

UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD
DE
QUIMICA

Asistencia de los
Cementos a la Acción
de los Sulfatos

FEDERICO LOPEZ FLORES

Químico

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1979
ABR H.T.
FECHA 194
PROC _____
S _____

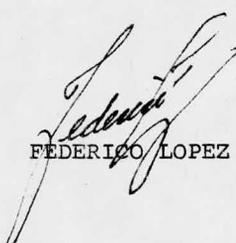


Jurado asignado originalmente
según el tema.

Presidente	Prof.:	MANUEL DONDE Y GOROZPE
V o c a l	Prof.:	FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA
Secretario	Prof.:	CARLOS ROMO MEDRANO
1er. Suplente	Prof.:	MARTHA RODRIGUEZ PEREZ
2o. Suplente	Prof.:	SELMA SOSA SEVILLA

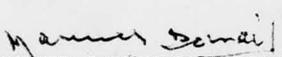
El tema se desarrolló en el INSTITUTO MEXICANO DEL CEMENTO
Y DEL CONCRETO, A. C.

Sustentante



FEDERICO LOPEZ FLORES

Asesor del tema



ING. MANUEL DONDE Y GOROZPE

A MI PADRE

EL SEÑOR FEDERICO LOPEZ PELAYO

CON CARÍÑO, RESPETO Y GRATITUD

A MI MADRE

LA SEÑORA MARGARITA FLORES DE LOPEZ

CON AMOR Y ADMIRACION

A MARTA YOLANDA URIBE MIRON
QUE CON AMOR Y PACIENCIA ME
AYUDO A TERMINAR ESTE TRABAJO
QUIERO RECORDARLE QUE

Un día revisaba el Chemical Abstracts
y el Organic Synthesis
donde con afán buscaba la información
para cierta síntesis

Y buscando, buscando encontré un libro -
extraño libro, extraño,
era un libro de inigualable belleza
como aquellos de antaño

Ajeno era el libro a nuestra biblioteca,
y por sí destacaba
aquel libro en la Facultad de Química
que a mi atención llamaba

Libro tan hermoso, de canto dorado,
en piel encuadernado,
en piel color vino - tal vez más intenso
que el amor enamorado

Tomé el libro y en un instante lo leí;
aunque en blanco estaba
toda una vida en sus páginas encontré -
que aun no comenzaba

Por nombre tenía el tuyo y el mío
encerrando un secreto
en sus vírgenes páginas, que ofrecen
mil caminos, un reto

¿Comprendes? comprende, comprende lo que es
un libro que nos une
sin compromisos, pero con aquella opción
que nuestras manos aune

Es este el libro supremo de la vida,
que con prisa leemos
y al volver sus páginas siempre queremos
lo que ya no tenemos

Lo pasado ya no tiene vuelta de hoja,
y aquella del presente
acaso sin vivirla, la devoramos -
llevados por la corriente

Todo lo que con ansiedad anhelamos
inexorablemente
tendrá que llegar, derrotando al presente
que es el eterno ausente

Ni el presente por ser infinitesimal,
ni el futuro intangible
lograremos tener entre nuestras manos;
sólo el pasado es medible

Distancia tan corta, camino tan largo,
este tránsito de amor
como una chispa pendiente de ser llama
quiere ser eterna flor

= = =

Por nombre, el tuyo y el mío, grabados,
encerrando un secreto
en sus vírgenes páginas que ofrecen
mil caminos, un reto

Si la vida ya los ha grabado juntos
dándonos una ilusión,
podremos nosotros escribirlos también
con tinta del corazón

A LA FACULTAD DE QUIMICA
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO
CON PROFUNDA EMOCION

AL INSTITUTO MEXICANO DEL CEMENTO
Y DEL CONCRETO CON AGRADECIMIENTO

AL DOCTOR ENRIQUE PIÑA GARZA

QUE ME ENSEÑO EL CAMINO

AL ING. MANUEL DONDE Y GOROZPE

CON AFECTO

AL ING. CUTBERTO DIAZ GOMEZ, M.C.

AL ARQ. RAUL DIAZ GOMEZ

AL ING. EMILIO ZAMUDIO CINTORA, M.C.

POR TODA SU AYUDA

A JOSE ANTONIO LOPEZ FLORES

POR SU AYUDA EN LA ILUSTRACION

DE ESTE TRABAJO

A MIS HERMANOS

Esta tesis profesional fue preparada en el Departamento de Investigación Industrial del IMCYC, con la asesoría del Ing. Manuel Dondé y Gorozpe, como parte del Programa de Becas Crédito del INSTITUTO MEXICANO DEL CEMENTO Y DEL CONCRETO, A.C., para la formación de especialistas en concreto en la República Mexicana. Los fondos necesarios para su realización fueron proporcionados por el INSTITUTO MEXICANO DEL CEMENTO Y DEL CONCRETO, A.C., y el CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT).

INTRODUCCION

Al iniciar este trabajo tenía la idea de que el cemento era un polvo gris que al contacto con el agua endurecía, y por ende servía para unir dos cosas (generalmente ladrillos); que este endurecimiento daba lugar a una piedra artificial estática, y que la química del cemento se resumía en un análisis de la composición del cemento antes y después de mezclarlo con agua.

Lejos de encontrar en el mundo de la química del cemento un sistema tan simple, me enfrenté con algo realmente complejo y maravilloso. Dentro de aquella piedra artificial hay una continua variación de la estructura al través del tiempo, debida a la hidratación del cemento; da la impresión de ser la gradual aparición de una exuberante jungla de cristales en un desierto.

Muy independientemente de la trascendencia práctica de la resistencia de los cementos a la acción de los sulfatos, el cual es uno de los más graves peligros de corrosión a los que se enfrenta el concreto, el dinamismo de esta piedra artificial es lo que hace tan atractivo este tema de tesis. El ataque de los sulfatos sobre el cemento es como si en esa exuberante jungla pacífica irrumpiera un gigante desplazando todo lo que a su paso estorbara.

Es debido a que yo ignoraba ésto, que quise profundizar, dentro de las limitaciones de este trabajo, en las generalidades de la química del cemento antes de entrar al tema de la tesis. Espero que algún día los estudiantes de la Facultad de Química de la UNAM que se interesen por el cemento tengan ya una idea más precisa sobre el cemento.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO		PAGINA
I	EL CEMENTO PORTLAND	1
II	MINERALES DEL CEMENTO	11
III	HIDRATAACION DEL CEMENTO	24
IV	GENERALIDADES SOBRE CORROSION DEL CONCRETO	68
V	ORIGEN DE LOS SULFATOS Y SU EFECTO SOBRE LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO	77
VI	MECANISMOS DEL ATAQUE DE LOS SULFATOS SOBRE EL CEMENTO PORTLAND	85
VII	MEDIDAS DE PROTECCION CONTRA LA CORROSION DEL CEMENTO POR SULFATOS	100
VIII	ENSAYOS DE RESISTENCIA A LOS SULFATOS	107
IX	ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RESISTENCIA DE CUATRO CEMENTOS A LA ACCION DE UNA SOLUCION DE SULFATO DE MAGNESIO	112
X	CONCLUSIONES	137
XI	BIBLIOGRAFIA	139

El Cemento Portland

El cemento Portland es un material pulverizado que presenta propiedades como aglomerante hidráulico. Esto significa que al mezclar el cemento con agua se forma una pasta que puede solidificarse y adquirir dureza tanto en el aire como sumergida en agua. El cemento Portland es por excelencia el más comercial de los que se fabrican.

La Norma Oficial Mexicana de Cemento Portland define a éste como "... el conglomerante hidráulico que resulta de la pulverización del clinker, frío, a un grado de finura determinado, al cual se le adicionan sulfato de calcio natural, o agua y sulfato de calcio natural. ..." Y dice del conglomerante hidráulico -- "Es el material finamente pulverizado, que al agregarle agua, ya sea solo o mezclado con arena, grava, asbesto u otros materiales similares, tiene la propiedad de fraguar tanto en el aire como en el agua y formar una masa endurecida." Al hablar del clinker dice -- "Es el mineral sintético granular, resultante de la cocción a una temperatura del orden de 1400°C de materias primas de naturaleza calcárea y arcillo ferruginosa, previamente trituradas, proporcionadas, mezcladas, pulverizadas y homogeneizadas. Esencialmente el clinker está constituido por silicatos, aluminato y aluminoferrito cálcicos." 1

El nombre de cemento Portland se debe a que presenta un color parecido al de una caliza conocida como piedra de Portland. Cemento Portland es un nombre genérico que engloba a

muchas clases de cementos que se elaboran a partir de clinker Portland. En la tabla I-1 se muestran los tipos de cemento Portland más representativos.

Tabla I-1
PRINCIPALES TIPOS DE CEMENTO PORTLAND

T I P O	D E S C R I P C I O N
I	Portland Ordinario
II	Portland Modificado
III	Portland de Endurecimiento Rápido
IV	Portland de Bajo Calor de Hidratación (ya no se fabrica)
V	Portland Resistente a los Sulfatos
Escoria de Alto Horno	Portland con 40 - 50 % de escoria Portland con 60 - 65 % de escoria
Puzolánico	Portland con 15 a 40 % de puzolana
Blanco	Portland Blanco a partir de arcilla blanca y caliza libre de impurezas

El cemento Portland Tipo I es el cemento más común en las construcciones de concreto. En general la única contraindicación a su uso es en los casos en que las estructuras estén expuestas a la acción de los sulfatos del suelo o del agua.

El cemento Portland Tipo II "modificado" se recomienda para todos los usos generales en los cuales el cemento Tipo I sería adecuado. Además tiene las ventajas de ser útil para

estructuras en donde se desea un calor de hidratación moderadamente bajo, y de presentar una resistencia moderada al ataque de los sulfatos.

El cemento Portland Tipo III da una alta resistencia a temprana edad. Esto se debe a un contenido más alto de C_3S y a un molido más fino del clinker. Si durante la fabricación de este cemento se separan los finos mediante un separador ciclónico de aire, se obtiene una gran finura de cemento: 700 a 900 m^2/kg . Este cemento se conoce como cemento Portland de ultra-alta resistencia rápida, y se fabrica en pocos lugares como Estados Unidos de América e Inglaterra.

Una restricción para el uso de el cemento Portland Tipo III son las construcciones masivas o las secciones estructurales de gran espesor, dado que este cemento libera una mayor cantidad de calor de hidratación. Sin embargo, en el caso de construcciones a bajas temperaturas, un cemento que libere más calor puede resguardarse de los daños del congelamiento prematuro.

El cemento Portland Tipo IV es un cemento de bajo calor de hidratación. La temperatura elevada en el interior de una masa grande de concreto, debida al calor desarrollado por la hidratación del cemento, puede provocar agrietamientos graves por las diferencias de temperatura en el interior y exterior de la estructura. El bajo contenido de los componentes de hidratación

rápida, que son C_3S y C_3A , tiene como resultado un desarrollo lento de resistencia en este cemento de bajo calor, comparado con el cemento Portland ordinario; pero la resistencia final no se ve afectada. Sin embargo, debido a que ofrece desventajas como colocación lenta del concreto debido a que adquiere su resistencia más lentamente, ya no se fabrica comercialmente.

El cemento Portland Tipo V se conoce como cemento resistente a los sulfatos. La baja proporción de C_3A , que es el que contribuye a la formación de compuestos deletéreos al reaccionar con los iones sulfato, es lo que lo hace más resistente a ellos. El calor desarrollado por el cemento resistente a los sulfatos no es mucho mayor que el del cemento de bajo calor. Debido a los requisitos especiales de composición de la materia prima necesaria para su elaboración, la fabricación del cemento resistente a los sulfatos no es muy favorecida.

En la fabricación del cemento Portland de Escoria de Alto Horno se muelen juntos clinker de cemento Portland y escoria granulada de alto horno mas una cantidad determinada de sulfato de calcio. La escoria de alto horno es un subproducto de la fabricación de hierro en lingotes, donde se obtienen cantidades de hierro y escoria del mismo orden.

La escoria de hierro puede formar un material cementante de diferentes maneras. Primero puede ser usado junto con piedra caliza como materia prima para la manufactura del clin

ker Portland. Una segunda manera de emplear la escoria es agregándola en forma granulada a un molino junto con clinker de cemento Portland y la cantidad de yeso necesaria para controlar el fraguado. La tercera manera de emplear la escoria es agregándola directamente en la mezcladora de concreto, el cual no es un método muy común. El cemento Portland de Escoria de Alto Horno suele usarse en construcciones en agua de mar ya que resiste bien al ataque de los sulfatos.

El cemento Portland Puzolánico es una mezcla de cemento Portland y puzolana. Las puzolanas son materiales que contienen sílice en una forma reactiva. Estos materiales pueden ser naturales (generalmente volcánicos) o artificiales (ceniza volante).

Es muy importante notar que en las puzolanas como en otros materiales, la sílice cristalina tiene una reactividad muy baja, por lo que es necesario que la sílice sea amorfa.

Los concretos de cemento Portland Puzolánico deben de estar sujetos a un periodo de curado mayor que los elaborados con cementos Portland. Esto se debe a que adquieren su resistencia con mayor lentitud, sin embargo su resistencia final es comparable con la de los cementos Portland tipos I a V.

La resistencia de los cementos Portland Puzolánicos a la acción de los sulfatos es buena. Además físicamente se reduce la permeabilidad del concreto hasta 10 veces. Esto se

debe a que la puzolana reacciona con el hidróxido de calcio que se produce en la hidratación del cemento. El Ca(OH)_2 contribuye a la formación de poros, efecto físico que está vinculado con su resistencia química a los sulfatos.

El cemento Portland Blanco se fabrica con arcilla blanca y con una caliza libre de impurezas, que son las que le proporcionan color. Estos materiales deben tener cantidades mínimas de óxido de hierro y de manganeso. Para lograr el color blanco es necesario usar un combustible que no contamine, como el petróleo o el gas natural. Por otro lado, como no tiene hierro - que es buen fundente - es necesario trabajar a mayores temperaturas durante la calcinación. Finalmente la molienda del clinker debe realizarse con material que por su desgaste no libere hierro, como son guijarros, esferas de cerámica o de aleaciones metálicas como Ni y Mo, y no con el método normal del molino de bolas de acero. Debido a esto, la fabricación del cemento Portland blanco es cara y sólo se emplea para concreto arquitectónico.

Un análisis químico somero del cemento Portland dará como resultado la determinación de su composición expresada como óxidos metálicos, como se puede ver en la tabla I-2 así como en la tabla I-3.

Estos óxidos metálicos no se encuentran como tales en el cemento, sino que sus elementos se encuentran bajo la forma de "minerales" o componentes del cemento. Además estos

Tabla I-2
PRINCIPALES OXIDOS METALICOS, EN FUNCION DE LOS CUALES SE EXPRESA
LA COMPOSICION DEL CEMENTO PORTLAND

N O M B R E	F O R M U L A
Oxido de calcio	CaO
Dióxido de silicio	SiO ₂
Oxido de aluminio	Al ₂ O ₃
Oxido de Fierro	Fe ₂ O ₃

Tabla I-3
COMPOSICION DEL CEMENTO PORTLAND ORDINARIO

MINERAL	COMPUESTO	FORMULA	EXPRESION CONVENCIONAL	PORCEN- TAJE
Alita	Silicato Tricálcico	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	44.44 + 5.57
Belita	Silicato Dicálcico	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	25.11 + 4.99
Celita I	Ferroaluminato Tetracálcico	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	9.26 + 2.13
Celita II	Aluminato Tricálcico	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	9.91 + 1.37

Valores obtenidos de análisis químicos realizados por el Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. durante 1976 y 1977 sobre 163 muestras.

Óxidos no son los únicos que se pueden detectar, ya que también están presentes, aunque en cantidades bastante menores los siguientes óxidos: MgO, Mn₂O₃, TiO₂, K₂O, y Na₂O. Los

componentes del cemento son cuatro principalmente. Las fórmulas que se dan en la tabla I-3 sólo dan una idea de la verdadera composición y estructura de cada uno de ellos.

Los porcentajes de los compuestos de los cementos Portland se calculan de acuerdo con las fórmulas de R. H. Bogue. Aunque éste no es el único método que existe para estos cálculos, sí es el más empleado.

A continuación aparecen las ecuaciones para los cálculos aproximados de la constitución mineralógica del cemento con las fórmulas de Bogue:

$$C_3S = 4.07CaO - (7.6SiO_2 + 6.72Al_2O_3 + 1.43Fe_2O_3 + 2.85SO_3)$$

$$C_2S = 2.87SiO_2 - 0.754 (3CaO \cdot SiO_2)$$

$$C_4AF = 3.04Fe_2O_3$$

$$C_3A = 2.65Al_2O_3 - 1.69Fe_2O_3 \quad 4$$

En las ecuaciones anteriores las fórmulas químicas corresponden al porcentaje en peso del cemento de cada óxido. En la química del cemento se han adoptado expresiones convencionales para los compuestos más comunes, empleándose una letra para cada óxido. Además de las cuatro expresiones convencionales de la tabla I-3 se emplean las siguientes:

$$M = MgO$$

$$T = TiO_2$$

$$K = K_2O$$

$$N = Na_2O$$

$$P = P_2O_5$$

$$S = S$$

Los cuatro componentes del cemento, mencionados anteriormente, se originan durante la calcinación de las materias primas empleadas en la fabricación del cemento. Las materias primas que se utilizan en la producción del cemento son piedra caliza y arcilla. La piedra caliza se compone principalmente de CaCO_3 y en la arcilla se encuentra la alúmina y sílice. El nombre de "minerales del cemento" no implica que los componentes del cemento sean minerales en toda la extensión de la palabra. En realidad es por costumbre o tradición que se habla de minerales del cemento, ya que son fases de compuestos lo que en realidad se forma durante la fabricación del cemento.

Las margas, que también se emplean como materia prima en la fabricación del cemento, son productos de sedimentación geológica, de interés especial para la industria del cemento, ya que consisten de una mezcla íntima de CaCO_3 y arcilla.

Estos materiales secos, se muelen finamente, se proporcionan, se homogeneizan, y se calcinan en un horno rotatorio a una temperatura de 1400 a 1500°C. La materia prima que entra al horno consiste entonces de cal, sílice, alúmina, y óxido de fierro principalmente. La reacción de estos compuestos en el horno es compleja y no termina al alcanzar la temperatura antes mencionada. Al enfriarse, y dependiendo de la velocidad del enfriamiento, se van formando unos aglomerados de forma aproximadamente

esférica, de material llamado clinker. Es en el clinker donde ya se encuentran los cuatro componentes del cemento que se presentaron anteriormente, y que se discuten en el siguiente capítulo.

Al enfriarse el clinker, se somete a una molienda con una pequeña cantidad de sulfato de calcio (yeso o anhidrita - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó CaSO_4 respectivamente). El sulfato de calcio se adiciona para controlar el fraguado del cemento. Finalmente al obtenerse un polvo fino se ha llegado a lo que se conoce comercialmente como cemento Portland. De esta manera se ha descrito brevemente la constitución y fabricación del cemento Portland.

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	J C-1
2	F 77
3	F 82
4	B 21

2

Minerales del Cemento

Si bien usualmente se habla de cuatro minerales del cemento, se debe reconocer la existencia de otros, que aunque son menos importantes, cooperan a la complejidad del cemento. Porque el cemento es un material muy complejo, no se reduce a cuatro compuestos, aunque para muchos estudios sean suficientes, ya que son los que ejercen mayor influencia sobre las propiedades del cemento.

SILICATO TRICALCICO.-

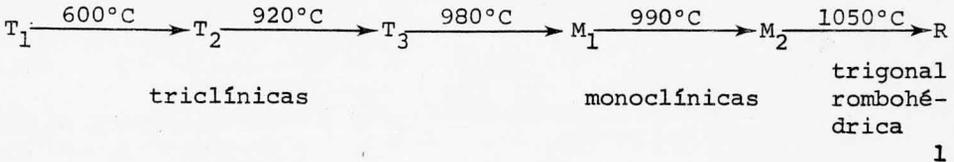
El silicato tricálcico, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, con densidad 3.15, es el principal constituyente en el cemento Portland. El C_3S no se encuentra en forma pura en el cemento, sino formando la mayor parte de la "alita", que es el mineral que sí se encuentra en el cemento. Casi siempre se encuentra en forma de granos incoloros equidistantes.

El C_3S consiste de 73.7 % cal y 26.3 % de ácido silícico. Este compuesto engloba la mayor parte de las propiedades esenciales del cemento Portland. A las pocas horas de estar en contacto con el agua sucede el fraguado inicial, y dentro de los primeros días logra la mayor parte de su resistencia.

La fase C_3S que se forma en el cemento Portland contiene MgO , Al_2O_3 , y Fe_2O_3 , y sólo difiere ligeramente del C_3S puro. La forma cristalina del C_3S se ve modificada por la presencia de otros elementos en la solución sólida. Se ha sugerido que las dislocaciones, deformaciones, o distorsiones, provo

cadras en la red cristalina por la solución sólida aumentan su reactividad con el agua y con los otros componentes del cemento.

La fase se encuentra en seis formas distintas:



La mayor parte de la "alita" en el cemento Portland, se encuentra en la forma monoclinica, sin embargo las formas triclinicas y la trigonal rombohédrica tienen propiedades cementantes.

En un diagrama de fases binario del sistema $CaO - SiO_2$ se ve el comportamiento del C_3S . Por encima de los $1900^\circ C$ se funde dando CaO y líquido. Esto se puede apreciar claramente en el diagrama II-1 en la parte correspondiente al 75 % de CaO . La zona que se muestra en este porcentaje es la del C_3S . Se puede ver el proceso de fusión en dos etapas, entre $1900^\circ C$ y $2150^\circ C$ la primera, y por encima de $2150^\circ C$ la segunda.

La "alita" con 4 % de aluminato tricálcico reacciona con agua bastante más rápido que el C_3S puro. El C_3S crece a un tamaño mayor que el de cualquiera de los otros constituyentes del cemento y se puede separar suficiente para análisis mediante la centrifugación de un polvo graduado de clinker

en líquidos pesados.

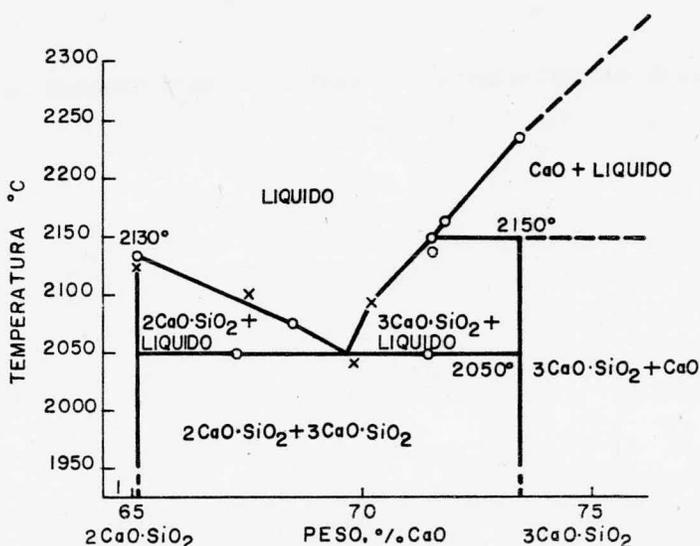


Figura II-1
 DIAGRAMA DE FASES PARA LA PORCION RICA EN CAL DEL SISTEMA
 CaO - SiO₂. 2

SILICATO DICÁLCICO.-

El ortosilicato de calcio, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, se encuentra en cementos y escorias. El C_2S consiste de 65 % de cal y 34.9 % de ácido silícico. Su punto de fusión es de 2130°C y existe en cuatro formas bien establecidas como se ve en la tabla II-1. La forma β se encuentra generalmente como granos redondeados que frecuentemente se asocian por pares. El $\beta\text{-C}_2\text{S}$, que presenta propiedades hidráulicas, se considera generalmente metaestable

porque no se puede obtener mediante el calentamiento de la forma γ . Al calentar la forma γ se invierte a la forma α' por encima de los 725 - 830°C. Si la forma α' se sigue calentando se invierte a la forma α por encima de los 1420 - 1447°C. La forma β se obtiene al enfriar la forma α' hasta 650 - 670°C, y así provocar la inversión reversible a la forma β . Si el mineral puro de la forma β se enfría hasta 520°C se invierte a la forma γ .

Tabla II-1
MORFOLOGIA DEL SILICATO DICALCICO

FORMA	CRISTALIZACION	TEMPERATURA DE ESTABILIDAD	DENSIDAD	NOMBRE
α	Hexagonal	mayor de 1420 a 1447°C	3.04	-----
α'	Ortorómbica	calentando: 800 - 1447°C enfriando: 650 - 670°C	3.40	bredigita
β	Monoclínica	metaestable	3.28	larnita belita
γ	Ortorómbica olivine	abajo de 725 - 830°C	2.97	-----

El ortosilicato de calcio es un sólido duro que al enfriarse a temperatura ambiente se desintegra quedando como un polvo blanco impalpable. Esto se debe a que la forma β (meta estable) se invierte a la forma γ con un aumento en el volumen

debido a la diferencia de densidades. Este aumento de volumen provoca el estrellamiento de los cristales de la forma γ que se formaron, dando como resultado su desintegración. Esto es indeseable, ya que el polvo que queda corresponde a la forma γ que no tiene propiedades hidráulicas.

Se pueden agregar otras sustancias en pequeñas cantidades para formar una solución sólida, que al enfriarse rápidamente evite la inversión $\beta \longrightarrow \gamma$. Algunas de las sustancias que se pueden agregar son 1 % de B_2O_3 ó 1 % de Cr_2O_3 ó $3CaO \cdot P_2O_5$. También se puede obtener la forma β calentando a $1000^\circ C$ la forma γ durante varias horas y enfriando rápidamente.

El silicato dicálcico β no tiene un tiempo de fraguado definido y la masa mezclada fragua lentamente al través de varios días. La adición de yeso no produce cambios importantes. Las formas α y γ del C_2S no tienen propiedades cementantes a temperaturas normales.

El C_2S produce poca resistencia a edades tempranas, pero gana resistencia continuamente hasta que a edades avanzadas se acerca a la resistencia producida por el C_3S .

Los cementos con un alto contenido de "belita" son más resistentes al ataque de los sulfatos que los que tienen poca "belita".

ALUMINATO TRICALCICO.-

El C_3A pertenece al sistema de cristalización cúbico o isométrico, pero en el cemento se enfría quedando en forma de vidrio, el cual constituye una fase amorfa intersticial. Su densidad es de 3.04 y su punto de fusión es de $1539^{\circ}C$, temperatura a la cual es inestable y se disocia en CaO y líquido de composición 57.2 % CaO y 42.8 % Al_2O_3 . El C_3A forma una solución sólida con Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO , y álcalis.

[Es dudoso si el C_3A es un verdadero aglomerante hidráulico, y su valor en el cemento Portland parece estar limitado principalmente a su efecto en el horno, donde abate la temperatura de calcinación del clinker ya que actúa como fundente. Este mineral da un fraguado relámpago al mezclarlo con cierta cantidad de agua, y esto va acompañado por un desprendimiento violento de vapor dado que es una reacción exotérmica. Este constituyente produce algo de resistencia al primer día, pero muestra un aumento posterior despreciable o nulo. La influencia de este compuesto en las mezclas no es claro y en algunos casos baja la resistencia. Hay pruebas de que la presencia de C_3A aumenta la velocidad de hidratación y el desarrollo de resistencia del C_3S .

