

Consideraciones sobre la problemática de la degradación producida en los hormigones fabricados con cemento aluminoso

ANGEL LEIRO LOPEZ (*)
BEATRIZ MATEO SANZ (**)
IFIGENIA FONTAO OROSA (**)

RESUMEN. En este trabajo se muestra el estado actual del conocimiento sobre el cemento aluminoso y los hormigones fabricados con él. Asimismo se presenta un estudio realizado en el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX, sobre la influencia que determinados parámetros tienen en las pastas, morteros y hormigones fabricados con cemento aluminoso. También se han estudiado una serie de muestras provenientes de obras en las que el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales ha intervenido. Se detalla, por último, una metodología a seguir, así como las técnicas a emplear, para la detección de hormigones fabricados con cemento aluminoso y su estado.

CONSIDERATIONS REGARDING THE PROBLEM OF DEGRADATION OCCURRING IN CONCRETES MANUFACTURED WITH ALUMINA CEMENT

ABSTRACT. *This article is an updating of the knowledge concerning High Alumina Cement (HAC) and concretes that have been manufactured with this product. The Laboratorio Central de Estructuras y Materiales presents a study on the influence of different variables in the HAC pastes, mortars and concretes. Finally, an outline is provided of a methodology to be followed, as well as techniques to be used, in the detection and characterization of concretes manufactured with HAC, which can also be applied to an analysis of their present state.*

1. INTRODUCCION

La dimensión social y económica que está suscitando la degradación de los hormigones fabricados con cemento aluminoso es realmente importante.

El fenómeno, que no es ni mucho menos nuevo, al que popularmente se le ha dado el nombre de «Aluminosis», consiste en síntesis en una serie de procesos degenerativos originados en el hormigón fabricado con cemento aluminoso debido a la inestabilidad de las fases hidratadas, al mal uso de dicho cemento (dosificaciones bajas, relaciones agua/cemento no ajustadas, temperaturas altas, etc.) y/o una deficiente ejecución.

El cemento aluminoso data de principios de siglo, la

patente corresponde a Cementos Lafarge (Francia). Inicialmente su empleo se dirigió a los usos en los que el cemento portland no obtenía buenos resultados, como en aguas de mar, sulfatadas o ácidas, debido a su menor basicidad.

La historia de su utilización en España, en obras de edificación, data de finales de los años cincuenta hasta principios de los setenta, en los cuales debido a la creciente demanda de vivienda, proliferaron las fábricas, sin demasiada tecnología, donde se realizaban viguetas de cemento aluminoso pretensadas, coincidiendo además esta época con una escasa normativa sobre forjados.

El origen de la utilización de cemento aluminoso hay que buscarlo en sus características especiales. Al cemento aluminoso, que siempre ha sido sensiblemente más caro que el cemento portland, del orden de tres a cuatro veces, se le encontró la ventaja de su rápido endurecimiento, con lo cual se multiplicaba por tres el ritmo de producción para los mismos útiles, con respecto

(*) Licenciado en Ciencias Químicas. Jefe de la División de Materiales Inorgánicos del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPT).

(**) Licenciado en Ciencias Químicas. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPT).

al cemento portland, por lo que las viguetas podían entrar en servicio con un menor tiempo de curado.

Un resumen cronológico de accidentes y patologías de hormigones fabricados con cemento aluminoso sería:

- 1973 y 1974: Accidente en el forjado de una piscina y en dos edificios en Inglaterra.
- 1979, 1985 y 1987: Se detectan patologías muy graves, con algún accidente en viviendas de Canarias.
- 1990: Accidente en unas viviendas de Turó de Peira (Barcelona).

Así, pues, se puede afirmar que la patología de los hormigones fabricados con cemento aluminoso no es un problema nuevo, sino que viene de años atrás. Si bien en este momento, debido a la incidencia que fundamentalmente tiene en Cataluña, donde ya se ha realizado un muestreo estadístico del parque de viviendas posiblemente afectado, Levante, Baleares, Aragón y más recientemente en Madrid, donde ya se ha identificado su presencia en algunas obras singulares, es un tema de gran actualidad.

Con todo esto, lo que parece claro es que estamos ante una problemática lo suficientemente importante, cualitativa y cuantitativamente, como para ocupar durante un tiempo significativo a las Administraciones, Nacional y Autonómicas, y a los técnicos y profesionales del sector de la construcción.

2. CEMENTO ALUMINOSO. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA

El cemento aluminoso es un conglomerado hidráulico formado por una mezcla de calizas y bauxitas pulverizadas y calcinadas hasta su fusión en horno eléctrico (cemento aluminoso de fusión) o hasta su sinterización en horno giratorio (cemento aluminoso sinterizado). En España el cemento aluminoso se fabrica mediante el procesamiento de fusión.

La diferencia entre el cemento aluminoso y el portland estriba, en primer lugar, en sus composiciones químicas, como puede verse en la tabla 1.

Respecto a la composición mineralógica del cemento aluminoso, el constituyente esencial es el aluminato monocálcico (CA)¹, que alcanza una proporción del 75-80 % del material anhidro. Otros componentes secundarios son bialuminato cálcico (CA₂), gehlenita (C₂AS) y brownillerita (C₄AF).

3. PROPIEDADES

El cemento aluminoso tiene las siguientes propiedades:

Endurecimiento rápido. La característica fundamental del cemento aluminoso es que gracias a su rápido endurecimiento, a pesar de tener un tiempo de fraguado similar, sus hormigones presentan al cabo de pocas horas una resistencia mecánica del mismo orden que la

COMPUESTO	CEMENTO PORTLAND (%)	CEMENTO ALUMINOSO (%)
SiO ₂	18-25	1,5-3
Al ₂ O ₃	4-6	40-42
Fe ₂ O ₃	2-4	15-17
TiO ₂	—	1,5-2,5
CaO	55-70	38-40
MgO	1-5	0,5-1,5
SO ₃	1-3	0,00

TABLA 1. Composición química de los cementos portland y aluminoso español.

obtenida a los veintiocho días con hormigones de cemento portland.

Cualidades refractarias. Permiten su empleo en aquellas construcciones que deban resistir altas temperaturas (1.200-1.500 °C).

Resistencia a la degradación. Los hormigones de cemento aluminoso resisten notablemente la acción del agua de mar y aguas sulfatadas, así como la acción de soluciones magnésicas y ácidas, frente a las cuales el hormigón de cemento portland resulta más vulnerable.

