarse el cambio de volumen de los aglomerantes hidráulicos, después de mezclarlos con agua con una exactitud de 1 : 50.000, y se pueden examinar los materiales adicionales en cuanto a sus efectos sobre los cambios de volumen.

Las figuras 5 y 6 corresponden a los resultados de los ensayos volumenométricos realizados con cemento Portland 225, de la fábrica de Leimen, y cemento de alto horno 225, de la fábrica de Rheinhausen (como ejemplo para los dos tipos de cemento) en función del tiempo y de la temperatura, con y sin la adición de fluato [14].

El Rajasil BS es una combinación de fluato que se emplea desde el año 1949 y que está proyectada para emplearla en la hidratación del cemento.

La curva de cemento portland, con y sin adición de fluato, permite deducir, claramente, las siguientes relaciones: Aparece un curso lineal hasta las 14 hr de la hidratación del cemento portland a 20° C, influído, evidentemente, por la reacción inmediata (después de amasar) del yeso con los elementos del cemento. Esta hipótesis queda justificada según los resultados de las me-

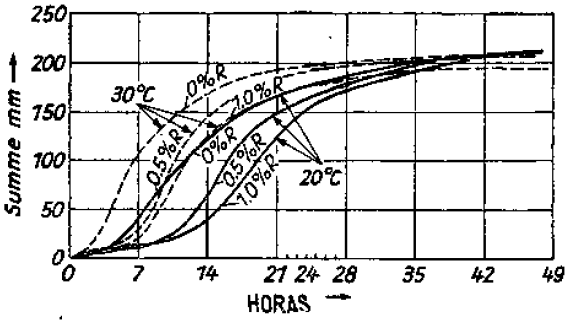


Fig. 5.—Representación gráfica de la contracción (en mm/suma en el volumenómetro de R. Dittrich), del cemento portland tipo 225. Fábrica Leimen, sin y con la adición de Rajasil BS, en función del tiempo desde 0 hasta 48 horas y a las temperaturas de 20° y 30°C.

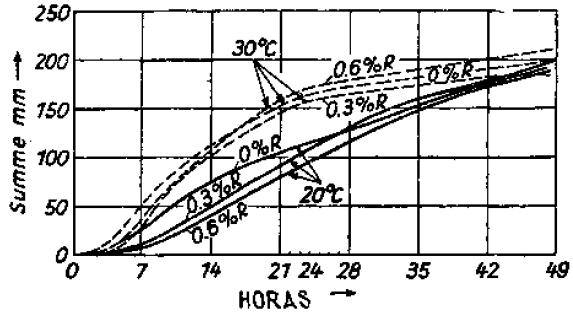


Fig. 6.—Representación gráfica de la contracción (en mm/suma en el volumenómetro de R. Dittrich), del cemento de altos hornos tipo 225, Fábrica Rheinhausen, sin y con Rajasil BS, en función del tiempo, desde 0 hasta 48 horas y a las temperaturas de 20° y 30°C.

didas de contracción de volumen del cemento portland, con y sin yeso. Según la forma de la curva, la reacción del yeso termina después de 14 horas y, desde este momento, la contracción del volumen se acerca constantemente, y finalmente asintóticamente, hacia la constancia de volumen. La comparación de las curvas muestra que la reacción del yeso aumenta por la presencia de fluatos en la fase líquida, y que

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

las reacciones de los fluatos se desarrollan en general simultáneamente junto con las del yeso.

Por los resultados de la figura 6, se puede apreciar que en el cemento de alto horno se cumplen las mismas reacciones en el clínker que contiene este aglomerante.

1.2.3. *Crecimiento de las resistencias en los cementos ensayados*

Puesto que la acción de un material químico es de gran importancia para el desarrollo de la resistencia en teoría y en la práctica, los cementos ensayados se examinaron, en lo referente a su resistencia a la compresión y a la tracción, según DIN 1164.

