

resistencia a los sulfatos de cementos portland con diversos contenidos de C₃A

(Resistance to Sulphates of Portland Cement with Various C₃A Contents)

P. P. BUDNIKOV, O. J. GRATSEV

De: «Zhurnal Prikladnoi Khimii», vol. 28, pág. 11, 1955 *

La resistencia del cemento portland al ataque de los sulfatos depende, en su mayor parte, de su contenido en aluminato tricálcico, debido a que este compuesto forma, con el sulfato cálcico, una sal doble ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30-31\text{H}_2\text{O}$), yendo acompañada la reacción por un aumento considerable de volumen. Si se forma esta sal durante el período de endurecimiento del cemento, las tensiones provocadas por los cambios de volumen pueden ser suficientemente elevadas para determinar la desintegración del hormigón. Sin embargo, cuanto mayor sea la cantidad de aluminato tricálcico formado durante el período inicial de endurecimiento, tanto menor será la posibilidad de que produzcan daños durante la fase final de curado, debido a que la cantidad de aluminato tricálcico que queda libre va siendo progresivamente menor, hasta que no queda nada en forma capaz de reaccionar con el sulfato cálcico.

Según Shestoperov (1), la resistencia de un cemento a los sulfatos puede estimarse mediante la fórmula:

$$\text{resistencia a los sulfatos} = \frac{\text{C}_3\text{A} - \text{C}_3\text{A} \text{ (combinado)}}{\text{C}_3\text{A} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_2\text{AF}}$$

En el numerador aparece la cantidad de aluminato tricálcico que se encuentra en estado capaz de reaccionar con sulfato cálcico en los períodos iniciales del endurecimiento. Otros autores han considerado también la hipótesis del significado del aluminio tricálcico en el endurecimiento y estabilidad del cemento portland y su estimación en función de la cantidad de yeso presente. Así, Gudovitsh (2) opina que el contenido óptimo de yeso, correspondiente a la velocidad máxima de desarrollo de resistencia, es aquel que reacciona con el aluminato tricálcico existente en el período inicial de endurecimiento, que suele ser de unas dieciocho horas en el caso de cementos altos en alúmina y de veinticuatro horas, aproximadamente, en los cementos bajos en alúmina. El valor límite del contenido en SO₃, que determina una baja resistencia inicial, pero un elevado aumento posterior de la resistencia, corresponde a un contenido de yeso capaz de combinarse químicamente durante los primeros veintiocho días.

Las investigaciones realizadas sobre la cinética de la combinación del yeso en el cemento indican que la velocidad de reacción depende del tipo de yeso utilizado y de su poder dispersivo. Los autores llevaron a cabo ensayos con dos clínkeres de cemento portland, con adiciones de

* En «Cement and Lime Manufacture», vol. XXX, núm. 2, marzo 1957, pág. 19.

3,5 por 100 y 10 por 100 de yeso, en las formas de α -hemihidrato, β -hemihidrato y anhídrita soluble. El clínker núm. 1 era bajo en alúmina y en clínker núm. 2, alto. Sus composiciones mineralógicas quedan indicadas en la siguiente tabla:

TABLA I

Clínker número	Residuo insoluble	C ₂ S	C ₃ S	C ₄ A	C ₄ AF	MgO	CaSO ₄	CaO libre
I	—	56,21	19,0	5,0	16,00	2,7	0,49	0,60
II	0,23	49,58	23,9	10,9	10,28	3,3	0,71	1,03

La cantidad en que las diversas modificaciones de yeso se combinan con los dos tipos de clínkeres se hallaron determinando la cantidad de yeso sin combinar que existía en el cemento hidratado, junto al sulfoaluminato cálcico formado durante el endurecimiento. El método se basa en las diferencias de solubilidad de los dos constituyentes en una solución saturada de hidróxido cálcico. Las pastas de cemento, con una relación agua-cemento de 0,5 y conteniendo una cantidad conocida de yeso, se colocaron en moldes y se sometieron a curado húmedo durante veinticuatro horas. Las probetas se retiraron de los moldes, se sometieron a un nuevo curado húmedo durante los períodos de tiempo indicados en la tabla II, se trituraron, se secaron y se molieron hasta conseguir una finura tal que no dejasen rechazo sobre un tamiz de 85 micras. Las muestras se dividieron, a continuación, en dos partes: una de ellas se secó, hasta peso constante, a 60° C., y después se determinó su contenido en humedad residual; la otra parte (unos 2 g) se colocó en una vasija, de medio litro de capacidad, y se agitó perfectamente con una solución saturada de cal. Esta agitación se prolongó durante una hora, hasta conseguir que se combinase la cantidad requerida de yeso con aluminato tricálcico para formar la cantidad máxima posible de sulfoaluminato cálcico. A continuación, se filtró la solución y se determinó el contenido en SO₄ en el filtrado, mediante precipitación con solución de cloruro bórico. El yeso sin combinar se calculó mediante la expresión:

$$SO_4 (\%) = \frac{(0,343 a - b) 2,100}{2 - 0,02 c}$$

donde: *a* es el peso (g) de precipitado calcinado; *b* es el peso (g) de SO₄ en 100 ml de la solución original, y *c* es el porcentaje de humedad residual en el cemento seco.