Desde 1919 I. Endell señaló que ningún aglomerante hidráulico, de algún valor práctico, podría contener C_3A en cantidades notables. Investigación reciente ha mostrado que el C_3A se encuentra en cantidades muy bajas en el cemento.

FERROALUMINATO TETRACALCICO.-

Durante mucho tiempo se consideró que la Brownmillerita (C_4AF) era un compuesto de composición definida $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Actualmente se acepta la existencia de una serie de soluciones sólidas entre C_2F y un C_2A hipotético, llegando hasta una solución sólida límite C_6A_2F . El C_4AF parece ser solamente un punto en una serie de solución sólida que termina con la composición 70 % C_2A y 30 % C_2F , pero al construir un sistema cuaternario - fundamental para el cemento Portland, entonces resulta que es conveniente considerar al C_4AF como un compuesto como se verá más adelante.

El compuesto C_4AF se hidrata rápidamente, pero su contribución a la resistencia del cemento es dudosa. A pesar de que su fraguado ocurre a los pocos minutos, no muestra un fraguado relámpago como el C_3A . El fraguado también va acompañado por una evolución de calor marcada, pero es mucho menos vigorosa que con el C_3A . Al igual que el C_3A , actúa como un fundente, lo cual es benéfico, ya que si no se formara algo de liquido durante el quemado, la reacción en el horno avanzaría en forma mucho más lenta, y probablemente sería incompleta.

El C_4AF no tiene una contribución positiva apreciable en el desarrollo de la resistencia del cemento. Es muy posible que el $CaO \cdot Fe_2O_3$ coloidal hidratado se deposite sobre los granos de cemento, de tal modo que dilate el progreso de la

hidratación de los otros compuestos.

DISCUSION DE LOS MINERALES EN CONJUNTO.-

La proporción de los minerales en el cemento se ve fuertemente afectada por las variaciones que pueda haber en la cantidad de óxidos. Czernin, W. hace la siguiente comparación:

Tabla II-2
MINERALES Y OXIDOS EN CEMENTOS PORTLAND

OXIDO	C E M E N T O P O R T L A N D		
	A	B	C
SiO ₂	20.0	22.0	20.0
Al ₂ O ₃	7.0	7.7	5.5
Fe ₂ O ₃	3.0	3.3	4.5
CaO	66.0	63.0	66.0
Otros	4.0	4.0	4.0
MINERALES			
C ₃ S	65.0	33.0	73.0
C ₂ S	8.0	38.0	2.0
C ₃ A	14.0	15.0	7.0
C ₄ AF	9.0	10.0	14.0
			4

Los contenidos de silicatos varían bastante, sin embargo las sumas entre C₃S y C₂S para cada cemento dan diferencias pequeñas ya que la variación en la composición está en función de la proporción CaO : SiO₂ en las materias primas.

La discusión de todos los componentes del cemento queda fuera del alcance de este estudio. Sin embargo, a manera de presentación y para apreciar más objetivamente la composición del cemento es conveniente revisar algunos diagramas de fases.

Los clinkers de los cementos Portland más comerciales están formados por compuestos cuyo contenido se expresa en forma de los óxidos de calcio, aluminio, silicio, y fierro. Si en cada ápice de un tetrahedro regular se pone el 100 % de cada uno de los cuatro óxidos, se puede trazar un sistema cuaternario.

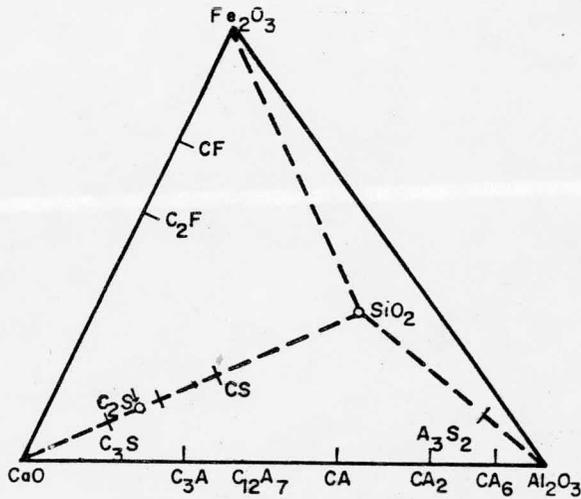


Figura II-2
ESTRUCTURA PARA TRAZAR UN DIAGRAMA DE FASES CUATERNARIO. 5

El sistema cuaternario anterior tiene como base al sistema ternario $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, que es fundamental en la composición de los cementos Portland, como se ve en la figura II-3. Lo primero que se nota en la figura II-3 es la zona tan reducida

correspondiente a los cementos Portland. Esto es comprensible si se analiza el diagrama. La línea del 65 % CaO divide en dos

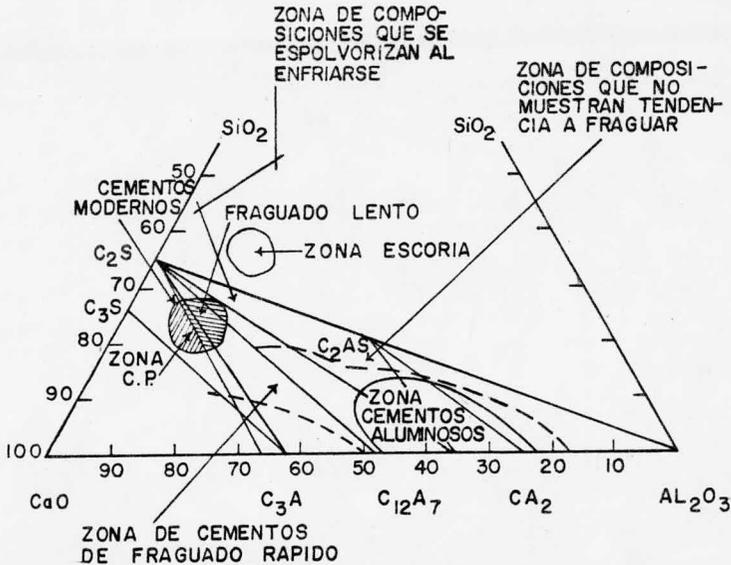


Figura II-3
DIAGRAMA DE FASES TERNARIO QUE MUESTRA LAS COMPOSICIONES DE LOS CEMENTOS MAS IMPORTANTES. 6

partes a la zona de cementos Portland. Es decir, la zona de los cementos modernos en la figura II-3 consta de tres áreas bien definidas, la de fraguado lento, y otras dos que juntas forman la zona de cementos Portland. Casi todos los cementos modernos comerciales se encuentran del lado de esta línea correspondiente a un alto contenido de CaO . Los cementos que se encuentran del otro lado de la línea son de fraguado lento, aunque dan buena resistencia a edades avanzadas. En este lado de baja concentración de CaO también se presenta el problema de desintegración del C_2S

debido a la inversión $\beta \longrightarrow \gamma$ al enfriarse. La línea del 60 % CaO limita a la zona por la necesidad de que toda la cal se combine con el clinker. La zona se encuentra limitada del lado de bajo contenido de alúmina por las crecientes temperaturas de calcinación del clinker al disminuir la alúmina. La creciente rapidez de fraguado de los productos limita la zona del lado de alto contenido de alúmina. La mayoría de los cementos Portland modernos caen dentro del triángulo $C_3S - C_2S - C_3A$.

De la misma manera el sistema cuaternario $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ resulta demasiado amplio para la composición de los cementos Portland. La zona queda incluida en otro sistema cuaternario $CaO - C_2S - C_{12}A_7 - C_4AF$. Ver la figura II-4.

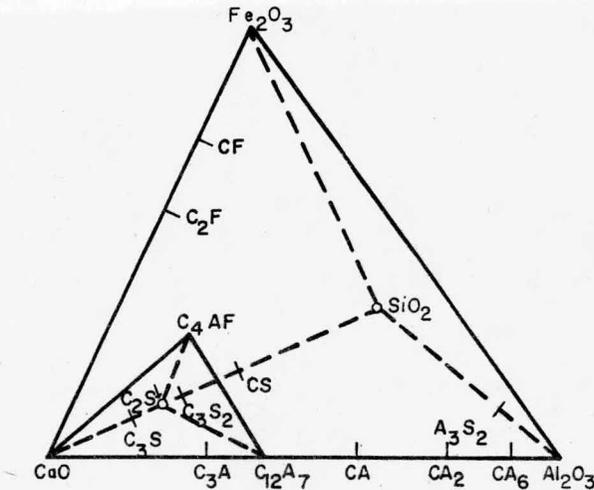


Figura II-4
ESTRUCTURA PARA EL DIAGRAMA DE FASES CUATERNARIO CORRESPONDIENTE
A LOS CEMENTOS PORTLAND. 7

Sobre este sistema cuaternario más pequeño, Lea y Parker encontraron y corrigieron el diagrama de fases cuaternario para los compuestos de los cementos Portland. En la figura II-5 se muestra el volumen de la fase primaria de C_3S .

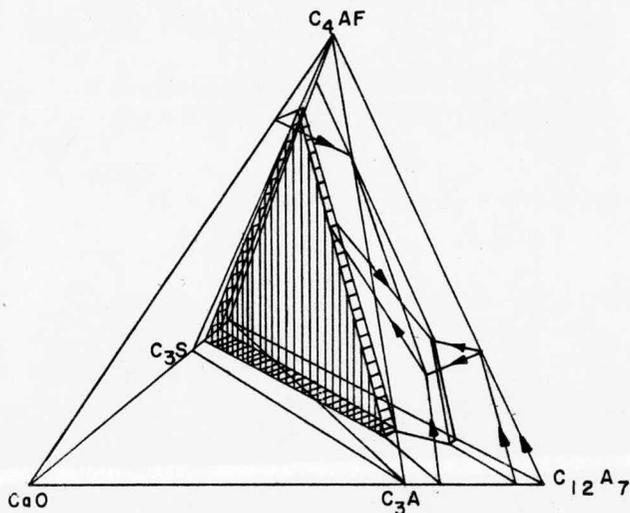


Figura II-5
DIAGRAMA DE LA FASE PRIMARIA DE C_3S . 8

Cuando cualquier sistema cuaternario X llega al equilibrio hay una cristalización de la mezcla (de los cuatro componentes) y se separan en cristales los cuatro compuestos que forman los ápices del tetrahedro X que limita al sistema X. El tetrahedro X puede ser regular o irregular. En los diagramas que se presentan en este capítulo se puede ver un volumen tetrahédrico irregular $C_4AF - C_3A - C_3S - C_2S$, en el cual se encuentran casi todas las composiciones de los cementos Portland moder-

nos. Por lo tanto, cuando este sistema alcanza el equilibrio, la mezcla se cristaliza dando los cuatro componentes del cemento. En la práctica también se encuentra el compuesto $C_{12}A_7$.

En la figura II-6 se observa el volumen de la fase primaria de C_3A .

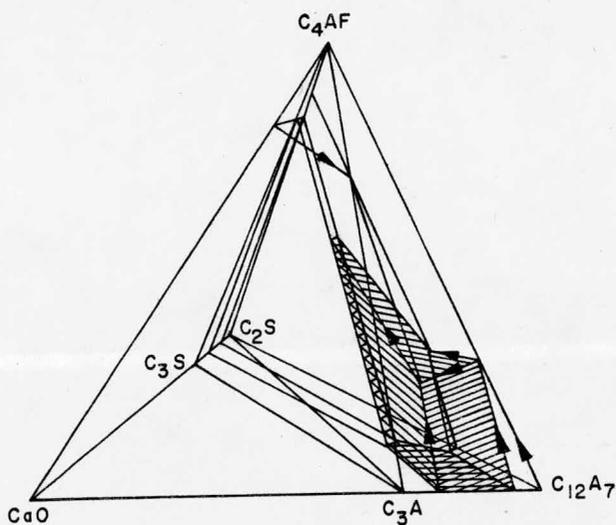


Figura II-6
DIAGRAMA DE LA FASE PRIMARIA DE C_3A . 9

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	E	47
2	E	47
3	E	43
4	B	22
5	E	60
6	E	88
7	E	62
8	E	62
9	E	62

3

Hidratación del Cemento

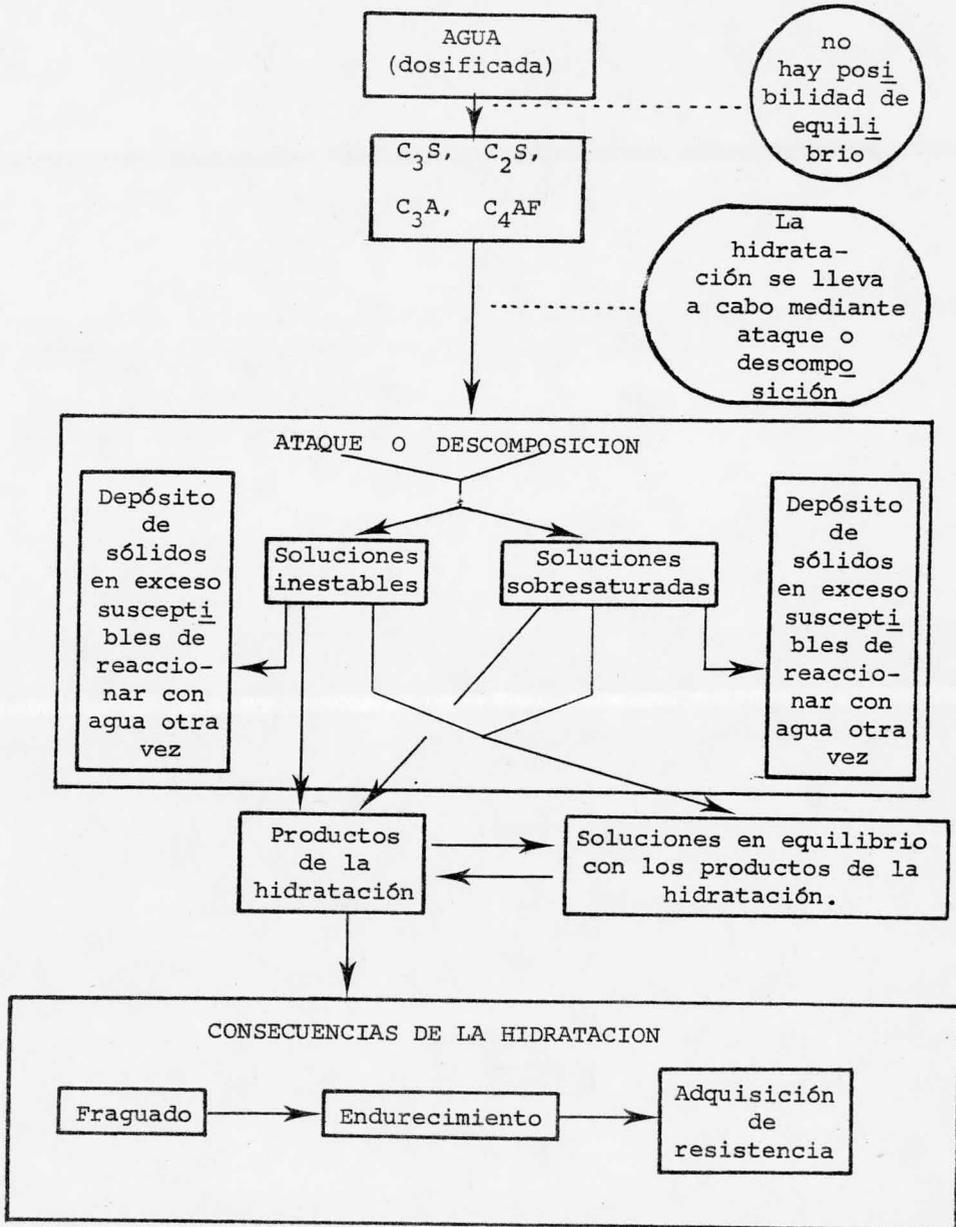


Figura III-1
ESQUEMA DE LAS PRINCIPALES ETAPAS DE LA HIDRATACION

Para el propósito de esta tesis sería muy ambicioso tratar de desarrollar una discusión completa sobre lo que es en sí la hidratación del cemento, tema por demás complejo. Sin embargo, dado que es un proceso que reviste gran importancia en todas las aplicaciones del cemento, tanto en el aspecto teórico como en el práctico, es que se hace una descripción más extensa de lo deseado.

Adelantándonos a la parte teórica, es interesante hacer notar que en la práctica el fraguado y endurecimiento del cemento, mortero, o concreto se considera por la mayoría de la gente como un proceso de secado, proceso contrario al que en realidad se está realizando, o se debería de estar llevando a cabo.

La hidratación del cemento, mortero, o concreto se asegura mediante la práctica conocida como "curado", que consiste en tomar las medidas necesarias para evitar que se seque durante las edades tempranas de la hidratación. Por lo tanto es necesario mantener húmedo al cemento mientras adquiere una resistencia pre-establecida. El objetivo primordial es reducir la evaporación del agua tanto como sea posible. Generalmente el periodo de curado es de 28 días.

LA HIDRATAACION A VISTA DE PAJARO.-

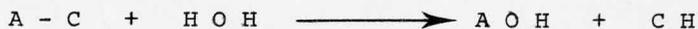
Desde el punto de vista de la química del cemento, los procesos físicos y químicos involucrados en el "fraguado y endurecimiento" del cemento Portland son de capital importan-

cia. Al mezclar el cemento con agua ocurren dos tipos de reacciones simultáneamente: la hidratación e hidrólisis de los componentes del cemento.

Todos los compuestos presentes en el clinker del cemento Portland son anhidros y fácilmente fijan iones o moléculas de agua. Esto es lo que se considera hidratación, y es por lo tanto el proceso químico por el cual se absorbe agua. La primera fase del endurecimiento del cemento está a cargo de las reacciones de hidratación principalmente.



Aun en esta primera fase ocurren simultáneamente las reacciones de hidrólisis, sin embargo, no es sino hasta edades posteriores que la hidrólisis



se vuelve un proceso importante.

Hay dos puntos de vista importantes en lo que respecta a los procesos de hidratación e hidrólisis. V. V. Kind considera que para que se realice una hidrólisis completa de los silicatos tri- y dicálcico se debe de cumplir con la condición de que el contenido de cal sea menor de 0.09 g CaO/litro de agua. Dentro de las cantidades de agua normalmente empleadas, para una cantidad dada de cemento, la concentración alcanzada de cal liberada en los inicios de la hidratación es suficiente para

excluir cualquier posibilidad de descomposición hidrolítica. 1

Por otro lado A. Steopoe opina que la hidratación e hidrólisis del C_3S son procesos simultáneos, independientes de la cantidad de agua. En la pasta de cemento el proceso de hidratación se realiza con una cantidad de agua limitada, y se supone que el C_3S sufre una hidrólisis, lo cual da lugar a un silicato de calcio de menor densidad, que se hidrata dando un producto final $C_3S_2H_3$ conocido como gel SCH. La cal que se libera durante la hidrólisis se separa como hidróxido de calcio. 2

A la separación del CaO de el silicato durante la hidratación del cemento se le llama división hidrolítica, y a su combinación con agua se le conoce como "apagado de la cal". La importancia benéfica de esta reacción estriba en que provoca que el "sol" (agua de cemento) pueda alcanzar valores de pH de 12 ó mayores. Estas concentraciones tan altas de $Ca(OH)_2$ mantienen el equilibrio entre los compuestos hidratados.

También tiene un aspecto negativo la presencia del hidróxido de calcio en el "sol", ya que puede ser lixiviado por aguas agresivas, bajando así su concentración. Por otro lado puede reaccionar con el ion sulfato disuelto por el agua agresiva y formar yeso. Sin embargo, lo más dañino para la integridad del cemento es que el yeso puede transformarse junto con la alúmina del C_3A en sulfoaluminato tetracálcico hidratado. Esta última

posibilidad representa una de las formas más peligrosas de corrosión al concreto. Razones como esta son las que hacen pensar que los procesos de hidratación e hidrólisis son de primordial importancia al estudiar los fenómenos de corrosión, y para proponer medidas de control efectivas.

Hasta ahora se ha hablado sólo de la hidratación de los silicatos, pero en realidad todos los componentes del clinker de cemento Portland se atacan o descomponen al contacto del agua formando compuestos hidratados. 3 Los componentes del clinker de cemento Portland forman soluciones sobresaturadas o inestables (con vida media, corta), de las cuales los sólidos en exceso se depositan al mismo tiempo que se precipitan los compuestos ya hidratados. Los sólidos que se depositan son susceptibles de reaccionar con el agua nuevamente para formar nuevas soluciones. La tendencia de las soluciones sobresaturadas o inestables es la de alcanzar el equilibrio con los compuestos hidratados.

Aunque se hable de soluciones, es importante aclarar que no se puede hablar de la solubilidad en agua de, digamos, el C_3S ó el C_2S , ya que no hay una concentración a la cual estén en equilibrio o de la cual se puedan separar por evaporación.

En la fase inicial de las reacciones de hidratación, el agua se absorbe por las partículas de cemento a una alta velocidad, y en las etapas posteriores, la difusión del agua al

interior de las partículas se lleva a cabo más lentamente y con menor uniformidad. Esta es una de las razones por las cuales durante las primeras 24 horas puede haber una hidratación selectiva. La hidratación avanza mediante una reducción gradual del tamaño de la partícula de cemento, al mismo tiempo que la velocidad de hidratación va disminuyendo continuamente; de modo que, aun después de transcurrido mucho tiempo, todavía queda una buena cantidad de cemento anhidro. Powers calculó que la hidratación completa bajo condiciones normales es sólo posible para partículas de cemento menores de 50 μm . 4

Con respecto a la velocidad de hidratación, la secuencia de los componentes individuales del cemento es



La composición de los silicatos hidratados es $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$. El uso de esta fórmula se ha difundido ampliamente, a pesar de que sólo da una idea de la composición real, ya que las relaciones molares cal : sílice y sílice : agua no son estrictamente las estipuladas. De hecho la relación molar de agua a sílice no necesita ser un número entero, ya que los cristales que se forman son imperfectos y extremadamente pequeños. En el caso de los aluminatos la hidratación da lugar a dos compuestos hidratados. Así el C_3A da un producto de composición C_3AH_6 , mientras que el C_4AF da el C_3AH_6 mas el C_3FH_6 . Estas fórmulas

también dan una idea aproximada de la composición real. 5

Al conjunto de estos compuestos hidratados se le conoce como pasta de cemento, que cuando está fresca es una redícula plástica de partículas de cemento en agua. Pero cuando la pasta ha fraguado, su volumen aparente permanece aproximadamente constante. En cualquier etapa de hidratación, la pasta endurecida consta de hidratos de varios compuestos, denominados colectivamente como gel de cemento, además de algunos componentes menores, cemento anhidro, y residuos de los espacios rellenos de agua en la pasta fresca. Estos huecos son de tamaños distintos, los más grandes llamados poros capilares, y los más pequeños poros de gel, ya que son huecos intersticiales que existen dentro del gel mismo.

El desarrollo de resistencia que muestran aisladamente los silicatos de calcio hidratados es similar al del cemento Portland. Asimismo es interesante notar que mucho antes de que la reacción de hidratación se haya completado, se obtiene una resistencia considerable; por lo tanto, parece que una pequeña cantidad de hidrato liga al resto no hidratado.

El poder enlazante de las hidrocombinaciones que se desarrollan durante la hidratación del cemento se debe al hecho de que el "sol" y "gel" se adhieren a la superficie de las partículas de agregado. Los cristales en forma de placa y aguja, que se forman durante la solidificación del gel, se entre-

cruzan y van cementando (pegando) a las partículas hasta dar una masa de mortero o concreto.

La formación de la piedra de cemento no termina dentro de los primeros periodos de "fraguado y endurecimiento" (durante las primeras cuatro semanas), sino que el desarrollo interno continúa por un periodo considerable, dependiendo de la finura del cemento. En el curso de estas transformaciones coloidales, cristalinas, químicas, y físico-químicas, la susceptibilidad a la corrosión y al ataque de la piedra de cemento está gobernada por la constitución, la cantidad relativa, y la actividad de sus componentes. 6

MECANISMOS.-

De todos los mecanismos que se han propuesto para explicar la hidratación del cemento hay dos de especial interés, por la importancia intrínseca de cada uno y por representar dos posibilidades extremas. En el primer mecanismo "al través de solución", los compuestos del cemento se pueden disolver para producir iones en solución, y éstos se pueden combinar para precipitar a los productos hidratados.

Por otro lado, en vista de las muy bajas concentraciones de alúmina y sílice observadas en la fase líquida al poco tiempo de mezclar el cemento con agua, se considera que el primer mecanismo operaría muy lentamente como para responder por

las velocidades de reacción observadas. Por lo tanto se sugiere en este mecanismo que las reacciones de hidratación suceden sin que los compuestos del cemento entren en solución, sino mediante una reacción directa "topoquímica" o en "estado sólido". 7

En 1909 W. Michaelis propuso que la hidratación es un proceso topoquímico, según el cual la transformación se lleva a cabo en el estado sólido, sin la disolución de la partícula. Esto implica el rearrreglo de la red cristalina debido a la entrada del agua. Sin embargo, actualmente se acepta la intervención simultánea de procesos relacionados con estos dos mecanismos.

El uso de rastreadores de calcio 45, indica que los silicatos de calcio no se hidratan en estado sólido. Probablemente los silicatos anhidros pasan primero a solución y después reaccionan para formar silicatos hidratados menos solubles, los cuales se separan de la solución sobresaturada. 8

En base a la evidencia, parece probable que tanto el mecanismo "al través de solución" como el de "estado sólido", ocurran durante el curso de la reacción entre el cemento y el agua. Mientras el primer mecanismo puede predominar en las etapas tempranas de hidratación, el segundo mecanismo puede operar en las últimas etapas, cuando la difusión ya es más difícil.

TEORIAS DEL ENDURECIMIENTO.-

A finales del siglo pasado se propusieron dos teorías sobre el endurecimiento del cemento que aún actualmente son la base de las investigaciones contemporáneas sobre esta materia. Cuando surgieron estas teorías sobre el endurecimiento o aumento de resistencia del cemento parecían irreconciliables, pero las investigaciones recientes las hacen parecer más bien complementarias. La que propuso H. Le Chatelier en 1882 afirma que un cemento hidráulico es un sistema de constituyentes anhidros que son inestables en presencia de agua; y un sistema estable surge como la reunión de los constituyentes hidratados. Los constituyentes anhidros se disuelven en el agua de mezclado, cuando la solución ya está saturada, se precipitan los constituyentes hidratados estables. El fraguado se debe a la cristalización espontánea de los hidratos. La precipitación es en forma de cristales alargados y entrelazados, que es precisamente lo que le confiere al cemento sus propiedades altamente cohesivas y adhesivas. La disolución de mas constituyentes anhidros, y la consecuente cristalización de los hidratos provoca el endurecimiento progresivo del cemento. 9

En 1893 W. Michaelis propuso la teoría coloidal que establece que la resistencia inicial del cemento está dada por los aluminatos cristalinos, los sulfoaluminatos, y los hidróxidos de calcio. Posteriormente el agua saturada de cal ataca a

los silicatos, lo cual produce un silicato hidratado de calcio, que es bastante insoluble y forma una masa gelatinosa. Esta masa se endurece gradualmente, debido a la pérdida de agua, ya sea por secado extremo o por hidratación de los núcleos no hidratados de los granos de cemento, y se obtiene de esta manera una cohesión. 9

El estudio químico de los coloides ha descubierto que muchos, cuando no es que la mayoría de ellos, se componen de partículas cristalinas extremadamente pequeñas, cuyas grandes áreas superficiales les dan lo que parecen ser propiedades diferentes a las de los sólidos normales. De esta manera, el comportamiento coloidal es esencialmente una función del tamaño del área superficial, más bien que de la "no - regularidad" de la estructura interna de las partículas involucradas.

