

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

615-28 COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA Y ALGUNAS PROPIEDADES
CARACTERISTICAS DEL CEMENTO SULFOMETALURGICO

(Chemische und mineralogische Zusammensetzung und einige charakteristische Eigenschaften des Sulfathüttenzementes)

G. Mussgnug

De: "DIE WASSERWIRTSCHAFT", nº 4, Enero 1952, pág. 132

- - -

En el desarrollo de las propiedades de los cementos se ha venido concediendo hasta ahora una mayor importancia a las resistencias y a la estabilidad de volumen que a la resistencia a los agresivos. Se comprende esta dirección un tanto unilateral - de la investigación sobre cementos, si se tienen presentes las - dificultades que se oponen al desarrollo de un cemento antiagresivo ideal, esto es, un cemento absolutamente estable frente a - los agresivos. En la actualidad, no existe todavía en todo el mundo un aglomerante hidráulico que pueda considerarse como total - mente estable frente a los ácidos. Por otra parte, también ha influído sobre esta dirección de las investigaciones sobre cementos el punto de vista de diversos tecnólogos del hormigón e ingenie- ros constructores que sostenían la opinión, e incluso la siguen manteniendo hoy día, de que la estabilidad del hormigón es más - bien un problema de tecnología del hormigón que de química del - cemento.

En Estados Unidos, para conseguir aglomerantes adecuados para las construcciones hidráulicas y de hormigón en masa, se modifica la composición química y mineralógica del cemento port-

land. Por ejemplo, en los cementos denominados "resistentes a los sulfatos", se limita mucho el contenido de aluminato tricálcico - ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), extraordinariamente sensible al ataque de los sulfatos.

En Alemania y algunos otros países europeos se sigue otro camino en la fabricación de cementos para construcciones hidráulicas, subterráneas y de hormigón en masa en general. En los citados países se recurre en amplia escala para este objeto a las escorias de alto horno y a las puzolanas naturales (trass, tierra de Moler, pómez molido, y, a veces, tobas volcánicas), que por razón de su composición química son especialmente adecuadas para determinadas aplicaciones, sobre todo para construcciones expuestas a la acción de aguas agresivas, o para la fabricación de cementos de calor de hidratación bajo, que tienen una gran importancia práctica, particularmente en construcciones de hormigón en masa.

La cuestión inevitable de qué camino es el correcto y el más adecuado, no puede contestarse aún de un modo tajante, pues falta todavía una experimentación práctica extensa. Según la opinión general y la experiencia práctica de años, las escorias de alto horno ricas en sílice y bajas en cal y las puzolanas son mucho más resistentes a los influjos químicos que, por ejemplo, los cementos portland ricos en cal, aún cuando se fije de un modo especial su composición química y mineralógica.

Tampoco pueden considerarse como totalmente estables frente a las aguas agresivas los cementos de escorias de alto horno y puzolánicos que contienen una elevada proporción de cemento portland. Estos hechos han conducido en primer lugar a la producción de cementos de escorias de alto horno extremadamente pobres en cemento portland y, recientemente, a la fabricación del cemento sulfometalúrgico.

La composición química y mineralógica del cemento sulfometalúrgico discrepa mucho de la de los cementos normalizados corrientes. Es característico del cemento sulfometalúrgico el elevado contenido de azufre en forma de sulfato, procedente de la adición de sulfato cálcico, y un contenido de cal extraordinariamente bajo. La Tabla 1 da la composición química de diversos cementos sulfometalúrgicos alemanes y de otros países. En la Tabla 2 se da la composición química de distintos cementos (cemento portland, cemento portland siderúrgico 70/30, cemento de escorias de alto horno 30/70, cemento de trass 30/70), en comparación con la del cemento sulfometalúrgico. Las cifras dadas son valores medios.

Tabla 1

Composición química de diversos cementos sulfometalúrgicos alemanes y de otros países

	Marca			
	S	O	H	V
	%	%	%	%
Pérdida al fuego	0,7	0,5	0,6	0,6
Residuo insoluble en HCl	1,0	0,3	0,8	0,7
Sílice (SiO ₂)	26,2	25,0	25,7	25,5
Alúmina (Al ₂ O ₃)	13,5	12,9	13,8	14,5
Oxido ferroso (FeO)	1,6	1,4	0,7	0,8
Oxido manganoso (MnO)	1,6	1,5	0,6	1,0
Cal (CaO)	43,1	43,3	45,0	43,3
Magnesia (MgO)	3,1	4,6	4,6	3,7
Azufre en forma de sulfato (SO ₃)	7,8	9,0	5,5	8,8
Azufre en forma de sulfuro (S)	0,9	1,2	1,7	0,9
Cal residual (x) (CaO)	36,0	34,9	38,1	35,5

(x) Cal residual = Cal total menos cal combinada con SO₃ en forma de CaSO₄ y con S en forma de CaS.