Uso a bajas temperaturas. La reacción de hidratación del cemento aluminoso es fuertemente exotérmica, lo que permite hormigonar a bajas temperaturas.

Fraguado ajustable con cemento portland. Las mezclas de cemento aluminoso y cemento portland presentan la propiedad de tener un fraguado rápido, controlable en cada caso modificando las proporciones de la mezcla.

4. REACCIONES DE HIDRATACIÓN

El principal constituyente del cemento aluminoso es el aluminato monocálcico. Las reacciones de este compuesto con el agua, en condiciones normales de presión y temperatura, se pueden resumir en el siguiente esquema:



siendo:

CAH₁₀ aluminato monocálcico hidratado (hexagonal)
C₂AH₈ aluminio bicálcico hidratado (hexagonal)
AH_n gel de alúmina

La reacción no se ha dado estequiométricamente ya que las proporciones de los productos dependen de factores externos a la reacción.

Los tres productos son metaestables a temperatura ambiente. Así, el gel de alúmina, amorfo, tiende a transformarse en gibbsita cristalina (AH₃), mientras que el CAH₁₀ y el C₂AH₈, de estructura cristalina hexa-

¹ En la química del cemento se utilizan las siguientes abreviaturas: C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂, F=Fe₂O₃, H=H₂O, r=CO₂.

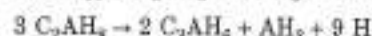
gonal, tienden a evolucionar a la forma cúbica (C_3AH_6), más estable. Esta transformación o «conversión», que se tratará a continuación, es la principal causa de la degradación del hormigón fabricado con cemento aluminoso.

5. PATOLOGIAS EN EL HORMIGÓN FABRICADO CON CEMENTO ALUMINOSO

5.1. CONVERSIÓN DEL CEMENTO ALUMINOSO HIDRATADO

Se entiende por conversión del cemento aluminoso hidratado, a la transformación de los aluminatos de calcio hexagonales, metaestables, en aluminatos de calcio cúbicos, estables.

Los procesos a los que responde la conversión son los siguientes:



Esta transformación se produce inexorablemente por encima de 16 a 18 °C. La velocidad de transformación es función de la temperatura. A mayor temperatura, mayor velocidad de transformación. Así, mientras que a temperatura ambiente la transformación total puede tardar veinte años en producirse, a 70 °C la transformación se completa en unas horas.

Las consecuencias de la conversión son:

Pérdida de resistencia mecánica. Como consecuencia de la transformación se rompen enlaces mecánicos y se debilita el hormigón. Esta pérdida de resistencia es difícil de cuantificar y depende de la relación agua/cemento utilizada.

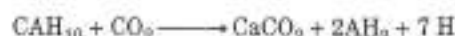
Aumento de la porosidad. En la transformación, los nuevos cristales que se forman son de menor tamaño que los originales, ya que se produce una pérdida de agua de constitución, lo que ocasiona un aumento de porosidad y, por tanto, un aumento de la permeabilidad. Esto conduce a una desprotección física frente a posibles ataques químicos y a una mayor vulnerabilidad frente a la corrosión de las armaduras.

Cambio de color interno. Debido a la oxidación de los compuestos de hierro en el centro hidratado, se produce un cambio de color interno del hormigón del gris oscuro hacia el pardo.

5.2. CARBONATACIÓN

La carbonatación es debida a la reacción entre el CO_2 de la atmósfera con determinados compuestos del cemento aluminoso hidratado originando la formación de carbonatos.

Las reacciones del proceso de carbonatación son las siguientes:



La pérdida de agua en ambos casos podría suponer un aumento de la porosidad y por tanto una pérdida de resistencia, pero este agua se utiliza en la hidratación del cemento anhidro residual. El peso total de sólido después de la carbonatación es aproximadamente un 10 % mayor.

Las consecuencias inmediatas que se producen son:

Saturación de poros. Los nuevos compuestos son de mayor tamaño, pudiendo saturar los poros que permiten la entrada del CO_2 al hormigón. Esta acción es positiva si se tiene en cuenta la durabilidad, aunque es prácticamente despreciable en porosidades elevadas (como consecuencia de la conversión, de la relación agua/cemento inicial o del compactado del hormigón).

Disminución de la alcalinidad. Se produce una disminución de la alcalinidad, en las zonas de carbonatación. El pH puede variar desde valores que oscilan entre 11,6 hasta inferiores a 7.

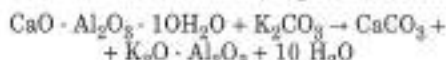
Mediante difracción de rayos X, se puede ver la evolución de la carbonatación por la serie:

Monocarbonato → Vaterita → Aragonito → Calcita

Conociendo cuál de estos compuestos está presente, se puede saber de forma cualitativa el grado de carbonatación.

5.3. HIDROLISIS ALCALINA

Se produce cuando en el hormigón existen iones alcalinos solubles en agua, que reaccionan con el dióxido de carbono atmosférico formando carbonatos alcalinos. Estos reaccionan con los aluminatos cálcicos hidratados, formando aluminatos alcalinos, según la reacción:



Los aluminatos alcalinos formados se hidrolizan en presencia de dióxido de carbono, regenerándose el carbonato alcalino, según la reacción:



Puesto que se regenera el carbonato alcalino, es un proceso cíclico degenerativo que finalizará cuando todos los aluminatos de calcio hidratados hayan desaparecido, produciendo por tanto la degradación completa del hormigón.

Para que esta reacción ocurra, es imprescindible, por tanto, la presencia de iones alcalinos y dióxido de carbono, con acceso al interior del hormigón, para lo cual este último debe ser poroso.

5.4. CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS

En un hormigón fabricado con cemento aluminoso, inicialmente el pH es menos alcalino que en un hormigón fabricado con cemento portland, por lo que existe una protección menor de las armaduras. Debido al aumento de la porosidad producido por la conversión, se facilitan los procesos de carbonatación, aireación y llegada de iones despasivantes, lo que puede ocasionar la corrosión de las armaduras.

Las consecuencias de la corrosión de las armaduras son:

Aumento de volumen del óxido respecto al metal base. Dicho aumento puede llegar a romper el hormigón que envuelve la armadura, debilitándolo mecánicamente y facilitando nuevas vías para posteriores ataques químicos.

Pérdida de sección mecánica. Por lo tanto, una sección menor debe absorber el mismo esfuerzo.

Pérdida de adherencia acero-hormigón. Por la interposición de una capa de óxido.

