

666.767.66

inestabilidad de volumen en el cemento portland

JOSE LAFFARGA OSTERET
Licenciado en Ciencias Químicas
Subdirector de «Cementos Guadalquivir»

00.—GENERALIDADES

Es de primordial importancia que un cemento, después de amasado con agua y puesto en obra, no sufra ninguna variación apreciable de volumen. Normalmente, el cemento se contrae al secarse y tiene alguna expansión en contacto continuo con agua. Estas deformaciones son, sin embargo, sumamente pequeñas y de un orden de magnitud inferior al que interviene en el estudio de la estabilidad de volumen de los cementos. (1)

Hay ciertos cementos defectuosos que experimentan una expansión importante después del fraguado, pudiendo llegar, en algunos casos, a la desintegración de la masa endurecida. Esto constituye un gravísimo defecto, pues existe la posibilidad de la destrucción espontánea de la obra realizada con tal cemento.

La comprobación de la estabilidad de volumen de los cementos ha de considerarse con toda su importancia, como garantía de que no se empleará en la obra ningún material que adolezca del defecto de ser expansivo.

Los cementos que padecen ese defecto, sufren la expansión, a veces, después de transcurrido un período más o menos largo desde la terminación del fraguado; período que puede ser de horas, días, meses e incluso años.

La expansión que produce grietas, tiene lugar en los morteros y hormigones como en la pasta pura de cemento, si bien en esta última los efectos son muchos mayores.

Sin embargo, esta inestabilidad puede originarse al ser atacados los morteros u hormi-

gonos, en el transcurso de su endurecimiento (2) y conservación, por diversos agentes e influencias, internos o externos, naturales o artificiales.

En este trabajo, sólo nos ocupamos de las causas de origen interno.

La disgregación (3) de origen interno puede ser debida a la utilización de cemento expansivo por exceso de ciertos componentes, cal o magnesia libres, o aluminato tricálcico; por recristalización de otros, o por defectuosa dosificación del yeso regulador del fraguado.

Un estudio realizado por Lerch (4) demostró que ninguno de los compuestos puros, silicatos tricálcico y bicálcico, trialuminato pentacálcico, ferroaluminato tetracálcico y ferrito bicálcico, producen expansión. Igualmente demostró que las mezclas de los anteriores compuestos tampoco originan inestabilidad de volumen.

Es del mayor interés medir, cualitativa y cuantitativamente, la inestabilidad de volumen de los cementos, especialmente la que pueda aparecer a largo plazo. Para ello existen diversos métodos que realizan estas medidas en breve tiempo, los cuales nos permiten prever el posible o seguro comportamiento del cemento en obra, empleando probetas fabricadas en el laboratorio.

Existen diversos tipos de cemento para los distintos medios de conservación. En el caso del cemento portland, se pueden reducir a tres los ambientes límites: agua, aire libre húmedo y aire seco. Su estabilidad de volumen puede ser distinta frente a estos tres medios.

La inestabilidad de volumen del cemento portland, después del período de fraguado, se debe a cambios de volumen de algunos de sus elementos constituyentes. Estos cambios pueden originarse de dos maneras:

- a) Por acción de agentes externos, presentes en todos los medios de conservación: agua y dióxido de carbono, sobre los óxidos cálcico y magnésico libres en el cemento portland.
- b) Por interacción entre dos compuestos del cemento portland, como sucede con la reacción del C_3A con el sulfato cálcico del yeso agregado al clínquer

Resumiendo:

- 1.º—Se ha de limitar la inestabilidad de volumen al mínimo posible.
- 2.º—La inestabilidad de volumen puede ser debida a factores dependientes de la composición del cemento portland, o independientes de ella.

Los factores dependientes de la composición del cemento portland son:

- a) Contenido de CaO libre.
- b) Contenido de MgO .
- c) Contenido de aluminato tricálcico.

Estudiaremos aquí cada uno de estos apartados de manera independiente, relacionados entre sí y, finalmente, las medidas de las expansiones que producen en el cemento portland.

I.—EL OXIDO CALCICO COMO CAUSA DE INESTABILIDAD DE VOLUMEN

10.—Oxido cálcico

El óxido cálcico o cal (CaO) es un componente esencial en el cemento portland y casi siempre procede de la descomposición del carbonato cálcico. Es (5) blanco, amorfo y quebradizo, con un peso específico entre 3,08 y 3,30, siendo este valor mayor cuanto más elevada fué la temperatura de calcinación. La reactividad química de la cal, lo mismo que su peso específico, depende también de la temperatura de calcinación. Cuando la cal ha sido calcinada a una temperatura inferior a los $1.000^{\circ}C$, se «apaga» instantáneamente al añadirle agua; sin embargo, los productos de calcinación a temperaturas su-

periores exigen un tiempo de apagado mayor. La misma lentitud de reacción se acusa ante el vapor de agua y el dióxido de carbono.

El punto de fusión de la cal pura se alcanza a los $2.750^{\circ}C$, según Kanolt, cristalizando la cal, de su baño fundido, en cubos incoloros o de color amarillento, pertenecientes al sistema isométrico, los cuales presentan una exfoliación cúbica perfecta. Su peso específico es 3,32, su dureza varía entre 3 y 4 de la escala de Mohs y su índice de refracción tiene un valor de 1,83.

La cal cristalina se disuelve en agua lentamente y la dilatación es tan gradual, que ni aparecen grietas, ni se eleva sensiblemente la temperatura. Por otra parte, los cristales finamente pulverizados parecen ser inertes al mezclarlos con agua; sin embargo, cuando transcurren pocos minutos de la mezcla, la reacción se completa con violencia explosiva. Parece deducirse de ello, que la baja reactividad de la cal al aumentar la temperatura de calcinación no se debe tanto a un posible cambio molecular, como a la contracción que experimenta, con la consiguiente reducción de superficie activa.

La cal en polvo sin apisonar, mantenida algún tiempo a unos $1.400^{\circ}C$, se aglomera formando cristales que aumentan continuamente de tamaño.

La cal preparada a bajas temperaturas es ligera y esponjosa, por lo que ofrece una gran superficie a la acción del agua, realizándose su hidratación con gran rapidez. La cal calcinada a mayor temperatura presenta menos superficie en relación con su masa y, por consiguiente, la acción de cualquier substancia atacante queda limitada a un área menor, desarrollándose, por esto, con menor intensidad. La cal cristalina, al tener menos superficie y carecer de poros, es, naturalmente, la menos reactiva.

11.—La cal en el cemento portland

La cal sólo aparece libre en pequeña proporción en el cemento portland, ya que la mayor parte está combinada con otros elementos para formar los principales compuestos del clínquer.

En el cemento portland la cal proviene, como se ha señalado antes, generalmente del carbonato cálcico, por descomposición de éste en el horno. En estado de CaO , la cal reacciona de distinta manera con los demás componentes del clínquer, según las condiciones de clínqueri-

zación y enfriamiento, dando: silicatos, aluminatos y ferritos, que no es del caso detallar; estos compuestos pueden ser estables o no, dando al descomponerse, en el último caso, cal y nuevos compuestos.

Toda la cal puede reaccionar o quedar alguna parte de ella en libertad, es decir, como tal óxido cálcico; asimismo puede aparecer en el cemento portland cal libre debido a los agregados al clínker para la fabricación del cemento portland, yeso o cloruro cálcico, aunque normalmente en muy pequeña proporción.

El origen de la cal libre en el cemento portland puede ser debido a una deficiente dosificación en el crudo de alimentación, apareciendo una cantidad de CaO potencial tal, que sea incapaz de formar compuestos en su totalidad, por falta de componentes ácidos en la mezcla.

También puede originarse cal libre de una pasta correctamente dosificada, si se ha molido

con poca finura; es sabido que las reacciones entre sólidos, como sucede en la clínquerización, son favorecidas por la finura de los cuerpos reaccionantes; al tener estos una granulometría excesiva, pueden quedar sin reaccionar parte de los granos más gruesos.

12.—Inestabilidad de volumen

La inestabilidad debida a la cal libre se explica por la reacción de la cal con el agua, sea la de amasado, la del vapor existente en la atmósfera, o la que puede estar en contacto con el hormigón en las obras hidráulicas.

La reacción es:

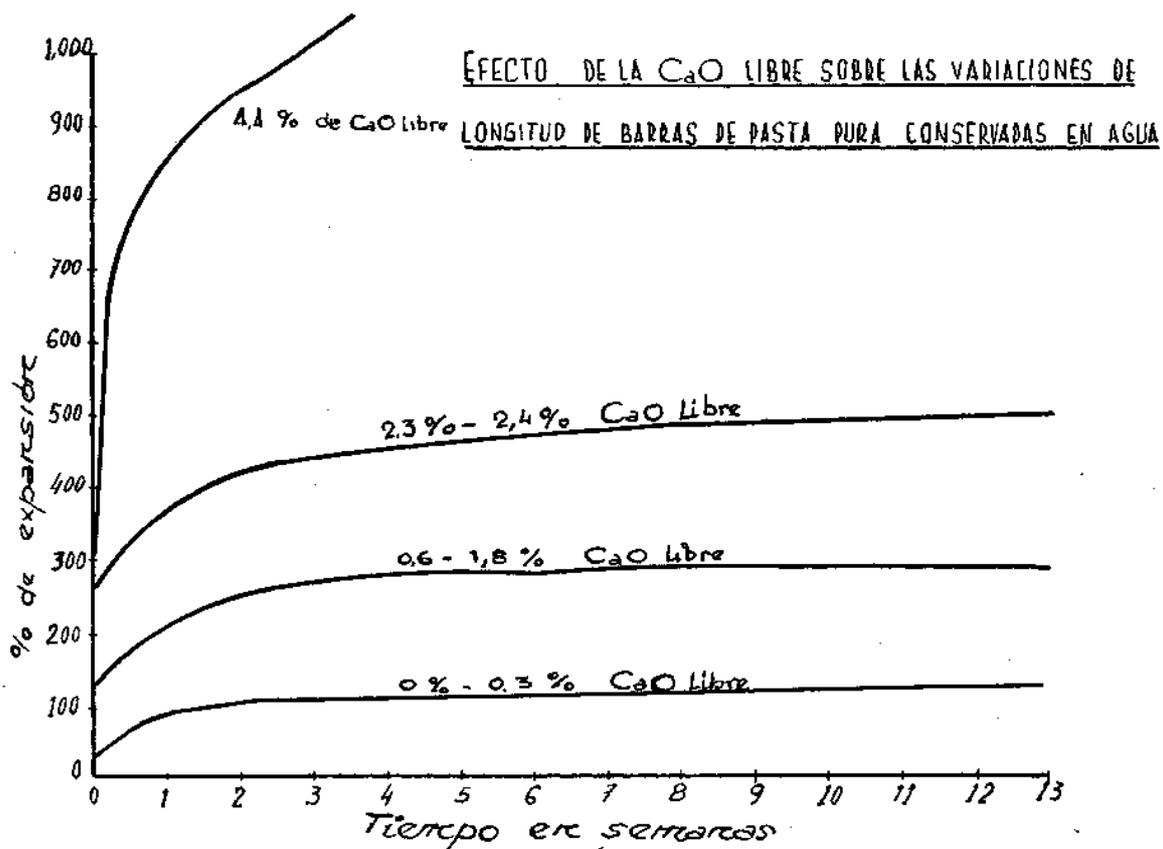


Fig. 1

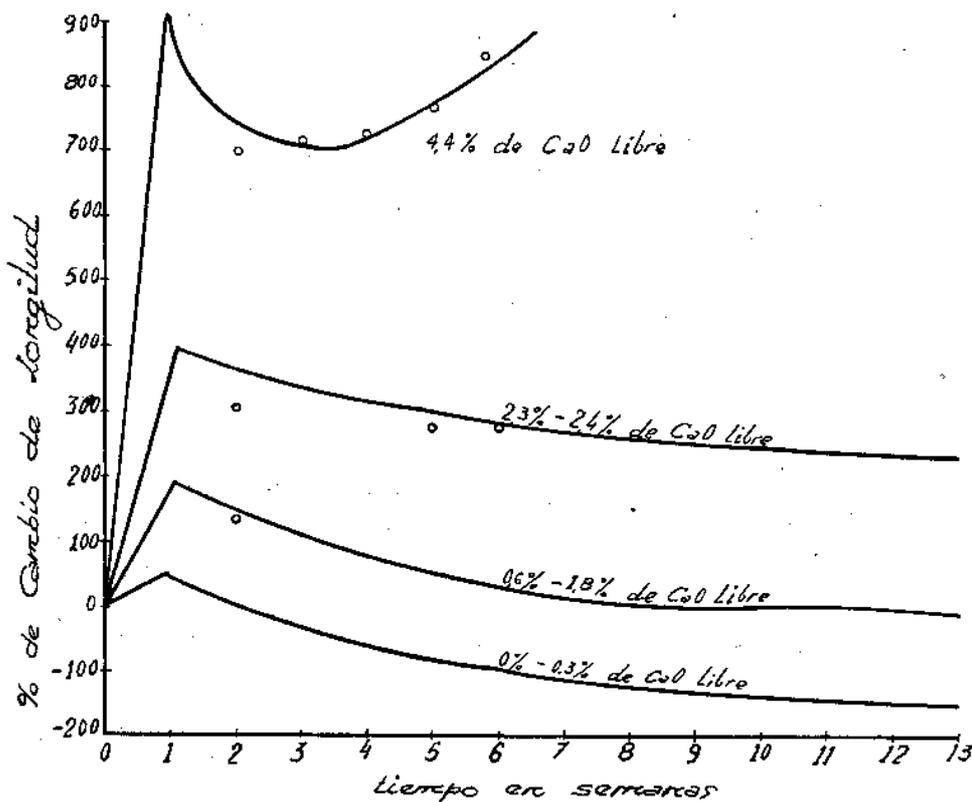
que aumenta el volumen del conjunto, pues el del hidróxido cálcico es superior al del óxido.

En la fig. 1 se puede observar la expansión de cementos con distintos contenidos de cal libre. La expansión aumenta rápidamente los primeros días y luego con lentitud. Las probetas confeccionadas con cemento portland de alto contenido en cal libre, 4,4%, se disgregan a la sexta semana.

Cuando las probetas se exponían al aire, después de un curado con agua de siete días, las contracciones resultantes eran independientes, con ligerísima variación, del contenido de cal libre, según indican las curvas de la fig. 2. En el caso de un cemento portland con el 4,4% de cal libre, las probetas se contraen normalmente durante las dos primeras semanas de exposición al aire, aumentando luego de volumen y desintegrándose a las seis semanas.

Se ha comprobado que la cal agregada al cemento portland no produce inestabilidad (6); esta aparente anomalía se explica pensando que la acción del agua sobre esta cal agregada es rápida y se completa antes de la terminación del fraguado; en tanto que en el clínquer, los granos de cal libre intercrystalizan con otros compuestos y se encuentran en mayor proporción en el núcleo de los granos de clínquer (32) y, por todo ello, la cal libre sólo se encuentra parcialmente expuesta al ataque del agua, siendo esta reacción lenta y no completa antes de la terminación del fraguado, siguiendo después, debido al agua atmosférica o a la recristalización de los otros compuestos.

Como ha sido establecido por Bates (7), la cantidad de cal libre necesaria y suficiente para producir inestabilidad depende de la relación entre las fuerzas de expansión y de cohesión



EFFECTO DE LA CaO LIBRE SOBRE LAS VARIACIONES DE LONGITUD DE BARRAS DE PASTA PURA, CONSERVADAS EN AIRE DESPUES DE UN CURADO AL AGUA DE 7 DIAS

Fig. 2

INFLUENCIA DEL ENFRIAMIENTO SOBRE EL CONTENIDO DE CaO LIBRE

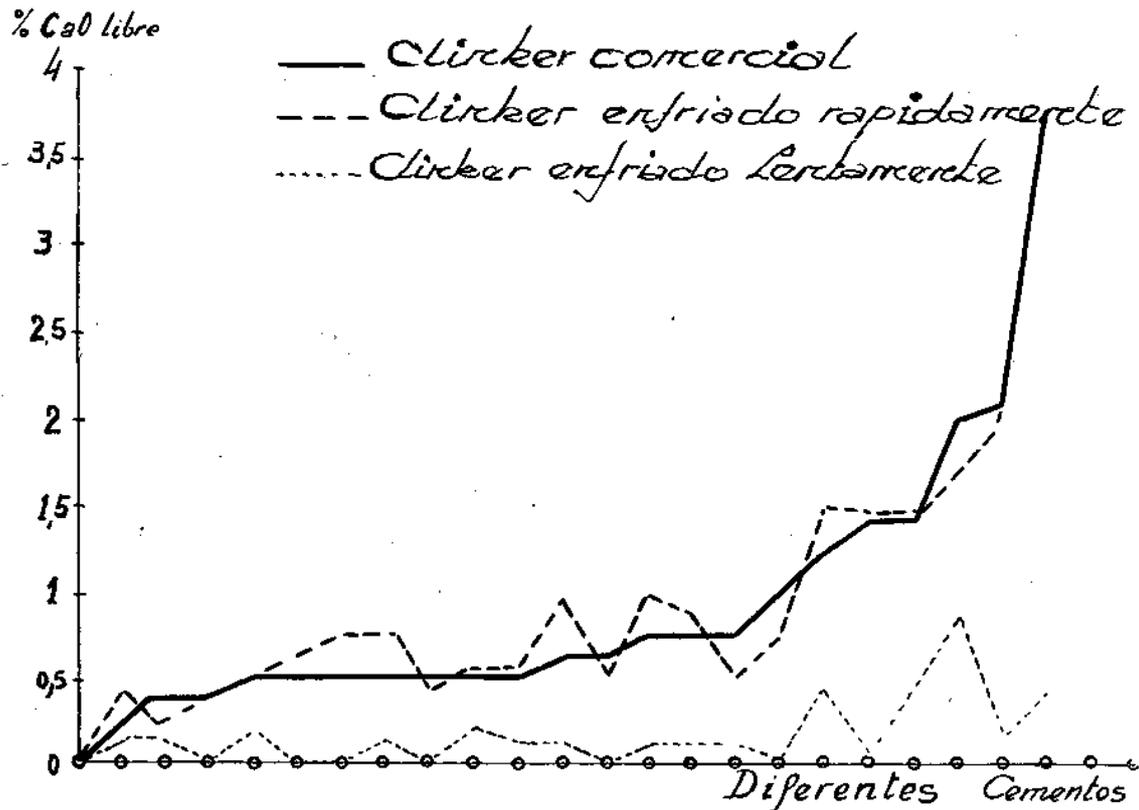


Fig. 3

de la pasta de cemento portland, es decir, de la relación existente entre las fuerzas o tensiones de rotura y las de tracción. Puesto que el C_3S produce un aumento de las resistencias iniciales, la cantidad de cal necesaria para producir el agrietamiento será mayor cuanto mayor sea el contenido de C_3S en el cemento. Por otra parte, en el cemento portland molido muy finamente para obtener mayores resistencias, habrá mayor cantidad de cal libre expuesta a la acción del agua durante el fraguado que en

los cementos menos finos; y puesto que la cal tiene posibilidad de hidratarse toda durante el fraguado, hará falta una cantidad mayor para que se produzcan grietas.

El enfriamiento influye en el contenido de cal libre de un clínker, en el sentido de aumentar la cantidad de cal libre la rapidez de enfriado, debido a que parte de la cal libre puede provenir de un mayor contenido del C_3A en la fase líquida (fig. 3) y a que con un enfriamiento lento el C_3A llega a cristalizar totalmente,

mientras que cuando el clínquer se enfría con rapidez (templado) este compuesto no llega a cristalizar todo, formándose aluminatos pobres en cal, con el consiguiente aumento de la cal libre.

13.—Determinación de la cal libre

En 1909, White dió un método muy cómodo para determinar cualitativamente la cal libre del cemento. Para esto se utiliza el reactivo White, que consiste en una solución de 5 g de fenol en 5 cc de nitrobenzono, al que se añaden dos gotas de agua. Para determinar la cal libre se colocan sobre un portaobjetos unos granos de cemento o clínquer finamente pulverizado, se agrega una gota del reactivo y se aprieta con el «cubre». La preparación se examina al microscopio con nicóles cruzados. Si existe gran cantidad de cal libre presente, se desarrollan en pocos minutos, irradiando de los granos de CaO, unos largos cristales de fenolato cálcico de forma acicular y fuertemente birrefringentes; si sólo hay trazas de cal libre, esas agujas tardan más de una hora en hacerse visibles. Con este procedimiento se obtienen resultados positivos desde el 0,1 % de cal libre, pero ha de tenerse en cuenta que el reactivo actúa también sobre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente.