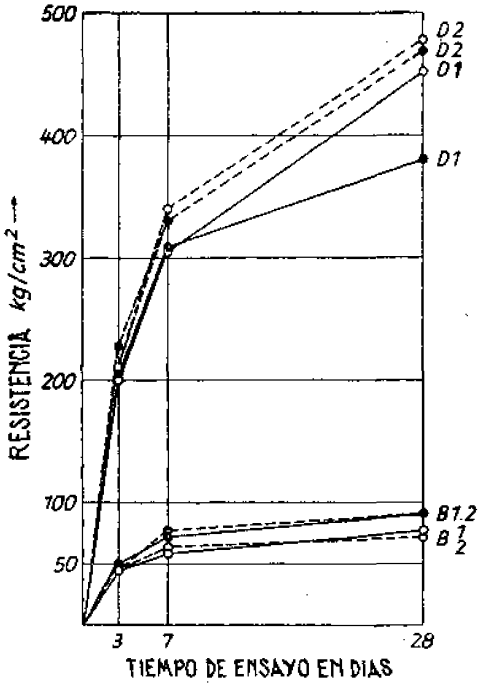


Fig. 7.—Resistencias a la compresión, y flexo-tracción, según DIN 1164, de cemento portland tipo 225, Heidelberg, y de cemento de altos hornos tipo 225, Rheinhausen, sin y con la adición de fluato. Tiempo de ensayo en días.

—O— = cemento Portland.
—●— = cemento de altos hornos.
— — — = 1 = resistencia sin adición.
····· = 2 = resistencia con adición de fluato (C.P. = 1%, CAH = 0,3 %/p.c).
B = resistencia a la flexotracción.
D = resistencia a la compresión.

Vemos que los cementos desarrollan igualmente sus resistencias hasta un plazo de 7 días, de manera que se puedan comparar exactamente los resultados. El resultado después de 28 días, muestra que, por la adición de fluato, se obtiene un aumento de resistencia a la compresión en las dos especies de cemento, mientras la resistencia a la tracción y a la flexión no sufre ningún cambio. En los ensayos con cubos de hormigón de cemento portland y de cemento de alto horno, según DIN 1048, la influencia de la presencia del fluato en el crecimiento de la resistencia se revela más clara aún; la resistencia a la compresión aumenta el 20 hasta el 30 % y 10 %, respectivamente, y la resistencia a la tracción y flexión aumenta, después de 28 días, el 10 % o el 5 %, también respectivamente. En el hormigón de cemento portland, la resistencia que se desarrolla al principio disminuye claramente a las 15, 24 y 48 horas, por la adición del fluato, de acuerdo con los resultados volumenométricos; después de 3 y 7 días, la disminución de la resistencia se recupera. Según los valores experimentales generales de la resistencia a la tracción y a la compresión, las partículas coloidales muestran buena resistencia a la tracción, mientras los enlaces cristalinos condicionan la buena resistencia a la compresión; de aquí, se debe sacar la conclusión de que se forman compuestos cristalinos por la adición del fluato.

1.2.4. *Investigaciones por medio del examen con el microscopio electrónico*

Las investigaciones con el microscopio electrónico de las diversas fases de hidratación se hicieron después de 0-14-24 hr y 7 días. Los cementos amasados con agua destilada, con y sin adición de fluato, se depositaron, con 1 mm de espesor, en platinas, que se conservaron en desecador con 93 a 95 % de humedad relativa y a la temperatura normal de la habitación, hasta su examen, para imitar las condiciones de mortero. El examen se hizo, según la técnica de G. Schimmel del Instituto Battelle e.V. en Frankfurt/Main, en un microscopio

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

electrónico I Siemens con 80 kV de tensión de radiación [16].