Todos estos efectos tienen una incidencia gravísima en el caso de ocurrir en el hormigón de una viga pretensada, pudiendo producir su colapso.

6. IDENTIFICACIÓN DEL CEMENTO ALUMINOSO

La manera más sencilla de identificar la presencia de cemento aluminoso en un hormigón es observar el color de la pasta. El color gris oscuro del hormigón nuevo cambia a tonos cada vez más parduzcos al producirse el proceso de conversión cristalina.

Sin embargo, para evitar el error de diagnóstico que podría provocar la presencia de colorantes, es recomendable realizar otras pruebas, como los análisis cualitativos (ensayo de la oxina y ensayo de los sulfatos) y cuantitativos (determinación del módulo sílico).

Para la realización de estas pruebas, es necesario extraer, a partir de la muestra de hormigón de la obra, una fracción de pasta enriquecida, mediante la separación de los áridos, para lo cual se utiliza un martillo de goma.

Una vez extraída la pasta enriquecida, se tamiza hasta que pase por el tamiz de 200 micras.

6.1. ANÁLISIS CUALITATIVOS

6.1.1. El color. El color es la propiedad física más representativa de los materiales que constituyen una viga de hormigón.

En ningún caso el color de la superficie o el interior de un hormigón puede ser un indicador definitivo del tipo de cemento utilizado en su construcción, sino un dato más a tener en cuenta en su estudio.

En el caso de viguetas de cemento portland con los áridos habituales, no se da ningún cambio de color: la superficie interior y la exterior son de un gris claro, aunque la superficie exterior se oscurece a causa de la utilización de cenizas volantes y/o desencofrantes.

Las viguetas de cemento aluminoso suelen ser siempre oscuras y la fractura presenta un color parduzco, más parecido al chocolate cuanto más avanzada se encuentra la degradación del cemento. Otra característica que a menudo indica la presencia de cemento aluminoso en avanzado estado de descomposición es el aspecto mojado sin una causa justificada, lo que haría temer una gran porosidad.

Los tonos pardos en el interior del hormigón consti-

tuyen una característica identificadora del cemento aluminoso en proceso de conversión o totalmente convertido. A pesar de esto, y para evitar errores, es obligado completar esta observación con otras pruebas de carácter cualitativo y cuantitativo.

En la figura 1 podemos apreciar la diferencia en la tonalidad de las pastas entre un hormigón fabricado con un cemento portland (a la derecha), uno aluminoso sin convertir (en el centro) y un aluminoso convertido (a la izquierda).

Cuanto más degradado se encuentre un cemento aluminoso, más oscura será su coloración tanto interior como exteriormente.

6.1.2. Ensayo de la oxina según el BRE. En este ensayo se trata de determinar si la pasta enriquecida extraída del hormigón contiene gran cantidad de compuestos de aluminio y, por tanto, si se trata de un cemento aluminoso. **Desarrollo del ensayo.** Una vez extraída la pasta de cemento, se toma aproximadamente 1 g de la misma y se introduce en un tubo de ensayo. Se añaden 10 ml de una solución de sosa 0,1 N, se tapa el tubo de ensayo y se agita entre 2 y 3 minutos. La solución obtenida se filtra a otro tubo de ensayo. Se añaden seis gotas de ácido clorhídrico para neutralizar la disolución y obtener un pH adecuado para que se produzca la precipitación de los oxinatos de aluminio. Se añaden diez gotas de oxina. Se añaden quince gotas de acetato amónico. Se deja en reposo unos instantes.

Desarrollo de los resultados. Pueden ocurrir dos cosas:

- a) Formación de un precipitado amarillo, lo que indicaría la presencia de compuestos de aluminio. **Probablemente el cemento utilizado sea aluminoso.**
- b) No formación de precipitado, quedando una disolución amarillenta y transparente, lo que indicaría la presencia de un **cemento no aluminoso.**

6.1.3. Ensayo de los sulfatos. En este ensayo se trata de detectar la presencia de sulfatos en la pasta enriquecida extraída de hormigón, con el fin de comprobar la existencia o no de regulador de fraguado en el conglomerante. Este dato puede resultar esclarecedor, ya que en el caso de un cemento aluminoso, no existe regulador de fraguado (sulfato cálcico), cosa que sí ocurre en el caso de un cemento portland.

Desarrollo del ensayo. Tomar 1 g de pasta enriquecida e introducirla en un tubo de ensayo. Añadir 10 ml de ácido clorhídrico. Debido a la adición de clorhídrico se produce una gran efervescencia. Dejar la muestra en reposo durante dos minutos o hasta que cese la efervescencia. Filtrar la solución obtenida a otro tubo de ensayo. Añadir 20 gotas de cloruro bórico. Esperar unos instantes.

Desarrollo de los resultados. Pueden ocurrir dos cosas, como sucedía en el ensayo de la oxina:

- a) Formación de un precipitado blanco, lo que indica que la pasta de cemento contiene sulfatos. **Probablemente el cemento utilizado no es aluminoso.**



FIGURA 1. Diferencia de color: portland (derecha), aluminoso sin convertir (centro), aluminoso convertido (izquierda).

b) No se forma ningún precipitado, lo que indica que la pasta de cemento no contiene sulfatos. **El cemento utilizado es aluminoso.**

Con los resultados obtenidos en los dos ensayos, sulfatos y oxina, se puede construir la tabla 2 de resultados combinados.

PRECIPITA	NO PRECIPITA	CEMENTO
OXINA	SULFATOS	ALUMINOSO
OXINA/SULFATOS	—	DUDA
SULFATOS	OXINA	PORTLAND

TABLA 2. Resultados combinados en los ensayos de la oxina y de los sulfatos.

6.2. ANALISIS CUANTITATIVOS

Dentro de los análisis cuantitativos que se aplican en la química del cemento, los óxidos que interesa determinar para poder completar el estudio sobre los cementos aluminosos son los siguientes:

Oxido de silicio: SiO_2
 Oxido de aluminio: Al_2O_3
 Oxido de hierro III: Fe_2O_3

El contenido de dichos óxidos en las pastas enriquecidas de cemento se determina según la norma UNE 80-215.

Una vez conocido el tanto por ciento de cada uno de los óxidos mencionados anteriormente se puede determinar el «Módulo Silíceo»:

$$Ms = \frac{\text{SiO}_2 \%}{\text{Al}_2\text{O}_3 \% + \text{Fe}_2\text{O}_3 \%}$$

El valor de dicho módulo es distinto según se trate de un cemento portland o un cemento aluminoso:

- Cemento portland: 1,6 - 3,2.
- Cemento aluminoso: 0,08 - 0,35.