En la tabla II se presentan los resultados de los ensayos realizados con 18 cementos. Se puede observar que la velocidad con que el yeso se combina en el clínker núm. 1 es mayor que en el caso del clínker núm. 2; 1 por 100 de SO₄ se combina con 1,125 por 100 del aluminato tricálcico. Es evidente, también, que la reacción tiene lugar una vez que todo el aluminato tricálcico se ha combinado químicamente; en el caso del cemento núm. 7, el SO₄ combinado después de tres días, es 6,2 — 1,4 = 4,8 por 100, que corresponde a 5,2 por 100 de aluminato tricálcico, mientras que en la tabla I aparece el valor 5 por 100. En la reacción puede intervenir también el aluminoferrito tricálcico, pero entonces la reacción es mucho menor (3,4). El recubrimiento de las partículas con un aglomerante hidráulico determina, asimismo, una reducción de la velocidad de reacción; así, por ejemplo, el cemento núm. 17 tenía, después de veintiocho días, sólo un 6,3 por 100 de SO₄ combinado, correspondiente a un 7,1 por 100 de aluminato tricálcico, de modo que todavía quedaba algo de éste sin combinar.

La mayor velocidad de reacción se consigue con la anhídrita, como consecuencia de su mayor solubilidad en el medio de reacción.

TABLA II

Cemento núm.	Clinker núm.	Yeso	Adición de yeso		SO ₃ total %	Proporción de yeso sin combinar (% SO ₃) en el cemento hidratado, después de				
			Yeso %	SO ₃ %		Horas			Días	
						6	24	3	7	28
1	I	anhidrita.	3,0	1,760	2,050	0,780	0,172	—	—	—
2	I	β-hemihidrato.	3,0	1,660	1,950	0,249	—	—	—	—
3	I	α-hemihidrato.	3,0	1,660	1,950	0,476	—	—	—	—
4	I	anhidrita.	5,0	2,950	3,240	1,390	0,803	—	—	—
5	I	β-hemihidrato.	5,0	2,760	3,050	1,240	0,470	—	—	—
6	I	α-hemihidrato.	5,0	2,760	3,050	1,570	0,707	—	—	—
7	I	anhidrita.	10,0	5,880	6,170	3,070	2,220	1,380	1,170	0,308
8	I	β-hemihidrato.	10,0	5,520	5,810	3,240	2,460	1,380	0,890	0,081
9	I	α-hemihidrato.	10,0	5,520	5,810	3,460	2,740	1,370	1,050	0,274
10	II	anhidrita.	3,0	1,760	2,180	0,041	—	—	—	—
11	II	β-hemihidrato.	3,0	1,660	2,080	0,082	—	—	—	—
12	II	α-hemihidrato.	3,0	1,660	2,080	0,118	—	—	—	—
13	II	anhidrita.	5,0	2,950	3,370	0,632	—	—	—	—
14	II	β-hemihidrato.	5,0	2,760	3,180	0,904	—	—	—	—
15	II	α-hemihidrato.	5,0	2,760	3,180	1,040	—	—	—	—
16	II	anhidrita.	10,0	5,880	6,300	1,660	1,310	1,540	0,220	—
17	II	β-hemihidrato.	10,0	5,520	5,940	2,950	1,870	1,100	0,440	0,100
18	II	α-hemihidrato.	10,0	5,520	5,940	3,020	2,220	1,240	0,670	0,140

Con el fin de estudiar la influencia del yeso sobre el desarrollo de la resistencia, se prepararon probetas de mortero (1 × 1 × 3 cm) para los 18 cementos ensayados. Dichas probetas se curaron en agua destilada después de permanecer las primeras veinticuatro horas en atmósfera húmeda. El efecto del yeso sobre el desarrollo de resistencia del cemento alto en alúmina queda representado en la figura 1. Independientemente del tipo de yeso se produce un desarrollo uniforme de resistencia hasta los veintiocho días, seguido de un posterior aumento o reducción. Puesto que se puede suponer que todo el yeso ha reaccionado en las primeras veinticuatro horas, el aumento de resistencia puede adscribirse a la influencia del sulfoaluminato cálcico formado (5,6). El aumento de resistencia debido a una adición de un 10 por 100 de yeso es insignificante durante los primeros veintiocho días, lo cual pone de manifiesto que la formación continua de sulfoaluminato cálcico ejerce una influencia perjudicial sobre la estructura de los productos de hidratación. Únicamente, después de veintiocho días, cuando todo el yeso se ha combinado químicamente, es cuando puede tener lugar un crecimiento de la resistencia.