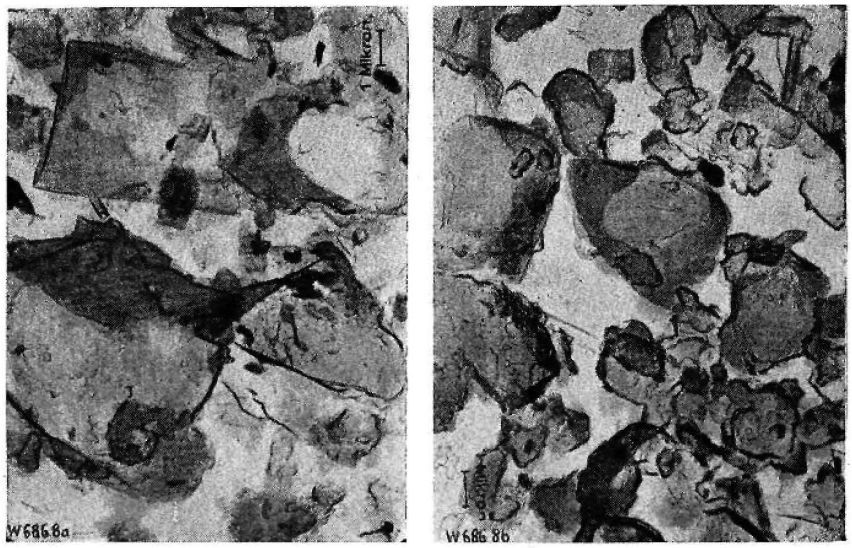
El Instituto Battelle opina que los cementos no han sido profundamente examinados con microscopios electrónicos. Y como no había ninguna literatura disponible, se precisaban amplias investigaciones previas con el fin de encontrar un método adecuado.

Las figuras 8 hasta 11 corresponden a fotografías electro-microscópicas de cemento portland 225, tipo Leimen, sin y con 1 % de fluato, referido al peso de cemento amasado según las normas y aplicado en platinas conservadas en desecador a 93 - 95 % de humedad relativa después de 0-14-24 hr y 7 días y con ampliación de 15.000 diámetros.

Los cementos se examinaron inmediatamente después de amasar (pH $>$ 12) y mostraron granos únicos y compuestos, pero no se pudo reconocer todavía la hidratación. La adición de fluato al agua de amasado (pH $>$ 12), muestra claramente diferencias en la estructura de la superficie de los granos de cemento. Esta observación es interesante, puesto que puede ser la explicación del hecho de que, en las investigaciones anteriores, en las cuales se añadieron cantidades mucho mayores de materiales químicos al agua de amasado para la fijación de la cal, la reacción rápida en la superficie de los granos de cemento influía de manera desfavorable en el proceso del fraguado y de la resistencia.

Los cementos examinados después de 14 horas acusaron una hidratación avanzada. Se observaron pequeños cristales con forma de agujas hexagonales regulares, que son menos perfectas y peor formadas al adicionar fluato. Estos cristales se parecen mucho a los de tipo hexagonal del $C_3A.CaSO_4.H_2O.H_{12}$.

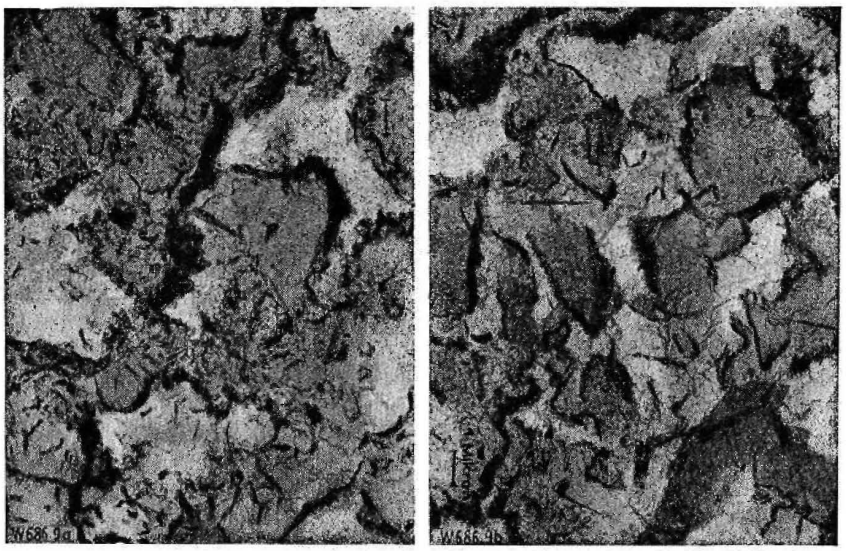
Después de 24 horas de hidratación, se pueden distinguir dos formas de cristales: las agujas hexagonales y las de forma de erizos. Con la adición del fluato, se observan especialmente los cristales hexagonales, y apenas las agujas. Los grupos de agujas (erizos) tienen formas parecidas, en el hábito cristalino, al hidróxido cálcico, [18], y son una prueba de que la reacción con el yeso se ha verificado, después de 14 horas, de acuerdo con las investigaciones volumenométricas, y que el cemento portland, después de 24 horas, empieza a hidratarse con precipitación de hidróxido cálcico en