7. IDENTIFICACION DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Una vez detectado el cemento aluminoso, es preciso estudiar el grado de conversión de éste. Para ello, es necesario identificar las estructuras cristalinas presentes en

COMPONENTES	2 θ
CA	30,00
C ₄ AF	42,00
AH ₃ GIBBSITA	18,27
AlO-OH BOEHMITA	14,48
CAH ₁₀	6,17
C ₂ AH ₈	8,00-8,40
C ₃ AH ₆	28,38
CAICITA	29,40-23,02
VATERITA	24,80
ARAGONITO	26,22
cC ₄ AH ₁₂	11,64

TABLA 3. Principales líneas de identificación por difracción de rayos X.

la pasta enriquecida. Las técnicas más utilizadas para este fin son:

- Difracción de rayos X.
- Análisis térmico diferencial.
- Espectroscopia infrarroja.

7.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica proporciona un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Se utiliza principalmente con dos objetivos:

- Analíticamente, para la identificación de compuestos desconocidos y para la estimación cuantitativa, de las fases presentes en las mezclas.
- Estructuralmente, para suministrar información sobre la constitución de los compuestos individuales.

ELC5 Las principales líneas de identificación por difracción de rayos X de las fases y compuestos cristalinos que aparecen en las pastas de cemento aluminoso se recogen en la tabla 3.

7.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Para estudiar mediante análisis térmico las pastas de cemento aluminoso, es necesario que la técnica operativa permita la máxima discriminación entre los hidratos y carbonatos presentes.

La muestra debe estar perfectamente seca, pues de lo contrario puede producirse la conversión mientras se realiza el ensayo.

La mejor forma de secar la muestra es en vacío con gel de sílice hasta constancia de peso. Debe evitarse secar en estufa ya que el calor también favorece la conversión.

Otros factores que también hay que controlar son la

COMPONENTES	TEMPERATURA DEL PICO (°C)
CAH ₁₀	140-170
C ₃ AH ₆	320-330
AH ₃ (GIBBSITA O BAYERITA)	280-300
AlO-OH (DIASPORO O BOEHMITA)	510-580
CoCO ₃	720-900
c ₃ C ₆ AH ₃₂	< 200 700-800
cC ₄ AH ₁₂	200-215 800 + 895

TABLA 4. Temperaturas de deshidratación y descarbonatación de los componentes mineralógicos presentes en las pastas de cemento aluminoso.

velocidad de calentamiento y el peso de la muestra, que deben ser constantes para todas las muestras, con el fin de obtener resultados comparables.

En la tabla 4 figuran las temperaturas correspondientes a la deshidratación y descarbonatación de los principales componentes mineralógicos que pueden estar presentes en las pastas de cemento aluminoso, de acuerdo con la bibliografía y los datos obtenidos experimentalmente.

El C₃AH₆ es un componente difícil de detectar por análisis térmico. Su presencia puede afirmarse cuando existe un pico a 280-300 °C, debido al AH₃ (gibbsita o bayerita) y no aparecen, o no son lo suficientemente grandes para justificar la cantidad de AH₃ presente, los picos del C₃AH₆ y de los carboaluminatos.

La distinción entre gibbsita y bayerita es también difícil por esa técnica, ya que la única diferencia es que las temperaturas de pico de la bayerita son unos 20 °C más bajas que las de la gibbsita.

En general, se puede decir que de los dos picos que aparecen en la región de 280-300 °C, el primero corresponde al AH₃ (gibbsita o bayerita) y el segundo al C₃AH₆.

Respecto a los carboaluminatos, sólo se han encontrado referencias del análisis térmico de los tricarbaloaluminatos (c₃C₆AH₃₂) y monocarbaloaluminatos (cC₄AH₁₂). Como se menciona en la tabla 4, el tricarbaloaluminato se detecta por un pico de deshidratación en la región de temperaturas inferiores a 200 °C, y además, por los picos correspondientes a la descarbonatación en la región de altas temperaturas. Esta detección, sin embargo, es difícil de realizar, ya que el pico inferior a 200 °C puede estar superpuesto al del CAH₁₀. Por otra parte, es poco probable la presencia de tricarbaloaluminato en cantidades apreciables, ya que este componente es menos estable que el monocarbaloaluminato.

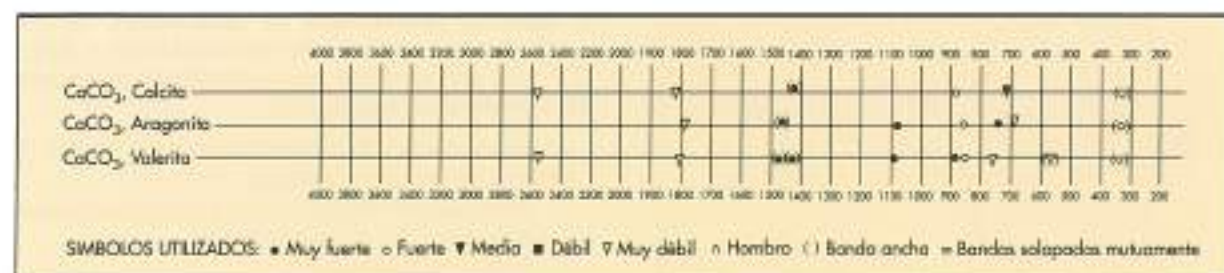


FIGURA 2. Valores a los que aparecen las bandas de absorción IR de los distintos carbonatos.

CALCITA	ARAGONITO	VATERITA
712	699	745
847	712	876
877	859	1.440
1.435	1.485	1.480

TABLA 5. Valores en cm^{-1} , a los que aparecen las bandas de los diferentes carbonatos.

7.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La técnica de espectroscopia infrarroja es muy utilizada dentro de la Química Orgánica. En el campo de la química del cemento su uso ha sido muy limitado; su aplicación dentro de este campo resulta muy interesante en el estudio de los cementos aluminosos.

Las frecuencias correspondientes a los distintos compuestos presentes en las pastas de cemento aluminoso se recogen en la tabla 5 y en las figuras 2 y 3.

Carbonatos. En la tabla 5 se encuentran los valores, en cm^{-1} , a los que aparecen las bandas de los diferentes carbonatos.