En un trabajo publicado en 1952 se encontró que los silicatos de calcio hidratados son cristales engranados extremadamente pequeños (sub-microscópicos). Estos cristales, de acuerdo con lo anterior, podrían describirse como gel debido a su tamaño. En la práctica la mezcla de cemento y agua da cristales mal formados, ya que el grado de cristalización es más pobre que en condiciones ideales. De este modo, la controversia Le Chatelier y Michaelis se reduce simplemente a un asunto de terminología, ya que se trata de geles compuestos por cristales.

Estas teorías no explican completamente cual es la fuente real de resistencia del gel, pero probablemente se deba

a dos tipos de enlaces cohesivos. Las fuerzas de Van der Waals son las responsables por la atracción física entre las superficies sólidas, separadas sólo por pequeños poros de gel (de 1.5 a 2.0 nm). Los enlaces químicos representan el segundo tipo de fuente de cohesión. Puesto que el gel de cemento es de tipo de hinchazón limitada (es decir, que las partículas no pueden dispersarse por adición de agua), parece ser que las partículas de gel están reticuladas por fuerzas químicas. Los enlaces químicos son mucho más fuertes que las fuerzas de Van der Waals, sin embargo los primeros sólo cubren una pequeña fracción de cada partícula de gel. 10

FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO.-

Como consecuencia de la hidratación del cemento, tiene lugar el proceso de "fraguado y endurecimiento", durante el cual se pueden distinguir tres etapas:

1. Durante la absorción de agua los componentes hidratados del cemento forman una sustancia coloidal - dispersa: un "sol", es decir una solución aparente.
2. El "sol" coagula siguiendo las reglas de la química coloidal para dar una sustancia "gel" que precipita tan pronto como pierde su carga eléctrica estática, ésto se llama gelatinización. Las fases reseñadas anteriormente representan la hidratación y fraguado del cemento. El inicio del periodo de fraguado corresponde de aproximadamente a la gelatinización inicial (solidificación).

El final del periodo de fraguado coincide con el fin de la precipitación de los flóculos (coagulación). Todo el proceso hasta lograr una rigidez friable es lo que se considera fraguado.

3. Cuando los dos procesos anteriores se han completado, el gel comienza a secarse y a cristalizar en forma de placas y agujas. Este es el proceso de endurecimiento (cristalización) que acompaña a la hidratación de las partículas de cemento más gruesas. 11

Sería un error considerar al fraguado y al endurecimiento como dos etapas consecutivas, es decir que primero fraguara todo el cemento y luego endureciera. En realidad son procesos simultáneos, ya que tal vez mientras una partícula está en pleno proceso de endurecimiento, otra partícula aledaña puede no haber iniciado su fraguado.

El endurecimiento del cemento no lo transforma en una piedra estática, sino en una piedra artificial capaz de realizar ajustes y rearrreglos. Al mezclar cemento con agua se forma una solución a la cual entran algunas sustancias como cal, yeso, álcalis, y aluminatos. De esta solución se cristalizan algunos compuestos nuevos, mientras que otros sufren una serie de transformaciones. Otros componentes del cemento, en una fase sólida, incorporan agua u oxhidrilos a su estructura para convertirse en un compuesto gelatinoso hidratado.

Después de un tiempo, se forma una fase cristalina, y el espacio entre las partículas submicroscópicas se llena

por un hidróxido de calcio amorfo que cristaliza con el tiempo. En la superficie de la piedra de cemento este hidróxido de calcio se carbonata rápidamente, formándose la calcita. No hay una distinción marcada entre estos procesos, y es la combinación de ellos lo que da por resultado el "fraguado y endurecimiento" del cemento.

Hay varios factores que influyen en el progreso del fraguado. Parece ser que la hidratación selectiva de algunos componentes del clinker, así como su velocidad de reacción (los primeros en reaccionar son el C_3A y el C_3S) es una causa del fraguado. Aparte de la rapidez de formación de productos cristalinos, otros factores decisivos son el desarrollo de películas alrededor de los granos de cemento y la coagulación conjunta de los compuestos de la pasta.

La temperatura no se mantiene constante durante el proceso de fraguado, sino que la pasta de cemento se ve sujeta a serias variaciones de temperatura. El fraguado inicial corresponde a un rápido aumento en temperatura, y el fraguado final, al máximo de temperatura. En este momento también se produce una fuerte caída de la conductividad eléctrica, por lo que se han realizado algunos intentos de medir el fraguado por medios eléctricos. 12

POROS CAPILARES Y DEL GEL.-

Con anterioridad se hizo mención de la existencia en la pasta de cemento de dos tipos de poros. El encogimiento, debido al secado del gel de cemento o a su cristalización, da como resultado la formación de poros del gel. El exceso de agua no unida químicamente da lugar a un sistema de poros capilares al evaporarse.

Los poros del gel miden aproximadamente de 1.5 a 2.0 nm de diámetro. Conforme aumenta la hidratación del cemento aumenta el número de poros hasta representar de un 20 a un 30 % del volumen de la piedra de cemento. Los poros capilares llegan a medir de 1 a 10 μ m. En la piedra de cemento de un 0 a un 40 % del volumen puede corresponder a los poros capilares. El número de poros capilares disminuye conforme se disminuye la cantidad de agua de mezclado, y conforme avanza la hidratación. En cualquier estado de hidratación los poros capilares representan la parte del volumen aparente que no ha sido llenado por los productos de hidratación, ya que el proceso de hidratación sólo se puede efectuar en el agua que haya dentro de los capilares. Los poros del gel ocupan constantemente alrededor de un 28 % del volumen total del gel, considerando como sólido el material que se ha secado al ambiente. 13

El valor aproximado de la porosidad en cualquier pasta de cemento endurecida es del 28 %, esto significa que los

poros del gel ocupan un espacio igual a alrededor de una tercera parte del gel sólido. La superficie del gel se ha calculado a partir de medidas de absorción de agua por los poros del gel, dando valores del orden de $5.5 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ó aproximadamente de $2 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. La superficie específica del cemento anhidro es de 200 a 500 m^2/kg . No se puede concluir que para el desarrollo de una alta resistencia sea necesaria una superficie de tal magnitud como la del gel del cemento, ya que pastas de cemento curadas con vapor a alta presión tienen una superficie específica de 7000 m^2/kg y presentan excelentes propiedades hidráulicas. 14

Además de estos poros, existen los poros de aire cuyo tamaño varía desde 0.01 hasta 2 mm. Su volumen representa de un 1 a un 10 % del volumen del concreto. Desde el punto de vista del desgaste y ataque del cemento, ni los poros de aire ni los de gel representan un peligro. Sin embargo los poros de aire deben estar bien distribuidos y deben ser suficientemente pequeños, pudiendo incluso reducir la permeabilidad al permitir que se emplee una cantidad menor de agua en el mezclado.

EL AGUA DEL CEMENTO.-

El agua contenida en un cemento en un momento dado se clasifica, arbitrariamente, en: agua evaporable, A_e , y agua no-evaporable, A_n . Un método para determinar A_n , o sea el agua químicamente unida, consiste en secar la muestra de cemento endurecido al vacío bajo condiciones estrictamente controladas,

lo cual provoca la evaporación del agua que no está químicamente unida, Ae. En seguida se somete la muestra a una determinación de pérdida por calcinación a 1000°C; la pérdida en peso por calcinación es aproximadamente igual al agua químicamente unida.

La energía de enlace de las moléculas de agua se determina en base a la forma en que se encuentra el agua en la pasta de cemento. Por ejemplo, en el agua no-evaporable se necesitan 400 calorías/gramo (1670 joules/gramo) para establecer un enlace, mientras que la energía del agua de cristalización del Ca(OH)_2 es de 850 calorías/gramo (3560 joules/gramo). Asimismo se advierte una variación en la densidad del agua, aumentando conforme se va reduciendo su libertad. El agua libre presenta una densidad de 1.0; el agua del gel de 1.1; y el agua no-evaporable de 1.2 aproximadamente. Aunque podría suponerse que este aumento fuera consecuencia de la compresión, no es éste el caso, ya que se cree que está causado por la orientación de las moléculas en la fase absorbida, debido a la acción de fuerzas superficiales. Esto también explica adecuadamente el hecho de que mediante la combinación química el agua pierda una cuarta parte de su volumen. 15

Otra de las variaciones que presenta el agua, en función de la manera en que se encuentra en el cemento, es en la entropía. Las entropías del agua del gel y del agua capilar, son diferentes. Los cambios de temperatura provocan un movimiento

del agua del gel a los poros capilares y vice versa, lo cual da como resultado cambios volumétricos. La presión de vapor y la movilidad del agua también son diferentes dependiendo de la función que cumpla el agua. Así el agua absorbida en los poros del gel tiene valores para estas propiedades distintos a los del agua libre. El hecho de que el tamaño de los poros del gel sea sólo un orden de magnitud mayor que el tamaño de las moléculas de agua puede explicar esto.

Si bien durante el fraguado casi todos los compuestos en formación son inestables frente al agua, una vez en endurecido el cemento, el panorama cambia. Aunque no existen compues tos hidratados que sean insolubles en agua, esta solubilidad es sólo relativa, de tal manera que el concreto se puede emplear para construir elementos prácticamente resistentes al agua.

CAMBIOS VOLUMETRICOS DURANTE LA HIDRATACION.-

La suma del volumen absoluto del cemento seco, mas el volumen de agua adicionado, da el espacio total disponible para los productos de hidratación. Durante la hidratación, el área superficial de la fase sólida aumenta enormemente, y una gran cantidad de agua libre es absorbida sobre esta superficie de bido a que la mayoría de los productos de hidratación son coloi- dales.

En la discusión "El Agua del Cemento" se hizo mención a que el agua no-evaporable sufre una contracción de volumen de aproximadamente una cuarta parte de su volumen original al unirse químicamente. A esto se debe el que el volumen de los productos de hidratación del cemento, sea inferior a la suma de los volúmenes de cemento seco y su agua no-evaporable, siendo que la densidad de éstos es tal que ocupan un volumen mayor que el volumen absoluto del cemento anhidro.

El volumen que ocupan los productos sólidos de hidratación se puede calcular con la ecuación III-1 y las siguientes suposiciones:

$$\frac{C}{3.15} + 0.23C(1 - 0.254) = V_{p.h.} \quad \text{III-1}$$

donde C es la cantidad de cemento anhidro de la que se parte;
3.15 es una aproximación aceptada de la densidad del cemento anhidro, generalmente aplicable a los diferentes tipos de cemento;
0.23 significa que teóricamente 100 g de cemento anhidro requieren 23 mililitros de agua para lograr una hidratación total. La cantidad (1 - 0.254) da el factor para compensar la contracción volumétrica del agua al unirse químicamente. 16

Sin embargo, el volumen del cemento hidratado está compuesto por el volumen de los productos sólidos de hidratación, mas el volumen del agua del gel, cuyo volumen se puede calcular con la ecuación III-2.

$$\frac{\text{Ag}}{V_{\text{p.h.}} + \text{Ag}} = 0.28 = \% \text{ porosidad} \quad \text{III-2}$$

en donde Ag corresponde al volumen del agua del gel; $V_{\text{p.h.}}$ se calcula con la Ec. III-1; y la porosidad se considera de 28 % para una hidratación total. 17

De la aplicación de estas ecuaciones para el caso de partir de 100 g de cemento anhidro, se ve que el volumen de los productos de hidratación sólidos es 48.9 ml y el volumen del agua del gel es de 19.0 ml. Por lo tanto la suma de estos dos volúmenes indica el volumen total que ocupará el cemento hidratado.

$$48.9 + 19.0 = 67.9 \text{ ml}$$

Se infiere de ésto, que la cantidad total de agua necesaria para los 100 g de cemento anhidro deberá de ser

$$23 + 19 = 42 \text{ ml}$$

Si se pone menos agua no se formarán todos los poros capilares necesarios para que se lleve a cabo la hidratación completa, ya que el volumen disponible será insuficiente para aceptar a todos los productos de hidratación.

Esto se puede ilustrar empleando las mismas ecuaciones, pero fijando una cantidad de agua de antemano. Si se parte de 100 g de cemento anhidro y se mezclan con 30 g de agua, de acuerdo con lo anterior, no se formarán todos los poros

capilares necesarios para obtener una hidratación completa. Por lo tanto, al final habrá una determinada cantidad de cemento anhidro.

De la Ec. III-1 se ve que el volumen ocupado por los productos sólidos de hidratación es

$$\frac{C'}{3.15} + 0.23 C' - 0.0585 C' = 0.489 C'$$

donde C' es la cantidad de cemento que se alcanza a hidratar totalmente con 30 g de agua.

Los 30 g de agua se reparten de la siguiente manera:

$$30 = 0.23 C' + Ag \quad \text{III-3}$$

en donde $0.23 C'$ significa que si en 100 g de cemento se gastan 23 g de agua, en cualquier cantidad de cemento se gastarán $0.23 C'$ de agua.

De la Ec. III-3 se despeja C' y se sustituye en la Ec. III-2

$$\frac{Ag}{0.489 C' + Ag} = 0.28$$

$$\frac{Ag}{0.489 \frac{30 - Ag}{0.23} + Ag} = 0.28$$

y despejando Ag se obtienen 13.58 g de agua, y este valor de Ag sustituido en la Ec. III-3 da 71.4 g de cemento, o sea un

volumen de 22.66 ml.

Tenemos pues, que de los 100 g de cemento anhidro, sólo 71.4 g se hidratan y el volumen que ocupan se com pone por Ag y $V_{p.h.}$

$$\begin{aligned} V_{p.h.} &= 0.489 C' \\ &= (0.489) (71.4) \\ &= 34.91 \text{ ml} \end{aligned}$$

así el volumen hidratado es

$$34.91 + 13.58 = 48.49 \text{ ml}$$

el volumen del cemento anhidro es

$$31.75 - 22.66 = 9.08 \text{ ml}$$

y por ende, el volumen de los capilares vacíos es

$$(31.75 + 30) - (48.4 + 9.08) = 4.3 \text{ ml}$$

Estos 4.3 ml de capilares vacíos pueden permitir la hidratación de una parte de los 9.08 ml de cemento anhidro. Si se tiene agua del exterior se podrá hidratar un máximo de cemento igual a Y ml del cemento anhidro de acuerdo con la Ec. III-4

$$\frac{4.3 + Y}{Y} = 2.14$$

III-4

relación que se obtiene de que

$$\begin{array}{rcl} 22.66 \text{ ml} & \text{cemento anhidro} & \text{-----} & 48.4 \text{ ml} & \text{cemento hidratado} \\ 1.0 \text{ ml} & \text{cemento anhidro} & \text{-----} & X & \\ & & & X = & 2.1359 \end{array}$$

O sea que se pueden hidratar 3.77 ml. Esto quiere decir que se ha agotado el volumen de capilares vacíos, llegando a una relación gel : espacio igual a uno. El volumen de cemento aún anhidro es igual a

$$31.75 - (22.66 + 3.77) = 5.32 \text{ ml}$$

que corresponden a 16.75 g de cemento; es decir, el 16.75 % en peso del cemento anhidro nunca se podrá hidratar en el caso de que 100 g de cemento anhidro se mezclen inicialmente con 30 g de agua.

La relación gel : espacio se puede calcular con la Ec. III-5

$$\frac{V_c + A_{p.h.} (1 - 0.254) + Ag}{100} = \text{gel/espacio} \quad \text{III-5}$$

en donde V_c es el volumen del cemento anhidro; $A_{p.h.}$ es el volumen de agua requerido para la formación de los productos de hidratación sólidos; Ag es el volumen correspondiente al agua del gel de cemento; y 100 representa el volumen total disponible. Así, cuando se ha hidratado la mitad del cemento, la relación toma la forma:

$$\frac{1/2 V_c + A_{p.h.} (1 - 0.254) + Ag}{100 - 1/2 V_c} = \text{gel/espacio}$$

HIDRATACION DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO.-

Durante la reacción del silicato di- ó tricálcico con agua se desprende hidróxido de calcio y se forma un gel de silicato de calcio hidratado de menor basicidad. Este se conoce como gel CSH. La composición de los geles de silicato de calcio hidratado producidos durante la hidratación de los silicatos anhidros cambia durante el periodo de la reacción y también varía con la relación agua : sólido y con la temperatura.

Cuando el C_3S finamente molido se mezcla con agua, la hidratación comienza rápidamente y tanto la cal como la sílice entran en solución inicialmente con una relación molecular 3:1 como en el compuesto anhidro. La concentración de cal en la solución aumenta constantemente mientras que la de sílice disminuye rápidamente. Pronto aparecen cristales de hidróxido de calcio junto con un silicato de calcio hidratado gelatinoso o casi amorfo conocido como gel CSH.

La hidratación del C_3S se puede representar como



Esta acción no termina al saturarse la solución con hidróxido de calcio, sino que la hidratación continúa, y la demás cal que es liberada por la reacción se deposita como cristales de hidróxido de calcio. El silicato hidratado que se forma permanece estable al

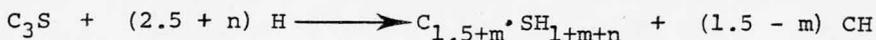
contacto con la solución saturada de cal, pero si se coloca en agua sufre hidrólisis, con la subsecuente liberación de cal hasta lograr la concentración necesaria para estabilizarla. La extracción continúa del silicato de calcio hidratado con agua deja al final un sólido compuesto sólo de sílice hidratada, ya que toda la cal se ha disuelto. El silicato de calcio hidratado es un ejemplo de un compuesto que forma una solución incongruente; el compuesto se descompone parcialmente al entrar en solución, ya que la cantidad de cal que se disuelve excede en mucho a la cantidad de sílice que se disuelve. 18

El producto inmediato que se forma en las pastas, al hacer el mezclado, tiene una relación $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ cercana a 3. Este producto forma un recubrimiento sobre las superficies de C_3S y retarda la reacción. Después de unas pocas horas, este producto se desprende o disuelve y por lo tanto se acelera la hidratación, formándose un segundo producto de gel CSH (I) con una relación $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ de 1.5 ó menor. Más tarde se forma un tercer producto gel CSH (II) estable. El silicato hidratado completamente, que bien puede contener a los tres productos, tiene una relación $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ de aproximadamente 1.5. Esta relación aumenta un poco al disminuir la relación agua : sólido de la mezcla. 19

Cuando se ha completado la hidratación, la reacción aproximada se puede representar de la siguiente manera:



Sin embargo, como se ha mencionado ya, no se puede hablar con certidumbre de las composiciones de estos compuestos, por lo que resulta más correcto representar la reacción de hidratación en una forma generalizada:



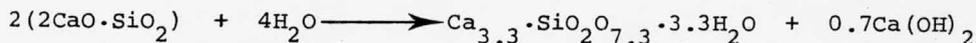
en donde CH representa al hidróxido de calcio y H representa el agua retenida al secar la muestra al equilibrio con la presión de vapor del hielo de 5×10^{-4} mm Hg a -78.5°C .

El β - C_2S es atacado lentamente por el agua, y aún después de algunas semanas, los cristales originales, vistos al microscopio, muestran sólo un recubrimiento superficial de silicato hidratado amorfo. El grosor de esta capa aumenta con el tiempo.

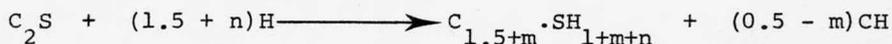
El gel CSH producido por la hidratación del C_2S es del mismo tipo que el proveniente del C_3S , aunque existen diferencias en el curso de las reacciones. En las pastas de C_2S el producto inicial, formado como un recubrimiento superficial, tiene una relación $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ cercana a 2. En 12 horas más o menos éste se convierte en un producto bajo en cal, relacionado con el gel CSH (I), y la relación molar cae a un valor

mínimo entre 1.1 y 1.2. Gradualmente se va formando un producto final estable, relacionado con el gel CSH (II) y la relación molar aumenta lentamente hasta alcanzar un valor de 1.65 a 1.8 a una temperatura de 25°C después de un año. Esta relación molar aumenta conforme la relación agua : sólido de la pasta original disminuye.

La ecuación que representa la reacción del C₂S con agua en las últimas etapas de la hidratación, en una pasta con una relación agua : sólido de 0.7 a 25°C, se puede escribir como



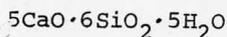
en donde el gel CSH tiene una relación CaO : SiO₂ de aproximadamente 1.65. También aquí resulta conveniente hablar de una manera más general, y a cualquier edad o relación agua : sólido se puede hablar de



Actualmente se cree que a temperatura ambiente el C₃S y el C₂S producen el mismo hidrato, que primero aparece como láminas dobladas y después como microtubos. Es el esterado de estas fibras el responsable por gran parte de la cohesión de la pasta. Además, se libera Ca(OH)₂ que más tarde aparece bajo la forma de portlandita, compuesta por grandes cristales hexagonales que pueden formar masas compactas. El hecho de que el C₂S y el

C₃S den el mismo hidrato no significa que entre los dos contribuyen a formar un solo hidrato. Esto se infiere de consideraciones sobre el calor de hidratación y sobre el área superficial de los productos de hidratación. 20

Los geles CSH (I) y CSH (II) aparentemente guardan una estrecha relación con el mineral natural "tobermorita", que tiene la siguiente composición:



Los términos "tobermorita mal-cristalizada" o "gel de tobermorita" se emplean frecuentemente al referirse a estos dos compuestos en sus distintos estados de hidratación. Los geles CSH se consideran amorfos generalmente, sin embargo estudios con el microscopio electrónico han demostrado su carácter cristalino. Bernal ha llegado a la conclusión de que los silicatos de calcio hidratados se encuentran en forma de cristales muy finos, con una corta retención de fibra de 0.365 nm. Esto significa que su estructura puede estar formada por tetrahedros de silicatos unidos por enlaces de hidrógeno.

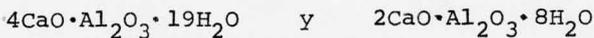
Respecto a los aluminatos de calcio (C₃A y C₄AF) se ha observado, que una vez hidratados generalmente cristalizan más fácilmente que los silicatos de calcio hidratados, y se han reportado diferentes formas con carácter óptico variante.

La hidratación del C_3A es muy compleja y a ciencia cierta sólo se sabe que el producto final es C_3AH_6 , de donde se ve que durante la hidratación del C_3A no hay transferencia de cal.

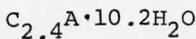


El C_3A finamente molido reacciona muy rápidamente con el agua, reacción violenta que lleva a un inmediato endurecimiento de la pasta, conocido como "fraguado relámpago". Para controlar ésto, se agrega yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) al clinker del cemento.

En presencia de un exceso de agua se observa una cuantiosa formación de placas de cristales hexagonales. Estos cuando se ven de canto parecen pequeñas "agujas birrefringentes" que frecuentemente forman racimos irradiando de un centro. 22 Estos cristales se empiezan a formar dentro de los primeros minutos y aumentan rápidamente en tamaño y cantidad. Consisten de una mezcla de los hidratos:

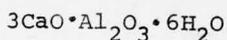


o de una solución sólida muy relacionada, de composición limitante:



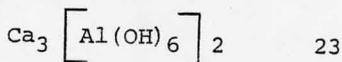
Las placas de hidratos hexagonales son metaestables a temperatura ambiente, y aunque persisten por algún tiempo, eventualmente se

transforman en el compuesto isométrico menos soluble y más estable



Este hidrato puede cristalizar en diferentes formas, todas pertenecientes al sistema cúbico cristalino.

Se han reportado tres aluminatos tricálcicos hidratados de diferente forma cristalina y estructura, pero sólo la estructura del C_3AH_6 cúbico está bien establecida, mostrando una constitución iónica



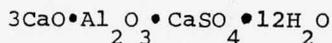
El compuesto cúbico C_3AH_6 es probablemente el único aluminato de calcio hidratado estable en el sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ a temperaturas desde 20 hasta 225°C. Se forma lentamente a temperatura ambiente mediante la conversión de los hidratos metaestables del aluminato mono-, di-, y tetracálcico. Esto sucede probablemente vía un mecanismo "al través de solución" involucrando la cristalización del C_3AH_6 de la solución, y la disolución de CAH_{10} , C_2AH_8 , ó C_4AH_{19} para mantener la composición de la solución. Este proceso de transformación se hace cada vez más rápido conforme aumenta la temperatura o el pH.

Como ya se mencionó, el "fraguado relámpago" se controla añadiendo yeso, razón por la cual al clinker en su molienda se le añade CaSO_4 . Este control se realiza a través de las reacciones del C_3A con el yeso. En lugar de hidratarse, el

C₃A reacciona con el yeso para formar un sulfoaluminato de calcio insoluble



De cualquier manera se puede formar el aluminato tricálcico hidratado, aunque es probable que vaya precedido por un



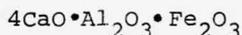
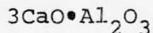
metaestable, producido a expensas del sulfoaluminato de calcio

"alto" (de alto contenido de sulfato), que existía originalmente.

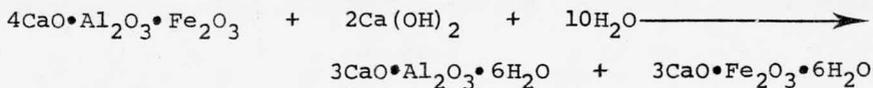
Si mas C₃A entra a la solución, irá decreciendo continuamente el contenido de sulfato, cambiando así la composición del hidrato.

Debido a que el aluminato tricálcico tiene una velocidad de reacción muy rápida, el reajuste en la composición del sulfoaluminato debe ser igualmente rápido, ya que de otra manera se hidrata el C₃A directamente.

El mecanismo de hidratación del C₄AF debe tratarse con mucha reserva, ya que hay opiniones encontradas al respecto. Sin embargo, por analogía con el C₃A



el producto final de la hidratación se puede representar como:



En el cemento Portland, la fase ferrita no es necesariamente C_4AF como tal, sino una solución sólida cuya composición se encuentra entre C_6AF_2 y C_6A_2F . Sin embargo, la conducta de hidratación de la fase ferrita está tipificada por la del C_4AF . La velocidad de reacción de los ferroaluminatos de calcio con agua aumenta con la cantidad de alúmina en el ferroaluminato, aunque nunca llega a ser tan rápida como la del C_3A .

Al mezclar el C_4AF con agua se forman rápidamente unas placas de cristales hexagonales como masas foliáceas. El C_4AF anhidro residual, junto con un probable óxido de hierro hidratado ó Fe_2O_3 (hematita) amorfo, se depositan alrededor de estas masas, dándoles una apariencia oscura.

Durante la hidratación del C_4AF se forma una solución sobresaturada de aluminato de calcio, con una relación molar de $CaO : Al_2O_3$ entre 2:1 y 3:1. Se ha observado la formación adicional de $C_4A \cdot nH_2O$ en pastas con una relación agua : sólido de 0.6. También es probable la incorporación de algún óxido férrico para dar una solución sólida de la fase de placas hexagonales.