Entre las determinaciones cuantitativas, la de mayor garantía parece ser la propuesta por Lerch y Bogue, modificada por Emley, que consiste en extraer la cal libre con alcohol-glicerol y determinarla con acetato amónico. (8)

Existe un método para determinar rápidamente la cal libre (algo más de una hora) de los cementos (33) (34), que conocimos en los laboratorios de F. L. Smidth y utilizamos actualmente. En este método se usa como disolvente de la cal el etilenglicol y se titula con HCl, utilizando como indicador una solución alcohólica de verde de bromocresol. Los resultados que se obtienen son más altos que los reales, debido a la solubilidad en el etilenglicol de los compuestos alcalinos y del posible $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

14.—Resumen

La cal libre origina inestabilidad de volumen en el cemento portland al hidratarse con el consiguiente aumento de volumen; este aumento

es peligroso cuando tiene lugar después del fraguado del cemento portland durante el período de su endurecimiento.

El hidróxido cálcico, producto de la hidratación del óxido cálcico, no origina inestabilidad, pues su única transformación posible, en las condiciones habituales, es su reacción con el CO_2 para formar carbonato cálcico, reacción que se realiza sin cambio de volúmenes según:



De lo anterior podemos concluir que, para evitar la inestabilidad de volumen debida al CaO libre, existen dos posibles caminos:

- 1.º—Evitar la formación de CaO libre en el clínquer.
- 2.º—Hacer reaccionar la cal libre existente para formar hidróxido cálcico, antes que termine el fraguado.

Se puede lograr lo primero por:

- a) Una exacta dosificación del crudo de alimentación.
- b) Una finura de molido adecuada del crudo.
- c) Clinquerización conveniente.
- d) Enfriamiento lento.

Y lo segundo:

- a) Ligero riego del clínquer con agua a la salida del enfriador.
- b) Almacenamiento del clínquer, antes de la molienda.
- c) Molido del cemento a gran finura.
- d) Ensilado y aireación del cemento antes de utilizarlo.

2.—EL ÓXIDO MAGNÉSICO, ORIGEN DE INESTABILIDAD

20.—El óxido magnésico

El óxido puro de magnesio, si no se ha calentado a una temperatura demasiado elevada, posee marcadas propiedades hidráulicas. La magnesia ligera y porosa se combina con el agua para formar hidróxido magnésico $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sin que

se ve en los diagramas correspondientes a los sistemas $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ y $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. (Figs. 4 y 5).

211.—El sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

El diagrama de equilibrio de este sistema, fig. 4, indica que no se forma ningún compuesto ternario de cal, alúmina y magnesia (12). Además, el único compuesto de magnesia dentro del sistema, la espinela $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, forma puntos invariantes con el C_3A_5 , C_3A y $\text{C}_3\text{A}_5 \cdot \text{MgO}$; sin embargo, en este sistema no puede hallarse en equilibrio con el C_3A , ni con el C_5A_3 . Las espinelas cristalizan en el sistema cúbico y tienen un índice de refracción de 1,72. Admiten alúmina en solución sólida, elevándose su índice de refracción a 1,733. Su dureza es aproximadamente de 8, según la escala de Mohs. Funden congruentemente a los 2.135°C . Su identificación por medios ópticos, en presencia de MgO (índice de refracción = 1,737), es difícil, pero se puede diferenciar fácilmente calentando la mezcla en un portaobjetos, con unas gotas de ácido nítrico y ácido clorhídrico diluidos a partes iguales con agua. En esta preparación, la magnesia y los vidrios de alúmina y magnesia se disuelven con facilidad, quedando insoluble la espinela, que se puede observar e identificar en el microscopio. Parece muy poco probable que exista espinela en el cemento portland.

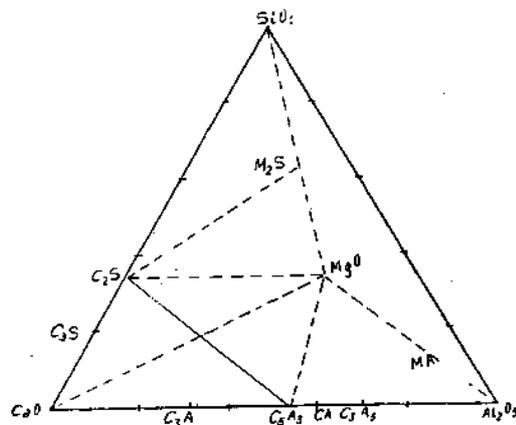
212.—El sistema $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

En la fig. 5 puede verse la sección de este sistema, correspondiente a bajo contenido de sílice (13). Existe un compuesto ternario, la monticelita CMS , inestable en su punto de fusión. Se observará que en este sistema no aparece ningún campo de fase primaria de C_3S . Esto es debido a las elevadas temperaturas que existen a lo largo de la línea de delimitación $\text{C}_3\text{S} - \text{CaO}$ hasta llegar al eutéctico ternario «A». Ni la composición, ni la temperatura de fusión de este eutéctico, se conocen con seguridad. Se sabe, sin embargo, que dicha temperatura debe caer por encima de los 1.900°C , que es la de disociación del C_3S .

El campo de estabilidad de la monticelita cae enteramente del lado de las altas dosis de

sílice, de la línea $\text{C}_2\text{S} - \text{M}_2\text{S}$. Cualquier mezcla de CaO , MgO y SiO_2 , en las proporciones en que estos óxidos se encuentran en el cemento portland, tiene que caer dentro del triángulo $\text{CaO} - \text{C}_2\text{S} - \text{MgO}$; en este sistema ternario se solidificaría el eutéctico «A» para formar $\text{CaO} - \text{C}_2\text{S}$ y MgO . El equilibrio de este sistema exige que no exista monticelita en el cemento portland.

Recientemente (14), Osborn ha vuelto a examinar la parte más básica del sistema y ha encontrado un compuesto de magnesia, la merwinita ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), que tiene un campo de estabilidad en las superficies líquidas. El estudio del diagrama, que él nos presenta, sugiere la posible existencia de una solución sólida limitada de C_3MS_2 en C_2S . Se encontró también otro punto invariante ternario a 1.400°C con la composición de las fases sólidas C_2S , C_3MS_2 , C_2MS_2 , (akermanita). Por la gran semejanza, que existe entre los cristales de C_2S y C_3MS_2 , es difícil establecer correctamente la diferencia.



SISTEMA $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$

Fig. 6

En la fig. 6 representamos el sistema cuaternario $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. La zona del cemento portland cae del lado de la cal, respecto del plano $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{A}_5 - \text{MgO}$, en tanto que la disociación de la monticelita cae del otro lado del mismo plano. Evidentemente, si existiera monticelita en el cemento portland formado

por los cuatro óxidos, la representación volumétrica de la fase primaria tendría que cortar y atravesar el plano citado. Este plano fué estudiado por Hansen (15) y su representación gráfica es la de la fig. 7.

213.—El sistema $MgO - 5CaO \cdot 3Al_2O_3 - 2CaO \cdot SiO_2$

En la fig. 7 vemos que el sistema es un sencillo eutéctico que no presenta formación alguna de compuesto, ni ninguna solución sólida de magnesia en los otros compuestos. Estos hechos prueban que la monticelita no puede existir como producto de equilibrio en la mezcla CaO , Al_2O_3 , SiO_2 y MgO , dosificada según las proporciones normales en el cemento portland, bajo cualquiera de las condiciones posibles. Con toda seguridad, por consiguiente, no podrá existir monticelita en el cemento portland. Se observa también que sobre la línea $MgO - C_3A_3$ no se encuentra espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$), siendo su existencia igualmente improbable en el cemento portland, por razones análogas a las anteriores.

En estudios posteriores de estos diagramas (16), se ha llegado a la conclusión de que el líquido formado en la clínquerización puede contener hasta un 5 % de MgO en solución, a la temperatura final. Si el clínquer se enfría tan rápidamente que el MgO no pueda cristalizar, éste quedará en disolución en el vidrio. Pero si el enfriamiento es suficientemente lento, se formarán cristales de periclasa.

La mayor parte de los autores coinciden en afirmar, que la magnesia en el cemento portland se encuentra cristalizada, en su mayor parte, en forma de periclasa.

Sin embargo (17) (18), hay posibilidad de que la magnesia forme otros compuestos o soluciones; así, puede existir como merwinita ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), akermanita ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), o en soluciones sólidas en el ferroatuminato tetracálcico (según Insley hasta el 1 % y hasta el 2 %, según Schweite), y hasta el 4 % en la fase residual fundida (19).

22.—La expansión debida a la magnesia

La inestabilidad del cemento portland debida al excesivo contenido de MgO (20) no se

manifiesta, en muchos casos, hasta haber transcurrido mucho tiempo después del fraguado, porque la magnesia, sometida a un fuerte calentamiento, se mantiene inerte durante largo plazo, antes de sufrir los efectos de la hidratación. La expansión de origen magnesianos fué observada por primera vez en 1884, cuando casi

