

666.92 = 60 619-16

la magnesia en los aglomerantes hidráulicos con escorias

P. GARCÍA DE PAREDES GAIBROIS
Licenciado en Ciencias Químicas

Los aglomerantes capaces de endurecer cuando se hidratan bajo el agua, cualidad designada técnicamente por el vocablo «hidraulicidad», pueden clasificarse al considerar la influencia que en ellos ejerce la cantidad de magnesio (generalmente, apreciado como magnesia MgO), en dos grupos. Constituye uno de ellos el conjunto de los cementos portland, preparados, como es sabido, por la molturación muy avanzada del producto (clínker) logrado al calcinar hasta principio incipiente de fusión (sinterización) una mezcla finamente molida y perfectamente homogeneizada de caliza y de arcilla en las proporciones que un cálculo previo señalan para lograr unas cualidades técnicas determinadas, y sin otras adiciones que el algez necesario para una duración de fraguado adecuada.

El otro grupo difiere esencialmente del anterior, pues está formado por los aglomerantes fabricados mediante las mezclas íntimas del clínker de portland y de escorias producidas en el beneficio de los minerales de hierro por el proceso del horno alto, enfriadas rápidamente para que total o casi totalmente posean un estado vítreo.

No entran en estos dos grupos ni los cementos magnésicos denominados cementos Sorel, cuyo componente principal es el oxidocloruro de magnesio, ni el cemento aluminoso, que carece de cantidades apreciables de magnesio.

En los cementos de tipo portland, que integran el primero de los grupos, la presencia del magnesio o de la magnesia, (ya que como tal es que aparece), es fundamentalmente desagradable.

Dreyfus (La Chimie des Ciments, pág. 27) afirma «que en un portland normal no existe magnesia». Desgraciadamente la realidad es muy otra, y debido a que los estudios de Brown y de Brownmiller con Lerch han demostrado que, si la relación Al_2O_3/Fe_2O_3 en la fase fundida del clínker se mantiene dentro de los límites 0,68 y 3,0, la magnesia se disuelve en la fase líquida en cantidades entre el 4 y el 6 % manteniéndose entonces inocua, se han podido utilizar calizas que contienen magnesio. La magnesia, que no se combina a las temperaturas de la cocción industrial del portland, se hidrata lentamente, a veces en años; pero al realizarlo produce entumecimientos que destruyen la cohesión de morteros y hormigones. Por ello se concede gran importancia en la fabricación del portland a los procedimientos que permiten enfriar rápidamente el clínker para que la magnesia se quede en la fase vítrea y sólo se permiten cantidades de magnesia menores de un límite determinado que, variable de unos a otros países, se mantiene alrededor del 5 % del peso de aglomerante anhidro.

En los aglomerantes que contienen escorias, los cuales hemos incluido en el segundo grupo, la magnesia aparece con una significación totalmente diferente. Mientras que en el componente «clínker» que estos cementos poseen, la magnesia sigue conservando todo su carácter de huésped molesto, su conducta en las escorias vítreas posee caracteres distintos.

Cuando las escorias se utilizan solamente como aglomerantes de hidraulicidad la-

tente (Kühl), y este es el caso que nos ocupa, la cantidad de magnesia puede alcanzar valores elevados sin producir expansiones tardías. Cirilli y Brisi (L'Industria Italiana del Cemento, 1955, n.º 8, pág. 211) opinan que, así como es posible marcar un límite bastante bien definido a la cantidad de magnesia tolerable en la fabricación del portland, no puede decirse lo mismo cuando se trata de utilizar las escorias, debido a que la naturaleza del enlace químico del magnesio varía con el grado de cristalización que alcance la escoria, independientemente de su composición química.

El conocimiento del sistema cuaternario: sílice - alúmina - cal - magnesia es todavía incompleto, lo que se traduce en no poder predecir cuál sería el proceso de cristalización de una escoria una vez conocidos su composición y el estado en que se hubiese alcanzado el equilibrio; por estas causas tampoco se puede, de antemano, asegurar bajo que forma estará el magnesio en las escorias. A pesar de estas adversas circunstancias se puede asegurar, basándose en las experiencias realizadas por diversos investigadores que, en las escorias lentamente enfriadas, el magnesio aparece bajo las formas de Akermanita: $\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Ca Mg}$; Monticelita: SiO_4CaMg , y Melilita que es una disolución sólida de Akermanita y Gehlenita: $(\text{SiAlO}_7)\text{AlCa}$. En las muy ricas en magnesio aparece también la espinela: $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Las escorias de horno alto, vitrificadas mediante un buen enfriamiento, no contienen compuestos mineralógicamente definidos. Cuando están fundidas en el horno la fase líquida contiene iones complejos, tales como SiO_4 ., SiAlO_7 ., etc. El brusco enfriamiento al elevar súbitamente la viscosidad por la polimerización de la sílice inhibe el movimiento de los iones inmovilizándolos y la escoria se convierte en una mezcla de iones. En todos estos casos queda excluida la formación de la periclasa causante, en su lenta hidratación, de las expansiones tardías. Esto se ha comprobado en escorias con más del 34 % de MgO por Cirilli y Brisi (l. c.).