En agua de cal saturada, o en presencia de un exceso de cal, la reacción del C_4AF es menos rápida y más bien distinta, en tanto que el óxido de hierro hidratado o el Fe_2O_3 no se produce y los productos de la reacción son blancos. La fase de placas hexagonales que se forma en estas condiciones es una

solución sólida de los compuestos tetracálcicos $C_4A \cdot nH_2O$ y $C_4F \cdot nH_2O$. Esta es metaestable con respecto a la solución sólida de C_3AH_6 - C_3FH_6 cúbicos, y conforme aumenta la temperatura por encima de $15^\circ C$, la transformación a éstos se hace más rápida; con una liberación de hidróxido de calcio. 24

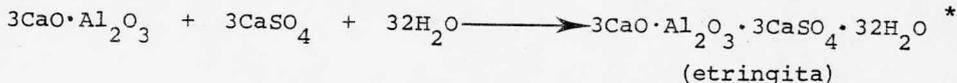
YESO.-

El sulfato de calcio cristaliza bajo condiciones normales como $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ formando agujas o prismas del sistema monoclinico, con una densidad de 2.32. Su solubilidad tiene un máximo alrededor de los $40^\circ C$. La solubilidad del sulfato de calcio se ve disminuída por la presencia de cal, mientras que la solubilidad de la cal sólo disminuye ligeramente al entrar cantidades crecientes de sulfato de calcio a la solución.

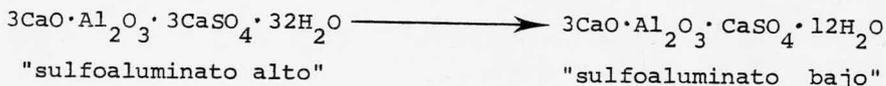
Además de reaccionar con el C_3A , el yeso reacciona con el C_4AF y afecta directamente a los demás componentes del clinker. Con el C_4AF forma sulfoferrita cálcica, al igual que sulfoaluminato cálcico, y su presencia puede acelerar la hidratación de los silicatos. En presencia de yeso, los productos de hidratación del C_3S y C_2S se ven modificados ligeramente, ya que algún ion sulfato puede entrar en la estructura del gel CSH y cambiar su morfología.

El fraguado de los componentes de aluminato del cemento Portland ocurre sólo cuando todo el yeso que contiene el cemento ha reaccionado. Esto se debe a que el yeso emplea a los

aluminatos en sus reacciones.



En una siguiente etapa, la etringita probablemente se convierte en una sal doble, pobre en sulfato:



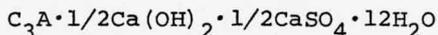
El yeso liberado vuelve a reaccionar de la misma manera hasta que se agota todo el yeso del cemento, lo cual, debido al bajo porcentaje de yeso en los cementos, el cual es variable (4 a 6 % en peso), tarda menos de 24 horas generalmente. 25

En la hidratación del C_3A , la presencia de yeso provoca la formación rápida de agujas extremadamente finas de sulfoaluminato "alto". La elongación de estas agujas es diferente a la de las "agujas" de aluminato de calcio hidratado. 26

Uno o los dos sulfoaluminatos de calcio se forman durante la hidratación del cemento, mediante la reacción del yeso con el C_3A . En una solución saturada con yeso y cal, el aluminato tricálcico primero forma el sulfoaluminato de calcio "alto". El curso de la reacción en una solución saturada de cal

* E. Candlot consideraba la reacción con $31\text{H}_2\text{O}$ y la etringita con 31 moléculas de agua de cristalización. Según H. Steinour, en el 3er. Simposio Internacional Sobre Química del Cemento en Londres 1952 - en la pg. 261 de las Memorias - son 32 moléculas de agua.

depende, entonces, de las cantidades relativas de C_3A y sulfato de calcio. La fase "baja" o su solución sólida con C_4AH_{13} comienza a aparecer cuando se ha gastado todo el yeso. Eventualmente, la forma "alta" puede cambiar totalmente a la solución sólida



y cualquier hidratación posterior del C_3A dará C_4AH_{19} ó C_3AH_6 . El comportamiento esperado es diferente si el yeso no entra en solución fácilmente, o si se dan variaciones locales en la concentración de sulfatos sobre la superficie del C_3A . Bajo estas condiciones, la solución sólida de "bajo" sulfato, o aún los aluminatos de calcio hidratados, se pueden formar para posteriormente convertirse en $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ conforme aumenta la concentración de $CaSO_4$. El curso subsecuente de la reacción puede ser el mismo que en el primer caso.

En el caso del C_4AF , la hidratación en presencia de yeso y cal da una solución sólida del sulfoaluminato con un hidrato de sulfoferrita análogo.

Durante la fabricación del cemento, una de las últimas etapas consiste en la molienda simultánea del clinker con yeso. Dado que la velocidad de hidratación, y un desarrollo rápido de la resistencia dependen en parte de la finura de las partículas de cemento, se prefiere un alto grado de finura. Al aumentar la

finura del cemento, se aumenta la cantidad de C_3A disponible a edades tempranas; ésto significa que la cantidad de yeso necesaria será mayor. La cantidad de yeso adicionada al clinker del cemento se expresa generalmente como el peso de anhídrido sulfúrico (SO_3) presente. La Norma Oficial Mexicana NOM-C-1 limita el contenido de SO_3 , cuando el contenido de C_3A es de 8 % ó menor, a un máximo de: 3.0 % para cementos tipo I y II; 3.5 % para el tipo III; y 2.3 % para los tipos IV y V. Cuando el contenido de C_3A es mayor del 8 %, el contenido máximo de SO_3 es de 3.5 % para el tipo I; y de 4.5 % para el tipo III. 27

La proporción de yeso en el clinker debe de controlarse. Un exceso de yeso provoca expansión y consecuentemente un rompimiento de la pasta fraguada de cemento. El propósito es que casi todo el C_3A reaccione con el yeso. Así, el contenido óptimo de yeso produce una velocidad deseable de reacción temprana y evita las concentraciones altas totales de los productos de hidratación. 28

Cuando la hidratación en un cemento se retarda adecuadamente, la estructura de la pasta de cemento se basa en el silicato de calcio hidratado. Si se permitiera fraguar primero al C_3A , se formaría una estructura de aluminato de calcio poroso. La hidratación de los demás componentes del cemento se llevaría a cabo dentro de esta estructura porosa, y las características de

resistencia del cemento se verían afectadas en forma adversa.

LA CAL.-

La cal libre del cemento se hidrata y se carbonata al través del tiempo, desde la molienda del clinker hasta el periodo de endurecimiento del cemento. Esta es la razón por la cual las especies Ca(OH)_2 y CaO se pueden encontrar simultáneamente en el cemento seco. El hidróxido de calcio libre se forma en la piedra de cemento, en parte debido a la hidratación del CaO libre que contiene el cemento, y en parte durante la hidratación de los silicatos de calcio.

El hidróxido de calcio cristaliza en el sistema hexagonal como placas o prismas hexagonales cortos, con una densidad de 2.30. La solubilidad del hidróxido de calcio en agua disminuye al aumentar la temperatura: 1.13 g CaO por litro a 25°C y 0.52 g a 100°C . En presencia de hidróxidos alcalinos disminuye notablemente la solubilidad del Ca(OH)_2 .

HIDRATACION DEL CEMENTO PORTLAND.-

La reacción del cemento con agua es en primer lugar una reacción de los constituyentes individuales. Las fases ferrita y C_3A reaccionan rápidamente al principio, al igual que el C_3S , pero el C_2S reacciona más lentamente con el agua. El yeso del cemento también empieza a disolverse rápidamente, y los compuestos de alúmina cristalizan como aluminatos de calcio hidratados y/o sulfoaluminatos. Al cabo de un periodo muy corto de

tiempo, si no es que casi inmediatamente, después de que el cemento se mezcla con agua, la fase líquida es esencialmente una solución de los hidróxidos y sulfatos de calcio, sodio, y potasio.

Durante los primeros minutos la composición de la solución, con respecto a los iones calcio, sulfato, e hidroxilo, puede cambiar rápidamente, pero subsecuentemente permanece relativamente constante durante un periodo de varias horas. A esta altura del proceso de hidratación, tanto el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como el Ca(OH)_2 están presentes en el sólido, y la solución se encuentra saturada, o hasta sobresaturada con respecto a ellos. Mientras que el Ca(OH)_2 sólido persiste en el cemento Portland hidratado durante todas las edades, el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se consume rápidamente para la formación del casi insoluble sulfoaluminato de calcio hidratado, de tal manera que eventualmente casi todo el sulfato desaparece de la solución, generalmente entre las 10 y 24 horas posteriores a la mezcla del cemento y agua. Después de esto, la fase líquida en la pasta de cemento se convierte en una solución de NaOH y/o KOH que se encuentra saturada o sobresaturada con respecto al hidróxido de calcio. En general, la concentración de cal decrece continua y gradualmente con la lenta liberación posterior de los álcalis del cemento.

La diferencia en los mecanismos de reacción de la hidratación del C_3S y C_2S estriba en que el primero está

controlado por la velocidad de difusión de los iones, a través de las películas hidratadas superficiales. El segundo depende de su lenta velocidad intrínseca de reacción. La figura III-2 muestra la marcada diferencia en las velocidades de reacción del C_3S y C_2S en estado puro.

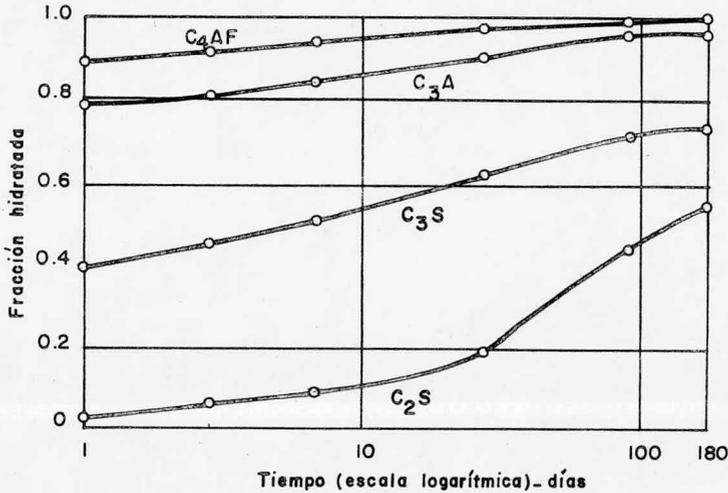


Fig. III-2
VELOCIDAD DE HIDRATACION DE LOS COMPUESTOS PUROS 29

No hay mucha diferencia en la cantidad de agua requerida para hidratar al C_3S y al C_2S , pero la hidratación del C_3S libera mucho más hidróxido de calcio que el que se forma durante la hidratación del C_2S . Esto es importante al hablar de la resistencia del cemento Portland al ataque por agentes agresivos.

El aluminato tricálcico hidratado forma un material intersticial prismático oscuro. Esto probablemente se debe a que puede formar soluciones sólidas junto con otras sustancias. A menudo se encuentra en forma de láminas planas rodeadas individualmente por el silicato de calcio hidratado.

Cuando se trata el C_3A con una solución de $CaCl_2$ se produce un cloroaluminato de calcio hidratado de fórmula $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, y éste puede convertirse en un recubrimiento inhibidor de la hidratación. Sin embargo, la velocidad de hidratación tanto del C_3S como del C_2S se ve aumentada en pastas que contienen 2 % de $CaCl_2$. Efectos similares se pueden obtener, aunque a menor grado, mediante el empleo de $MgCl_2$, $NaCl$, y $LiCl$, así como por la acción de los correspondientes bromuros y nitratos.

Existe alguna controversia respecto a si la reacción inmediata del C_3A con yeso, durante la hidratación del cemento da lugar a la formación del sulfoaluminato "bajo" (o su solución sólida con el aluminato tetracálcico hidratado), o da lugar al sulfoaluminato "alto". Actualmente es común aceptar que el compuesto "alto" generalmente se forma primero. Sin embargo, esto puede depender de la disponibilidad de sulfato de calcio en la solución adyacente al C_3A . En pastas de cemento con una relación agua : cemento baja, la movilidad de los iones puede estar restringida si ocurren variaciones locales en la concentración de

la solución, de tal manera que el sulfato de calcio no sea suficiente para el C_3A en proceso de hidratación, entonces el sulfoaluminato "bajo" tenderá a formarse temporalmente a una edad temprana. Por otro lado, si se establecen soluciones saturadas a través de toda la pasta de cemento, se debe esperar que el sulfoaluminato "alto" se forme y persista hasta que casi todo el sulfato haya desaparecido de la solución. A esta altura, y con una posterior hidratación del C_3A , el sulfoaluminato "alto" se empezará a convertir en el sulfoaluminato "bajo", o en la solución sólida de placas hexagonales de $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ y C_4AH_{13} . Una vez que se ha establecido la composición limitante de la solución sólida cualquier C_3A remanente se hidratará para producir C_4AH_{19} , el cual se puede convertir, dependiendo de la temperatura, en el hidrato cúbico C_3AH_6 . 30

El C_4AF , que reacciona menos rápidamente que el C_3A , se puede combinar inicialmente con yeso y cal para formar una solución sólida del sulfoaluminato "alto" y de la sulfoferrita. Como en el C_3A , esta fase se convierte después, cuando se agota el sulfato, en una solución sólida del sulfoaluminato "bajo" y el ferroaluminato y/o una fase de solución sólida más compleja; en la cual el ion sulfato es sustituido por el ion hidroxilo. La única excepción a este comportamiento se da en los cementos con bajo contenido de C_3A , en los cuales la solución

sólida de $C_3(AF) \cdot 3CaSO_4$ parece persistir indefinidamente.

Los productos de hidratación iniciales del C_3S y del C_2S tienen una composición cercana a $C_3S \cdot nH_2O$, pero al cabo de unas horas éstos se transforman en un gel de silicato de calcio hidratado con una relación CaO/SiO_2 alrededor de 1.5. En realidad no hay evidencia suficiente para decir que el producto estable final sea $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$.

La hidratación del cemento es un proceso exotérmico, en el cual se pueden liberar hasta 120 calorías/gramo (500 joules/gramo). Por calor de hidratación se debe entender la cantidad de calor que es dispersada por un cemento anhidro al hidratarse totalmente a una temperatura dada. En realidad es una cantidad compuesta, ya que se integra de los calores químicos de reacción - de hidratación - de cada componente. Además se debe incluir el calor de absorción del agua sobre la superficie del gel, ya que corresponde aproximadamente a 1/4 parte del calor total de hidratación. Para efectos prácticos no importa necesariamente el calor total de hidratación, sino la velocidad de desarrollo del calor. 31

Los compuestos hidratados del cemento no se pueden separar de entre sí, ya que ninguno se encuentra presente de manera individual en la piedra de cemento. Durante el fraguado, estos compuestos no siguen un desarrollo bien definido por compo-

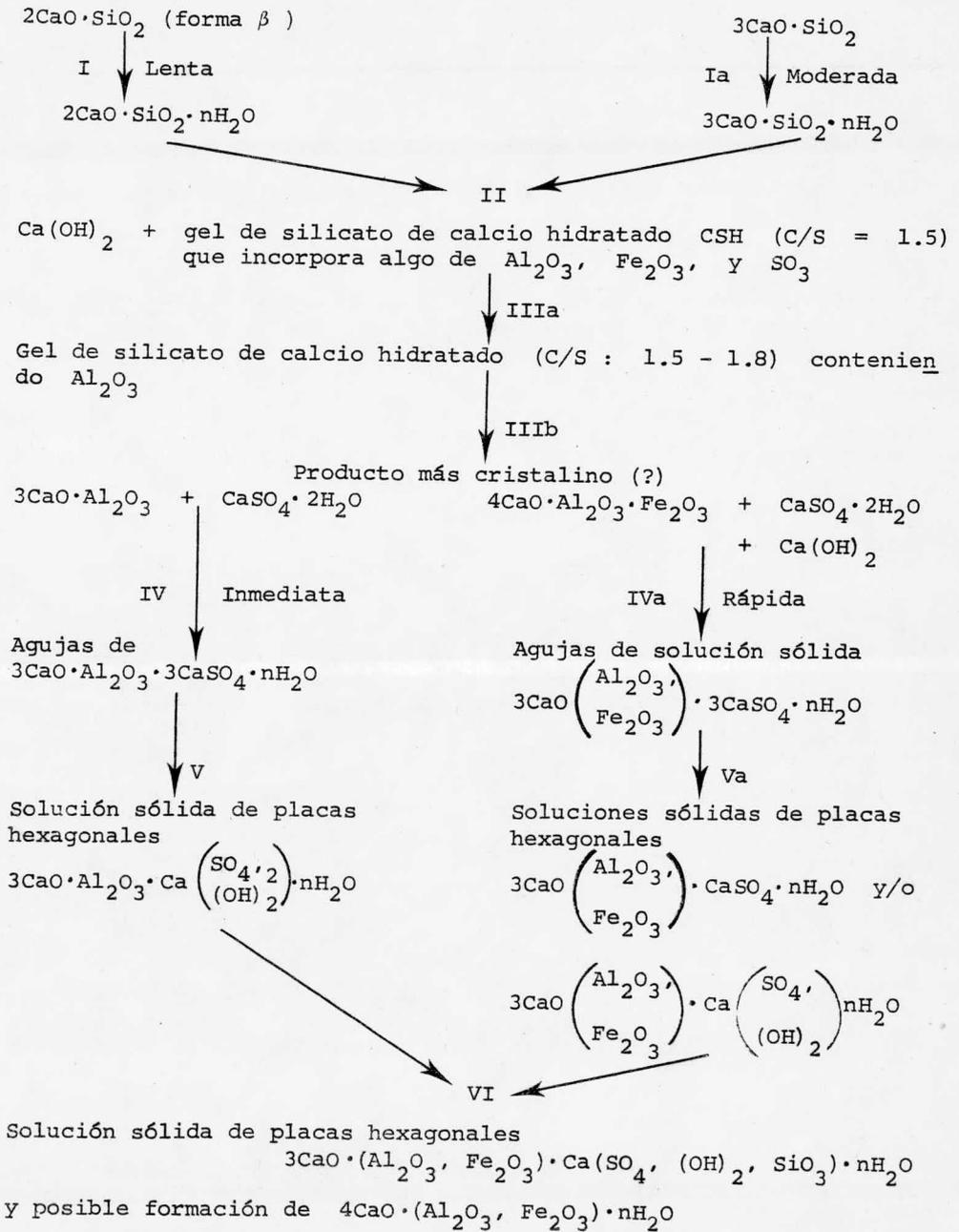


Fig. III-3 DIAGRAMA DE LA HIDRATACION DEL CEMENTO PORTLAND 33

siciones similares. De igual manera, su descomposición no sigue una secuencia sencilla. La descomposición del cemento endurecido siempre va acompañada por la liberación de cal, lo cual aumenta el pH del agua del cemento. 32

En la figura III-3 salta a la vista la incorporación del grupo SiO_3 en las soluciones sólidas de placa hexagonal en la etapa VI, sin embargo no existe evidencia directa a este respecto. Las etapas I, Ia, IV, y IVa pertenecen al periodo de reacción temprano, y las etapas V y Va no se inician, sino hasta que se haya consumido todo el sulfato, esto es a las 24 horas de iniciada la hidratación, o un poco después. En un sistema tan complejo como éste, obviamente se traslapan las etapas, ya que las etapas posteriores: IIIb y VI pueden ser reacciones muy lentas. Lo que es más, pueden ocurrir interferencias e interacciones complejas debidas a la carbonatación. Esto se puede deber al contenido de carbonato en el cemento o a la exposición al bióxido de carbono atmosférico. Por ejemplo, si se forman carboaluminatos de calcio hidratados, en una etapa temprana de las reacciones, entonces se puede retardar la transformación de sulfato aluminatos "altos" a sulfatoaluminatos "bajos" en las etapas V y Va, o se puede incluso evitar. Por otro lado, los sulfatoaluminatos "altos" se pueden reformar si la carbonatación de los sulfato aluminatos "bajos" y la formación de carboaluminatos acontece en una etapa tardía en las reacciones.

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	A	31
2	F	14
3	E	177
4	F	13
5	B	30
6	A	29
7	E	178
8	F	16
9	F	39
10	F	40
11	A	28
12	F	20
13	F	37
14	F	40
15	B	42
16	F	42
17	F	29
18	E	178
19	I	263
20	L	143

C I T A S

R E F E R E N C I A S

21	F	29
22	E	182
23	E	212
24	E	183
25	B	30
26	E	183
27	J	C-1
28	F	51
29	F	16
30	E	236
31	F	44
32	E	237
33	A	29

Q

Generalidades Sobre la
Corrosión del Concreto

La corrosión del concreto es un fenómeno que se hace aparente por el deterioro que sufre éste, el cual puede deberse a la lixiviación por una solución agresiva o a una destrucción por expansión. El primer caso se da al exponer el concreto a la acción de agua blanda, ácido carbónico, o cualquier medio ácido. Al principio las esquinas y aristas se desgastan como si se desconcharan, esto viene seguido por la formación de cavidades en el concreto hasta su desintegración final. El segundo proceso de corrosión es la expansión provocada por sales, en el cual el concreto se destruye al reventarse o estallar desde adentro.

El grado de corrosión en el concreto depende principalmente del medio externo: condiciones climáticas, medio ambiente microbiológico; las características del medio agresivo: la composición química del agua subterránea, la calidad del suelo y rocas en contacto con el agua, la profundidad del nivel de aguas freáticas, como en el caso particular de concreto en el subsuelo. Otro factor en el desarrollo de la corrosión es el concreto en sí. Las características significativas a este respecto son la composición del cemento, la calidad del agregado, el método de mezclado, la estructura, y edad del concreto, etc.

El efecto destructivo del agua agresiva sobre el concreto depende de las siguientes condiciones:

- 1.- El tipo de cemento empleado, sus características químicas y físicas.
- 2.- La calidad de los agregados del concreto; sus propiedades físicas y su granulometría.
- 3.- El método empleado para preparar concreto, la proporción agua/cemento, la proporción de cemento, la colocación del concreto, y la edad del concreto.
- 4.- La condición (suavidad, carbonatación) de la superficie expuesta al medio agresivo.
- 5.- La composición y concentración del medio agresivo, así como la forma en la cual el fluido agresivo actúa sobre la estructura de concreto.

La magnitud de la corrosión se ve influenciada además por algunos factores físicos, que pueden intensificar o moderar la deterioración. Algunos de estos factores son:

- 1.- El movimiento del agua.
- 2.- La temperatura.
- 3.- El ascenso capilar.
- 4.- La oxidación.
- 5.- Las dimensiones de la estructura de concreto.
- 6.- La superficie de evaporación.
- 7.- El desequilibrio en la presión del agua. 1

El deterioro que sufre el concreto se puede deber a varios tipos de corrosión, estando la mayoría de los autores de acuerdo en clasificar a la corrosión en cuatro tipos.

TIPO I LIXIVIACION DEL HIDROXIDO DE CALCIO LIBRE PRINCIPALMENTE

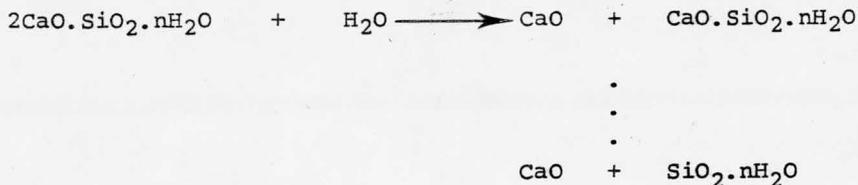
Se debe, este tipo de corrosión, a la acción de agua con una dureza baja, debida a carbonatos.

Esta corrosión es principalmente el resultado de la filtración del agua al través del concreto, aunque también se puede deber al contacto del agua blanda con la superficie externa del concreto. En ambos casos la velocidad de la corrosión depende directamente de la velocidad a la cual el hidróxido de calcio es lixiviado del concreto. Este tipo de corrosión no es muy serio a menos que el agua agresiva tenga un alto poder disolvente y exista la posibilidad de renovación del agua.

Simultáneamente con la lixiviación de una porción de los componentes endurecidos del concreto, particularmente del Ca(OH)_2 , se registra un descenso en el pH. Debido a ésto continúa la hidrólisis dando como resultado final la formación de la gel de silicio ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ó gel de hidróxido de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) y gel de óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$).

Durante o después de la lixiviación del Ca(OH)_2 libre, los componentes del agente aglomerante, que tienen valor hidráulico, así como sus compuestos de hidratación se

disuelven gradualmente en el agua.



Dependiendo del tipo de cemento, también los aluminatos de calcio hidratados se descomponen por disolución e hidrólisis con agua. El producto final de la hidrólisis completa es el $\text{Al}(\text{OH})_3$ ó, a partir de las ferritas de calcio, un gel de hidróxido de fierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Estos se obtienen de la misma manera y van llenando los vacíos del concreto.

TIPO II INTERCAMBIO DE COMPUESTOS FACILMENTE SOLUBLES.-

Esta corrosión es el resultado de una reacción de intercambio de bases entre los compuestos más solubles de la piedra de cemento y los de la solución agresiva. Los productos de la reacción son lixiviados (por una corriente de agua) o permanecen en su lugar sin formar uniones entre sí. Este tipo de corrosión tiene lugar, por ejemplo, en el proceso que se lleva a cabo bajo la acción de sales de magnesio, en el curso del cual se pueden formar CaCl_2 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, aunque también puede producirse un precipitado gelatinoso que permanece en los vacíos del concreto. En virtud de la formación de geles, debido a la acción del medio agresivo, el agente aglomerante pierde su fuerza.

El efecto de reducción en la fuerza, debido al avance de la corrosión, se puede ilustrar, por ejemplo, con el efecto del $MgSO_4$



El hidróxido de magnesio, brucita, es un precipitado gelatinoso que se deposita en forma coloidal sobre el gel de silicio que ya existe, de tal suerte que se da la oportunidad de formación del silicato de magnesio hidratado. Este no tiene alguna fuerza o poder enlazante.

De la misma manera, todos los procesos, en los cuales el cemento endurecido, de alguna manera reciba compuestos básicos y pierda otras bases frente al fluido agresivo, se deberán considerar en este tipo de corrosión.

TIPO III ATAQUE POR ACIDOS.-

La corrosión por ácidos es provocada, en el caso de una concentración alta de iones hidrógeno o sea un valor bajo de pH por algún ácido sobre el concreto, en donde los compuestos de calcio se descomponen. La corrosión por ácido carbónico se debe a la acción del CO_2 agresivo y representa en esencia una forma de corrosión por ácidos, aunque tiene algunas características particulares. 2

La mayoría de los ácidos pertenecen al grupo de sustancias que disuelven al cemento endurecido, convirtiendo

a sus constituyentes en sales fácilmente solubles. Por ejemplo, si el cemento o una pasta de cemento endurecida se trata con ácido clorhídrico, se forman los cloruros de calcio, aluminio, y hierro, todos los cuales son fácilmente solubles en agua. Hasta el silicio sometido a este tratamiento forma una solución coloidal conocida como "silicio soluble".