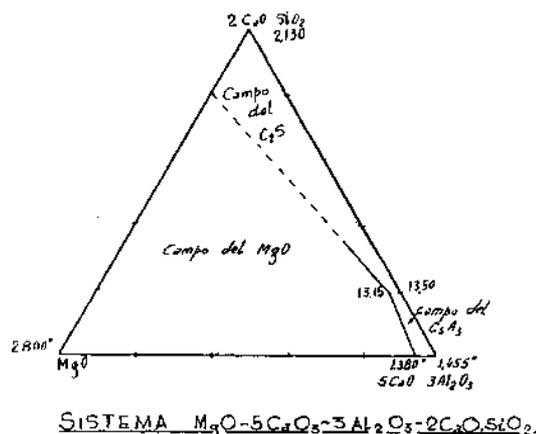
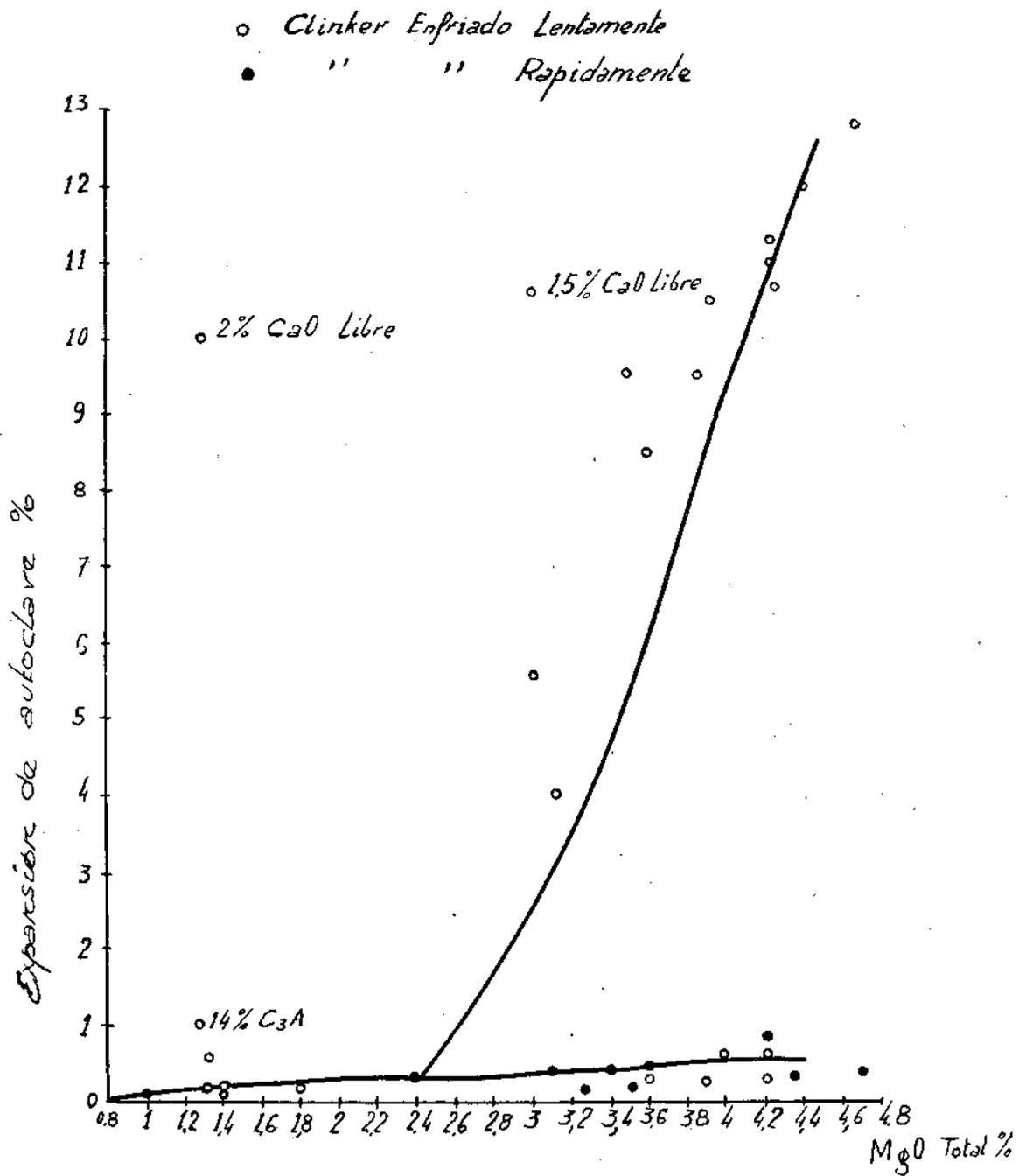


Fig. 7

simultáneamente se prestó atención, en Francia, a la destrucción, ocurrida dos años después de su construcción, de varios puentes de ferrocarril y viaductos; en Alemania, al agrietamiento de la Town Hall de Cassel, que obligó a reconstruirla. Al analizar las causas de estas destrucciones se observó que los cementos empleados tenían gran cantidad de MgO , del 16 al 30 % en Francia y el 27 % en Alemania, pues en ambos casos se habían utilizado calizas dolomíticas en la fabricación de los cementos. Se comprobó que la expansión no se produjo en una atmósfera seca, sino únicamente cuando el hormigón estaba expuesto a la lluvia, o en contacto, de alguna manera, con agua.

Los resultados de una larga serie de investigaciones probaron que la presencia de una gran dosis de magnesia era peligrosa. La adición mecánica de magnesia ligeramente calcinada producía una considerable expansión.

El problema de la magnesia en el cemento no se halla totalmente resuelto, y existen cementos, con dosis elevadas de magnesia (21), que han resultado ser perfectamente estables, en tanto que otros, con dosis más bajas, resultaban defectuosos.



RELACION ENTRE EL PORCENTAJE Y LA EXPANSION AUTOCLAVE

Fig. 8

Los cementos de albañilería norteamericanos, que suelen estar cocidos con poca intensidad, son perfectamente estables, a pesar de sus altas dosis de magnesia. En cementos bien clinquerizados, dosis de magnesia del orden del 6 % han resultado perfectamente inocuas. Sin embargo, en todas las normas, para evitar todo riesgo, se ha considerado conveniente limitar el contenido de MgO (del 2 al 5 %). Aunque en muchos casos, los límites establecidos significan más bien la composición de las calizas utilizadas en la fabricación de los cementos del país que la creencia fundada del peligro de dosis mayores.

Solamente parece originar expansión la magnesia en forma de periclasa o magnesia libre, no la que se encuentra disuelta en la fase vítrea o formando compuestos (22) (ver fig. 8).

La magnesia sin combinar, periclasa, puede identificarse por técnica microscópica o analíticamente por el método de Bogue (23), análogo al de la cal libre. Este último método no es definitivo y sus valores varían, incluso para la misma muestra de clínquer. Por ello, no se debe dar a los resultados más que un sentido indicativo de la posible cantidad de periclasa.

23.—Resumen

La magnesia, causante de expansión en el cemento portland, es la que se encuentra libre y cristalizada en estado de periclasa.

Por consiguiente, para evitar la inestabilidad de volumen en el cemento portland se ha de procurar que la cantidad de periclasa sea mínima, es decir, que la magnesia existente se encuentre en forma inactiva y no perjudicial.

Esto puede conseguirse de dos maneras:

- 1.º—Con primeras materias con bajo contenido en MgO potencial, es decir, con pequeñas dosis de carbonato magnésico.
- 2.º—Por tratamiento adecuado del crudo y del clínquer para evitar los efectos nocivos.

Lo primero sólo puede lograrse eligiendo primeras materias adecuadas y convenientes por su composición para que den una mezcla baja en MgO.

El segundo apartado es más completo, y aquí enunciamos solamente los diferentes tratamientos:

- a) Ligera cocción del crudo para que la magnesia está poco calcinada.
- b) Rápido enfriamiento del clínquer, favoreciendo así la formación de vidrio que disuelve la periclasa y consiguiendo igualmente que la que quede libre forme cristales pequeños.
- c) Cemento de gran superficie específica.
- d) Alto contenido de óxido férrico en el crudo, para favorecer la disolución del MgO en el C₄AF, formado en gran cantidad.

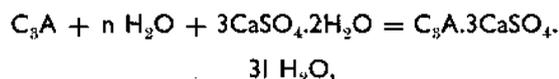
3.—INESTABILIDAD DEBIDA AL ALUMINATO TRICALCICO

30.—Aluminato tricálcico

Es uno de los compuestos integrantes del cemento portland. Aparece bajo distintas formas en el clínquer, según que el enfriamiento haya sido lento o rápido. Es el principal constituyente del material intersticial oscuro. Tavasci lo identifica con su celita «a», e Insley le llama intersticial rectangular. Su índice de refracción tiene un valor de 1,710. Cristaliza en el sistema regular y presenta isotropía. Su composición química parece corresponder a la del cuerpo de fórmula 3CaO.Al₂O₃.

31.—Inestabilidad de volumen

El tipo de esta expansión es distinto del anterior; el aluminato tricálcico, que no es expansivo por sí, produce expansión al combinarse con el sulfato cálcico del yeso agregado, en una verdadera reacción del estado sólido. Según la mayoría de los autores:



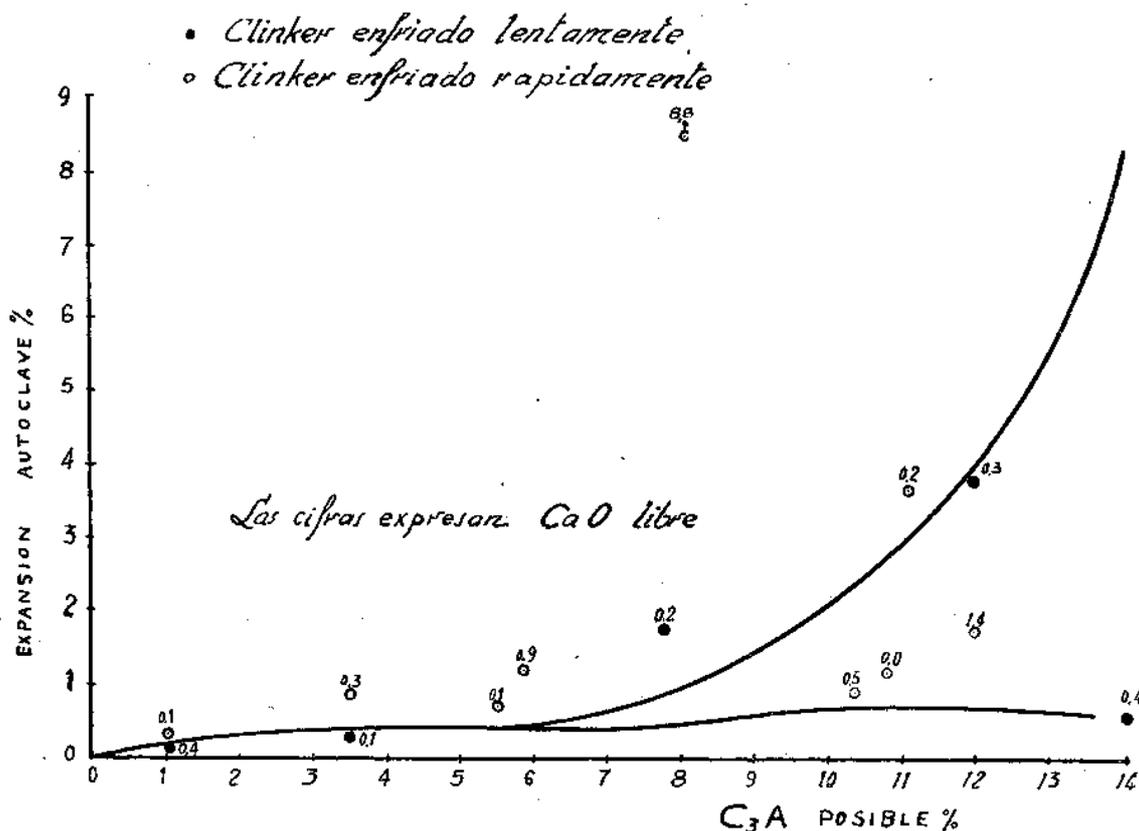
siendo el sulfoaluminato, según otros: C₃A. CaSO₄.12 H₂O. Posiblemente se forman los dos sulfoaluminatos, que al disolverse en agua se descomponen en Ca (OH)₂, CaSO₄.2H₂O y

$Al(OH)_3$, llegándose a producir la disgregación del cemento por la disolución de los últimos compuestos.