Tabla II
Composición química de diversos cementos (valores medios)

	Cemento portland	Cemento portland siderurgico	Cemento de alto horno	Cemento de trass	Cemento sulfometalúrgico
	%	%	%	%	%
Pérdida al fuego	0,8	1,2	1,8	3,3	0,5
Sílice (SiO ₂)	19,7	23,5	28,5	30,8	25,3
Alúmina (Al ₂ O ₃)	6,5	7,8	9,7	10,5	12,9
Oxido de hierro (Fe ₂ O ₃ ó FeO)	3,0	2,4	1,6	3,4	1,4
Oxido de manganeso (Mn ₂ O ₃ ó MnO)	0	0,6	1,4	0	1,5
Cal (CaO)	64,9	58,0	48,9	46,8	43,3
Magnesia (MgO)	2,9	3,5	4,4	2,6	4,6
Azufre en forma de sulfatos (SO ₃)	2,1	2,4	2,6	2,1	9,0
Azufre en forma de sulfuros (S)	0	0,4	0,7	0	1,2
Cal residual (CaO)	63,4	55,6	45,9	45,3	34,9

Como puede verse en las anteriores tablas, el cemento sulfometalúrgico tiene un contenido de cal bajo y relativamente elevado de sílice y alúmina, por lo que está prácticamente exento de silicatos y aluminatos ricos en cal ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ y $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), que son particularmente lábiles frente a los ataques químicos. Mientras que en el cemento portland la cal se encuentra combinada con la sílice y la alúmina en forma de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y, eventualmente, también como trialuminato pentacálcico ($5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) y ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), los componentes fundamentales de cal, si

lice y alúmina de las escorias de alto horno son la gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), la ackermanita ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), la wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), la monticelita ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) y el ortosilicato cálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$).

Para mayor claridad, en la fig. 7 se incluyen en el sistema ternario cal-sílice-alúmina los distintos tipos de cementos (cemento portland, cemento de escorias de alto horno y cemento aluminoso), las escorias ordinarias de alto horno y las escorias adecuadas para la fabricación del cemento sulfometalúrgico, así como el trass. De esta representación resultan claramente las diferencias entre la composición química de los distintos cementos y las escorias ordinarias y las escorias para cemento sulfometalúrgico.

En lo que respecta a propiedades técnicas generales (tiempo de fraguado, estabilidad de volumen, resistencias), el cemento sulfometalúrgico satisface las especificaciones de las normas en la misma escala que el cemento portland, el cemento portland siderúrgico y el cemento de escorias de alto horno.

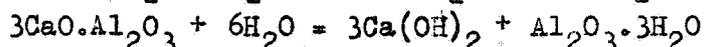
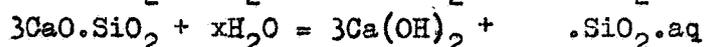
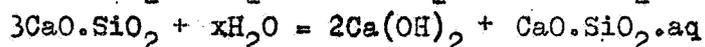
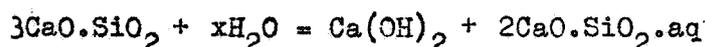
La fig. 8 indica el entumecimiento del cemento sulfometalúrgico conservado en agua y su retracción conservado al aire, en comparación con el cemento portland, según resultados obtenidos por Hummel. Como puede verse, el entumecimiento es extraordinariamente elevado, y la retracción bastante menor que en el cemento portland. Estas características del cemento sulfometalúrgico unidas a su elevada resistencia a la flexión-tracción, aseguran ampliamente el hormigón con él fabricado contra la temida formación de grietas.

La fig. 9 indica el calor de hidratación de los distintos tipos de cementos. Como puede verse, el cemento sulfome-

talúrgico es el que, entre todos, posee el calor mínimo de hidratación; equivale éste aproximadamente a la cuarta parte de el del cemento portland. Esta propiedad es de gran importancia para las construcciones de hormigón en masa (presas, embalses, y demás tipos de construcciones de gran envergadura), ya que permite un avance más rápido de las obras, desaparecen las grietas debidas a las tensiones, etc.

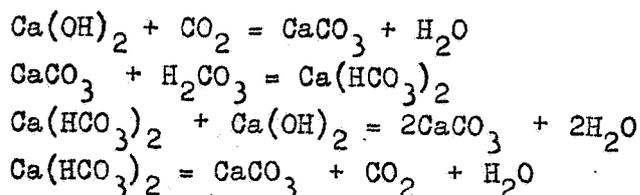
Según el estado actual de nuestros conocimientos, la resistencia a los agresivos de un cemento depende fundamentalmente de su contenido en aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$) y silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$).