En la figura 2 pueden verse las bandas que aparecen para cada uno de los carbonatos anteriormente mencionados, en el rango de 4.000 a 400 cm^{-1} .

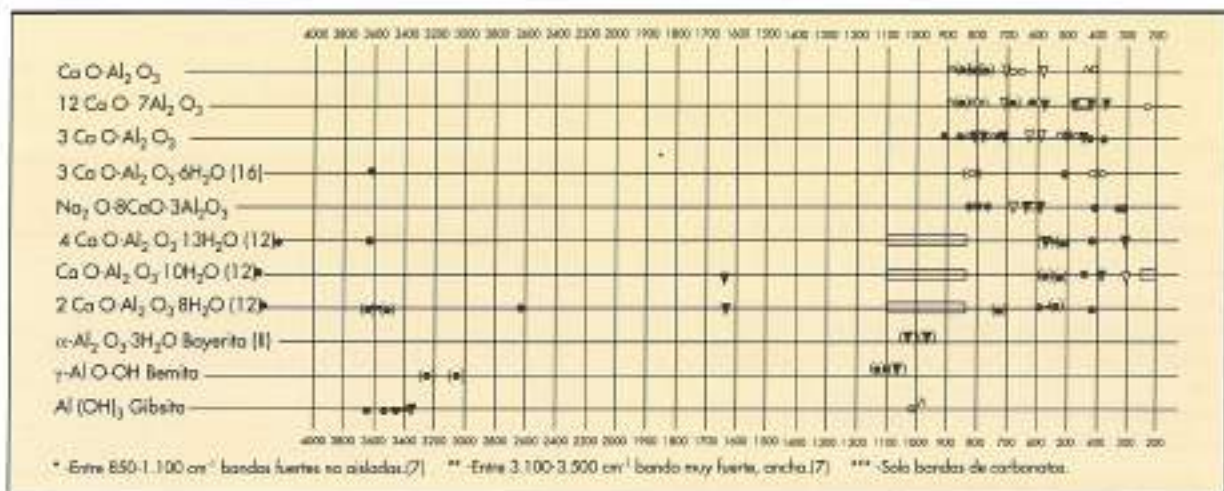
Aluminatos. Dentro de los aluminatos hay que distinguir los hexagonales (CAH_6 y C_2AH_6) y el cúbico (C_3AH_6).

Los hexagonales, debido a los enlaces $-\text{OH}$ del agua que presentan en su estructura, dan bandas anchas en la zona comprendida entre 3.000 y 3.600 cm^{-1} e igualmente a 1.700 cm^{-1} . Los cúbicos, sin embargo, dan una banda aguda e intensa a 3.670 cm^{-1} ; esto se puede apreciar en la figura 3 en donde se indica las zonas en las que cada aluminato da bandas.

Cuando el aluminato cúbico se descompone aparece una banda muy característica a 1.070 cm^{-1} y se produce al mismo tiempo un desplazamiento de la banda que aparecía a 440 cm^{-1} que ahora aparece a 465 cm^{-1} .

Hidróxidos de aluminio. Se puede distinguir entre Gibb-sita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Bayerita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y Boehmita ($\Gamma\text{-AlO} \cdot \text{OH}$). En la figura 3 pueden verse las bandas que aparecen para cada uno de ellos.

En la figura 4 se observa la forma de las bandas más representativas para estos tres compuestos, que se encuentran en la zona entre 900 y 1.100 cm^{-1} , de acuerdo con la bibliografía; y nos permite poder distinguir qué



* Entre 850-1.100 cm^{-1} bandas fuertes no aisladas. (7) ** Entre 3.100-3.900 cm^{-1} banda muy fuerte, ancha. (7) *** Solo bandas de carbonatos.

FIGURA 3. Valores a los que aparecen las bandas de absorción IR de los distintos aluminatos e hidróxidos de aluminio.

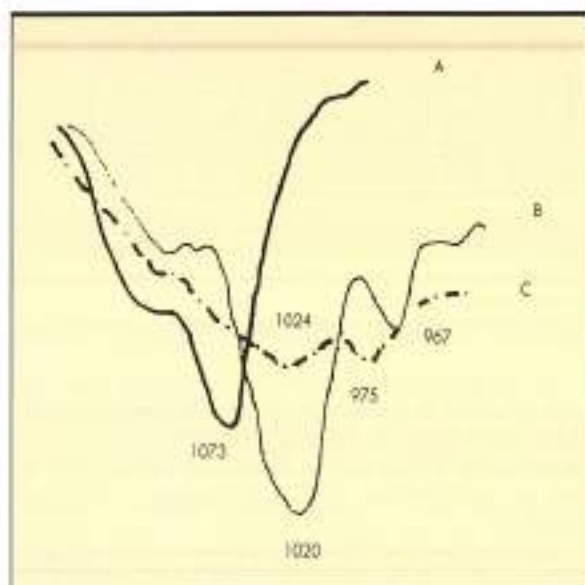


FIGURA 4. Diferencia entre los bandos de absorción de los distintos hidróxidos de aluminio: A) Boehmita; B) Gibbsite; C) Bayerita.

tipo de hidróxido de aluminio tenemos. En ocasiones no es tan fácil ya que puede ocurrir que se superpongan las bandas o que sean demasiado pequeñas.

8. ENSAYOS REALIZADOS

En la División de Materiales Inorgánicos del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX, se ha realizado un estudio sobre pastas, morteros y hormigones fabricados con cemento aluminoso.

Las muestras sobre las que se ha trabajado son de dos tipos:

a) **Muestras preparadas en el laboratorio.** Se han confeccionado probetas de pasta, mortero y hormigón con cemento aluminoso, con una relación a/c de 0,40 para las pastas y los morteros, y de 0,45 para el hormigón.

Con las pastas se ha realizado un estudio para ver la influencia de la temperatura sobre la conversión. Para ello se han fabricado probetas de $1 \times 1 \times 3$ cm y se han secado a distintas temperaturas. Las condiciones de fabricación, curado y tratamientos térmicos han sido:

Relación agua/cemento (a/c) = 0,40.

Tiempo de curado = 55 días.

Tiempo de secado en estufa = 6 horas.

Tiempo de secado a vacío y temperatura ambiente = 4 días.

Temperaturas estudiadas: Temperatura ambiente, 40, 55, 65 y 105 °C.