Lo anteriormente expuesto constituye un hecho, cuyo mecanismo interior no está totalmente aclarado. Pero es evidente que el aluminato tricálcico del clínquer es causa de expansión por el yeso agregado, ya que la reacción entre estos compuestos continúa después de fraguar el cemento, sobre todo si la cantidad de yeso agregada no está en consonancia con el aluminato tricálcico existente. Se debe procurar una dosificación acertada de yeso, de forma que no subsista, al acabar el fraguado, interacción con el C_3A . (35)

Según Lea y Desch (24), un compuesto capaz de originar expansión es el sulfato cálcico. El aumento de volumen, en este caso, no es debido a la hidratación del sulfato, pues la sal hidratada produce el mismo efecto, tan pronto como se mezcla con el cemento en cantidad suficiente.

Esta expansión, atribuible a la formación de sulfoaluminato, es pequeña e inofensiva si aquél se forma en pequeña cantidad, durante el fraguado del cemento, pero si, a causa de los contenidos de yeso y aluminato, la formación del sulfoaluminato continúa durante el endurecimiento, pueden producirse importantes expansiones. Coincidiendo con lo que hemos dicho ya, el fenómeno de la expansión por el yeso



RELACION ENTRE EL CONTENIDO DE $3CaO, Al_2O_3$ Y LA EXPANSION AL AUTOCLAVE

Fig. 9

agregado está íntimamente ligado con el porcentaje de alúmina y, por consiguiente, con el del C_3A del clínquer.

Prueba de lo dicho es que el cemento férrico o Erzzement, la mayor parte de cuya alúmina está sustituida por óxido férrico, resiste grandes adiciones de yeso sin presentar expansión. El contenido de SO_3 fijado como límite en las distintas Normas vigentes oscila entre el 1,5 y el 3%. Pero parece que se puede llegar al 4% con entera seguridad (35). La variación de la estabilidad de volumen originada por el sulfoaluminato no se manifiesta, de manera segura, con el ensayo de Le Chatelier, ni con las galletas.

Bogue ha estudiado la influencia del C_3A en la expansión retardada (25). Para ello, escogió clínqueres comerciales con menos del 2% de MgO , para evitar la inestabilidad magnesia. Las expansiones, medidas por el método del autoclave, aparecen en la fig. 9. En el grupo de los clínqueres enfriados lentamente, la cal libre y la fase vítrea no excedían del 0,3 y del 3% respectivamente, consiguiéndose, con esto, evitar la inestabilidad de la cal libre, por un lado, y lograr prácticamente la total cristalización del C_3A . De hecho, no se consideró el pequeño contenido de vidrio, y el porcentaje de aluminato se calculó con la fórmula de Bogue. De la figura 9 deducimos que, cuando el porcentaje de C_3A es superior al 8% en los clínqueres enfriados lentamente, origina un rápido aumento de la expansión retardada. Por el contrario, el enfriamiento rápido influye favorablemente, siendo las expansiones medidas de menor magnitud. Se comprueba así que el C_3A presente en fase vítrea, es decir, sin cristalizar, causa pequeña expansión.

Estas experiencias de Bogue demuestran que el clínquer enfriado rápidamente y, por consiguiente, de gran contenido vítreo, presenta poca expansión.

De lo dicho hasta ahora vemos que en cada cemento se hace preciso dosificar el yeso de acuerdo con su composición y superficie específica (26), para lograr un óptimo retraso en el fraguado. Todos los ensayos efectuados de resistencias, expansión en el agua y contracción en el aire, indican que los resultados mejores se consiguen con esta cantidad óptima de yeso. Un ensayo para medir esta cantidad, contenido máximo, según Lerch, está basado en la concentración del SO_3 presente en la pasta pura de cemento a las 24 horas. Si las pastas retienen yeso, la concentración del SO_3 en el

agua, donde se han desleído las pastas, se acercará a la del yeso saturado, que es de 1,2 g/litro, aproximadamente. Si el yeso se ha agotado, la concentración del SO_3 en el agua se acercará a la del sulfoaluminato cálcico, que es de unos 0,05 g/litro. Según la teoría que aplica este ensayo, la cantidad máxima de yeso que se puede admitir para el cemento debe ser tal, que no quede yeso o quede muy poco sin reaccionar en la pasta pura a las 24 horas. Esto es, que la concentración de SO_3 desleído sea lo más baja posible. El yeso en exceso reaccionará con los aluminatos en la pasta endurecida, pudiendo originar expansiones indebidas.

En los ensayos efectuados se ha observado que, en general, se pueden aumentar las adiciones de yeso por encima de las especificaciones, pues afectan en poco a la duración del fraguado, reduciendo las expansiones al autoclave (35).

32.—Resumen

El aluminato tricálcico cristalizado produce expansión en el cemento cuando se combina con el yeso formando sulfoaluminato cálcico.

Hay dos posibles soluciones para evitar esta expansión:

- 1.º—Limitar la cantidad de aluminato tricálcico en el clínquer, mediante adecuada composición del crudo.
 - a) Con crudo bajo en alúmina.
 - b) Con crudo alto en hierro, para facilitar la formación de ferroaluminato, a costa del posible aluminato.
- 2.º—Aminorar los efectos de aluminato tricálcico existente en el clínquer:
 - a) Con enfriamiento rápido del clínquer, para favorecer la formación de fase vítrea y evitar la total cristalización del aluminato tricálcico.
 - b) Con una dosificación conveniente del yeso, para conseguir que el sulfoaluminato se forme rápidamente durante el fraguado, evitando una formación posterior, con la consiguiente posibilidad de expansión.

4.—EL PROCESO DEL ENFRIAMIENTO

40.—Enfriamiento

Al estudiar la inestabilidad producida por la cal y la magnesia libres y la que origina el C_3A , hemos visto que la mayor o menor velocidad de enfriamiento tiene una marcada influencia en el comportamiento del clínquer.

Por ello, nos parece oportuno detenernos, siquiera sea ligeramente, en el proceso de enfriamiento, para señalar los efectos producidos por esta fase de la fabricación.

Las reacciones entre los compuestos integrantes del clínquer no cesan al salir éste de las altas temperaturas de la zona de clinquerización, sino que continúan a temperaturas más bajas, interesando, por ello, el estudio del descenso de la temperatura desde la clinquerización.

La observación al microscopio del clínquer distingue, claramente diferenciados, compuestos cristalinos y fase líquida o, mejor dicho, vítrea. Esto es debido a las altas temperaturas que se consiguen en el horno (1.400 — 1.500°C), que, si bien no producen la total fusión de los compuestos, crean una fase líquida, debida en parte a los fundentes y a los eutécticos originados. En este líquido se produce la cristalización de los compuestos. De la velocidad de enfriamiento dependerá la cantidad y el tamaño de los cristales. Si el enfriamiento es lento y gradual, podrá conseguirse la totalidad de cristalización de los componentes en equilibrio. Pero si esa masa, mezcla de cristales y líquido, al salir del horno se enfría con rapidez, no se producirá apenas cristalización y el líquido se vitrificará.

41.—Enfriamiento y expansión

Se ha encontrado cierta relación entre la rapidez del enfriamiento (27) y la expansión de la pasta pura de cemento; el ensayo se realizó con probetas conservadas en agua durante 5 años, o sometidas a un tratamiento acelerado de autoclave (ver fig. 8). El último tratamiento varió, pero, en general, consistía en someter las probetas a 177°C, bajo presión durante 24 horas. Cuando el contenido de MgO era menor del 2,5 %, las expansiones eran bajas en todos los casos. Cuando el porcentaje de MgO estaba comprendido entre el 2,5 y el 5,0 %, había gran diferencia en las expansiones observadas,

según el método de enfriamiento empleado. Los cementos, preparados a base de clínquer enfriado rápidamente y con gran cantidad de fase vítrea, producían poca inestabilidad; pero los preparados con clínquer enfriado lentamente o poco calcinado, es decir, con bajo contenido de vidrio, producían las mayores expansiones.

La explicación de este fenómeno parece residir en que la periclasa, productora de inestabilidad, se disuelve hasta un 6 % en el vidrio, quedando inactiva. Esto explica el por qué un mismo clínquer produce más o menos expansión, según esté enfriado lenta o rápidamente.

42.—Fase vítrea del clínquer

Investigaciones realizadas parecen demostrar que el contenido de fase vítrea en un clínquer puede variar del 0 al 22 %, dependiendo del tipo de enfriamiento.

La presencia de fase vítrea en el clínquer afecta a numerosas propiedades de éste y del cemento.

En ausencia de fase vítrea, el clínquer puede convertirse en polvo debido a la inversión del $2CaO.SiO_2-\beta$ en $2CaO.SiO_2-\gamma$. El $3CaO.Al_2O_3$ cristalino puede originar expansión, causar fraguado instantáneo y producir, por ello, resistencias iniciales bajas. Por último, el MgO cristalino puede originar expansiones excesivas en estructuras que lleven construídas mucho tiempo.

Aunque la cuestión se sale del tema, debemos señalar que el clínquer con mucha fase vítrea parece ser más fácil de moler.

La presencia de vidrio en el clínquer tiende a suprimir la causa de los defectos antes señalados.

Nicoletti (36) ha realizado una serie de ensayos en escala industrial con clínqueres con alto contenido en Fe_2O_3 (incremento de la fase vítrea), para conseguir estabilidad de volumen con 5,5 — 7 % de MgO , obteniendo interesantes resultados. Nosotros hemos empleado, en ocasiones en escala industrial, cenizas de piritas tostadas. Y tenemos en curso una serie de ensayos cuyos resultados pensamos publicar, que parecen demostrar, entre otros efectos, la influencia del Fe_2O_3 sobre la cantidad de la fase vítrea y la estabilidad del clínquer.

El enfriamiento rápido puede producir un color amarillento o amarronado en el cemento,

debido a la solidificación del líquido férreo, ya que los cristales de $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ o de solución sólida de MgO en C_4AF producen el color pizarra más estimado. También el enfriamiento rápido puede aumentar la cantidad de CaO libre, aunque en pequeña proporción.