La mayoría de los ácidos reaccionan con los constituyentes del cemento Portland para formar sales que son fácilmente solubles en agua. Excepciones a este respecto son el ácido oxálico, que da un oxalato de calcio casi insoluble, y el ácido fluorhídrico. El ácido fluorhídrico, por el contrario se puede emplear como protección del concreto contra ataque corrosivo. Un recubrimiento protector se puede obtener mediante el uso de compuestos de fluoruro de silicio solubles con óxidos de magnesio, cinc, o aluminio. Estos compuestos convierten a la cal en fluoruro de calcio (fluorespato) altamente insoluble. Al mismo tiempo, este tratamiento, tiene un efecto densificante al provocar que el silicio coloidal se precipite en los poros de la pasta de cemento endurecida. Sin embargo, este proceso es costoso y por lo tanto su aplicación se recomienda sólo en casos muy especiales. 3

Aunque en la naturaleza se encuentran muy disueltos los agentes agresivos al concreto, éstos deben de encontrarse

trarse en forma ionizada para ser deletéreos al concreto; ya que si se encuentran en estado sólido son inócuos. Los iones atacantes más importantes de los compuestos agresivos son:

- 1.- Los iones sulfato.
- 2.- Los iones magnesio.
- 3.- Los iones amonio.
- 4.- Los iones cloruro.
- 5.- Los iones hidrógeno.
- 6.- Los iones hidrogenocarbonato (HCO_3).
- 7.- Los iones hidroxilo.

TIPO IV ATAQUE POR SALES.-

La posibilidad de un ataque corrosivo sobre la pasta de cemento endurecida no está limitada a los procesos de disolución y lixiviación. Al contrario, los tipos de ataque más peligrosos tienen lugar cuando la reacción del agente agresivo con la pasta de cemento endurecida da lugar a la formación de productos que, aunque son ligeramente solubles, sufren una expansión debido a una cristalización creciente. Entre estos agentes agresivos se encuentran principalmente los sulfatos que comúnmente se encuentran en suelos y agua, por ejemplo sulfato de sodio, magnesio, amonio, etc. 4

Se observa este tipo de corrosión como resultado de un ataque por sales sobre el concreto. En su fase ini-

cial se puede observar un aumento en la resistencia del concreto. Los poros y los vacíos se van llenando por formaciones cristalinas, que tienden a aumentar la densidad del concreto. Dado que los cristales de yeso y de sulfoaluminato de calcio hidratado, formados en los poros y vacíos, tienden a crecer y expandirse, los esfuerzos internos destruyen al concreto.

ESTUDIO DEL GRADO DE CORROSION.-

Estos tipos de corrosión no se dan exclusivamente en la naturaleza, sino también en plantas industriales, como resultado de exposición a desechos industriales. Bajo estas condiciones (industriales) el concreto puede ser dañado por otras sustancias corrosivas también, como son grasas animales, carbohidratos, varias sales, gases, etc.

Generalmente los agentes corrosivos no se encuentran separados, sino que aparecen combinados, principalmente en la naturaleza. Así que se puede encontrar un espécimen sujeto a las corrosiones: sulfoaluminato-yeso, ácido-yeso, magnesio-yeso, etc. al mismo tiempo. Aunque los diferentes tipos de corrosión no se dan aisladamente en la naturaleza, generalmente hay un tipo que predomina.

El avance de la corrosión se puede determinar tomando en cuenta una variedad de criterios:

1.- Inspección visual del espécimen.

- 2.- Determinación de cambios químicos en el espécimen.
- 3.- Determinación de cambios en la resistencia de la muestra.
- 4.- Determinación de cambios en la longitud y el volumen del objeto de estudio.
- 5.- Los cambios que sufra el módulo de elasticidad del espécimen.
- 6.- Medición del coeficiente de difusión en la muestra.
- 7.- Cálculos teóricos.

Para que los resultados del estudio sean consistentes y comparables es requisito indispensable incluir los siguientes datos en cada reporte de pruebas.

- a.- El tipo y la marca del cemento empleado.
- b.- El porcentaje de componentes del clinker.
- c.- La calidad y el tamaño del agregado.
- d.- Las dimensiones del espécimen.
- e.- La densidad del espécimen.
- f.- El método de curado.
- g.- La edad del espécimen a la primera inmersión en el fluido agresivo.
- h.- Las condiciones de almacenamiento.
- i.- La duración del almacenamiento.
- j.- Resultados. 5

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	A	146		
2	A	145	y	E 338
3	B	97	y	E 607
4	B	91		
5	A	145		

5

Origen de los Sulfatos
Y su Efecto Sobre
las Estructuras de
Concreto

El ataque que sufren las estructuras de concreto al estar expuestas a soluciones de sulfatos es un problema grave, de relevancia mundial. En cualquier parte de la tierra hay zonas que acusan niveles peligrosos de sulfatos, y aunque el medio más común en el que se encuentran es el agua de mar, los sulfatos en aguas subterráneas presentan mayor interés. El ataque por sulfatos puede inclusive originarse en el aire debido a la contaminación por humos industriales.

Así es que los iones sulfato se encuentran presentes en el suelo o agua subterránea, o en el mar, en disolución acuosa del ácido sulfúrico o de sus sales. En un principio la agresividad del suelo o del agua se especificaba en función del contenido de SO_3 . Actualmente es más común hablar de la concentración de SO_4 , para lo cual los factores de conversión son:

$$SO_4 = \frac{96}{80} = 1.20 \quad SO_3$$

$$SO_3 = \frac{80}{96} = 0.83 \quad SO_4$$

Del elemento con el que el ión sulfato forme la sal, dependerá el que ésta sea más o menos dañina al cemento. Así, los sulfatos de estroncio, amonio, calcio, magnesio, y sodio son los más deletéreos frente al cemento. Los sulfatos de potasio, cobre, y aluminio son menos peligrosos, mientras que los

de bario, y plomo, al ser insolubles, resultan inofensivos para el cemento.

Las aguas ricas en yeso contienen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; aquellas que contienen "mirabilita" tienen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; el agua con "sal amarga" presenta $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cuando el agua es de desecho industrial se encuentran en ella las siguientes sales: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; CuSO_4 ; ZnSO_4 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; FeSO_4 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; SrSO_4 . 1

Estas sales se encuentran en mayor o menor medida en casi cualquier agua libre, subterránea, o de mar particularmente. Las sales más peligrosas para el cemento se encuentran principalmente en suelos arcillosos y en el agua subterránea de estos suelos. Generalmente los suelos arenosos no tienen un contenido considerable de sulfatos.

Los sulfatos pueden entrar al suelo por varios caminos:

- 1.- Bajo la forma de minerales que contengan compuestos de azufre o como compuestos que resultan de los cambios químicos de estos minerales.
- 2.- Bajo la forma de soluciones de sustancias orgánicas. La oxidación también puede ser provocada o completada por factores biológicos, principalmente por el consumo de oxígeno atmosférico, a menos que estos factores sean destruidos por

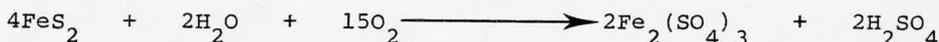
el ácido sulfúrico formado.

LA FORMACION DE SULFATOS EN LA NATURALEZA.-

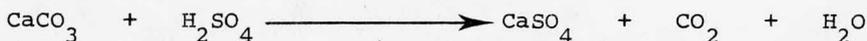
La formación natural de sulfatos se puede observar en suelos arcillosos y aluviales, dado que en éstos frecuentemente se encuentran yeso, pirita, y limonita. Las partículas de pirita se oxidan hasta sulfatos en presencia de aire y humedad de acuerdo con la siguiente reacción:



ó

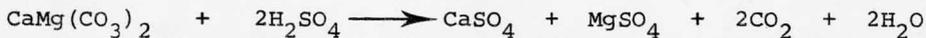


Este ácido sulfúrico reacciona con el CaCO_3 que se encuentra en las arcillas para formar yeso, mientras que hay una liberación de ácido carbónico:



Por lo tanto, esta descomposición de la pirita da como resultado tres compuestos corrosivos al cemento: ácido sulfúrico, sulfatos, y ácido carbónico.

El contenido de ión magnesio en las aguas subterráneas se debe principalmente a los suelos arcillosos en las faldas de las montañas de dolomita:



El contenido de potasio y sodio de los feldespatos se transforma en sulfatos de potasio y de sodio al reaccionar con el ácido sulfúrico. Los sulfatos que así se forman son muy solubles en agua y destructivos para el cemento. La gran mayoría de los iones sodio en el agua subterránea tienen su origen en la plagioclasa, mientras que las fuentes de potasio son el feldespato, la biotita, y la glauconita.

El contenido de sulfato del agua subterránea depende, además de la piritita, yeso, y sustancias orgánicas, de los siguientes tres factores:

- 1.- Ventilación del suelo.
- 2.- Velocidad de flujo del agua subterránea.
- 3.- Oportunidad de evaporación.

En los suelos es común determinar un contenido de sulfatos de 0.01 a 0.05%, concentraciones que resultan ser inofensivas para el cemento. Sin embargo, hay suelos en los que el contenido de sulfatos llega a ser hasta de un 5%, lo cual es grave.

En un suelo el contenido de sulfatos, determinado en un mismo barreno, es muy variable, dependiendo de la profundidad; lo cual no sucede con el agua subterránea, donde el agua freática tiene un alto contenido de sulfatos, mientras que el agua artesiana tiene un contenido bajo. En suelos sujetos a

lluvias frecuentes, los primeros 100 cm pueden estar relativamente libres de sulfatos, ya que son lixiviados por el agua de lluvia. En las zonas en las que las velocidades de evaporación son muy rápidas sí hay mayores concentraciones cerca de la superficie.

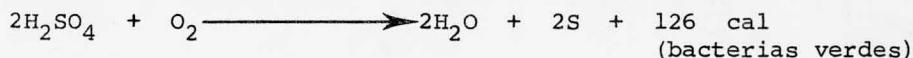
LA FORMACION DE SULFATOS DEBIDO A LA ACCION BIOLOGICA.-

En ambientes húmedos el azufre se encuentra en el suelo principalmente en la forma de compuestos orgánicos. La descomposición biológica de estos compuestos, que contengan albúminas sulfáticas, libera sulfatos al suelo aumentando la acidez de éste.

Otras fuentes de sulfatos son los fertilizantes naturales y artificiales; el cultivo del suelo, ya que promueve la oxidación del azufre; y la deforestación, dado que las raíces de los árboles disminuyen el contenido de sulfatos.

En los pantanos, mares poco profundos, lagos, aguas superficiales, así como aguas estancadas hay liberación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) debido a la descomposición de sustancias orgánicas. Existen en estos lugares algunas especies de bacterias aeróbicas capaces de oxidar el H_2S hasta H_2SO_4 a través de varias etapas, y con la participación de distintas bacterias. Algunas de estas bacterias pertenecen a las especies *Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Chromatium*, y *Corobium*, siendo las

dos últimas de color morado y en ocasiones verdes. Dos de las etapas más importantes del proceso de oxidación se deben a las bacterias Chromatium y Corobium:



LA FORMACION DE SULFATOS COMO RESULTADO DE LA CONTAMINACION INDUSTRIAL.-

La contaminación industrial por sulfatos tiene causas muy variadas, siendo el común denominador, los niveles francamente alarmantes, que van desde aproximadamente 1000 a 2000 mg de SO_4 por litro en la vecindad de fábricas no-químicas, hasta 6000 a 7000 mg de SO_4 por litro en los alrededores de fábrica de reactivos químicos.

Alrededor de las fábricas y plantas industriales se encuentran montones grandes de carbón mineral y de escoria. En estos montones se lleva a cabo la oxidación de la pirita y del azufre, que están presentes en el carbón y en la escoria (ver pg. 79), alcanzando niveles de contaminación del suelo y del agua subterránea considerables.

Estos montones de carbón y escoria se emplean en ocasiones junto con pedacería de ladrillo, material orgánico de desecho, y basura doméstica, como relleno, provocando una con

taminación muy alta por sulfatos.

En las industrias en las que se emplea carbón, con contenido de azufre o pirita, como combustible, los gases desprendidos contaminan el área circunvecina enormemente. Azufre amorfo se puede precipitar en el mismo humo, o al entrar en contacto con alguna superficie, sin embargo es más frecuente su combinación con el vapor de agua para formar ácido sulfuroso que fácilmente se oxida y se filtra en el suelo. Obviamente el grado de contaminación depende de la calidad y cantidad del humo. Como ejemplo de ello existe en Inglaterra un edificio de concreto a 800 m de una estación generadora eléctrica, en la cual se observa corrosión de la superficie hasta una profundidad de 13 mm.

En el caso de plantas industriales que fabrican o emplean ácido sulfúrico, la contaminación es directa a través de los vertederos de desecho de las plantas.

LOS SULFATOS EN EL AGUA DE MAR.-

La acción química del agua de mar sobre el cemento se debe principalmente a la presencia del sulfato de magnesio. Sin embargo el grueso de la corrosión que sufren los elementos de concreto en el mar se debe a causas físicas como la marea, el movimiento del medio agresivo, la formación de cristales en los poros del concreto al bajar la marea y secarse el con

creto, etc. El agua de mar tiene un promedio de 2.76 g de SO_4 por litro, lo cual per se no implica efectos negativos sobre el cemento. El agua de mar se puede inclusive emplear para fabricar concreto sin consecuencias adversas. 3

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	A 163
2	E 624
3	A 90

6

Mecanismos del Ataque
de los Sulfatos Sobre
el Cemento Portland

CONCEPTOS GENERALES.-

Al hablar de la corrosión del cemento por los sulfatos, el punto que se considera más importante es el efecto de expansión debido al compuesto hidratado conocido como "etringita", y del cual se habló al tratar la hidratación del cemento (cap. III pg. 57). Sin embargo, toda la complejidad de este fenómeno no está circunscrita a la formación de la "etringita". De manera muy importante, aunque indirecta o preliminar, las reacciones de estas sales con el hidróxido de calcio afectan a la integridad del cemento. De manera específica, y además común, está el caso del sulfato de magnesio, en el que el magnesio juega un papel importante en la corrosión. P. K. Mehta contempla, además, el tipo de ataque por desconchamiento superficial debido al carácter ácido de las soluciones de sulfatos. 1

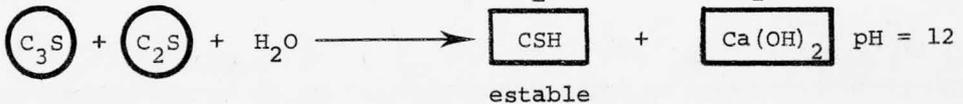
Es conveniente tener en mente las siguientes reacciones al tratar el tema de corrosión por sulfatos:

(a) Antecedentes

cemento anhidro

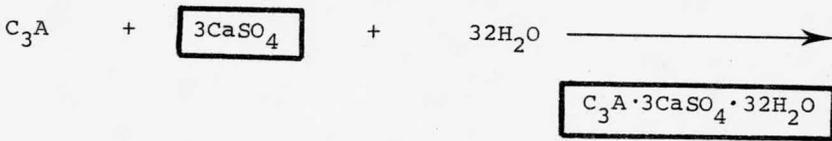
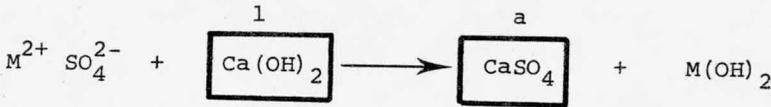


hidratación



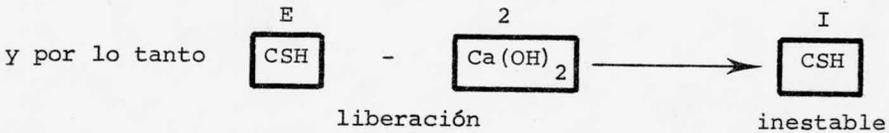
(b) Etringita

$\boxed{MSO_4}$ entra al medio; donde M puede ser un metal alcalino, alcalinotérreo, o un radical amonio.



Sulfoaluminato tri-cálcico hidratado "etringita"

al mismo tiempo, o cuando se agota el $\overset{1}{\boxed{Ca(OH)_2}}$:



proceso durante el cual se va descomponiendo el CSH paulatina-
 mente, pudiendo llegar hasta $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Todo cemento Portland es atacado por los ácidos y por lo que corresponde a los iones sulfato, la resistencia es baja dependiendo del tipo de cemento involucrado. En cambio frente a las bases resulta ser menos susceptible, ya que el mismo cemento se vuelve muy alcalino en virtud del Ca(OH)_2 que libera. La resistencia del cemento Portland al ataque de los sulfatos depende, además del contenido de Ca(OH)_2 de la cantidad de aluminato tricálcico. Un más alto contenido de C_3A significa una mayor susceptibilidad a los sulfatos. Esto se debe a que tanto el Ca(OH)_2 como el C_3A son reactivos frente al sulfato para dar compuestos que provocan expansión del cemento.

De acuerdo con L. C. Urquhardt (1950), la resistencia del cemento Portland a los sulfatos depende del contenido calculado de C_3A , siendo:

- a) regular si éste no excede el 5 %
- b) baja si éste no excede el 8 %
- c) nula si éste excede el 8 %.

Según los experimentos de V. V. Kind y de S. D. Okorokov, los cementos Portland con un bajo contenido de aluminatos, aunque presentan una resistencia superior que la de los cementos Portland normales, no se pueden considerar suficientemente resistentes si la concentración de SO_4 excede a los 1000 mg/l. Kind y Okorokov dicen que los procesos de corrosión

en los cementos Portland, que tienen un bajo contenido de aluminatos ($\leq 5\%$), al someterlos a la acción de soluciones de sulfato, son los mismos que en los cementos Portland normales, aunque en los primeros son mucho más lentos y menos vigorosos.

La corrosión por sulfatos se puede subdividir en los siguientes grupos:

- a) Corrosión por sulfoaluminato: cuando el cemento está expuesto a una concentración de iones sulfato de hasta 1000 mg/l.
- b) Corrosión sulfoaluminato - yeso: cuando el cemento está expuesto a iones sulfato a una concentración superior a los 10,000 mg/l.
- c) Corrosión por yeso: cuando el cemento está expuesto a agua con un alto contenido de sulfato.

La corrosión por magnesio puede ser:

- a) Corrosión por magnesio per se, debida al efecto de los cationes Mg^{2+} , cuando ya no hay aniones SO_4^{2-} en el agua.
- b) Corrosión magnesio - yeso (es decir magnesio - sulfato), bajo la exposición simultánea a iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} . 3

Los grupos de corrosión por sulfatos se refieren a los efectos deletéreos de la cristalización de las sales sulfoaluminato de calcio y sulfato de calcio dihidratado.

SULFATO DE SODIO.-

Los sulfatos reaccionan tanto con el hidróxido de calcio libre en un cemento endurecido para dar sulfato de calcio, como con los aluminatos de calcio hidratados C_4AH_{19} para formar el sulfoaluminato de calcio, que resulta ser menos soluble.

La conversión del $Ca(OH)_2$ a yeso da un volumen sólido de más del doble, ya que los volúmenes moleculares del $Ca(OH)_2$ y del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ son 33.2 y 74.2 cm^3 respectivamente. A su vez, la reacción del yeso con el aluminato de calcio hidratado también da un volumen sólido de más del doble, como se puede apreciar en la tabla VI-1.

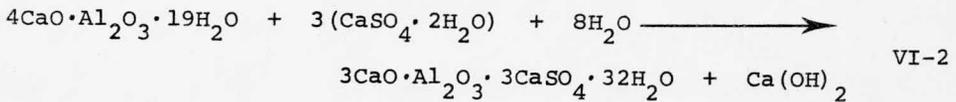
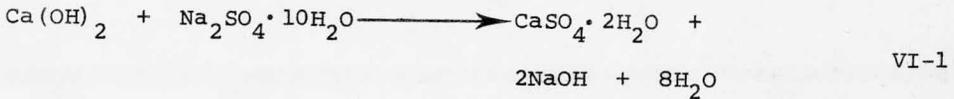
Tabla VI-1

VOLUMENES Y DENSIDADES DE ALGUNOS COMPUESTOS DEL CEMENTO

C O M P U E S T O	P. M.	densidad	volumen molecular cm^3
$Ca(OH)_2$	74.1	2.23	33.2
$Mg(OH)_2$	58.34	2.38	24.5
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172.2	2.32	74.2
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	668.0	1.81	369.0
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	378.0	2.52	150.0
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	1237.0	1.73	715.0
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	622.0	1.99	313.0

Estas conversiones son las responsables por la expansión y ruptura de los morteros y concretos atacados por soluciones de sulfatos.

Las reacciones con el sulfato de sodio son:



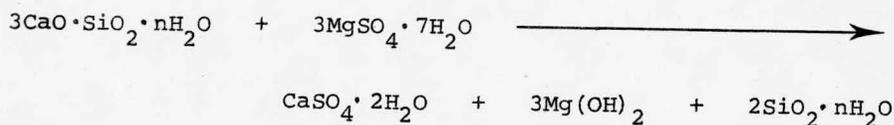
La reacción VI-1 es completa en los casos en que exista un suministro constante de sulfato de sodio, y que se retire constantemente el hidróxido de sodio. Si éste se acumula, se alcanza un equilibrio antes de que la reacción llegue a su fin. La reacción VI-2 es continuación de la VI-1, y por sí sola, ocurre sólo con el sulfato de calcio.

En general los sulfatos alcalinos no atacan a los silicatos de calcio hidratados de una manera significativa, ya que los segundos son más insolubles que el sulfato de calcio y que los silicatos alcalinos que resultarían.

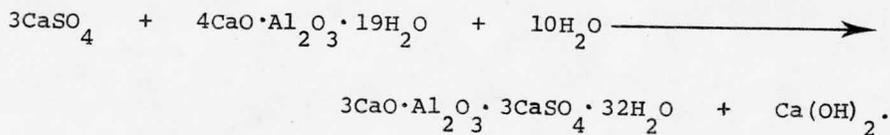
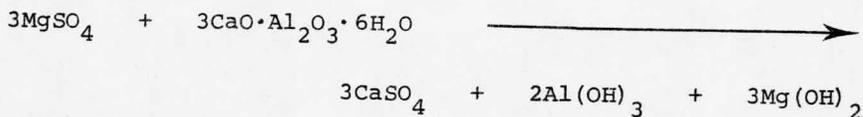
SULFATO DE MAGNESIO.-

De acuerdo con D. G. Miller (1945), el efecto corrosivo de una solución de sulfato de sodio es más fuerte que el del sulfato de magnesio, si el valor calculado de C_3A es mayor del 9 %. Para valores menores de C_3A la situación se invierte. La explicación de esto es que en el primer caso el MgSO_4 reacciona principalmente con el C_3A . En el segundo caso, en que

la proporción de $C_3A < 9\%$, reacciona también de una manera importante con los silicatos de calcio hidratados. Es en casos como éste, en los que la acción del sulfato de magnesio es de mayor alcance que la de otros sulfatos, ya que además de reaccionar con los aluminatos y con el hidróxido de calcio, descompone a los silicatos de calcio hidratados. Los silicatos de calcio hidratados reaccionan de la siguiente manera: 5

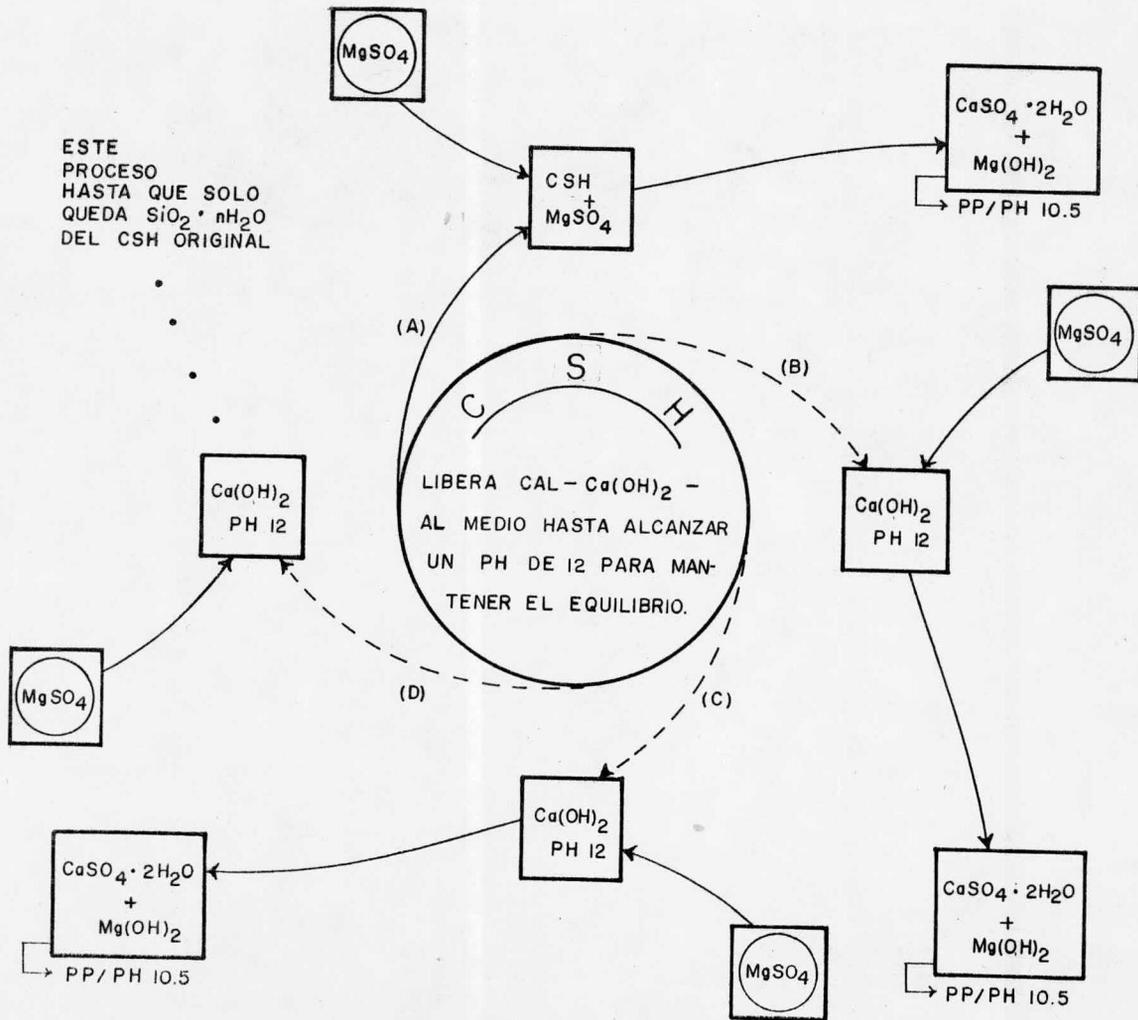


Inicialmente el sulfato de magnesio tiene una acción similar a la de otros sulfatos sobre los aluminatos de cal cio hidratados:



de tal manera que se forma el sulfoaluminato de calcio junto con la precipitación del hidróxido de magnesio. La diferencia con los sulfatos alcalinos estriba en que el sulfoaluminato de calcio es

Figura VI-1
 ATAQUE DEL SULFATO DE MAGNESIO SOBRE UNA PARTICULA DE CSH.



inestable frente al sulfato de magnesio, descomponiéndose para dar yeso (causante de la expansión), alúmina hidratada, e hidróxido de magnesio. Esto se debe a que el pH de la solución saturada de hidróxido de magnesio es menor que el necesario para estabilizar al sulfoaluminato de calcio. 6

La descomposición de los silicatos de calcio hidratados CSH se ve claramente en la figura VI-1, que representa a una partícula de CSH en un ambiente de $MgSO_4$. Como se ve, no se alcanza el equilibrio y la reacción continúa en medio de oscilaciones constantes del pH, hasta que sólo queda sílice, $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Finalmente, el hidróxido de magnesio y la sílice reaccionan muy lentamente para formar un silicato de magnesio hidratado, de composición aproximada $4MgO \cdot SiO_2 \cdot 8.5H_2O$. Durante este proceso el contenido total de calcio del agente aglomerante puede ser sustituido gradualmente por magnesio. Este compuesto hidratado parece no tener poder aglomerante, por lo que su formación representa la etapa final del deterioro del cemento por sulfato de magnesio.