Este estudio se ha seguido mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja (IR), análisis térmico diferencial (ATD) y difracción de Rayos X.

b) **Muestras provenientes de casos reales.** Se han estudiado tres muestras reales denominadas M-1, M-2 y M-3. Una vez extraída la pasta enriquecida, se han realizado ensayos de dos tipos:

- Análisis cualitativos y cuantitativos para la identificación del cemento aluminoso.
 - Determinación de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , para poder determinar sus módulos silíceos.
 - Prueba de la oxina.
 - Prueba de los sulfatos.
- Análisis instrumentales para el estudio de las estructuras cristalinas y el grado de conversión.
 - Espectro IR.
 - Análisis térmico diferencial.
 - Difracción de Rayos X.

9. RESULTADOS

9.1. ANÁLISIS CUALITATIVOS Y CUANTITATIVOS

Los análisis cualitativos se han realizado según los métodos descritos anteriormente y los cuantitativos según la norma UNE 80-215.

A modo de comparación, se han realizado también en un cemento portland y en el cemento aluminoso utilizado en este estudio.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 6.

9.2. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

A continuación se describe la metodología seguida para cada una de las técnicas utilizadas, Espectroscopia Infrarroja, Análisis Térmico Diferencial y Difracción de Rayos X, en la preparación de las muestras y las condiciones de trabajo.

9.2.1. Espectroscopia infrarroja. Se prepararon pastillas con KBr de todas las muestras. Las pastillas se realizaron con 1,5 mg de muestra y 300 mg de KBr (seco y reactivo para espectroscopia). Se mezclaron íntimamente en un mortero de ágata. Una vez homogeneizada la mezcla se introdujo en un molde específico y se sometió a vacío y presión durante diez minutos.

Una vez obtenida la pastilla se realizó el registro del espectro. El espectrofotómetro utilizado para ello ha sido un Nicolet 310-FTIR, con un intervalo de frecuen-

MUESTRA	MODULO SILICIO	OXINA	SULFATOS
C. PORTLAND	2,50	NEGATIVA	POSITIVA
C. ALUMINOSO	0,034	POSITIVA	NEGATIVA
M-1	0,094	POSITIVA	NEGATIVA
M-2	0,38	POSITIVA	NEGATIVA
M-3	0,30	POSITIVA	NEGATIVA

TABLA 6. Resultados obtenidos en los análisis cualitativos y cuantitativos.

cias entre 4.000 y 400 cm^{-1} . El límite inferior elegido es de 400 cm^{-1} debido a que a partir de dicho valor el KBr interfiere.

9.2.2. Análisis térmico diferencial. Para la realización del estudio de las muestras mediante análisis térmico diferencial, se utilizó un analizador Perkin-Elmer de la serie 7. Las condiciones de análisis fueron:

- Velocidad de calentamiento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Peso de la muestra: 25-30 mg.
- Atmósfera: Nitrógeno.

9.2.3. Difracción de rayos X. Para la realización de los difractogramas se han utilizado dos equipos automáticos de difracción de rayos X, un Siemens D-5000 y un Philips 20/80. Los ángulos de barrido 2θ fueron de 4 a 50 para el equipo Siemens y de 0 a 50 para el Philips 20/80.

9.2.4. Resultados

a) **Muestras realizadas en el laboratorio.** Como se ha mencionado anteriormente, se ha realizado un estudio sobre la influencia de la temperatura en la conversión del cemento aluminoso, utilizando las técnicas descritas. Los resultados de este estudio pueden verse en la tabla 7, donde se representan los valores más característicos de los picos obtenidos por cada una de las técnicas a distintas temperaturas analizadas.

En las figuras 5, 6 y 7 se puede ver la evolución de la pasta de cemento aluminoso con la temperatura, mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja, análisis térmico diferencial y difracción de rayos X, respectivamente.

b) **Muestras provenientes de casos reales.** En la tabla 8 se representan los resultados obtenidos para los

T.º SECADO	°C (ATD)	2 θ (DRX)	cm^{-1} (IR)	COMPUESTOS
AMBIENTE	150	12,20	3.400-3.600	A. HEXAGONAL
	290	18,23	1.030	GIBBSITA
	315	17,21	3.670	A. CUBICO
65	150	12,20	3.400-3.600	A. HEXAGONAL
	305	18,23	1.030	GIBBSITA
	315	17,21	3.670	A. CUBICO
150	297	18,23	1.030	GIBBSITA
	315	17,21	3.670	A. CUBICO

TABLA 7. Estudio de la influencia de la temperatura en las conversiones del cemento aluminoso.

MUESTRA	°C (ATD)	2 θ (DRX)	cm^{-1} (IR)	COMPUESTOS
M-1	179	11,50	3.680-422	CARBOALUMINATO
	299	18,23	1.030	GIBBSITA
	767	30,89		DOLOMITA (*)
	846	29,32	1.430	CALCITA
M-2	168	12,20	—	A. HEXAGONAL
	299	18,23	1.030	GIBBSITA
	331	17,21	3.670	A. CUBICO
	800	29,32	1.430	CALCITA
M-3	130	—	—	—
	296	18,23	1.030	GIBBSITA
	821	29-25	1.400-1.500	CALCITA-ARAGONITO

TABLA 8. Análisis de las muestras reales mediante análisis térmico diferencial, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja.

(*) Proveniente del árido.

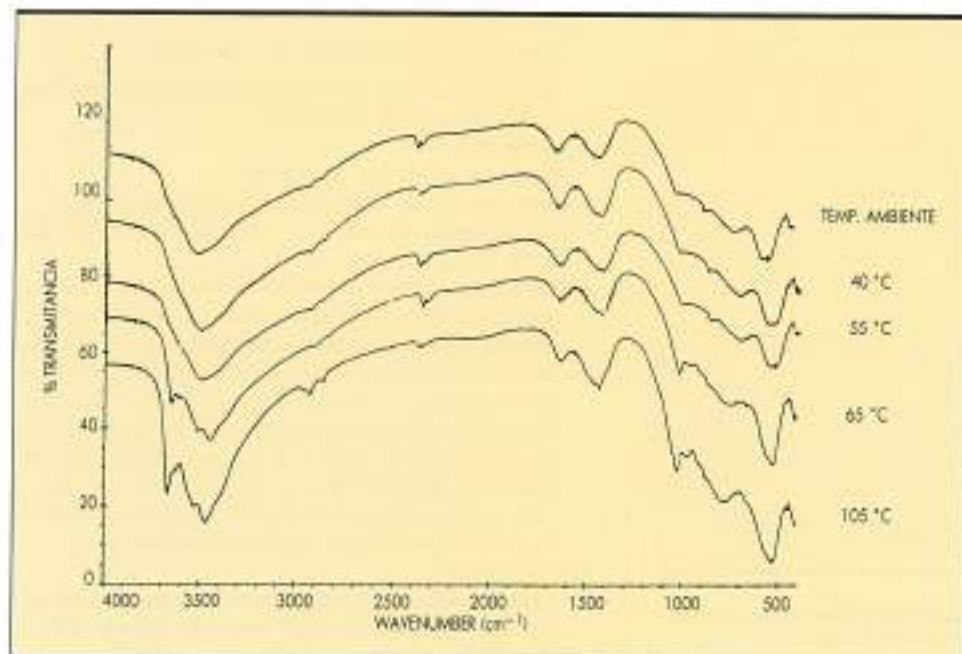


FIGURA 5. Estudio de la influencia de la temperatura en las pastas de cemento aluminoso mediante espectroscopía infrarroja.