5.—MEDIDAS DE EXPANSION

50.—Generalidades

Estudiadas las causas de expansión en el cemento portland, se hace necesario conocer métodos que permitan medir esta expansión y señalar los porcentajes de los diferentes compuestos que pueden originar inestabilidad.

Se ha ideado un cierto número de ensayos para predecir el comportamiento del cemento, a través del tiempo, en relación con su estabilidad de volumen.

Existen dos tipos de ensayos (28):

a) De primera categoría:

El más utilizado de estos ensayos es el de la galleta de pasta pura conservada en agua durante 28 días o más.

b) De segunda categoría, que comprende los llamados acelerados. Los más importantes son:

- 1.º—Ensayo sobre galletas de pasta pura, con tratamiento de agua hirviendo durante 5 ó 6 horas.
- 2.º—Ensayos con galletas de pasta pura, tratadas con vapor de agua a 100°C .
- 3.º—Cilindros de Le Chatelier.
- 4.º—Anillo de pasta pura de L'Hermite.
- 5.º—Ensayo de prismas de pasta pura, con tratamiento de vapor sobrecalentado y a presión, en autoclave.

De estos ensayos, los que se realizan con galletas tienen carácter cualitativo solamente, mientras que los otros tres son ensayos cuantitativos.

51.—Ensayos con galletas

Los ensayos con galletas consisten, fundamentalmente, en fabricar una galleta de pasta pura de cemento de consistencia normal, de 12 cm

de diámetro y 1,5 cm de altura en su centro (fig. 10). Dejando fraguar esta galleta en la cámara húmeda 24 horas, se la somete luego a cualquiera de los tres tratamientos que señalábamos en el apartado 50: conservación en agua durante 28 días; agua hirviendo; vapor de agua a 100°C .

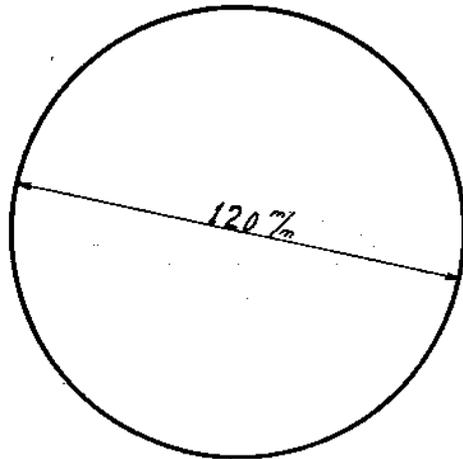
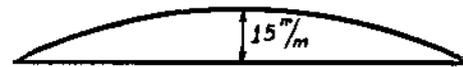
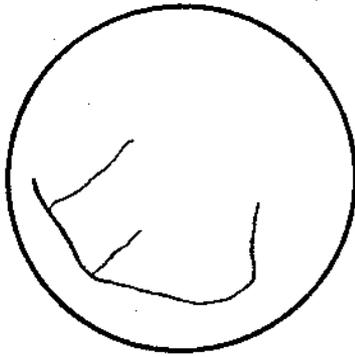


Fig. 10

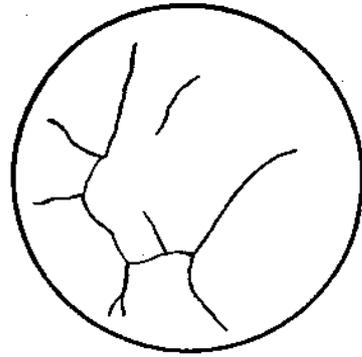
La medida cualitativa de la posible expansión nos la dará la observación visual de las galletas con las grietas que se puedan producir (ver fig. 11). En los esquemas de la figura se han dibujado algunos tipos de grietas posibles:

En A y B, se han representado grietas por retracción, que carecen de importancia.

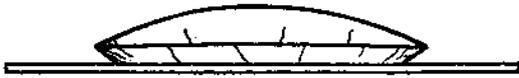
En C, D, E y F, vemos cuatro tipos de grietas indicadoras de un cemento expansivo. El alabeamiento de los bordes, el cuarteamiento de la superficie, la aparición de grietas radiales y la desintegración, son los síntomas característicos de la presencia de agentes expansivos en el seno de la galleta.



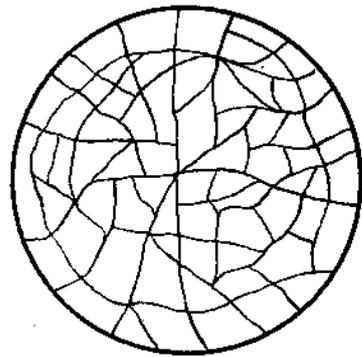
A



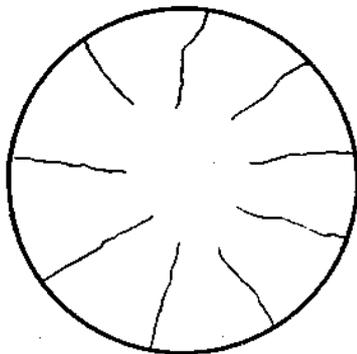
B



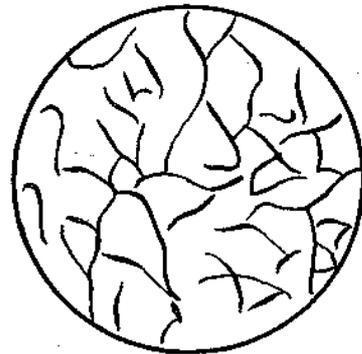
C



D



E



F

Fig. 11

No es posible (29) asegurar una perfecta relación entre los resultados obtenidos en estos ensayos y el comportamiento real del cemento, pero sí que el número de posibilidades de averías en los morteros y hormigones confeccionados con el cemento ensayado es menor, si el ensayo ha sido satisfactorio.

52.—Cilindros de Le Chatelier

El ensayo de los cilindros es, como hemos dicho, cuantitativo. Se realiza utilizando un sencillo dispositivo ideado por Le Chatelier (30), consistente en un cilindro de latón de 3 cm de altura y diámetro, abierto por una generatriz (fig. 12). En sus bordes van soldadas dos agujas, de latón igualmente, y de unos 15 cm de longitud.

Se opera de la siguiente forma: se llena el cilindro cuidadosamente con pasta de consistencia normal, teniendo bien apretadas las paredes, para cerrar bien la abertura; debe utilizarse un hilo fuerte para que no se abra.

Después de tener los cilindros llenos en la cámara húmeda 24 horas, se someten a un tratamiento de 3 a 5 horas de agua hirviendo. La diferencia entre la separación del final de las agujas, antes y después del tratamiento, medida en mm, nos dará la expansión. Las cifras máximas de abertura, para cementos estables, son de 10 a 14 mm, según distintos autores.

De la seguridad de este ensayo nos remitimos a lo dicho en el caso de los de las galletas; tanto en uno como en otro caso, parece ser que estas expansiones son debidas exclusivamente a la cal libre existente en la muestra ensayada.

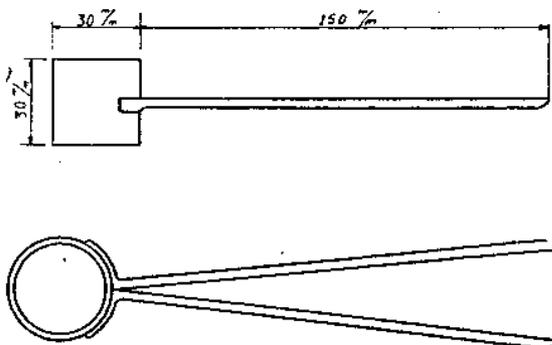


Fig. 12

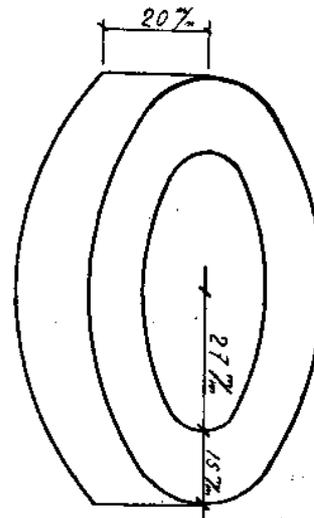


Fig. 13

53.—Anillo de L'Hermite

Este ensayo (37) consiste en moldear un anillo de pasta pura de consistencia normal (fig. 13), de las dimensiones indicadas en la figura, alrededor de un disco de acero. Después de una conservación de 24 horas en la cámara húmeda, el conjunto se coloca al aire seco (50 % de humedad relativa).

Las medidas se efectúan midiendo el tiempo que tarda en producirse la fisuración del anillo, cuya duración, llamada *tiempo de fisuración*, clasifica los cementos desde el punto de vista de su retracción y de su sensibilidad a la fisuración. Una comparación estadística de gran número de obras, ha permitido fijar tiempos límite de fisuración.

Tiempo de fisuración menor de 14 horas: Cemento peligroso.

Entre 14 y 20 horas: Es necesario cuidar el hormigón.

Más de 20 horas: Cemento poco expansivo.

54.—Método del autoclave

No creemos necesario insertar aquí la descripción del método, de sobra conocido, que alargaría innecesariamente este trabajo. Puede

leerse en la especificación A. S. T. M. C151-52. O los trabajos de Capella (38) y Balaguer (39), publicados en CEMENTO-HORMIGÓN, que describen y critican perfectamente el método.

55.—Expansión en autoclave. Comparación con otros métodos

En 1913, R. Feret realizó una serie de ensayos para comparar probetas idénticas, confeccionadas con el mismo cemento, sometidas a diversos tratamientos y ensayadas en autoclave.