Sin × 15.000 Con

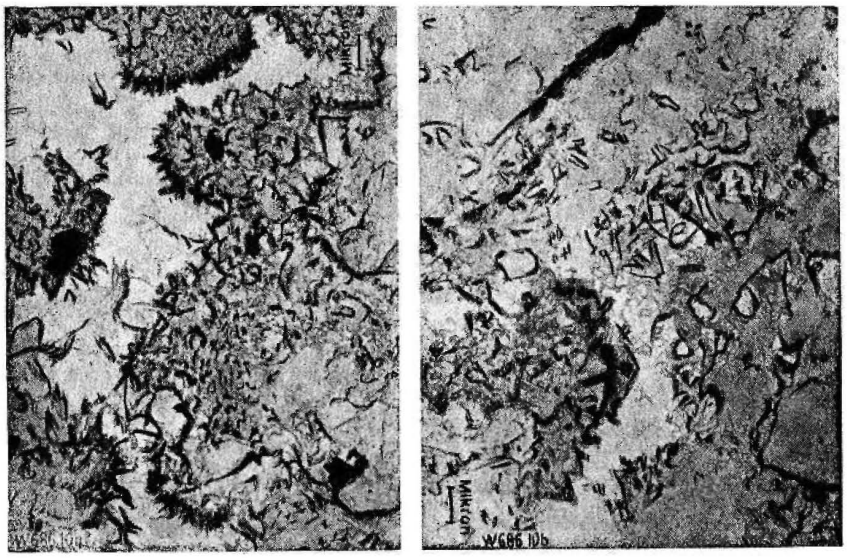
Fig. 8.—Adición de fluato al cemento portland tipo 225, Fábrica de Leimen, y examinados inmediatamente después de amasados.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)



Sin × 15.000 Con

Fig. 9.—Adición de fluato al cemento portland tipo 225, Fábrica de Leimen, y examinados 14 horas después de amasados.

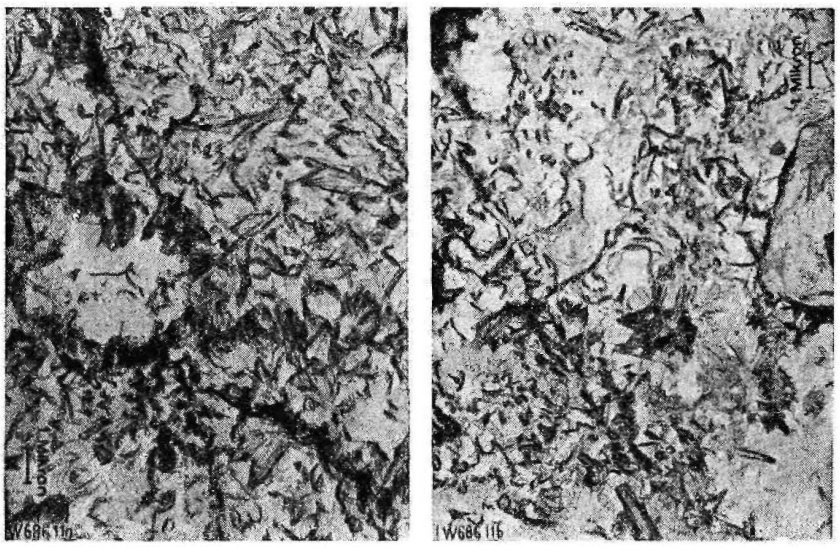


Sin × 15.000 Con

Fig. 10—Adición de fluato al cemento portland tipo 225, Fábrica de Leimen, y examinados 24 horas después de amasados.