Un mortero atacado por el sulfato de sodio o de calcio finalmente se vuelve suave e incoherente, sin embargo con el sulfato de magnesio, la masa desbaratada, frecuentemente consiste de partículas granulares duras. Esto se debe a que el

depósito de hidróxido de magnesio, en los poros del mortero, tiene a dificultar la penetración de la solución, a la vez que va formando una capa dura y densa sobre los morteros y el concreto.

Dependiendo de la concentración de la solución de $MgSO_4$ hay tres diferentes procesos de corrosión:

- $MgSO_4$
mg/l
- 4000 corrosión por sulfoaluminato
- 4000 a 7500 corrosión tipo sulfoaluminato - yeso
- > 7500 corrosión por magnesio

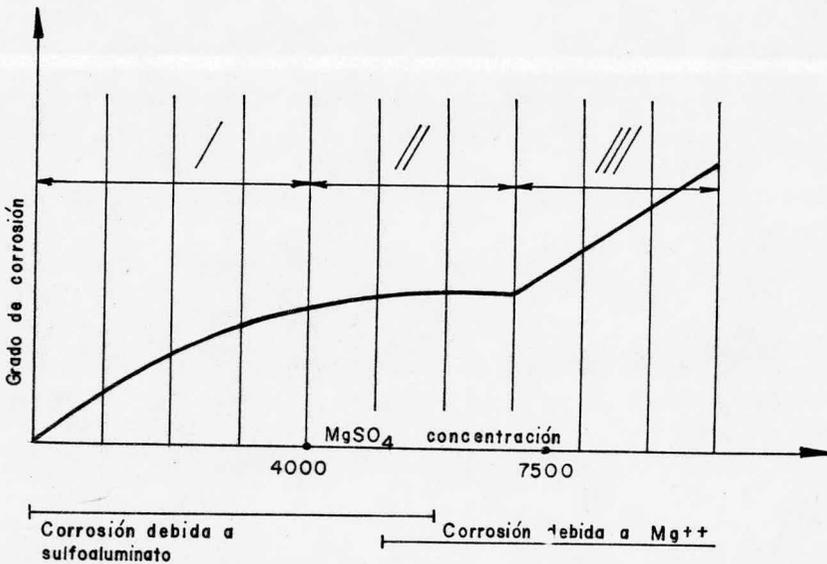


Fig. VI-2
PROGRESO DE LA CORROSION PROVOCADA POR $MgSO_4$. 7

En la fig. VI-2 se puede observar lo anterior. En el primer caso de la fig. VI-2 la corrosión presenta un patrón característico de grietas amplias. En el segundo caso la resistencia del cemento Portland disminuye lentamente, y no se observan grietas. En el tercer caso se puede observar el fenómeno típico de la expansión.

Los cementos Portland - puzolana y Portland - escoria sufren un ataque y corrosión más violento que los cementos Portland sin aditivos frente a soluciones de $MgSO_4$ de altas concentraciones. En estos casos el proceso de corrosión es tipo magnesio, durante el cual la concentración de cal de la fase fluida se reduce repentinamente, transformándose en $Mg(OH)_2$, muy poco soluble.

Esto involucra la rápida descomposición hidrolítica de los silicatos y aluminatos presentes en la pasta de cemento endurecida. Los iones Mg^{2+} pueden participar en reacciones con los hidrosilicatos y los hidroaluminatos, formándose sales de base débil y ácido muy débil, por lo cual sufren hidrólisis inmediata. La presencia de cal libre en la pasta de cemento endurecida es ventajosa en el caso de corrosión por magnesio, ya que al precipitar a los iones magnesio, la cal actúa como agente regulador, retardando la descomposición de los principales constituyentes de la pasta de cemento endurecida. 8

SULFATO DE CALCIO.-

El agua que contiene sulfato de calcio tiene un efecto altamente corrosivo sobre el cemento Portland. La cantidad de CaSO_4 en el agua subterránea puede alcanzar valores como 1.2 g/l, o en una solución saturada de cloruros puede haber hasta 10 g de CaSO_4 por litro de solución.

El efecto destructivo del agua con CaSO_4 es tan fuerte que puede transformar al más duro concreto en una masa pulposa. Este efecto es de carácter físico y químico debido a la cristalización, que induce esfuerzos internos altos. Inicialmente se observa una densificación del concreto, la cual se debe a la cristalización de yeso en los vacíos capilares y de fraguado. Sin embargo, esta fase del efecto es pasajera, ya que la cristalización termina por dar como resultado la destrucción del concreto.

EFEECTO DE LOS SULFATOS SOBRE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO.-

El agua con contenido de sulfatos es capaz de penetrar rápida y profundamente en el interior del concreto. La superficie de una pasta de cemento endurecida, al igual que los componentes individuales del cemento, es inestable en una solución de sulfatos. El medio agresivo ataca principalmente a las partículas hidratadas del cemento.

(a) Silicatos de calcio

El silicato tricálcico sufre una expansión rápida en soluciones de sulfato de magnesio, aunque muy lenta en soluciones de sulfato de sodio o de calcio. El silicato dicálcico se comporta de manera semejante, acentuándose su resistencia a los dos últimos sulfatos. Aunque el comportamiento es similar, la diferencia es apreciable, sufriendo un mayor ataque el C_3S . Sin embargo, si el contenido de C_3S es alto, se observa un efecto protector, a pesar de que es más atacado que el C_2S . Esto se debe a que el C_3S promueve una resistencia temprana, retardando la penetración de la solución agresiva y oponiendo mayor resistencia al esfuerzo expansivo. 9

(b) Aluminatos de calcio

La corrosión por sulfatos se debe principalmente al contenido de C_3A en el cemento. Como ya se mencionó, el C_3A reacciona con el yeso que se encuentra originalmente en el cemento, o con el yeso que se forma de la reacción de los iones sulfato con el $Ca(OH)_2$, formándose una sal compleja de baja solubilidad en agua. Esta sal es un sulfoaluminato de calcio hidratado con 32 moléculas de agua de cristalización, debido a lo cual presenta un considerable aumento de volumen. Esta sal también se conoce con los nombres de "sal de Michaelis - Candlot - Deval", o "etringita" (nombre que se le ha dado por la semejanza que presenta con el mineral que se encuentra en la naturaleza).

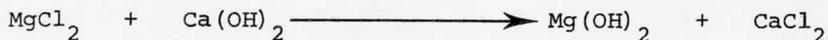
La cristalización, a partir de una solución saturada, de esta sal compleja es en la forma de cristales tipo aguja. Estos cristales, debido a su forma y acción perjudicial, son conocidos como "bacilos del cemento".

Uno de los factores que afectan tanto: a la cantidad de C_3A y C_4AF en el clinker, como a la resistencia a los sulfatos, es el contenido de parte vítrea. De parejas de clinkers con composición parecida, aquellos con contenido de parte vítrea, en mayores proporciones, son más resistentes a la acción de los sulfatos. El C_3A cristalino es menos resistente al ataque por sulfatos que el que se encuentra en forma vítrea. Sin embargo se puede concluir que la fase vítrea con una baja proporción A:F es más resistente a la acción de los sulfatos que aquella con una proporción A:F alta. 10

Morteros elaborados con puro C_4AF presentan una resistencia mayor a los sulfatos que aquellos elaborados con puro C_3A , aunque bastante menor que la que presentan los que se hicieron con puro C_3S y C_2S . Por lo tanto el C_4AF es capaz de provocar expansión, aunque no tan grave como la que provoca el C_3A .

ACCION DE LOS SULFATOS EN AGUA DE MAR.-

El agua de mar retarda la expansión del cemento, cuando ésta es causada por sulfatos. Esto se atribuye a la mayor solubilidad del yeso y del sulfoaluminato de calcio en soluciones de cloruros. El cloruro de magnesio es un constituyente importante del agua de mar; aunque no es frecuentemente encontrado en agua subterránea, sí es común en desechos industriales. El $MgCl_2$ es una sal muy soluble, que da la siguiente reacción con cal:



En esta reacción de intercambio de bases, el $Mg(OH)_2$, que precipita, brinda un efecto protector al formar una delgada piel de $Mg(OH)_2$. Por lo tanto, el proceso de destrucción del cemento, debido a la corrosión por magnesio, es mucho más lento en soluciones de $MgCl_2$ que en soluciones de $MgSO_4$.

Según A. Steopoe, el efecto agresivo del agua de mar sobre el cemento tiene más características de un fenómeno de disolución, que de expansión. La poca expansión que se observa se debe casi exclusivamente a una corrosión por magnesio.

Por otro lado, F. W. Locker encontró que es la presencia del bicarbonato de sodio en el agua de mar, y no la de los cloruros, lo que disminuye el ataque por sulfatos, sugiriendo que el contenido de CO_2 del agua de mar tiene algo que ver con la disminución del efecto agresivo. De hecho, tanto la carbonatación como la presencia de hidróxido de sodio reprimen la expansión por sulfatos. En realidad no hay una explicación confiable de la menor agresividad del agua de mar comparada con una solución de sulfatos pura. 11

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	L	510		
2	A	40		
3	A	148		
4	E	348		
5	A	43		
6	A	178	y	C 347
7	A	178		
8	A	183		
9	H	450		
10	H	447		
11	I			

Medidas de Protección
Contra la Corrosión del
Concreto por Sulfatos

Dos medidas de protección saltan a la vista al hablar del ataque de los sulfatos sobre el concreto: el uso de un buen cemento y la elaboración de un concreto de alta densidad. Sin embargo se puede ampliar un poco el panorama hablando de medidas pasivas y activas de protección. La siguiente es una clasificación que da I. Biczok de estas medidas.

MEDIDAS DE PROTECCION PASIVAS.-

- 1.- La composición adecuada y colocación del concreto, el empleo de un cemento que tenga una alta resistencia al ataque de los sulfatos, una mezcla más rica, una esmerada compactación del concreto, etc.
- 2.- El tratamiento de la superficie del concreto, como la carbonatación, el mortero lanzado, el tratamiento con fluoruros, entre otros.
- 3.- La aplicación de recubrimientos resistentes a la corrosión.
- 4.- Un completo aislamiento, capas de aislamiento, la construcción de paredes protectoras que prevengan el contacto del medio agresivo con el concreto.

MEDIDAS DE PROTECCION ACTIVAS.-

- 1.- Eliminación o remoción del medio agresivo.
- 2.- Neutralización del medio agresivo por métodos químicos o biológicos.

COMPOSICION DEL CEMENTO.-

Al hacer la elección de un tipo de cemento es importante recordar que en el Cap. VI se mencionó que existen tres grados de ataque de los sulfatos sobre el cemento, pudiendo resumirse en dos: la cristalización del yeso, o la cristalización del sulfoaluminato de calcio hidratado. Es importante partir de esto, ya que predomina la idea de que un cemento con bajo contenido de C_3A es "resistente-a-los-sulfatos", lo cual no siempre es cierto, ya que depende de otros factores. Así es que la que se podría considerar como medida número uno de protección, resulta tener serias limitaciones. Un cemento con un contenido máximo de hasta 5 % de C_3A resulta "resistente-a-los-sulfatos" sólo hasta concentraciones del orden de los 10,000 mg de SO_4 por litro. Por encima de estas concentraciones la corrosión se debe solamente al yeso y esta protección resulta ser ineficaz. 1

En la práctica esta limitación no afecta a la gran mayoría de medios agresivos, cuyas concentraciones de sulfatos son medias o bajas. Existe suficiente evidencia para afirmar que un contenido bajo de C_3A aumenta la resistencia del cemento al ataque por soluciones de sulfatos, y que en general hay un paralelismo entre el contenido de C_3A y la resistencia a los sulfatos; aunque hay muchas anomalías. Se recomienda

que los cementos resistentes a los sulfatos no tengan un contenido mayor del 5.5 % de C_3A . En Francia el contenido máximo permitido por COPLA (Comité Permanente sobre Agentes Aglomerantes Hidráulicos y Aditivos) es del 10 % si la proporción de C_3S es cuando mucho del 50 %. La regla de Sadran se refiere a esta restricción francesa:

$$C_3A + 0.27 C_3S < 23.5 \% \quad 2$$

Una manera de aumentar la resistencia de los cementos Portland a la acción de los sulfatos consiste en aumentar la cantidad de C_4AF y bajar la cantidad de C_3A , siempre cuidando de que la suma del C_4AF mas dos veces el contenido de C_3A no rebase el 20 %. Este comportamiento es probable que se deba a lo siguiente. En un cemento previamente hidratado, y que contenga C_3A y C_4AF , el consumo de $CaSO_4$ disminuye continuamente al disminuir la relación A/F. Se ha visto que se forma una solución sólida entre el aluminato tetracálcico y la ferrita antes de la exposición a los sulfatos, y que la velocidad de ataque de esta solución por el $CaSO_4$ disminuye al disminuir la relación A/F. Sin embargo, la ferrita tetracálcica es más resistente que las soluciones sólidas. Si se forma algo de aluminato de calcio libre, éste queda recubierto por películas protectoras de ferrita.

Otra manera de proteger al concreto, que ha dado magníficos resultados, consiste en preparar cementos con una composición adecuada que incluya puzolanas o escorias de alto horno. Estos cementos resultan ser resistentes a soluciones de concentración media o baja de CaSO_4 , Na_2SO_4 , y de MgSO_4 , ya que no se pueden formar sulfoaluminatos de calcio, ni se puede cristalizar yeso en estos cementos. Los cementos Portland - puzolana, con 25 % por lo menos, de aditivos hidráulicos activos de carácter ácido, y los cementos Portland - escoria, con 60 % por lo menos, de escoria granulada básica, son resistentes a la corrosión causada por soluciones de sulfato de sodio de altas concentraciones. Sin embargo nunca se puede evitar totalmente la corrosión por yeso.

Se han ensayado, también, adiciones de algunas sales al cemento como medida protectora. El carbonato de bario mezclado en forma pulverizada con el cemento, en una proporción de 0.5 a 1.0 % brinda una protección al concreto contra los sulfatos. Esto se debe a que previene la formación del sulfoaluminato de calcio hidratado, ya que el bario compite por el sulfato para formar sulfato de bario. Sin embargo, esta protección existe siempre y cuando el carbonato de bario no sea transformado completamente a sulfato de bario por la solución agresiva. Obviamente el efecto protector está restringido, ya que sólo

se pueden adicionar cantidades limitadas de carbonato de bario para no alterar la composición del cemento. Por otro lado, los cloruros tienen un efecto benéfico sobre la resistencia del cemento Portland a los sulfatos. Algunos estudios microscópicos in dican que, la presencia de cloruros de sodio o de magnesio provocan que la formación de sulfoaluminato de calcio sea menos cuantiosa, y que los cristales sean más débiles. 3

COMPOSICION DEL CONCRETO.-

La densidad e impermeabilidad del concreto se pueden mejorar aumentando la proporción de cemento en la mezcla. Conforme aumente la cantidad de cemento disponible para un volumen fijo de solución agresiva, aumentará el tiempo requerido para destruirlo. Aumentar el contenido de cemento en una mezcla es uno de los principios básicos de los métodos de protección. De acuerdo con los resultados experimentales de Moshchanski (1954), la resistencia del concreto a soluciones concentradas de sulfato de magnesio se puede incrementar mediante un aumento de cemento, siempre y cuando este aumento sea tal que no provoque defectos por contracción.

La tendencia actual consiste en lograr una densidad del concreto mediante una buena distribución del tamaño de partícula del agregado, y además por una compactación adecuada del concreto fresco. Esto no necesariamente significa que

no es necesario enriquecer la mezcla con cemento.

El factor más importante que afecta a la densidad del concreto es la relación agua/cemento. Desde el punto de vista de una alta resistencia química, lo deseable es la más baja relación agua/cemento posible dentro de los límites de la trabajabilidad de la mezcla.

La eliminación o remoción del medio agresivo es una tarea bastante complicada, aún para el caso de plantas industriales, en las que se tiene un control directo sobre el futuro contaminante. En los vertederos de las plantas industriales es necesario que el efluente se enfríe hasta por lo menos 40°C y que se neutralice químicamente para no dañar el vertedero y la red de desagüe.

Los sulfatos presentes en el agua subterránea pueden ser reducidos a sulfuro de hidrógeno por bacterias anaerobias, y así resultan inofensivos desde el punto de vista de corrosión. Se ha desarrollado una medida de protección que consiste en construir una pared protectora biológica alrededor del objeto de concreto que requiere la protección. Esta pared es tá hecha de arcilla con barro cloacal de agua estancada para asegurar las condiciones anaeróbicas. De acuerdo con la mayoría de los investigadores, ésta actividad reductora se debe a la bacteria conocida como Sporovibrio desulfuricans. La reducción se

lleva a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:



No existen especificaciones detalladas y generalizables sobre el contenido mínimo de sulfatos en el agua subterránea, a partir del cual sea necesario tomar medidas de protección. Es obvio que si los efectos corrosivos dependen de una amplia variedad de factores, resulte difícil establecer límites críticos de concentración. En teoría todas las aguas subterráneas son agresivas, aunque el grado de corrosión esperado puede ser despreciable en ciertos casos debido a la agresividad baja y al tiempo de vida útil calculado de la estructura. 5

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	A 176
2	L 143
3	A 184
4	A 390



**Ensayos de Resistencia
a los Sulfatos**

Generalmente el principal motivo de las pruebas de resistencia a los sulfatos es que reporten un valor práctico para el fabricante y para el consumidor de un cemento. La mayoría de las pruebas son a largo plazo (del orden de años), lo cual no es muy práctico. Debido a esto, las pruebas para normas de control de calidad deben de:

- 1.- Brindar información confiable y reproducible dentro de un corto periodo de tiempo (30 días).
- 2.- Correlacionarse bien con la experiencia de campo.
- 3.- Tener aplicación a una amplia variedad de cementos resistentes a los sulfatos.

Las pruebas sobre la resistencia a compresión, expansión, o módulo de elasticidad del concreto, o de un mortero denso, que estén expuestos a soluciones de sulfatos, son muy lentas para usarlas como normas, aunque son adecuadas para fines de investigación. Los morteros pobres son atacados muy rápidamente por soluciones de sulfatos, y sirven para determinar la resistencia química relativa de los cementos, pero no dan un panorama real de las diferencias en la estructura física del concreto producida por diferentes cementos. Aun con morteros ricos, la prueba de expansión no arroja una conducta completamente paralela a la de los concretos.

Los métodos de investigación a lo largo de

la historia del cemento se han llevado a cabo en los más variados lugares, y casi siempre durante largos periodos de tiempo. Se han hecho estudios en agua de mar, en aguas subterráneas, en pantanos, en efluentes industriales, y bajo condiciones de laboratorio, lo más semejantes a las naturales. Sin embargo, de mayor interés son las pruebas rápidas de laboratorio, las cuales se pueden clasificar en cinco grupos:

- 1.- Mediante el aumento de la superficie reactiva.
- 2.- Mediante el incremento de la presión en la formación de cristales.
- 3.- Mediante la percolación de la solución agresiva.
- 4.- Mediante aumentos en la concentración de la solución.
- 5.- Mediante la elevación de la temperatura del medio agresivo.

Las pruebas más favorecidas en la investigación son las que involucran un aumento de la superficie reactiva. Ejemplos de estas pruebas son:

(A) La prueba Anstett. La resistencia potencial de un cemento a los sulfatos se calcula a partir de la expansión que sufren muestras cilíndricas (8X3 cm; altura X diámetro). Estos cilindros se preparan comprimiendo una mezcla 2:1 de pasta de cemento endurecida (pulverizada) y yeso. El diámetro se mide a las 24 horas, y después a los 28 y 90 días de almacenado húmedo. Para que un cemento sea resistente a los sulfatos, la expansión

no debe de exceder el 1.25 %. Esta prueba es muy severa, además de que expone los cementos a condiciones irreales.

(B) La prueba Merriman. Se elaboran prismas de pasta de cemento puro (0.26 A/C) y se curan durante 3 días, después de lo cual se suspenden con ligas dentro de una solución de sulfato de sodio al 10 %. La concentración de SO_4 se controla neutralizando la solución diariamente con H_2SO_4 . Para que un cemento sea resistente a los sulfatos debe soportar un periodo de inmersión de 28 días sin que presente agrietamientos o distorsión. 2

(C) La prueba de V. V. Kind. Se emplean prismas (1X1X3 cm) de mortero de cemento. Los prismas se sumergen en soluciones agresivas débiles, que tengan concentraciones similares a las de las aguas subterráneas. Los prismas control, elaborados bajo las mismas condiciones que los de prueba, se suspenden en agua. Después de un tiempo predeterminado, se someten a inspección visual, y se prueban a la flexión. La diferencia entre la resistencia a la flexión obtenida para un prisma almacenado en la solución agresiva y uno almacenado en agua se considera como el valor numérico del coeficiente de resistencia. Este método difiere de las condiciones reales en cuanto a dimensiones del espécimen de concreto y en la granulometría del agregado. Es generalmente aceptado que un espécimen de concreto, para ser representativo del concreto, debe de ser de 4 a 5 veces mayor que la partícula más grande de agregado que contenga. 3

(D) La prueba de la ASTM. Este método está diseñado para medir la expansión potencial de morteros de cemento Portland expuestos a soluciones de sulfatos. Para este fin se elaboran prismas de mortero (25.4X25.4X285.75 mm). Se mezcla una cantidad adicional de yeso con el cemento de tal manera que el contenido total de SO_3 del cemento antes de la hidratación sea del 7.0 %. Los prismas se curan en el cuarto húmedo 24 horas y después se sumergen en la solución a 23°C. Las expansiones se leen a los 14 días. Las desventajas de este método son que los componentes anhidros del cemento son los que se exponen al ataque por sulfatos y no los compuestos hidratados. Otra desventaja es que no se puede aplicar a cementos Portland - puzolana o Portland - escoria, ya que los constituyentes aluminosos en las escorias y puzolanas pueden reaccionar químicamente si son atacados por soluciones con alta concentración de sulfatos. 4

Las pruebas que involucran un aumento en la presión debido a la formación de cristales generalmente no provocan procesos químicos dañinos. En estas pruebas lo que se busca es asignar un valor exclusivamente a la aportación deletérea de la presión de los cristales que se forman durante la cristalización. Para ésto, las muestras se sumergen gradualmente en la solución agresiva y, una vez alcanzada la saturación de las mismas, se secan al horno entre 105 y 110°C. Mediante repeticiones de este ciclo, los cristales formados pueden llegar a destruir la muestra.

Las pruebas que requieren la percolación de la solución agresiva para lixiviar los productos de la corrosión tienden a complicarse durante su desarrollo. Es necesario hacer especímenes muy porosos y curarlos adecuadamente. El fluido agresivo tiene que pasar al través de la muestra bajo presión atmosférica o mayor. El fluido filtrado se somete a análisis químico, y los resultados se aceptan como índice de la resistencia. La principal desventaja es que los poros y capilares se pueden sellar al depositarse en ellos los productos de corrosión. Esto puede incluso llegar a evitar totalmente la percolación del fluido. La limitación más importante de este método es que la pasta de cemento de alta porosidad es muy diferente a la estructura del concreto.

Las soluciones muy concentradas se usan sólo para estudios de corrosión industrial, ya que el modo de acción de éstas es muy distinto al de soluciones agresivas naturales. Si se aumenta ilimitadamente la concentración de la solución agresiva, el proceso de corrosión se puede distorsionar. Las pruebas rápidas realizadas con soluciones altamente concentradas no reflejan el comportamiento práctico del concreto.

Como regla general, al aumentar la temperatura de la solución agresiva aumenta el efecto corrosivo. Las más de las veces estas pruebas se llevan a cabo con concretos que se espera vayan a estar expuestos a altas temperaturas.

C I T A S

R E F E R E N C I A S

1	A 126
2	M 510
3	A 127
4	K 298

Estudio Comparativo de
la Resistencia de
Cuatro Cementos a la
Acción de una Solución
de Sulfato de Magnesio

OBJETIVO.-

El objeto de este estudio es el de comparar la resistencia de cuatro cementos distintos a la acción de una solución de sulfato de magnesio (7.5 g en 100 ml de solución), mediante ciclos de inmersión y secado. Para este fin se emplearon los siguientes cementos:

<u>Cemento</u>	<u>al cual se hará referencia por</u>
Portland tipo I	T - I
Portland tipo II	T - II
Portland - escoria de alto horno	T - E
Portland - puzolana	T - P

Con estos cementos se prepararon morteros para elaborar cubos y barras, los cuales se sometieron a la acción de la solución de sulfato de magnesio. Para seguir el avance del ataque, los cubos se probaron para determinar su resistencia a la compresión, a diferentes edades. Las barras se midieron cada siete días para determinar las expansiones que presentaron debido al sulfato de magnesio.

MATERIALES.-

3 sacos (50 kg c/u) de cada tipo de cemento.

3 sacos (22 kg c/u) de arena estándar de Ottawa, Ill., EEUU

3 sacos (50 kg c/u) de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (medicinal).

Agua potable de la ciudad para la elaboración y curado de las muestras (cubos y barras), y para preparar las soluciones: de $MgSO_4$ y control.

La arena estándar se prefirió a la arena graduada, para provocar una mayor porosidad en el mortero, lo cual favorece la acción de la solución agresiva de $MgSO_4$ sobre el cemento. La arena graduada, debido a su granulometría variada, deja menos huecos, y por lo tanto da un producto de baja porosidad. 1

Se eligió el sulfato de magnesio por su mayor agresividad con el cemento (ver Sulfato de Magnesio, Cap. VI, página 90); así como su mayor solubilidad, lo cual se puede apreciar en la tabla IX-1. Se escogió el sulfato de magnesio heptahidratado por la mayor facilidad de manipulación que ofrece, ya que los otros son muy higroscópicos. Además el $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ es el producto más comercial.

Tabla IX-1
SOLUBILIDAD DE DISTINTOS SULFATOS EN AGUA

C O M P U E S T O	Solubilidad en 100 partes	Temperatura °C
CaSO ₄ -----	0.2	25
CaSO ₄ · 1/2H ₂ O -----	0.3	20
CaSO ₄ · 2H ₂ O -----	0.24	25
MgSO ₄ -----	26.0	0
MgSO ₄ · H ₂ O -----	soluble	25
MgSO ₄ · 7H ₂ O -----	71.0	20
Na ₂ SO ₄ (tenardita) -----	16.0	0
Na ₂ SO ₄ (metatenardita) ---	48.0	40
Na ₂ SO ₄ · 7H ₂ O -----	44.9	0
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O -----	36.0	15

2

EQUIPO.-

Báscula Mettler P 2000 eléctrica (peso máximo = 2000 g).