Midió las expansiones utilizando agujas de Le Chatelier. Las medidas las expresó en mi-

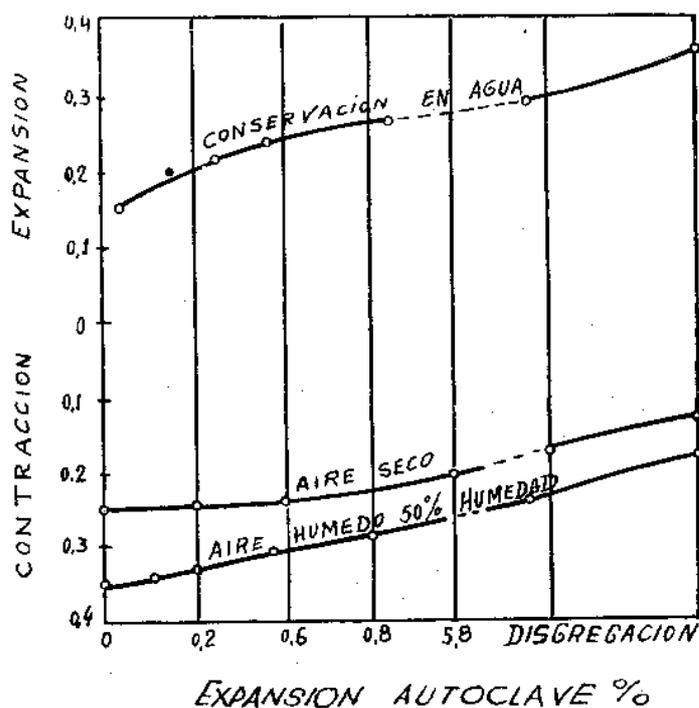
límetros y la duración de los ensayos fué, en todos los casos, de tres horas. Los cilindros fueron sometidos a los siguientes tratamientos:

- Vapor de agua a 100°C.
- Agua hirviendo.
- Autoclave a 3 atmósferas de presión y vapor a 144°C.

Utilizó para estos ensayos el mismo clínquer, pero con diferentes porcentajes de yeso.

Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla I.

En estos ensayos se observa que la expansión, medida en los tratamientos con vapor y agua hirviendo, es sensiblemente igual en todos los casos. Sin embargo, las expansiones producidas son mayores en el ensayo con autoclave.



RELACION ENTRE LAS EXPANSIONES AL AUTOCLAVE
CON LAS PRODUCIDAS POR CONSERVACION ENTRE
AMBIENTES DISTINTOS

Fig. 14

TABLA I

**ENSAYOS ACELERADOS DE EXPANSION.
ENSAYOS DE R. FERET**

PROBETAS DE = Vapor a 100° C = Agua hirviendo = Autoclave

1. Cemento puro	7,5 mm	8,2 mm	19,5 mm
2. 99,5 de cemento + 0,5 de yeso	2,0 mm	2,0 mm	14,5 mm
3. 98,0 de cemento + 2,0 de yeso	1,0 mm	1,0 mm	3,2 mm
4. 95,0 de cemento + 5,0 de yeso	1,2 mm	2,0 mm	2,7 mm

Por otra parte, se ve que el yeso actúa como estabilizador, haciendo disminuir la expansión.

Young, en el American Concrete Institute, realizó una serie de valiosas experiencias para comparar las medidas de expansión en autoclave con las expansiones observadas en los medios de conservación normales (31).

Efectuó sus ensayos sobre probetas prismáticas, midiendo las variaciones de longitud. Utilizó siempre igual cemento, y las probetas, de idénticas medidas, fueron sometidas a los siguientes tratamientos:

- 1.º—Autoclave.
- 2.º—Conservación de las probetas de 8 a 9 años en:
 - a) agua a 21°C;
 - b) aire libre, pero con protección de la acción directa del sol y de la lluvia, y
 - c) en ambiente del 50 % de humedad relativa, a 21°C.

551.—Cementos con poca expansión al autoclave (0,1 a 0,2 %)

En la fig 14 pueden verse las curvas construidas con los resultados dados por Young.

Las probetas se comportan de forma análoga en los tres ambientes, dando cifras de retracción parecidas a las medidas del autoclave. En los tres ambientes la inestabilidad aumenta durante los cuatro primeros años, alcanzando un máximo y no habiendo después variación apreciable. Por otra parte, como el medio real de conservación en las obras suele ser una mezcla de los tres estudiados, y las expansiones y contracciones dan cifras semejantes en valor absoluto, el resultado práctico es una compensación. Por consiguiente, un hormigón fabricado con estos cementos no presentará, en realidad, variación alguna de volumen.

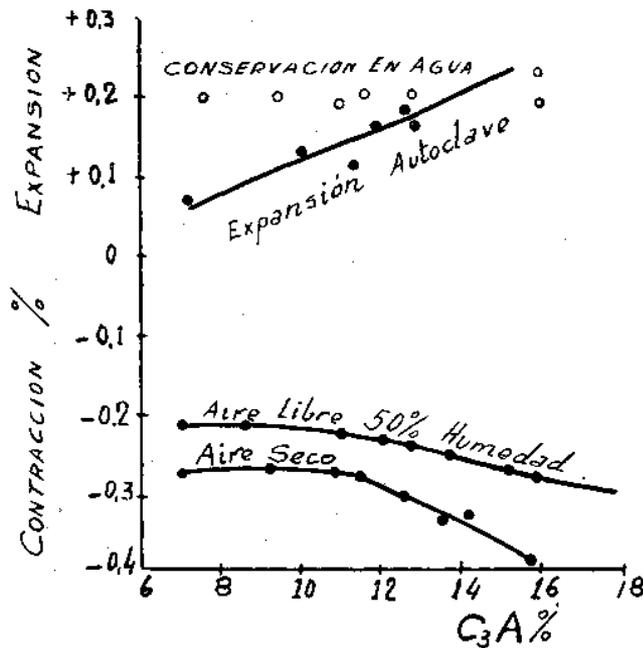
Asegura Young que una expansión del 0,3 %, en conservación bajo agua, es una cifra de alta seguridad. Esta cifra corresponde a una expansión en autoclave del 0,6 %, según su método, lo que significa el 1 % en el ensayo de inestabilidad de volumen, según las normas A. S. T. M.

552.—Relación entre las expansiones en autoclave y los tres ambientes

En la fig. 15 se expresa esta relación gráficamente. Vemos que los aumentos de expansión en autoclave corresponden a incrementos en la expansión de las probetas conservadas en agua. En las de aire seco y húmedo las contracciones apenas varían, para expansiones del autoclave menores del 0,6 %; pero, al superarse esta cifra, las contracciones disminuyen rápidamente al aumentar la expansión en el autoclave. Se explica este hecho teniendo en cuenta que con el método del autoclave se miden en conjunto la inestabilidad en los tres medios de conservación, con lo que las medidas dan cifras superiores a las reales, pues las contracciones y expansiones se compensan en parte.

553.—Cementos estables al autoclave, con alto contenido en $3CaO \cdot Al_2O_3$ (14 %)

Otro estudio de Young corresponde a los cementos con gran porcentaje de C_3A (14 %), estables al autoclave. Los resultados de este estudio se han representado en la fig. 16. Se observa una elevada retracción en el aire seco (0,5 % a los 4 años) y una expansión inferior a la normal (0,2 % a los 4 años) en ambiente húmedo.



EXPANSIONES PRODUCIDAS POR EL CONTENIDO C₃A

Fig. 15

Se agruparon todos los cementos según el contenido de C₃A, de expansión retardada inferior al 5%, determinándose las deformaciones lineales en los tres ambientes, en función del C₃A. El contenido de C₃A, que no tiene ningún efecto en la expansión de los cementos conservados en agua, aumenta considerablemente la expansión en el autoclave.

En el aire seco y húmedo los contenidos de C₃A, hasta el 8 ó 10%, no influyen sobre la contracción de las probetas, pero ésta aumenta considerablemente para contenidos superiores.

554.—Cementos disgregados en el ensayo del autoclave

Entre los diversos casos estudiados por Young, merecen una atención especial algunos cementos que, habiendo cumplido los requisitos marcados en los ensayos normales de estabilidad (galletas, agujas de Le Chatelier), se

disgregaban en el tratamiento con autoclave. Esto es, cementos estables en los ensayos normales, pero inestables al autoclave.

Young estudió la evolución de las expansiones y contracciones en las probetas expuestas al aire libre seco y en las conservadas en agua. Su estudio prosiguió por espacio de 6 a 9 años, según los casos. Los resultados quedan reflejados en la fig. 17.

Conviene hacer notar la diferencia de forma de las curvas de la fig. 14, relativas a cementos estables al autoclave y las de la fig. 17. En esta última observamos:

1.º—En las probetas conservadas en agua se advierte una dilatación importante, que no parece dejar de aumentar, regular y casi linealmente, después de los 9 años, tiempo de duración del ensayo.

2.º—En las conservadas al aire se señala al principio cierta retracción, que se convierte rápidamente en expansión. Esto parece deberse a la hidratación de la cal libre. Hasta los seis

primeros años la curva es sensiblemente paralela a la de conservación en agua; pero, a partir del año sexto, la expansión aumenta bruscamente y la desintegración comienza a los siete años y medio.

La realidad parece confirmar, en algunos casos, estos hechos. Se conocen algunos casos de hormigones empleados en la construcción de carreteras de los EE. UU. de América que se han conservado perfectamente durante 8 años, para mostrar súbitamente defectos achacados a la dilatación.

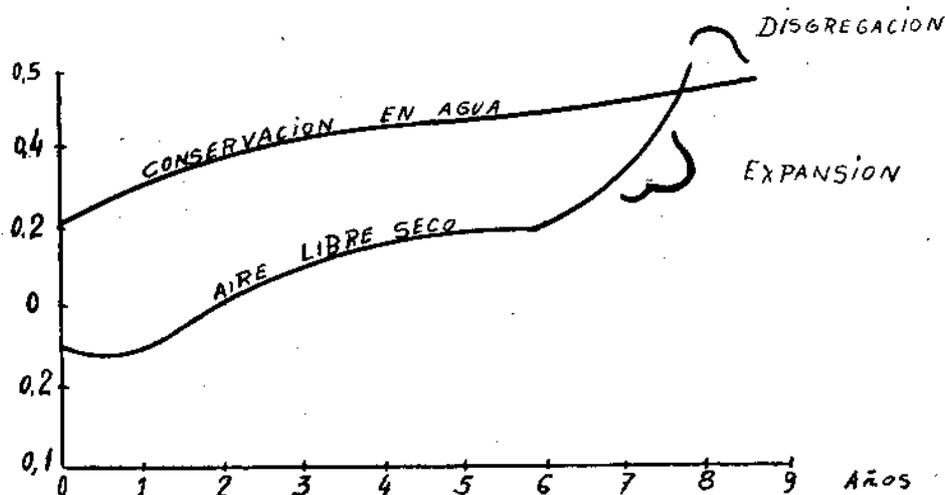
En la fig. 18 las curvas se han dibujado relacionando la expansión de probetas conserva-

das en los tres ambientes a lo largo del tiempo. Se observa que las expansiones en las probetas conservadas al aire sobrepasan en mucho a las de las conservadas en agua. En casos análogos se puede predecir la destrucción del hormigón confeccionado, al año de conservación al aire libre.