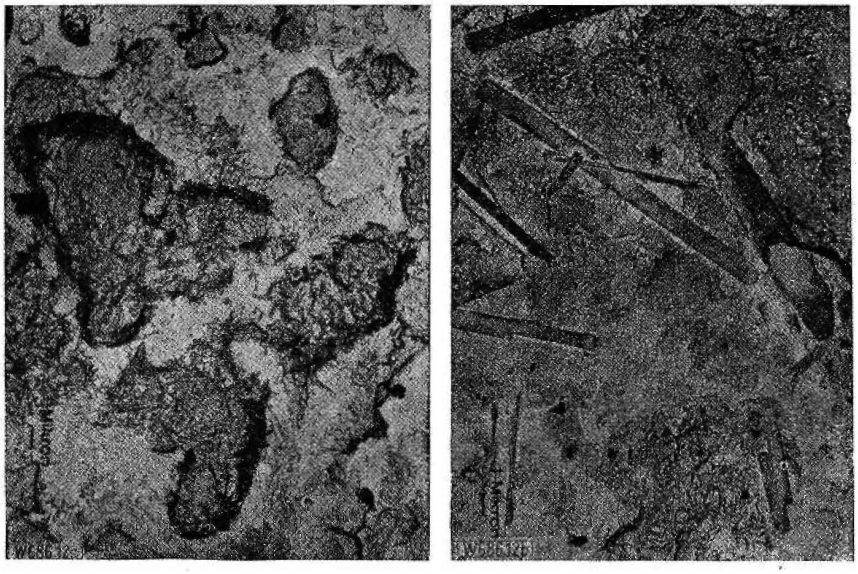
la fase líquida. Los cristales llamados «agujas» se forman, por el contrario, en la zona de contacto de las fases sólida y líquida, donde hay que suponer una mayor concentración de cal. Después de 7 días aparece una formación intensa de agujas

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es



Sin × 15.000 Con

Fig. 11.—Adición de fluato al cemento portland tipo 225, Fábrica de Leimen, y examinados 7 días después de amasados.



Sin × 8.400 Con

Fig. 12.—Adición de fluato al cemento altos hornos tipo 225, Fábrica de Rheinhausen, y examinados 7 días después de amasados.

que rellena todo el espacio que ocupaba la fase líquida. Pero en el cemento con fluato, los espacios están rellenos con cristales tipo de tablillas hexágonas. Se puede observar claramente, en la preparación rápida, la protección de la superficie.

La figura 12 muestra una fotografía de microscopio electrónico de cemento de alto

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

horno tipo 225, Fábrica Rheinhausen, sin y con 0,3 % de fluato referido al peso de cemento, después de 7 días. Ampliación 8.400 diámetros.

Las fotografías después de 7 días coinciden en el aspecto, con y sin adición de fluato. Al compararlas con las del cemento portland, se observa que en las fases de la hidratación del cemento de alto horno no hay ninguna formación de agujas. Esta observación es muy interesante y debe ser el punto de arranque para investigaciones posteriores.

Las fotografías microscópicas han mostrado la influencia de la adición del fluato en la hidratación del cemento. En la hidratación del cemento Portland, el fluato impide la formación de cristales (en forma de agujas) de hidróxido cálcico fácilmente solubles en los poros de cristal, evidentemente por la transformación de cristales hexagonales de forma de palitos, los cuales se distinguen, sin embargo, por la velocidad de formación, por el tamaño y por el aspecto de los cristales de $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$ y forman una capa protectora alrededor de la superficie de los granos de cemento por una reacción inmediata después de amasar el cemento, lo cual inicia una reacción topoquímica.