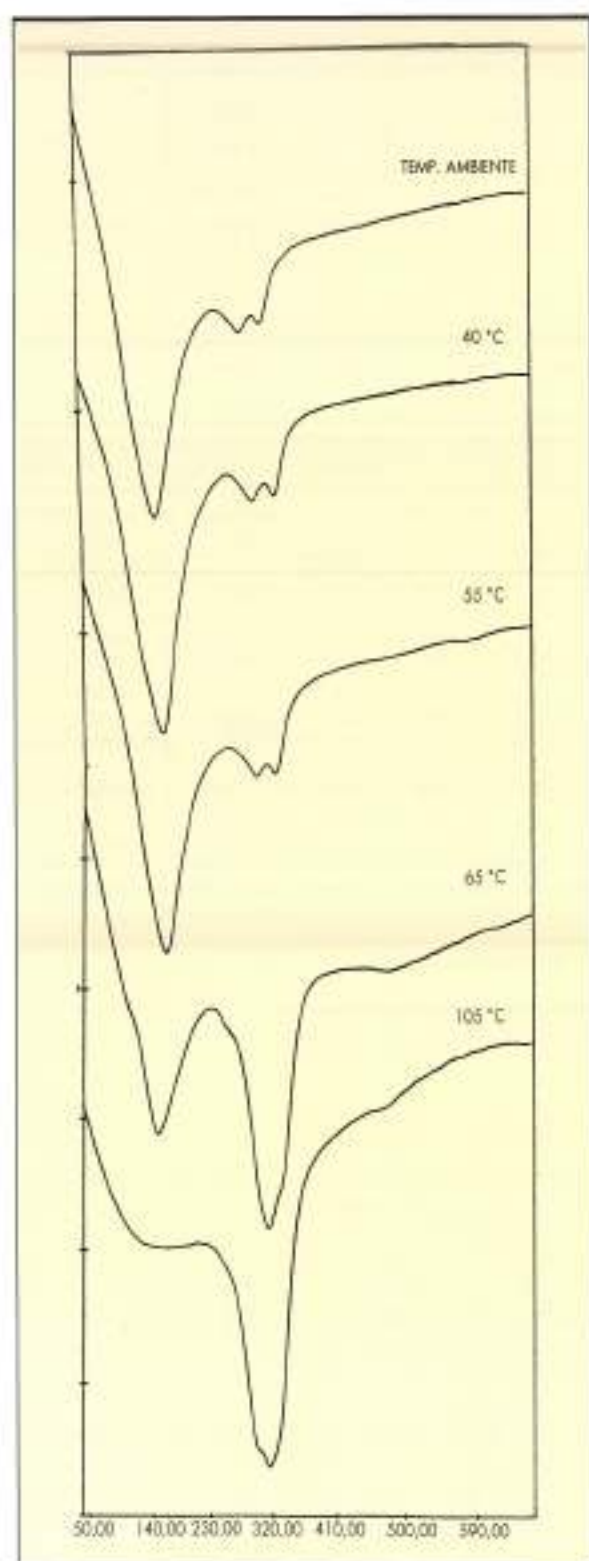


FIGURA 6. Estudio de la influencia de la temperatura en los pastos de cemento aluminoso mediante análisis térmico diferencial

picos más característicos de estas muestras con las técnicas mencionadas anteriormente.

En las figuras 8, 11 y 14 se pueden ver los termogramas; en las 9, 12 y 15 los difractogramas, y finalmente en las 10, 13 y 16 los espectros IR de las muestras M-1, M-2 y M-3, respectivamente.

10. CONCLUSIONES

10.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

De los resultados obtenidos se deduce que la temperatura es un factor a tener en cuenta, ya que va a influir de forma muy importante en la velocidad de conversión del cemento aluminoso. Así, para un mismo período de tiempo, a temperaturas diferentes, la velocidad de conversión para un hormigón fabricado con cemento aluminoso será mayor en aquel que esté sometido a una mayor temperatura.

Si se sigue la evolución de las pastas con la temperatura con ATD, IR y DRX, puede verse que hasta 55 °C la muestra permanece prácticamente inalterada, observándose principalmente aluminatos hexagonales y en muy pequeña proporción aluminatos cúbicos y gibbsita. A 65 °C coexisten ambos aluminatos en proporciones similares junto con gibbsita. A 105 °C la conversión es alta predominando la fase cúbica y la gibbsita.

Con todo esto se puede decir que la velocidad de conversión es función de la temperatura, y que a mayor temperatura mayor es la velocidad de conversión y menor es el tiempo requerido para que la conversión se lleve a cabo.

10.2. MUESTRAS REALES

Con los resultados obtenidos para cada una de las muestras se puede indicar:

- En todas ellas el cemento utilizado fue cemento aluminoso.
- Presentan distinto grado de conversión.

A continuación se indican las conclusiones obtenidas para cada una de las muestras:

Muestra M-1:

- Cemento aluminoso convertido.
- La presencia de Dolomita se atribuye al árido.
- La presencia de calcita y gibbsita indican un alto grado de conversión.
- En el termograma se puede ver un pico a 179 °C que podría ser debido a la existencia de aluminatos hexagonales o carboaluminatos. Comparando los resultados con los obtenidos por difracción de rayos X se puede descartar que este pico sea debido a aluminatos hexagonales, ya que éstos dan dos picos a unos valores de 2θ de 6,17 y 12,2, que en este caso no aparecen. Mientras que sí se puede ver un pico a 11,5 que se corresponde con los valores encontrados en la bibliografía para los carboaluminatos.