56.—Límites de componentes expansivos

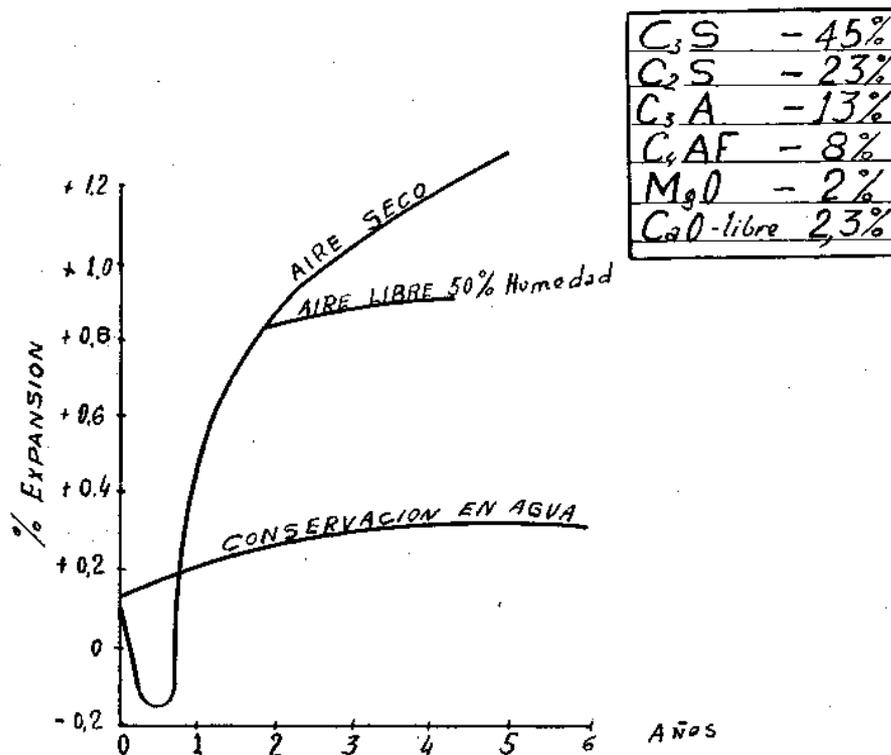
Para que un cemento cumpla la especificación del autoclave con toda seguridad, ha de limitarse el contenido de sus componentes ex-

C_3S	- 45%
C_2S	- 26%
C_3A	- 13%
MgO	- 3,2%
CaO libre	2,8%



EXPANSION DE PROBETAS CONSERVADAS EN AMBIENTES NATURALES

Fig. 16



EXPANSION EN LOS AMBIENTES NATURALES DE PROBETAS DISGREGADA EN EL ENSAYO AL AUTOCLAVE

Fig. 17

pansivos. A continuación, damos los límites máximos de estos componentes y algunas condiciones que dan seguridad en la estabilidad del cemento que las cumpla:

La cal libre no pasará del 1%. La cantidad máxima de $3CaO \cdot Al_2O_3$ potencial, calculada por la fórmula de Bogue, estará comprendida entre el 10 y el 11%. El cociente de dividir los tantos por ciento de aluminato tricálcico y ferroaluminato tetracálcico dará una cifra superior a 1,00 y menor que 1,05. El contenido de MgO será el mínimo posible y en ningún caso pasará del 5%. Finalmente, la fase vítrea ha de representar del 22 al 24% del peso del clínquer.

Hay gran diversidad de opiniones sobre estos ensayos acelerados, desde la encendida defensa

de la prueba del autoclave, hasta el calificar de «bárbaro» cualquier ensayo donde el cemento sea sometido a ebullición (profesor Fricht). Sin embargo, en nuestra opinión se ha de considerar el autoclave en un justo término medio, como una adecuada medida del «potencial expansivo» de los cementos. Es decir, considerar los cementos que cumplen el ensayo del autoclave, como «no expansivos con seguridad». Quedando los cementos, que no lo cumplen, como «posiblemente expansivos».

6.—CONCLUSIONES FINALES

Resumiendo todo lo anteriormente expuesto en este trabajo, podemos concretar que la

hidratación del cemento evoluciona de manera tan lenta que es imposible dictaminar a priori sobre su estado final de endurecimiento.

Los fenómenos de variación de volumen son a veces tardíos, por lo que sus efectos encierran mayor peligro. Esta inestabilidad de volumen depende de un cierto número de factores, que residen en la constitución del cemento: CaO libre, MgO libre y C_3A . Los efectos expansivos de los últimos difieren, según se encuentren disueltos en la fase vítrea o en estado cristalino. Estando todos influenciados por la temperatura y duración de la clínquerización y del enfriamiento.

Con el fin de prever el comportamiento de estos compuestos con el tiempo, se han ideado ensayos acelerados sobre probetas de pasta pura de cemento. El más moderno e importante de estos ensayos es el del autoclave, con vapor sobrecalentado y presión. No está admitido en todo el mundo, pero es obligatorio en la recepción de cementos, según la A. S. T. M.

Los trabajos de Young justifican el ensayo del autoclave, que elimina los cementos que tienen tendencia a comportarse anormalmente en las condiciones habituales de empleo.

Con idea de señalar las condiciones adecuadas de la fabricación de cementos estables al autoclave, se han realizado distintas investigaciones. Muy completas son las realizadas en los laboratorios de la S. A. de Cementos Thieu, de Bélgica. En ellas se señala que la composición del clínquer debe regularse de forma que la magnesia quede limitada a una cantidad inferior al 1 %, el porcentaje de C_3A menor de 11 %, la cal libre inferior al 1 % y la relación C_3A/C_4AF algo mayor que la unidad. El cemento deberá molerse muy finamente para que su superficie específica no sea inferior a $2.250 \text{ cm}^2/\text{g}$ (turbidímetro de Wagner). Parece ser que se consigue una excelente estabilidad en los cementos fabricados con escorias de altos hornos, incluso para contenidos de MgO del 13 %. Igualmente

se aumenta la estabilidad con adiciones de escorias y otras materias puzolánicas al cemento portland.

Está extendido el sistema de regar el clínquer a la salida del horno, para aumentar la facilidad de molturación y estabilizar la posible cal libre, aunque sobre la eficacia de esto hay discrepancia por parte de prestigiosos investigadores (32).

De todo esto se saca la consecuencia de que la fabricación de un cemento estable al autoclave es labor delicada, pues son numerosos los factores que intervienen, en pro y en contra, de la estabilidad de volumen. Presentándose, a veces, aparentes anomalías originadas por esta profusión de variables.

Es muy difícil dar reglas específicas para conseguir cementos estables. Sólo se pueden dar reglas generales. Y es en cada fábrica, en cada horno, nos atrevemos a decir, donde hay que estudiar cuidadosamente el problema, para resolverlo en cada caso particular de forma satisfactoria, tanto técnica como económicamente.

Cabe discutir el valor real de los resultados que se obtienen con el método del autoclave, pero no olvidemos que el ensayo da una seguridad absoluta acerca de la calidad del cemento, a sus consumidores. Es un ensayo vigente en varias normas de países y entidades, que probablemente se acabará imponiendo, a menos de encontrar otros ensayos, más fáciles de cumplir, y que den la misma seguridad de estabilidad.

El ensayo del autoclave, tan riguroso y severo, puede obligar, en algunos casos, a introducir profundas modificaciones en los sistemas de fabricación actuales en nuestro país; pero, sinceramente, desde un punto de vista técnico, no deja nada que desear. Con estricto criterio científico, el ensayo del autoclave nos parece excesivo a todas luces, ya que, ante las condiciones de presión y temperatura que se alcanzan, es posible activar la expansibilidad de compuestos que permanecerían inactivos en los ambientes habituales de conservación.

bibliografía

- (1), (5), (9), (10), (11), (12), (13), (15), (20), (21) y (24).
- Lea (F. M.) y Lerch (C. H.): QUIMICA DEL CEMENTO Y DEL HORMIGON. Barcelona, 1941. Págs. 234, 35, 32 y 36, 142, 239, 70, 71, 73, 238 y slg. 143 y 239.
- (2) y (3).
- Lafuma (H.): PROBLEMAS TEORICOS DE LA DOCTRINA DE LOS CEMENTOS. ELECCION Y CONDICIONES DE EMPLEO. Madrid. Publicación n.º 92 del I. T. C. C.
- (4), (6), (7), (8), (14), (16), (17), (18), (23), (26) y (27).
- Bogue (R. H.): LA QUIMICA DEL CEMENTO PORTLAND. Madrid, 1952. Págs. 556, 557, 558, 80, 304, 307, 125, 143, 85, 543 y 118.
- (19).
- Anónimo: CEMENT-KALK-GIPS. Septiembre, 1951, núm. 9.231.
- (22), (25), (28) y (31).
- Blondiau (L.): L'EXPANSION DES CIMENTS MESUREE PAR L'ESSAI A L'AUTOCLAVE. París, 1948. Publicación núm. 39 (Nouvelle serie de los anales del Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics.
- (29).
- Peña (A. de la): CURSO PARA LA FORMACION DE AUXILIARES DE LABORATORIO Y CONTROL EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO. PARTE IV. Madrid, 1951. Publicación del I. T. C. C., pág. 303.
- (30).
- González (F.): MANUAL DE ENSAYOS DE CEMENTO. Madrid, 1950. Pág. 33 y siguientes.
- (32).
- Calleja (J.): U. A. M. C. núm. 24 (1952) y U. A. M. C. núm. 55 (1954) y siguientes.
- (33).
- Schälpfen (P.) y Bukowski (R.): Bericht núm. 63. EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGSANSTALT. Zurich, 1933.
- (34).
- Bukowski (R.): TONINDUSTRIE-ZEITUNG. Jun. 27, 1935. Núm. 52.
- (35).
- Calleja (J.): U. A. M. C. núm. 76 (1957).
- (36).
- Nicoletti (D.): CEMENTO, Ital. (mayo 1955), núm. 5.
- (37).
- L'Hermite (R.): REV. MATER. CONSTR. Ed. C, (octubre, 1954) núm. 469.
- (38).
- Capella Canals (F.): CEMENTO-HORMIGON. (marzo, 1954) núm. 240.
- (39).
- Balaguer (J. M.): CEMENTO-HORMIGON. (mayo, 1954) núm. 242.