Según los autores últimamente citados, se puede aceptar como regla general que la periclasa sólo aparece cuando se cumplen las siguientes condiciones químicas:

Con los datos suministrados por el análisis se resta de la cantidad total de CaO la combinada bajo las formas de sulfuro o de sulfatos calculadas con los porcentajes de azufre y de anhídrido sulfúrico. Esta cal «excedente» se suma a la cantidad de magnesia que quede después de restar de la MgO total, la correspondiente a la espinela $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, calculada suponiendo que toda la alúmina se encuentra en esa forma. La suma de los «excedentes» de CaO y MgO mencionados, dividida por la cantidad total de sílice, debe dar un número mayor que dos.

Esta regla, expresada en la forma anteriormente expuesta, parece dejar sin justificación suficiente la condición de que toda la alúmina se combina para formar espinela; ahora bien, los estudios realizados hasta la fecha sobre los sistemas CaO - MgO - SiO_2 . y CaO - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 dejan fuera de duda que, tanto la akermanita como la gehlenita, silicatos que contienen Mg y Al respectivamente, sólo son estables en condiciones que excluyen la existencia de periclasa libre.

La regla anteriormente citada podría enunciarse, mejor aún, diciendo que la presencia de la MgO libre es posible solamente si se verifican, a la vez, las dos siguientes condiciones: Ausencia de melilita; y relación molecular entre cal y magnesia combinadas con la sílice a esta misma sílice, superior a dos. (Cirilli y Brisi. l. c.).

Si examinamos la cuestión no sólo bajo el punto de vista de la constancia en el volumen de estos aglomerantes ricos en magnesio, sino además de su poder aglomerante, se plantea el problema de si la sustitución de la cal por la magnesia acarrea pérdidas en las resistencias mecánicas y en la durabilidad o resistencia a los ataques químicos.

El valor de las escorias de horno alto cuando se las emplea como aglomerantes se halla subordinado a dos condiciones, de orden físico una y de orden químico la otra; el poder o valor hidráulico latente que encierran se halla fuertemente condicionado por la extensión en que se haya logrado alcanzar un estado vítreo como textura física y, a la vez, es necesaria la presencia de elevada cantidad de óxidos básicos; realmente ambas condiciones se complementan, pues resulta difícil, por no decir

imposible, lograr una buena granulación de las escorias, con su consiguiente alto porcentaje de fase vítrea, si la composición química no es adecuada. Pero a los efectos de esta condición el ión magnesio es perfectamente análogo al cálcico. (Cirilli y Brisi l. c.), lo que equivale a decir que ambos iones contribuirán por igual a la futura hidraulicidad de las escorias.

En parte este modo de pensar se confirma en las numerosas fórmulas o índices tradicionales que se aconseja emplear para apreciar por adelantado el valor hidráulico de estos materiales; un examen más detallado de la cuestión hace pensar que la posible formación de brucita (Hidróxido magnésico) debida a la hidratación de la espínela, tan abundante en las escorias muy magnésicas, disminuya el valor de las resistencias mecánicas. Pero si una escoria magnésica posee buenas resistencias mecánicas, por la influencia de otros factores tales como una excelente granulación, su valor, como engendradora de aglomerantes muy estables en condiciones químicas adversas, será innegable.

La solubilidad de la magnesia combinada en silicatos será como mucho semejante a la que posee la brucita que, según los autores tantas veces citados, es de 9×10^{-5} g/l frente a la de la cal libre (1,6 g/l) o de la combinada en el silicato monocálcico hidratado (9×10^{-2} g/l).

Todas estas consideraciones de orden teórico necesitan, para satisfacer al usuario unas confirmaciones prácticas que, afortunadamente, no escasean. El primer prejuicio que será necesario desvanecer es el relativo a la estabilidad de volumen, no sólo en los primeros momentos, sino a plazos largos. El ensayo más concluyente para este propósito lo constituye la prueba de expansión de las probetas sometidas, durante tres horas, a los efectos del vapor de agua bajo la presión de 20 atmósferas. Blondiau (Centre d'études. Pub. tech, n.º 10, 1948) trató escorias con 13,5 % de MgO, encontrando valores completamente normales. Los estudios sistemáticos realizados por Nurse y Stutterheim (Concr. Record 9, 101, 1952) sobre escorias que llegaban a tener hasta 18 % de MgO y los de Cirilli y Brisi (l. c.) con porcentajes de más del 32 % de MgO, confirman la perfecta estabilidad de los aglo-

merantes preparados con estos materiales y son capaces de llevar la tranquilidad al ánimo más exigente.

En cuanto a los valores de las resistencias mecánicas logradas, el examen de los cuadros adjuntos releva de todo otro comentario.