En el caso de clinker bajo en alúmina, el crecimiento de resistencia, en los casos de adiciones de yeso de 3 y 5 por 100, es continuo; en cambio, en el caso de una adición de un 10 por 100 de yeso el crecimiento de resistencia es lento al principio, pero aumenta después de los veintiocho días, para alcanzar finalmente la resistencia del cemento alto en alúmina, con adiciones de 3 ó 5 por 100 de yeso. En un clinker bajo en alúmina, todo el aluminato tricálcico debe haberse combinado antes de que la lenta reacción con el aluminato tetracálcico pueda tener lugar.

Existe una pequeña diferencia en la acción de las diversas clases de yeso; únicamente el α-hemihidrato reacciona bastante lentamente y, por consiguiente, las perturbaciones en la estructura, provocadas por los compuestos que resultan de su reacción, son pequeñas.

Para investigar la resistencia a los sulfatos de los prismas de ensayo (como los utilizados anteriormente) se mantuvieron en agua destilada durante veintiocho días y después se sumergieron en una solución al 5 por 100 de sulfato sódico, en una solución al 1 por 100, saturada, de sulfato magnésico, y en una solución saturada de sulfato cálcico. Simultáneamente, otras probetas se con-

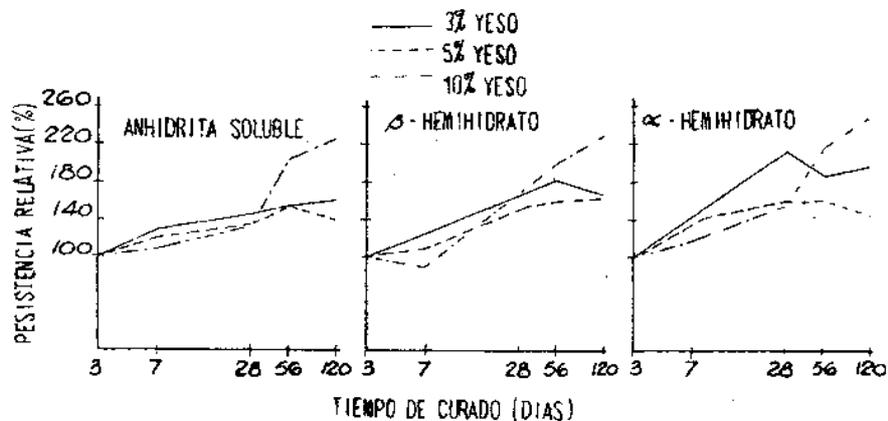


Fig. 1.

servaron todo el tiempo en agua destilada. El comportamiento de los prismas fué diferente según el tipo de cemento. El cemento preparado con el clínker núm. 1 ganaba resistencia durante su conservación en medios agresivos, independientemente del tipo de yeso añadido, durante unos tres meses. En el caso de cementos que contenían 3 y 5 por 100 de yeso, en forma de anhidrita, y sumergidos en soluciones de sulfato sódico al 5 por 100 y de sulfato magnésico al 1 por 100, la resistencia cayó después de una inmersión de veintiocho días; en cambio, en el caso del cemento que contenía un 10 por 100 de yeso, se produjo un aumento de resistencia al cabo de tres meses de inmersión, aproximadamente. La resistencia de los cementos, preparados con el clínker núm. 2, a las acciones agresivas de los sulfatos era considerablemente inferior, tal como se puede observar en la figura 2.

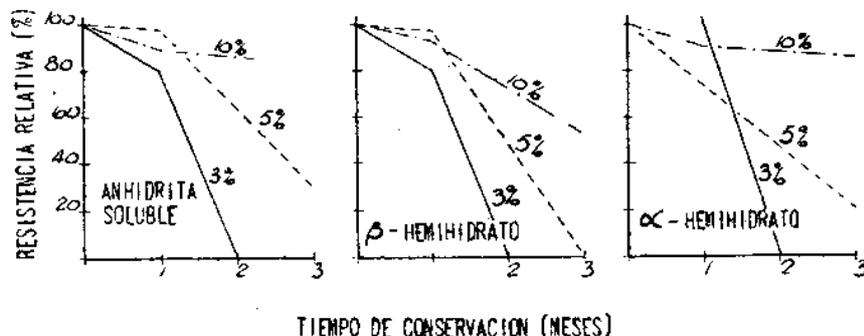


Fig. 2.

BIBLIOGRAFIA

- (1) S. W. SHESTOPEROV y F. M. IVANOV: *Tsement*, 16, 4 (1950).
- (2) L. A. GUDOVITSH: *Report of the State Institute for Research and Planing in the Cement Industry*, XIII (1950).
- (3) Z. KRUT: *Zh. Prikladnoi Khimii* (Moscú), 26 (1953).
- (4) P. P. BUDNIKOV y S. S. KOSYRIEVA: *Akad. Nauk. U. S. S. R.* (1953).
- (5) P. P. BUDNIKOV y W. K. GUSEV: *Tsement*, 7 (1936).
- (6) P. P. BUDNIKOV: *Izvestia Akademii Nauk. U. S. S. R.*, 3 (1948).

S. F. S.