Según observaciones de investigadores americanos, en la hidrólisis total del silicato tricálcico y del aluminato tricálcico se originan en la fase final hidróxido cálcico y sílice o alúmina, respectivamente. Según Bogue, el transcurso de la reacción es el siguiente:



La cal libre que se separa por hidrólisis en el endurecimiento de los cementos normalizados, se combina, por una parte, con los restos ácidos de las aguas, dando lugar a las sales correspondientes -por ejemplo, sulfatos- que, en presencia de aluminato tricálcico, conducen en el hormigón a los conocidos fenómenos de disgregación, y por otra parte, con el anhídrido carbónico agresivo, forma bicarbonato cálcico, fácilmente soluble en agua, y que es arrastrado por las aguas corrientes, de acuerdo con

el siguiente esquema de reacción, aproximadamente:



Como nos enseña la experiencia, la pérdida de cal por parte del hormigón conduce con el transcurso de los años a intensas destrucciones en las obras.

Los cementos normalizados contienen también, además de aluminato tricálcico, cantidades variables de silicato tricálcico y silicato dicálcico. Por el contrario, en las escorias de alto horno, no se presentan estos aluminatos y silicatos de calcio ricos en cal. Sólo en rarísimas ocasiones las escorias de alto horno ricas en cal, contienen una pequeña cantidad de silicato dicálcico. La excelente resistencia de los cementos ricos en escorias de alto horno contra las aguas y sales agresivas, se debe a este hecho y a la pequeña sensibilidad de los silicatos de cal y alúmina pobres en cal frente a los ataques químicos, y también al efecto protector y aislante de la sílice coloidal, que se separa en el proceso de endurecimiento.

A diferencia del cemento portland, por ejemplo, cuyo endurecimiento se debe fundamentalmente a la hidrólisis de los silicatos y aluminatos ricos en cal y a la formación de hidrosilicatos e hidroaluminatos de cal, el proceso de endurecimiento del cemento sulfometalúrgico tiene un fundamento puramente cristalino, la formación del sulfoaluminato cálcico, o sea, aquel compuesto, que cuando se forma con posterioridad, es decir, cuando el hormigón ya está consolidado, da lugar a la destrucción de éste. El sulfoaluminato cálcico, que puede tener un efecto -

tan perjudicial sobre el hormigón, constituye en el caso del cemento sulfometalúrgico la base fundamental de la estructura de un aglomerante que, por su composición química y mineralógica y por el mecanismo de su fraguado y endurecimiento, se ha acreditado como muy superior a los restantes cementos normalizados en aguas sulfatadas y demás tipos de aguas agresivas.

El conocimiento práctico de que, tanto la proporción de alúmina, como de sulfatos, desempeña un papel de la máxima importancia en el desarrollo de las resistencias del cemento sulfometalúrgico, confirma las reacciones supuestas en el proceso de fraguado y endurecimiento de dicho cemento y la hipótesis de que la formación de sulfoaluminato cálcico es la causa primaria del endurecimiento y consolidación del mismo.

Para tener una idea personal de la resistencia a los agresivos del cemento sulfometalúrgico que recientemente se ha comenzado a fabricar en Alemania, los autores han expuesto probetas prismáticas de hormigón, en condiciones de laboratorio, a la acción de las siguientes soluciones agresivas:

1. Aguas carbónicas
2. Solución de cloruro magnésico al 5%
3. Solución de sulfato sódico al 5%
4. Solución de sulfato magnésico al 5%

Dado que las condiciones en la práctica de la construcción son muy distintas, y, como es sabido, sólo pueden reproducirse en el laboratorio de un modo aproximado, o de ningún modo, los ensayos realizados sólo pueden considerarse como pruebas de orientación. Se han empleado prismas de hormigón de 7 x 7 x 14 cm, con 300 Kg de cemento/m³ de hormigón. El árido consistía en grava del Rhin con una buena curva granulométrica (0-10 mm). El hor

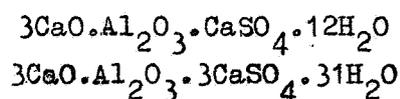
migón se introdujo en los moldes en estado bastante plástico y se apisonó. La introducción de las probetas en las soluciones de los agresivos se realizó al cabo de 28 días de endurecimiento previo en agua. Unas probetas se introdujeron totalmente y otras por su mitad en el líquido correspondiente. Las distintas soluciones se renovaron de mes en mes. En total, las probetas de hormigón se expusieron durante un año a la acción de las soluciones. Resumiendo brevemente las observaciones a lo largo de este espacio de tiempo resulta el siguiente panorama:

1. El dióxido de carbono agresivo no ha causado daño alguno en ningún caso. (*)
2. Tampoco ha sido atacada ninguna de las probetas sumergidas en la solución de cloruro magnésico al 5%.
3. En la solución de sulfato sódico al 5% quedó destruída la parte superior de los prismas sumergidos por su mitad. La destrucción tuvo lugar evidentemente debido a la presión de cristalización del sulfato sódico, transportado en grandes cantidades hacia la parte superior por efectos de capilaridad. Por el contrario, la parte sumergida en la solución, - así como las probetas introducidas totalmente, no presentaron daño alguno.
4. Las probetas sumergidas en la solución de sulfato magnésico al 5% han sido atacadas de un modo insignificante. Como ponen de manifiesto las resistencias a compresión determinadas en estas probetas, el pequeño ataque producido no ha po

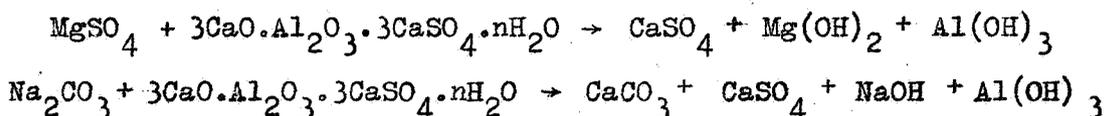
(*) Los ensayos se realizaron pasando dióxido de carbono varias veces al día a través del recipiente lleno de agua de la fuente.

dido alterar de un modo fundamental la estructura del hormi-
gón.

Según observaciones de investigadores americanos (Lerch,
Aston y Bogue), se presentan en el hormigón -siempre que se cum-
plan las condiciones necesarias para ello- dos sulfoaluminatos de
calcio:



Estos dos sulfoaluminatos de calcio se descomponen en -
estado puro por las soluciones de sulfato magnésico y carbonato -
sódico, mientras que, por el contrario, son estables frente a las
soluciones de sulfato cálcico e hidróxido cálcico. Se supone que
en la descomposición tienen lugar las siguientes reacciones:



Aunque el cemento sulfometalúrgico contiene una gran -
proporción de sulfoaluminato cálcico, se ha comportado relativamen-
te bien en la solución de sulfato magnésico, como lo demuestran -
las resistencias a compresión determinadas en las probetas sumer-
gidas a medias y en las introducidas totalmente en la solución. -
Ulteriores ensayos, ya iniciados, que han de extenderse a lo lar-
go de períodos de tiempo más prolongados, proporcionarán una mayor
claridad sobre este punto. En estos ensayos se emplean las siguien-
tes soluciones agresivas:

1. Solución saturada de sulfato cálcico = 1298 mg SO₃/lit.
2. Solución de sulfato amónico al 1% = 6050 mg SO₃/lit.
3. Solución de sulfato sódico al 1% = 5640 mg SO₃/lit.
4. Solución de sulfato magnésico al 1% = 6640 mg SO₃/lit.

- 5. Acido sulfúrico al $\frac{1}{3}\%$ = 4080 mg SO₃/lit.
- 6. Acido húmico al 1%
- 7. Acido láctico al 1%

Desgraciadamente, de momento carecemos todavía de un método correcto de ensayo de laboratorio, que, en un corto espacio de tiempo, proporcione información suficiente sobre el comportamiento de los cementos frente a las aguas y sales agresivas. En consecuencia, hay que continuar basándose en procedimientos empíricos, si se desean ampliar los conocimientos adquiridos hasta ahora en este campo. En este sentido conviene indicar también, que en la realización de estos ensayos deben emplearse áridos estables de suyo frente a los agresivos, a fin de eliminar resultados erróneos. De hecho, algunos de los áridos que se usan a veces en la práctica no resisten los ataques químicos.

También es de una importancia decisiva para el comportamiento de elementos de hormigón frente a soluciones agresivas, la duración del endurecimiento que ha tenido lugar anteriormente. No cabe duda de que los elementos de hormigón, cuyo proceso de endurecimiento está totalmente concluido, se comportan mucho mejor frente a los ataques químicos que aquellos que se encuentran aún en período de endurecimiento. Como es sabido, el tiempo de endurecimiento de los cementos es diverso. Así por ejemplo, el proceso de hidratación transcurre más lentamente en los cementos ricos en escorias de alto horno, en razón de la elevada proporción de silicatos de cal y alúmina bajos en cal que contienen, que el cemento portland puro, que contiene una elevada proporción de silicatos y aluminatos ricos en cal, que se hidratan rápidamente. También en este aspecto se espera conseguir una mayor claridad de futuros ensayos. L.S.C.

- - -