Las presentes investigaciones morfológicas no bastan para una interpretación química y cristalográfica exacta. Es de esperar que se obtendrán más resultados con fotografías de reflexión de electrones, sobre los compuestos formados en la hidratación y el endurecimiento de los dos tipos de cemento y bajo la acción de materiales adicionales que fijen la cal. Se han previsto investigaciones en medios agresivos.

No se puede emplear el estudio de A. Grudemo [17] sobre la morfología y las propiedades de cristalización de hidratos silícicos de la cal, para la evaluación de este material, puesto que exigen condiciones de preparación especiales. Sin embargo, se atribuye mucha importancia a las investigaciones del hidrato de la cal con el microscopio electrónico; estas investigaciones se hicieron según la iniciativa de la Junta Federal de la Industria Alemana de la Cal [18] y los informes de H. zur Strassen en la conferencia de la Asociación de Fábricas Alemanas de Cemento 1957 [19] sobre hidrogranates (compuestos resistentes contra sulfatos, hidratos silícicos del aluminio), que se forman al combinarse de 0,3 Mol. de SiO_2 con los hidratos de C_3A.

Resumen

La comparación de los ensayos a largo plazo, con los resultados analíticos y físicos del hormigón de cemento portland y de alto horno conservados en medios agresivos, permitió confirmar las nuevas hipótesis sobre el cemento en sus puntos más importantes, y, partiendo de ellas, se trató de aplicar los procesos de hidratación y de endurecimiento del mortero, así como las causas y el curso de la agresión del hormigón.

Mediante la combinación, resistente al ataque, del hidróxido cálcico del cemento existente en la fase líquida, lograda durante la hidratación, se consiguió impedir y detener al ataque primario y dar al hormigón de cemento portland y de cemento de alto horno una resistencia química que, hasta ahora, no se había conseguido.

Los resultados actuales, que se publicarán en breve en la Prensa científica [20-21], abren nuevos caminos para la solución del problema de la agresión del hormigón. No se puede esperar que, con esto sólo, todos los problemas tengan solución; pero a vista de las coincidencias alcanzadas, según los diversos métodos de estudio, estas cuestiones alcanzan una importancia fundamental [22].

BIBLIOGRAFÍA

1. Producción mundial de cemento 1956; Zement-Kalk-Gips 10 (1957) 529.
2. DIN 1045 (1943), 1952; DIN 1047, 1943; DIN 1164 (1942), 1954; DIN 4030 (1930), 1954.
3. F. W. MEIER-GROLMAN: Sobre la importancia de la cal libre en el cemento Portland frente a la resistencia del hormigón contra los efectos agresivos; Zement-Kalk-Gips 9 (1956) 15/28, 58/71.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

F. W. MEIER-GROLMAN: Influencia de la cal libre en el cemento Portland sobre la resistencia del hormigón frente a las acciones agresivas.
Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento, Monografía n.° 182 (Madrid: 1957).

4. D. G. MILLER y P. W. MANSON: Ensayos a largo plazo de hormigones y morteros expuestos a la agresión de aguas sulfatadas.
Technical Bulletin 194, mayo 1951; Universidad de Minnesota, Estación experimental de Agricultura.

5. BAYER. Landesanstalt für Moorwirtschaft:
1. Informe de comprobación «Recientes ensayos sobre el comportamiento de diferentes mezclas de mortero y hormigón en el pantano Bernauer», del 26.12.1926. H. Dr. Schwaibold agradece al autor por el ofrecimiento de este informe.
2. Informe de comprobación del laboratorio técnico de la construcción de la Escuela Superior Técnica de München, del 4.10.1927 Zch. 510 y 31.1.1934 n.° 54 Zch. 1981. Este informe no aparecía ya existente como consecuencia de los efectos de la guerra. En esta ocasión el autor desea expresar su agradecimiento por la facilitación y amabilidad en la adquisición de estos documentos que han ofrecido los Sres. Prof. F. A. Finger, de la Escuela Superior de Arquitectura de Weimar, y el Director Franke, Ing. Dipl. del Instituto de Investigación de Materiales de Weimar.