Mezcladora Hobart modelo N-50 con olla de 5 litros.

Mesa de fluidez Humboldt (de bronce).

Moldes para cubos (50.8 mm) de bronce.

Moldes para barras (285.75 X 25.4 X 25.4 mm) de acero inoxidable.

Charolas de plástico (37 X 24 X 8 cm) con tapadera.

Botes de plástico (33.5 X 39 cm; diámetro por altura) con tapa

dera y con rejilla de plástico para mantener las barras en posición vertical y fijas.

Máquina de ensayo universal Amsler 100 tonf modelo 100SZD230.

Comparador de longitudes Soiltest modelo CT384.

ANALISIS DE LOS MATERIALES.-

Los cementos T-I, T-II, T-E, y T-P se analizaron en el laboratorio químico y físico, siguiendo la norma para el análisis químico del cemento NOM-C-131-1976. En la tabla IX-2 se encuentran los resultados de estos análisis.

La arena estándar tiene la siguiente granulometría:

<u>malla</u>	<u>porcentaje acumulativo retenido</u>
No. 16 (1.18 mm)	nada
No. 20 (850 μ m)	15 (máximo)
No. 30 (600 μ m)	95 a 100
comparada con la arena graduada:	
No. 16 (1.18 mm)	nada
No. 30 (600 μ m)	2 \pm 2
No. 40 (425 μ m)	30 \pm 5
No. 50 (300 μ m)	75 \pm 5
No. 100 (150 μ m)	98 \pm 2 4

Tabla IX-2

PRUEBAS FISICAS Y QUIMICAS DE LOS CEMENTOS

IDENTIFICACION Y Fecha de recibo	T-I 29-08-78	T-P 29-08-78	T-E 30-08-78	T-II 05-09-78	
PRUEBAS FISICAS:					
Consistencia normal,					
porcentaje de agua	24.2	28.2	25.5	23.2	
Tiempo de fraguado	Inicial	3-05	1-55	2-15	
Vicat (h - m)	Final	4-25	3-00	4-00	
Finura	Pasa por No. 200	92.6	98.8	99.2	
en %	malla No. 325	81.0	95.5	95.6	
Sup. específica,					
Blaine cm^2/g	3288	5067	4387	3457	
Sanidad,					
Expansión en autoclave %	0.05	0.11	0.06	0.03	
Fraguado falso	inicial	35	28	33	
Método de Pasta	final	24	13	22	
Penet. mm	%	69	46	89	
Resistencia	A 3 días	178	212	151	
a compresión	A 7 días	232	295	218	
(kg/cm^2)	28 días	-	384	370	
Relación A:C	0.485	0.510	0.485	0.485	
Fluidez %	-	112	114	-	
ANALISIS QUIMICO EN %:					
SiO_2	- Sílice	19.7	16.9	26.3	20.7
Al_2O_3	- Alúmina	5.7	5.2	8.1	5.5
Fe_2O_3	- Oxido férrico	2.9	2.0	1.7	4.0
CaO	- Cal combinada	63.3	51.6	54.6	61.9
CaO	- Cal libre	1.5	2.2	1.1	0.8
MgO	- Magnesia	1.6	1.6	2.7	2.4
SO_3	- Anh. sulfúrico	2.8	3.8	2.6	2.3
Residuo insoluble		0.3	13.1	0.3	0.3
Pérdida por calcinación		2.0	3.4	1.8	1.7
S U M A		99.8	99.8	99.2	99.6
COMPUESTOS POTENCIALES:					
-	C_3S	-	57.5	-	45.4
-	C_2S	-	13.2	-	25.2
-	C_3A	-	10.2	-	7.8
-	C_4AF	-	8.8	-	12.2

El sulfato de magnesio se expuso a las siguientes temperaturas para determinar su grado de hidratación:

Temperatura °C	Pérdida experimental % en peso	Pérdida teórica % en peso	equivalente a
70 a 80	31.4	28	4H ₂ O
100	38.0	36.5	5H ₂ O
250	50.6	----	7H ₂ O 5

De lo anterior se concluye que el sulfato de magnesio empleado tiene siete moléculas de agua de cristalización.

El MgSO₄ se analizó gravimétricamente empleando cloruro de bario para precipitar sulfato de bario y se determinó una pureza del 94.5 ± 2.9 %. Por el método volumétrico, titulando el magnesio con EDTA se determinó una pureza del 97.4 ± 2.3 %. 6

MUESTRAS.-

Debido a que los cuatro cementos tienen características distintas, no se pudo fijar una relación agua / cemento constante para la preparación de los morteros. Sin embargo, para partir de un hecho común a los cuatro cementos, se decidió preparar todos los morteros con una fluidez constante, la cual se fijó a 110 ± 5 mediante el uso de la mesa de fluidez. En la tabla IX-3 se encuentran los datos de elaboración de cada mortero. 7

Tabla IX-3
PREPARACION DE LOS MORTEROS

MORTERO DE CEMENTO	T-I	T-II	T-E	T-P
Fluidez	105	109	110	112
Agua	295 ml	305 ml	284 ml	330 ml
Cemento	660 g	660 g	660 g	660 g
Arena	1815 g	1815 g	1815 g	1815 g
A / C	0.4469	0.462	0.4303	0.500

El mortero se preparó en la mezcladora Hobart. según la Norma Oficial para el Método de Mezclado Mecánico de Pastas y Morteros de Cementantes Hidráulicos. 8 Con estos morteros se elaboraron ocho barras correspondientes a cada cemento. Las dimensiones de las barras son 285.75 X 25.4 X 25.4 mm. 9 Por cada cemento se elaboraron 45 cubos de mortero. Las dimensiones de los cubos son 50.8 mm. 10 Las barras y cubos recién elaborados se almacenaron tapados en el cuarto húmedo. Los especímenes T-I y T-II se descimbraron a las 24 horas y los T-E y T-P hasta las 48 horas. Inmediatamente después de descimbrar, se dió inicio al periodo de curado - con una duración de 28 días para cada cemento. Este curado se llevó a cabo con las muestras sumergidas en agua y dentro del cuarto húmedo, en el cual se mantuvieron una humedad relativa de 90 % y una temperatura de 23 ± 2 °C. 11

El almacenado de los especímenes durante el periodo de curado y durante el periodo de exposición a la solución agresiva se llevó a cabo en las charolas y botes de plástico antes mencionados.

Al final del periodo de curado se marcaron las muestras de la siguiente manera: con una "C" las muestras control, que continuaron en agua; y con una "S" los especímenes que se sumergieron en la solución de $MgSO_4$. Las ocho barras de cada cemento se dividieron en grupos de tres barras "C" y de cinco barras "S"; los 45 cubos correspondientes a cada cemento se dividieron en grupos de 20 cubos "C" y de 25 cubos "S".

La solución agresiva se preparó disolviendo 75 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ por cada litro de solución. Se preparó suficiente solución para cubrir completamente todas las muestras: para las charolas: de 3.8 a 6.4 litros según el número de cubos; para los botes: aproximadamente 34 litros. Cada siete días se preparó solución agresiva nueva, y al mismo tiempo se renovó el agua de los especímenes control.

METODO.-

(A) Cubos y barras

Al finalizar el periodo de 28 días de curado, los especímenes "S" se sumergieron en la solución agresiva, y los especímenes "C" en agua. A partir de este momento los especímenes

se sometieron a ciclos de inmersión y secado durante los siguientes tiempos:

<u>Lunes a viernes</u>		<u>Sábado y domingo</u>
8:30 - 9		
a	SECADO	
18:30 - 19		INMERSION
a	INMERSION	
8:30 - 9		

El proceso de secado consistió en sacar los especímenes del cuarto húmedo y dejarlos secar al ambiente en una zona del laboratorio predestinada para este propósito. Esta zona de secado se escogió de tal manera que los especímenes estuvieran protegidos de corrientes de aire.

El efecto de este secado sobre el peso de los cubos fue muy uniforme para los cuatro cementos. La pérdida de peso, en los cubos, tanto "C" como "S" fue en promedio 1.26 ± 0.18 g.

(B) Cubos

Los cubos se sometieron a ensayos de resistencia a la compresión a las siguientes edades, contadas a partir del inicio de los ciclos de inmersión y secado: 7, 14, 28, 49, y 70 días. A cada edad se probaron 5 cubos "S" y 4 cubos "C" por cada cemento. Se tomó el tiempo para cada prueba, de tal manera que satisficiera el requisito de 20 a 80 segundos de la norma NOM-C-61-1976. 12

(C) Barras

A partir del inicio de los ciclos de inmersión y secado, las barras se midieron cada siete días en el comparador de longitudes. Las lecturas que se obtienen en el comparador de longitudes están dadas en diez milésimas de pulgada, con una reproducibilidad de ± 0.0001 pulgada. Por lo tanto, cada siete días se tomaron dos lecturas de cada barra de cada cemento, tomándose en cuenta el promedio de las dos lecturas. 13

RESULTADOS.-

(A) Cubos

Se reportaron, para cada edad, los promedios de cinco cubos "S" y cuatro cubos "C", así como el promedio de los tiempos de duración de las pruebas. En la tabla IX-4 se reportan los resultados de estas pruebas, mismos que se encuentran graficados en las figuras IX-1 a la IX-4.

(B) Barras

Se reportan, para cada edad, los promedios de cinco barras "S" y tres barras "C". En la tabla IX-5 se reportan los promedios de las mediciones de las barras "C", y en la tabla IX-6 se reportan los promedios de las mediciones de las barras "S". En las figuras IX-5 a la IX-8 están graficados estos resultados, anotándose los datos de las barras "S" y "C" de cada cemento en cada una de estas figuras. Debido a que se

registraron contracciones, tanto en las barras "S" como en las barras "C", se obtuvieron valores entre -4.6 y 102.7, lo cual hizo necesario aumentar en 0.0010 de pulgada los valores correspondientes de las barras T-II, T-E, y T-P.

RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS CUBOS EN MEGA PASCALS (MPa) c/tiempo de prueba

Tabla IX-4

EDAD DIAS	I		II		E		P	
	C	S	C	S	C	S	C	S
7	51.5±4.2	55.1±1.1	44.9±5.6	46.4±1.5	45.7±5.0	43.3±6.6	46.4±5.1	47.7±6.5
	61±17.7	31.8±4.2	33.5±4.6	29.4±1.8	32.3±3.9	23.2±1.9	35.8±7.2	26±3.2
14	53±9.2	51.2±4.8	45.1±6.3	43.9±3.2	45.5±5.0	43.2±6.7	45.8±1.4	48.2±3.4
	33±8.9	40.4±2.4	39.5±8.9	35.5±6.6	35.9±9.2	31.7±3	34.1±15.7	46.2±10.2
28	54.5±2.9	53.2±6.6	47.1±2.3	45.8±2.1	49.4±2.8	43.5±2.6	52.2±2.3	47.5±5.4
	38.3±4.2	41.8±10.4	37.7±15.1	29.6±5.7	29.1±2.7	29.5±4.6	41.7±1.5	37.1±1.7
49	57±3.0	52.5±3.9	46.2±2.3	46.4±1.9	49.2±7.4	44.8±2.8	50.2±2.3	43.3±6.2
	43.5±12.7	30.5±3.4	42.4±7	26.9±1.2	40.9±5.6	40.1±4.6	32.5±5.6	32.2±3.3
70	57.6±6.1	49.6±6.9	48.1±4	43.2±5.4	52.7±2.6	45±3.2	55±2.4	43.8±7
	40.2±5	31.9±7.4	40.7±11.3	38±7.2	32.5±4	30.4±3.5	38.7±4	33.9±6.6

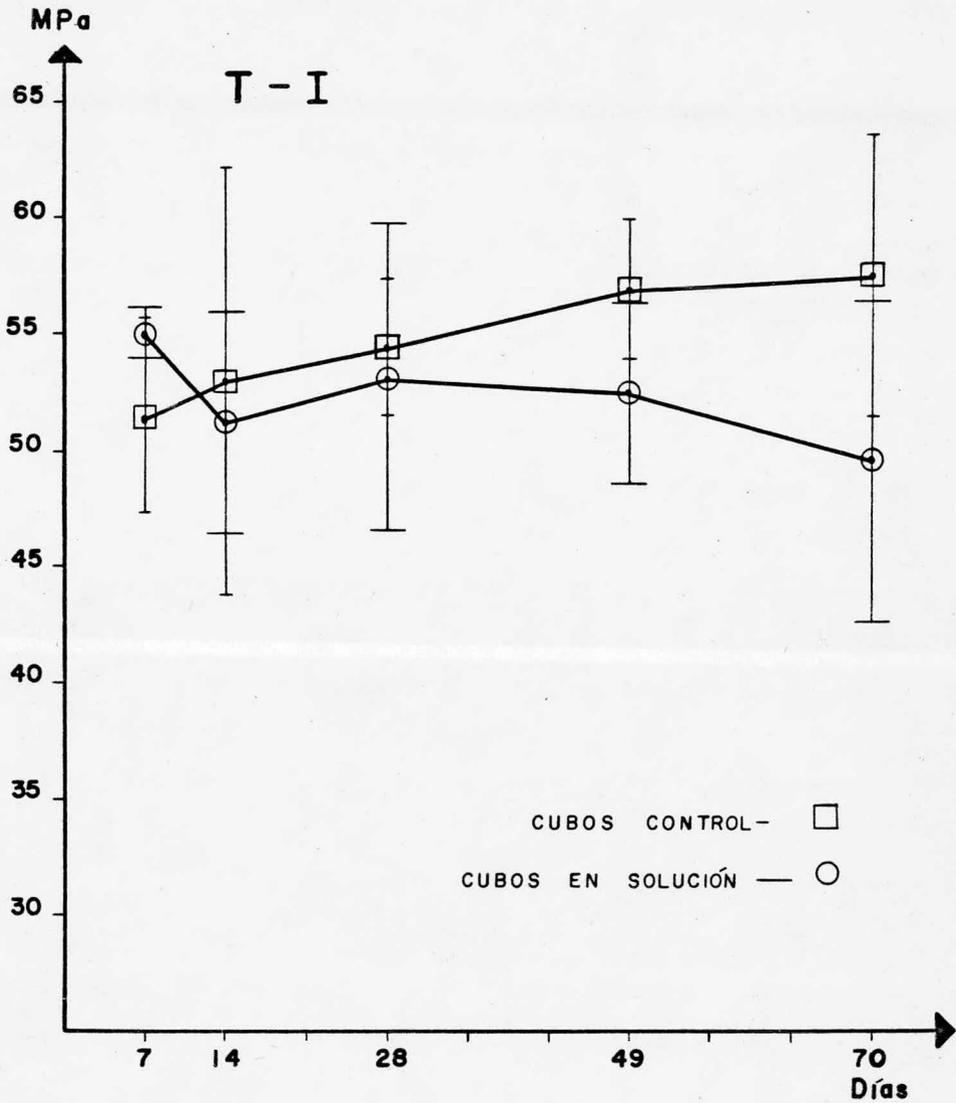


Figura IX-1
RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS CUBOS "S" Y "C" DE CEMENTO PORTLAND T-I

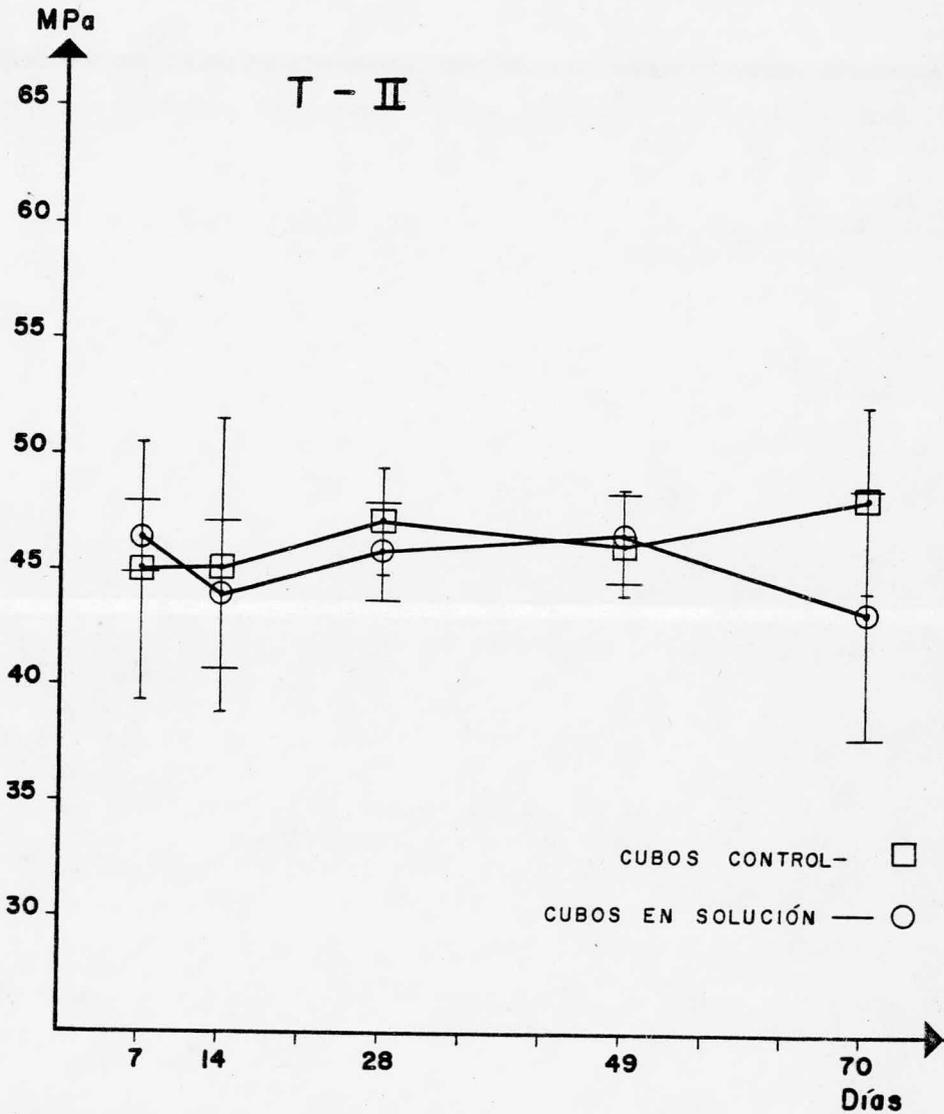


Figura IX-2
RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS CUBOS "S" Y "C" DE CEMENTO
PORTLAND T-II

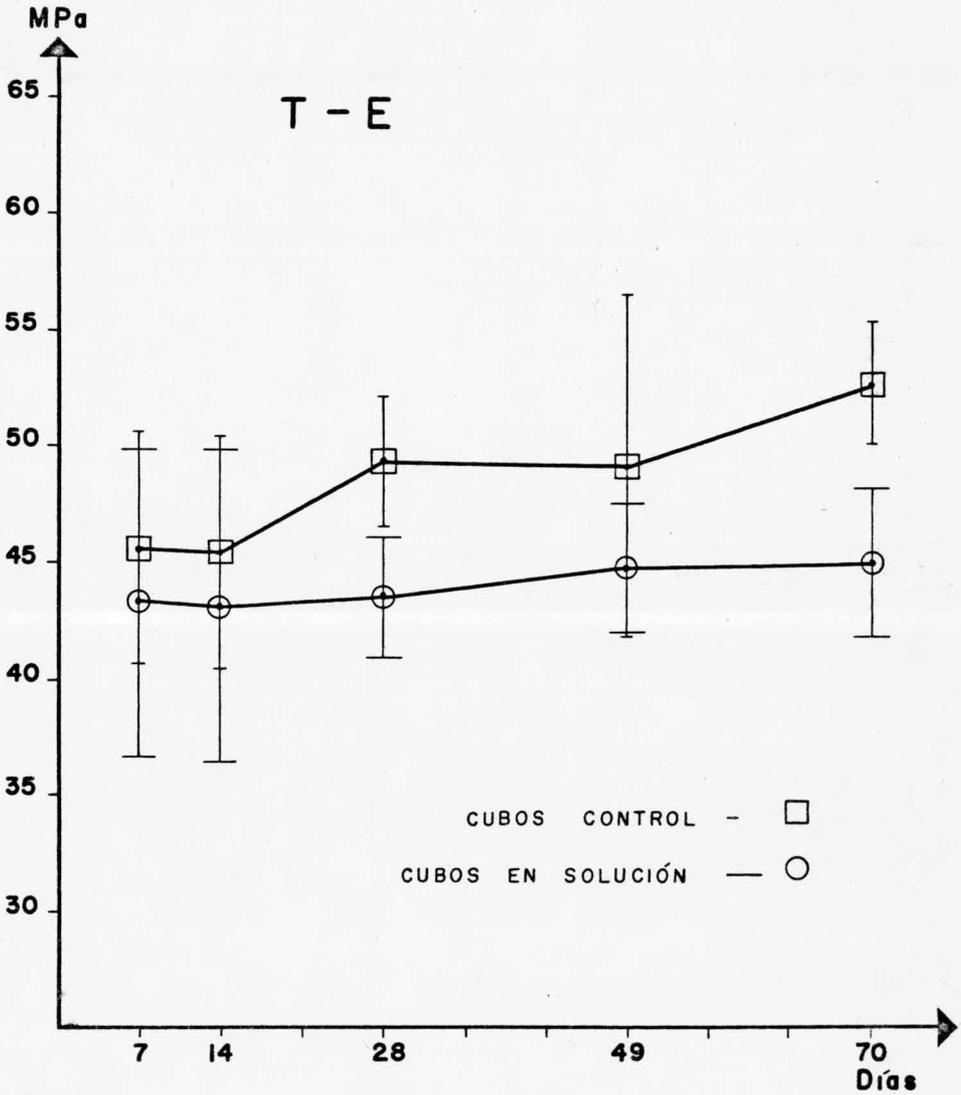


Figura IX-3
RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS CUBOS "S" Y "C" DE CEMENTO
PORTLAND T-E

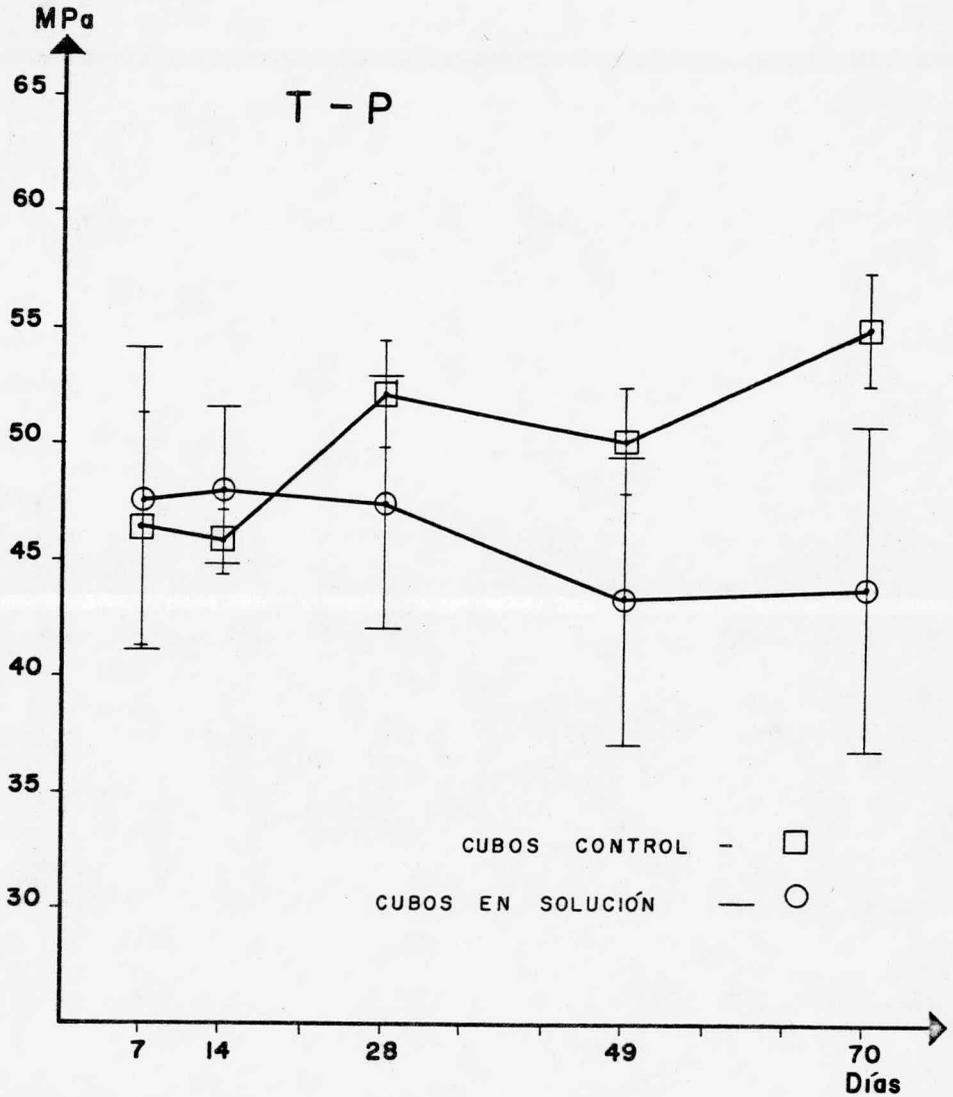


Figura IX-4
RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS CUBOS "S" Y "C" DE CEMENTO PORTLAND T-P

Tabla IX-5

EXPANSIONES ACUMULADAS (L) A CADA EDAD DE LAS BARRAS "C" (EN DIEZ MILESIMAS DE PULGADA)

EDAD Días	T - I		T - II		T - E		T - P				
	L		L	+ 10	L	+ 10	L	+ 10			
7	1.75	+ 0.4	0.8	+ 1.1	10.8	-1.8	+ 1.9	8.2	-0.5	+ 1.0	9.5
14	3.00	+ 0.7	1.8	+ 1.1	11.8	-1.8	+ 2.3	8.2	1.7	+ 1.0	11.7
21	2.00	+ 0.4	2.3	+ 1.1	12.3	-0.5	+ 2.6	9.5	0.0	+ 0.5	10.0
28	4.25	+ 0.4	-4.3	+ 0.4	5.7	1.0	+ 2.6	11.0	1.0	+ 0.5	11.0
35	4.25	+ 0.4	1.5	+ 0.7	11.5	1.8	+ 3.1	11.8	1.3	+ 0.8	11.3
42	4.25	+ 0.4	1.8	+ 1.1	11.8	0.3	+ 2.6	10.3	0.8	+ 0.6	10.8
49	4.00	+ 0.0	1.3	+ 1.1	11.3	0.7	+ 2.4	10.7	-0.2	+ 0.3	9.8
56	5.00	+ 0.0	0.8	+ 1.8	10.8	1.3	+ 2.5	11.3	-0.2	+ 0.3	9.8
63	4.75	+ 0.4	0.5	+ 0.7	10.5	0.5	+ 3.3	10.5	-0.2	+ 0.6	9.8
70	4.00	+ 2.8	0.0	+ 0.0	10.0	-0.2	+ 3.1	9.8	-1.2	+ 0.3	8.8
77	4.00	+ 2.1	-0.3	+ 0.4	9.7	-0.3	+ 2.8	9.7	-1.8	+ 0.3	8.2
84	4.75	+ 2.5	0.0	+ 0.7	10.0	-0.5	+ 3.1	9.5	-1.5	+ 0.5	8.5
91	4.50	+ 2.1	0.0	+ 0.7	10.0	-0.8	+ 2.0	9.2	-1.2	+ 0.6	8.8
98	6.00	+ 0.7	1.3	+ 0.4	11.3	0.2	+ 1.0	10.2	-0.7	+ 0.8	9.3
105	6.25	+ 2.5	0.0	+ 0.0	10.0	0.2	+ 1.4	10.2	0.2	+ 1.0	10.2
112	6.25	+ 1.8	0.5	+ 0.7	10.5	0.7	+ 2.5	10.7	0.5	+ 1.0	10.5
119	6.50	+ 2.1	1.0	+ 0.7	11.0	0.8	+ 2.9	10.8	0.5	+ 0.5	10.5
126	7.25	+ 1.8	2.0	+ 0.7	12.0	2.0	+ 3.6	12.0	-0.2	+ 0.8	9.8
133	7.75	+ 1.8	2.3	+ 1.1	12.3	2.2	+ 3.3	12.2	0.3	+ 0.3	10.3
140			2.8	+ 0.4	12.8	2.7	+ 3.8	12.7	0.5	+ 0.0	10.5