No sería leal terminar esta rápida revista sin consignar que, según las experiencias de Stutterheim, una escoria con porcentajes de MgO comprendidos por encima del 30 % posee una clara tendencia a la expansión cuando la granulación no es satisfactoria; es decir, que estos materiales son susceptibles de proporcionar, con sólo graduar la velocidad de enfriamiento, materias primas para aglomerantes de retracción nula o de muy débil expansión, especialmente utilizables para las inyecciones y rellenos en forma de papilla.

La primera impresión que estos materiales han ocasionado al entrar en el terreno de las aplicaciones prácticas ha sido suscitar una unánime petición de revisión de las Normas que limitan, en casi todos los países, la cantidad de MgO de los aglomerantes a valores que conducen a la exclusión de las escorias a que hemos hecho referencia. En este sentido son especialmente interesantes los trabajos de Seriale (L'Industria Italiana del Cemento, 1954), Appiano (Il Cemento, 1956) y las sugerencias que el Comité 1, grupo de cementos de mezcla, de la Sociedad Norteamericana de Ensayos de Materiales (A.S.T.M.) presentó para la eliminación del límite de magnesia en los cementos con escorias. (A.S.T.M. Bull, n.º 194, pág. 18, 1953).

Si algún día el Pliego español de aglomerantes da entrada a estas inquietudes, será necesario que ofrezca al mismo tiempo un medio de diferenciar la magnesia contenida en el clinker de portland, de la aportada al aglomerante por las escorias siderúrgicas. Dejando aparte el examen con rayos X, creo que bastaría con exigir a tales aglomerantes unas expansiones mínimas en el ensayo con la autoclave, ya que, si esta condición se cumpliera, poco debe preocupar al constructor la localización de la magnesia. Alguno preguntará que ventaja aportaría el aventurarse con un material nuevo que encierra el remoto riesgo de una

expansión si su ensayo no se realiza por desidia o por otros motivos; no debemos de olvidar que la naturaleza del suelo español y el desarrollo de sus costas proporciona un interés vivísimo a cuantos aglomerantes existen que posean destacadas

resistencias a los ataques de naturaleza química. Si añadimos la posibilidad de que la industria siderúrgica nacional pueda utilizar revestimientos y fundentes dolomíticos, el interés del tema se incrementa notablemente.

TABLA I

COMPOSICION QUIMICA DE LAS ESCORIAS Y PORTLAND UTILIZADOS

Material	Si ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	N. D.
Escoria de h. a. F 1	38,24	14,25	1,00	41,47	3,85	1,19
» F 2	38,58	8,22	1,52	41,21	7,79	2,68
» F 3	38,90	11,92	2,00	33,30	10,51	3,37
» F 4	39,30	10,96	2,40	28,62	16,92	1,80
» C 1	32,80	15,51	0,55	46,48	3,13	1,53
» C 2	34,04	14,29	1,25	36,34	12,24	1,84
» C 3	33,98	15,63	0,45	32,25	14,70	2,99
» C 4	28,86	10,64	1,96	39,69	16,29	2,56
» I 1	35,67	17,15	0,95	42,70	1,08	2,45
» I 2	39,18	9,42	0,34	43,06	5,60	2,40
» I 3	34,62	9,45	0,90	42,64	8,51	3,88
Clínker de Portland	21,36	6,44	2,72	66,62	1,50	1,36

T A B L A II

RESISTENCIAS ALCANZADAS CON LOS AGLOMERANTES DE LA TABLA I

Material	Resistencias a la tracción, en kg/cm ²								Resistencias a la compresión, en kg/cm ²							
	7 días	28 días	3 meses	6 meses	1 año	2 años	5 años	10 años	7 días	28 días	3 meses	6 meses	1 año	2 años	5 años	10 años
Cemento F 1	34	38	51	49,5	51,5	52	56,5	65,5	520	615	680	750	860	855	925	905
» F 2	29,5	36	42	45,5	50	49	54	52,5	465	585	750	685	825	820	865	890
» F 3	26	33	39,5	42	41	46	45,5	48	375	545	555	605	650	665	720	785
» F 4	22	30	28	30,5	31	37	39	41	340	480	540	580	640	605	695	710
» C 1	34	37	44	45,5	47	47,5	47	52	435	590	675	695	780	765	805	835
» C 2	25,5	32	39	38,5	44	42	46	48,5	365	495	545	590	585	645	680	775
» C 3	25	33	38	42,5	42	42,5	44	43	375	505	515	580	585	600	695	690
» C 4	23,5	29	32	30,5	31	31,5	38	40,5	330	460	520	550	550	605	680	705
» I 1	35,5	39	47,5	50	52,5	56	56,5	62	545	665	705	755	850	910	900	945
» I 2	37	41	48	41	49	50	53,5	56,5	540	625	670	650	700	725	830	915
» I 3	35,5	39	44,5	49	49,5	48	52	55,5	485	570	675	690	685	650	795	865
Clínker	3 días	7 días	28 días						3 días	7 días	28 días					
Portland	3	32	36	40					480	600	720					