6. A. ECKARDT y W. KRONSBEIN: Ensayos sobre el comportamiento del hormigón y cemento en agua de mar. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, H. 102 (Berlín: 1955).

7. Bayerische Landesgewerbeanstalt MPA Nürnberg: Estudio de tubos de hormigón sobre la resistencia a la agresión. P. Ber. M-N.° 27376 (1955).

8. G. MALL: Estudios sobre el comportamiento del «Thurament» frente a las soluciones agresivas, Zement-Kalk-Gips 5 (1952) H. 12; parte de informe. En esta ocasión, el autor desea expresar su agradecimiento al Sr. Dr. Ing. Mall por la facilitación de sus resultados sin publicar sobre el almacenamiento de cementos de horno alto.

9. H. KORTE: Comprobación de Rajasil BS como producto adicional al hormigón, Baustoffprüfstelle des Wasser-und Schiffahrtsamtes, Neubauamt, Minden-Weser, P. Ber. 1312-IVe del 26.3.56 P Ber. 3879-IVe del 21.9.1956 y 14.11.1957.

10. F. W. LOCHER: La cal libre del cemento y el efecto de producto adicional del hormigón Rajasil sobre la resistencia química del cemento; Zement-Kalk-Gips 10 (1957) 221/31.

11. F. W. MEIER-GROLMAN: Sobre la importancia de la cal libre y del aluminato cálcico en el cemento Portland para la resistencia del hormigón a los sulfatos; Zement-Kalk-Gips 10 (1957) 231/8.

12. E. ALLENSTEIN: Laboratorio de química orgánica de la Escuela Superior de Stuttgart; informe personal, del 5.8.1955.

13. R. DITTRICH: H. 10 del informe de la reunión de la industria del cemento (1954), S. 51/4; H. 12 (1956). K. Seidel: S. 151/71.
Manual de la comprobación de materiales 2.ª edición tomo III (1957) S. 385, 444.

14. Bundesanstalt für Strassenbau: Dept. de materiales: Comprobación de Rajasil BS como producto adicional para el hormigón. P. Ber. n.° 11108 del 8.7.1957 Abb. 2/4 y 8/10.

15. G. SCHRUBB: Comprobación del endurecimiento inicial del hormigón con adición de Rajasil BS. Laboratorio de Materiales de la Construcción de Bayernwerk A. G., P. Ber. Lab. n.° 5760/62 del 6.11.1956.

16. G. SCHIMMEL: Estudio electromicroscópico sobre la influencia de la hidratación del cemento por Rajasil BS. Battelle-Institut e.V. Frankfurt/M. P. Ber. Zch. 117-78/Kl/hel del 24.4.1958.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

17. A. GRUDEMO: Estudio electronográfico de la morfología y propiedades de cristalización de los hidratos de silicato de calcio. Handlingar n.° 26 (1955) Pp. 103. Svenska Forskningsin 'Stitutet för Cement och Betong Vid. Kunigl. Tekniska Högskolan I Stockholm.

18. G. SCHIMMEL: Pasta de cal en el microscopio electrónico; Zement - Kalk - Gips 11 (1958) 46/9.

19. H. ZUR STRASSEN: Las reacciones químicas en el endurecimiento del cemento; Zement-Kalk-Gips 11 (1958) 137/43.

20. F. W. MEIER-GROLMAN: Sobre las causas y el desarrollo de la agresión de aguas agresivas sobre el mortero de cemento o sobre el hormigón. Sin publicar.

21. F. W. MEIER-GROLMAN: La inmunización de morteros y hormigones frente al efecto de aguas agresivas por unión del hidrato de cal en el cemento en la hidratación por fluatos de composiciones especiales. Sin publicar.

22. R. H. BOGUE: Temas sobre la investigación del cemento. Conferencia de la reunión especial del Ver. Dtsch. Zementwerke 2.11.1956 en Düsseldorf. Zement-Kalk-Gips 10 (1957) 162/6.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es