Tabla IX-6

EXPANSIONES ACUMULADAS (L) A CADA EDAD DE LAS BARRAS "S" (EN DIEZ MILESIMAS DE PULGADA)

EDAD Días	T - I		T - II			T - E			T - P		
	L		L	+ 10		L	+ 10	L	+ 10		
7	5.40	± 2.0	2.0	± 0.0	12.0	1.2	± 0.9	11.2	3.5	± 2.0	13.5
14	6.40	± 2.0	1.4	± 0.6	11.4	2.2	± 2.0	12.2	3.5	± 1.5	13.5
21	7.20	± 2.2	3.0	± 0.6	13.0	4.5	± 2.1	14.5	2.2	± 1.8	12.2
28	9.50	± 2.6	-4.6	± 1.4	5.4	6.5	± 3.0	16.5	4.7	± 4.0	14.7
35	11.00	± 2.3	2.6	± 0.9	12.6	6.4	± 2.9	16.4	7.3	± 4.0	17.3
42	12.40	± 2.2	4.5	± 1.1	14.5	5.9	± 2.7	15.9	8.6	± 4.0	18.6
49	15.20	± 2.7	4.0	± 0.7	14.0	6.8	± 2.5	16.8	9.4	± 1.3	19.4
56	15.70	± 3.2	4.5	± 0.7	14.5	6.7	± 2.4	16.7	6.7	± 1.4	16.7
63	21.30	± 3.9	5.5	± 0.7	15.5	6.8	± 2.4	16.8	10.7	± 0.7	20.7
70	29.10	± 3.5	5.9	± 0.9	15.9	7.4	± 2.8	17.4	15.8	± 2.3	25.8
77	32.80	± 3.7	7.4	± 0.9	17.4	7.8	± 3.1	17.8	19.0	± 3.0	29.0
84	36.90	± 6.3	8.9	± 0.6	18.9	9.0	± 2.8	19.0	21.4	± 4.4	31.4
91	41.20	± 7.0	10.0	± 1.1	20.0	9.7	± 2.9	19.7	26.2	± 6.5	36.2
98	45.00	± 6.8	11.4	± 2.0	21.4	11.1	± 3.0	21.1	31.5	± 6.9	41.5
105	48.80	± 7.8	12.9	± 1.8	22.9	12.2	± 3.0	22.2	38.5	± 5.3	48.5
112	53.30	± 9.6	13.9	± 2.2	23.9	12.8	± 2.7	22.8	47.7	± 7.3	57.7
119	57.10	± 10.0	15.0	± 3.0	25.0	13.6	± 3.0	23.6	58.3	± 11.7	68.3
126	58.30	± 11.4	16.0	± 2.1	26.0	14.6	± 2.9	24.6	73.6	± 18.2	83.6
133	59.30	± 11.3	17.1	± 2.3	27.1	15.4	± 3.0	25.4	88.0	± 26.4	98.0
140			17.9	± 2.1	27.9	16.1	± 3.3	26.1	102.7	± 34.9	112.7

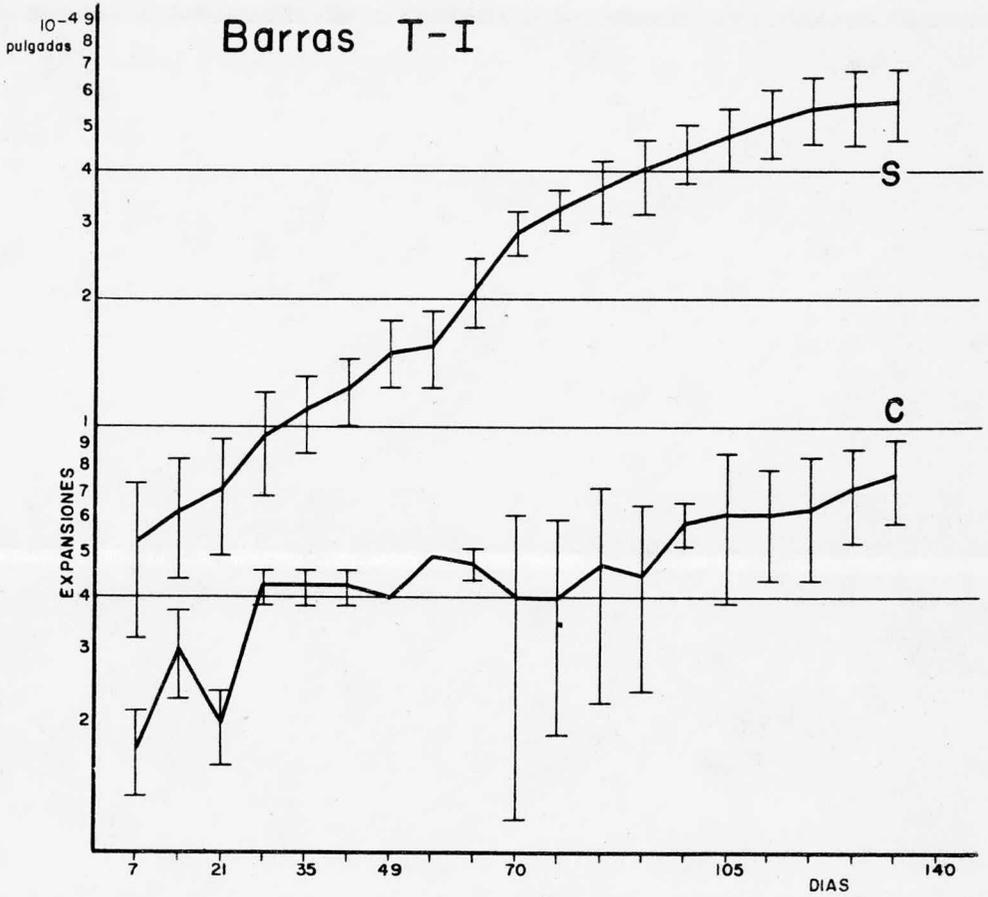


Figura IX-5
COMPORTAMIENTO DE LAS BARRAS DE MORTERO DE CEMENTO PORTLAND T-I
EXPUESTAS A UNA SOLUCION DE $MgSO_4$ AL 7.5 %

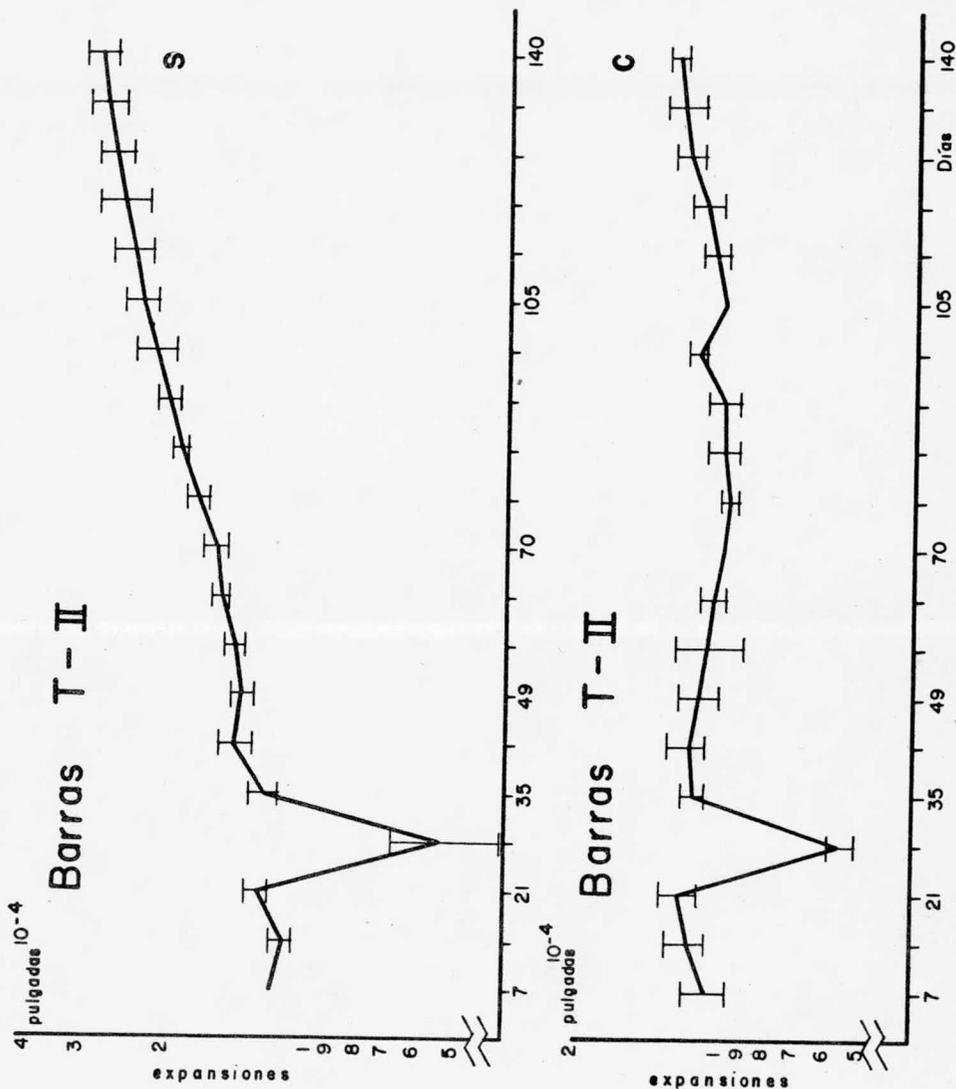


Figura IX-6
COMPORTAMIENTO DE LAS BARRAS DE MORTERO DE CEMENTO PORTLAND T-II
EXPUESTAS A UNA SOLUCION DE $MgSO_4$ AL 7.5 %

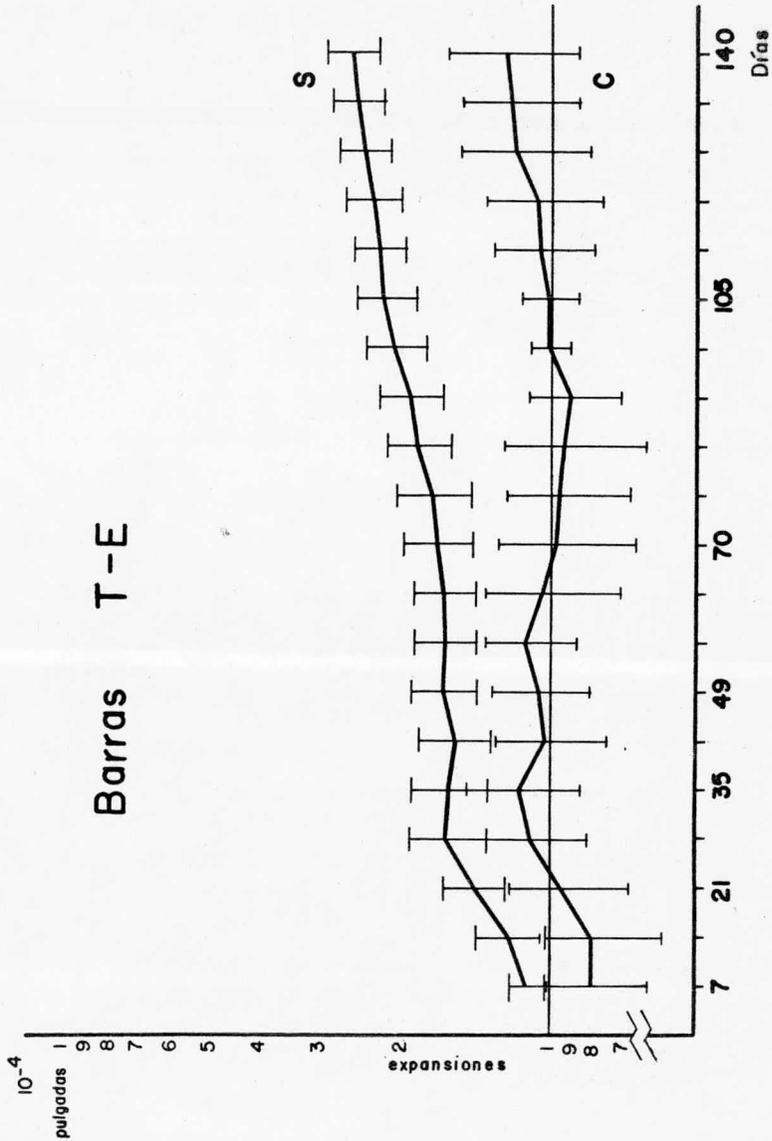


Figura IX-7
COMPORTAMIENTO DE LAS BARRAS DE MORTERO DE CEMENTO PORTLAND T-E
EXPUESTAS A UNA SOLUCION DE $MgSO_4$ AL 7.5 %

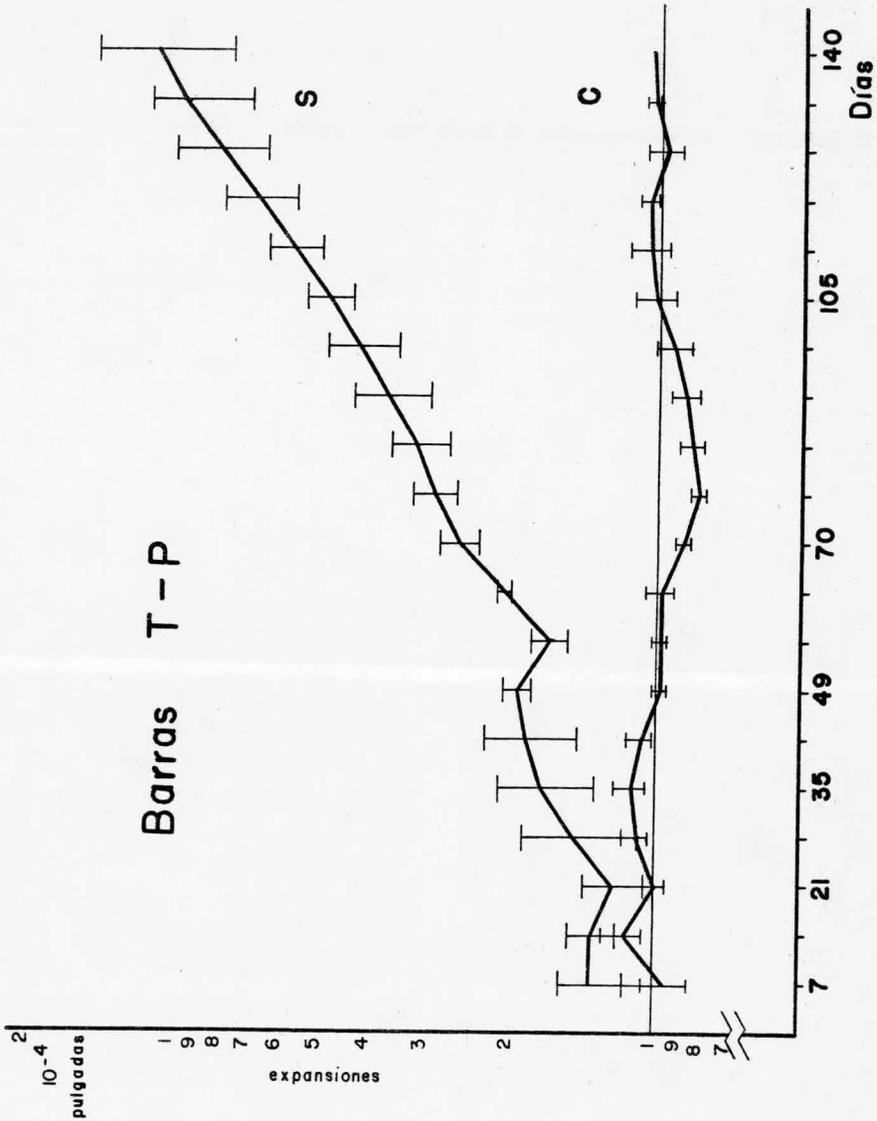


Figura IX-8
COMPORTAMIENTO DE LAS BARRAS DE MORTERO DE CEMENTO PORTLAND T-P
EXPUESTAS A UNA SOLUCION DE $MgSO_4$ AL 7.5 %

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-

(A) Cubos

La tendencia de los cubos "C" de los cuatro cementos es la de adquirir mayor resistencia conforme avanza el tiempo, lo cual es natural. Los cubos "S", por el contrario, mostraron una tendencia a perder resistencia al avanzar el tiempo. En la tabla IX-7 se da un resumen de las pérdidas de resistencia de los cubos "S" con respecto a los cubos "C".

Tabla IX-7

PERDIDA DE RESISTENCIA A LA COMPRESION, EN PORCIENTO, DE LOS CUBOS "S" CON RESPECTO A LOS CUBOS "C".

CUBOS	PERDIDA DE RESISTENCIA	
	FINAL	PROMEDIO DE LAS 5 EDADES
T- I	13.9	4.1 \pm 7.7
T-II	10.2	2.4 \pm 5
T- E	14.6	9.2 \pm 4.1
T- P	20.4	7.0 \pm 10.9

De cada una de las gráficas, tanto "C" como "S", que se encuentran en las figuras IX-1 a IX-4, se hizo un análisis estadístico de regresión (método de mínimos cuadrados para dar una recta) tomando en cuenta 20 cubos "C" y 25 cubos "S" para cada cemento. En la tabla IX-8 se pueden ver los resultados de este análisis.

Tabla IX-8

ANALISIS ESTADISTICO DE REGRESION PARA LOS DATOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS CUBOS Y PARA LOS DATOS DE EXPANSION DE LAS BARRAS.

Espe- címenes	Cemento	Muestra	Ordenada al origen	Pendiente	Coefficiente de determinación
CUBOS	I	C	51.46	0.1	0.94
	I	S	54.24	-0.06	0.51
	II	C	44.78	0.04	0.74
	II	S	45.94	-0.02	0.17
	E	C	44.85	0.11	0.89
	E	S	42.89	0.03	0.91
	P	C	45.53	0.13	0.76
	P	S	48.83	-0.08	0.81
BARRAS	I	C	2.15	0.04	0.83
	I	S	-4.67	0.49	0.97
	II	C	10.19	0.01	0.05
	II	S	7.63	0.14	0.9
	E	C	9.18	0.02	0.33
	E	S	11.49	0.1	0.95
	P	C	10.28	-0.0045	0.04
	P	S	- 9.11	0.65	0.81

De estos datos y de la forma de las gráficas correspondientes a las figuras IX-1 a IX-4 se concluye, que hasta los 70 días, el cemento T-II presenta el mejor comportamiento frente a la solución de $MgSO_4$. Se estima además, que a mayores edades el cemento T-E puede presentar el mejor comportamiento, en base a la tendencia constante de aumento en su resis-

tendencia a la compresión, tendencia que sólo se observa en este cemento, lo cual se puede ver en la tabla IX-8.

(B) Barras

En base a los datos de las tablas IX-5 y IX-6 se pueden obtener los valores promedio que se citan en la tabla IX-9.

Tabla IX-9
EXPANSION SEMANAL, EN PROMEDIO, DE LAS BARRAS "S" Y "C"

BARRAS	T-I	T-II	T-E	T-P
"S"	3.12 \pm 2.0	0.90 \pm 2.5	0.81 \pm 0.7	5.14 \pm 5.2
"C"	0.5 \pm 0.7	0.1 \pm 2.1	0.1 \pm 0.9	0.0 \pm 0.8

De acuerdo con estos datos y con las pendientes (ver tabla IX-8) para las barras "S" correspondientes a los cuatro cementos, se concluye que el cemento T-E presenta el mejor comportamiento, desde el punto de vista de expansiones, frente a la solución de $MgSO_4$.

10

Conclusiones

Son dos las conclusiones importantes que se pueden sacar de este trabajo. La primera corresponde a la parte teórica, o de revisión bibliográfica, consistiendo en que existe la necesidad de estudiar cada caso en el que surja el problema de corrosión del concreto por sulfatos. Es un error el emplear un cemento no adecuado a la acción de los sulfatos en una estructura, de la cual se desconoce a fondo el medio que la va a rodear, así como el comportamiento del cemento en ese medio a corto y largo plazo.

La segunda conclusión, que se obtiene de la parte experimental, corrobora lo anterior. Bajo las condiciones que ya se reseñaron, el cemento T-E resultó tener la mayor resistencia al ataque, en lo que se refiere a la expansión por la acción de los sulfatos. Por lo que toca a la resistencia a la compresión, el cemento T-II tuvo el mejor comportamiento. La práctica generalizada es la de considerar la prueba de expansión como más indicativa de la resistencia de un cemento a la acción de los sulfatos, sin embargo se pudo haber esperado que el cemento T-P presentará un comportamiento mejor al observado en las barras. Por lo tanto este estudio experimental demuestra la necesidad de llevar a cabo pruebas específicas sobre cada caso particular.

Independientemente de la aplicación práctica de este estudio, es importante notar la limitación de los resulta

dos. Esto significa que es necesario ampliar la investigación en varios sentidos, por un lado trabajar con diferentes concentraciones de sulfato de magnesio. Por otro lado también es necesario comparar el comportamiento de los cementos frente al sulfato de sodio y al sulfato de calcio. También resultaría de interés el hacer este tipo de pruebas a mayores edades.



Bibliografia

BIBLIOGRAFIA DE APOYO.-

Referencia

Obra

-
- A Biczók, Imre
CONCRETE CORROSION AND CONCRETE PROTECTION
Tercera Edición
Chemical Publishing Co., Inc., 1967
E.E.U.U.
- B Czernin, Wolfgang
CEMENT CHEMISTRY AND PHYSICS FOR CIVIL ENGINEERS
Primera Edición americana
Chemical Publishing Co., Inc., 1962
E.E.U.U.
- C Dean, John A., Ed.
LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY
Decimaprimerá Edición
McGraw-Hill Book Company, 1973
E.E.U.U.
- D Flaschka, H. A., et al
QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA
Primera Edición en español
Compañía Editorial Continental, S. A., 1973
México
- E Lea, F. M.
THE CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE
Tercera Edición
Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1970
Inglaterra
- F Neville, A. M.
TECNOLOGIA DEL CONCRETO
Primera Edición en español
Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto
Concreto, A. C. 1977
México
- G Orozco D., Fernando
ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO
Primera Edición
Imprenta Universitaria, 1944
México
- H Proceedings of the Third International
SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT
Cement and Concrete Association
Londres, 1952
Inglaterra

Referencia

Obra

- I Proceedings of the Fifth International
SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT
The Cement Association of Japan
Tokio, 1968
Japón
- J NORMAS OFICIALES MEXICANAS
Dirección General de Normas
de la Secretaría de Comercio
- NOM-C-1-1975
Calidad para Cemento Portland
- NOM-C-2-1970
Cemento Portland Puzolana
- NOM-C-49-1967
Norma Oficial del Método de Prueba para la
Determinación de la Finura de Cementantes
Hidráulicos mediante el Tamiz No. 130M
- NOM-C-56-1978
Determinación de la Finura de los Cementantes
Hidráulicos (Método de Permeabilidad
al Aire)
- NOM-C-57-1967
Norma Oficial del Método de Prueba para
Determinar la Consistencia Normal de Cementes
Hidráulicos
- NOM-C-59-1975
Determinación del Tiempo de Fraguado de
Cementantes Hidráulicos (Método de Vicat)
- NOM-C-61-1976
Determinación de la Resistencia a la
Compresión de Cementantes Hidráulicos
- NOM-C-62-1968
Método de Prueba para Determinar la Sanidad
de Cementantes Hidráulicos

Referencia

Obra

J

- NOM-C-130-1968
Muestreo de Cementantes Hidráulicos
- NOM-C-132-1970
Método de Prueba para la Determinación del Fraguado Falso de Cemento Portland por el Método de Pasta
- NOM-C-148-1971
Requisitos de Gabinetes y Cuartos Húmedos para las Pruebas de Cementantes y Concretos Hidráulicos
- NOM-C-150-1973
Determinación de la Finura de Cementantes Hidráulicos Mediante el Tamiz No. 80M (No. 200)
- NOM-C-151-1977
Determinación del Calor de Hidratación de Cementantes Hidráulicos
- NOM-C-175-1969
Norma Oficial de Calidad para Cemento Portland de Escoria de Alto Horno
- NOM-C-208-1972
Norma Oficial de Método de Prueba para la "Determinación del Contenido de Anhídrido Sulfúrico en los Cementantes Hidráulicos"

K

- American Society for Testing and Materials
1978 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS
Part 13 - Cement; Lime; Ceilings and Walls
- ASTM C 778-77
Standard Specification for Standard Sand
 - ASTM C 452-75
Standard Test Method for Potential Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate

<u>Referencia</u>	<u>Obra</u>
L	Regourd, M., Annales de L'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics, Materials and Building Research, 35, 141, 1978
M	Mehta, P. K. and Gjrrv, O. E., Journal of Testing and Evaluation, 2 (6) 510, 1974

BIBLIOGRAFIA ASOCIADA.-

<u>Obra</u>
Bogue, R. H. LA QUIMICA DEL CEMENTO PORTLAND Primera Edición española Editorial Dossat, S. A., 1952 España
Davis, A. C. PORTLAND CEMENT Segunda Edición Concrete Publications Limited, 1943 Inglaterra
Diamant, R. M. E. THE CHEMISTRY OF BUILDING MATERIALS Primera Edición Business Books Limited, 1970 Inglaterra
Keil, Fritz CEMENTO Fabricación - Propiedades - Aplicaciones Primera Edición española Editores Técnicos Asociados, S. A., 1973 España
Batic, C. R. y Sota, J. D., "Comportamiento de los Cementos Portland Nacionales Sumergidos en Agua de Mar", LEMIT Anales, 1 - 1977, p 113

Obra

Fernández Paris, José Manuel, "Influencia del Medio Ambiente en los Materiales de Construcción - III Dinámica Salina", Materiales de Construcción j- Instituto Eduardo Torroja, No. 170, abril - mayo - junio 1978, p 37 - 44

García de Paredes G., Pablo, "Durabilidad del Hormigón 1. Resistencia Química de los Cementos", Materiales de Construcción - Instituto Eduardo Torroja, No. 170, abril - mayo - junio 1978, p 67 - 89