Muestra M-2:

- Cemento aluminoso con un grado de conversión menor que el de la muestra anterior, ya que aún se encuentran aluminatos hexagonales y cúbicos.

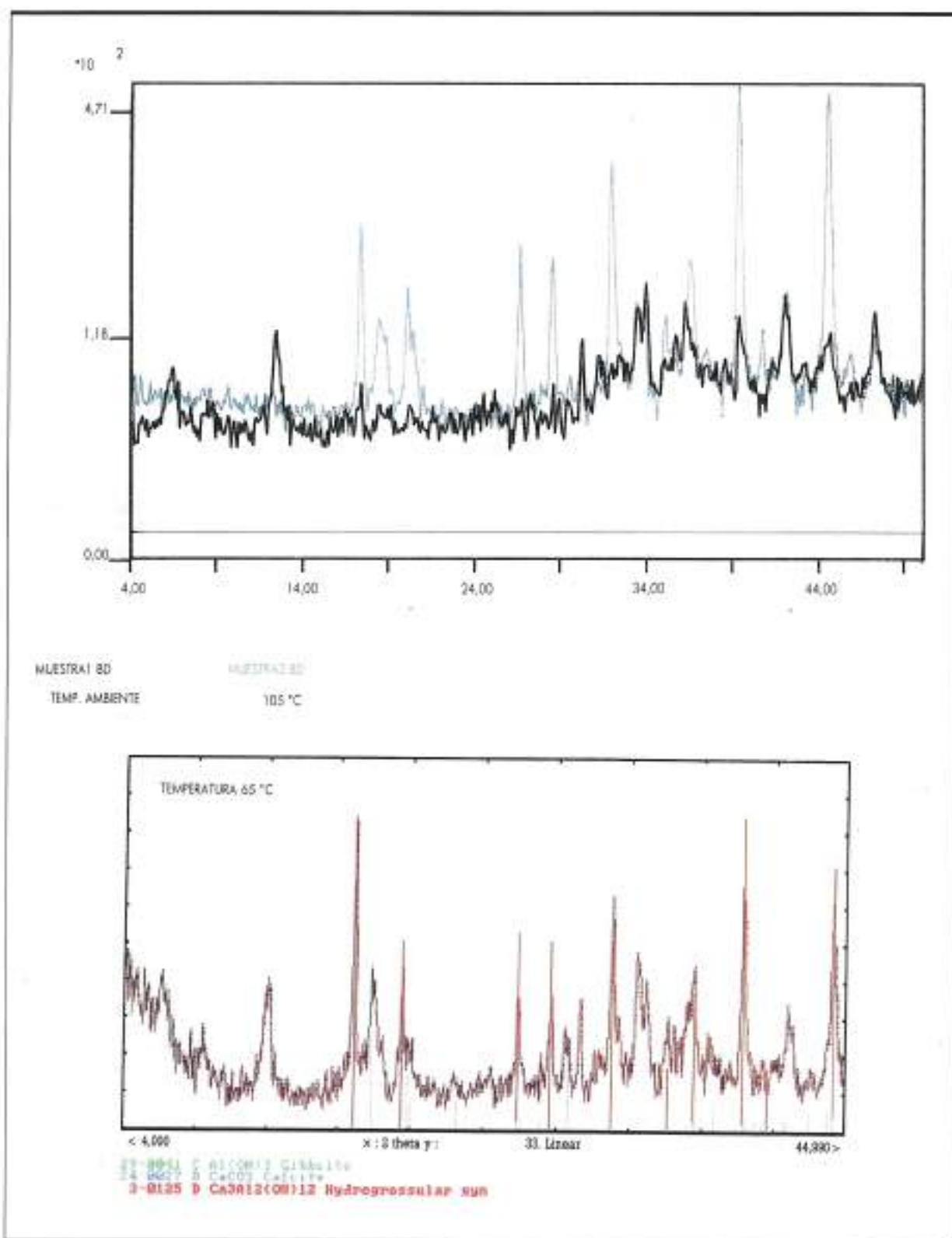


FIGURA 7. Estudio de la influencia de la temperatura en los pastos de cemento aluminoso mediante difracción de rayos X.

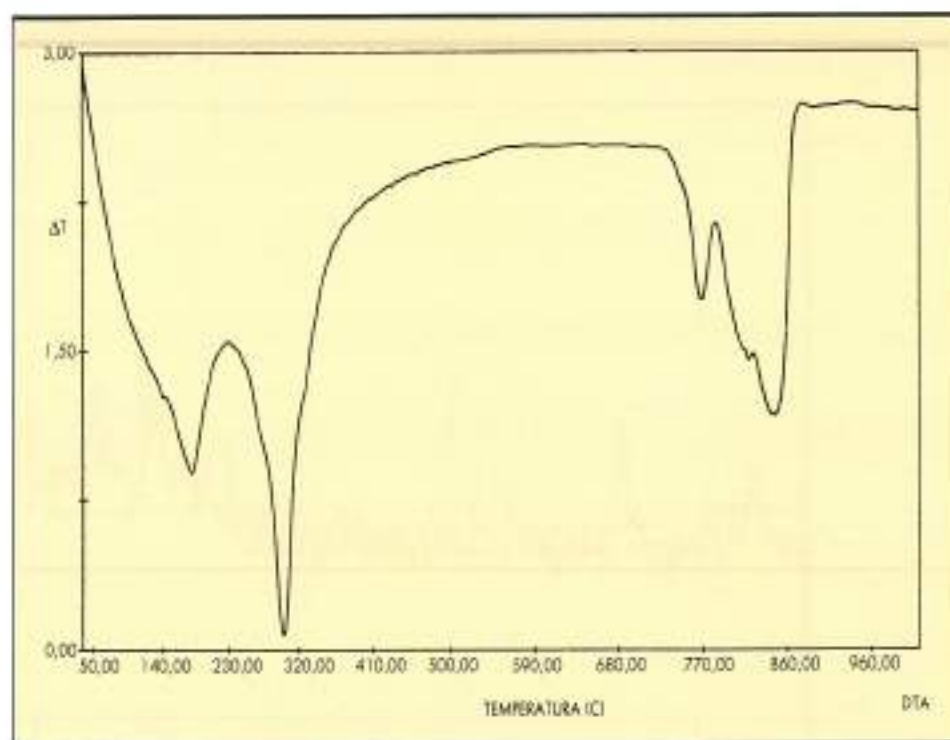


FIGURA 8. Termograma de la muestra M-1.

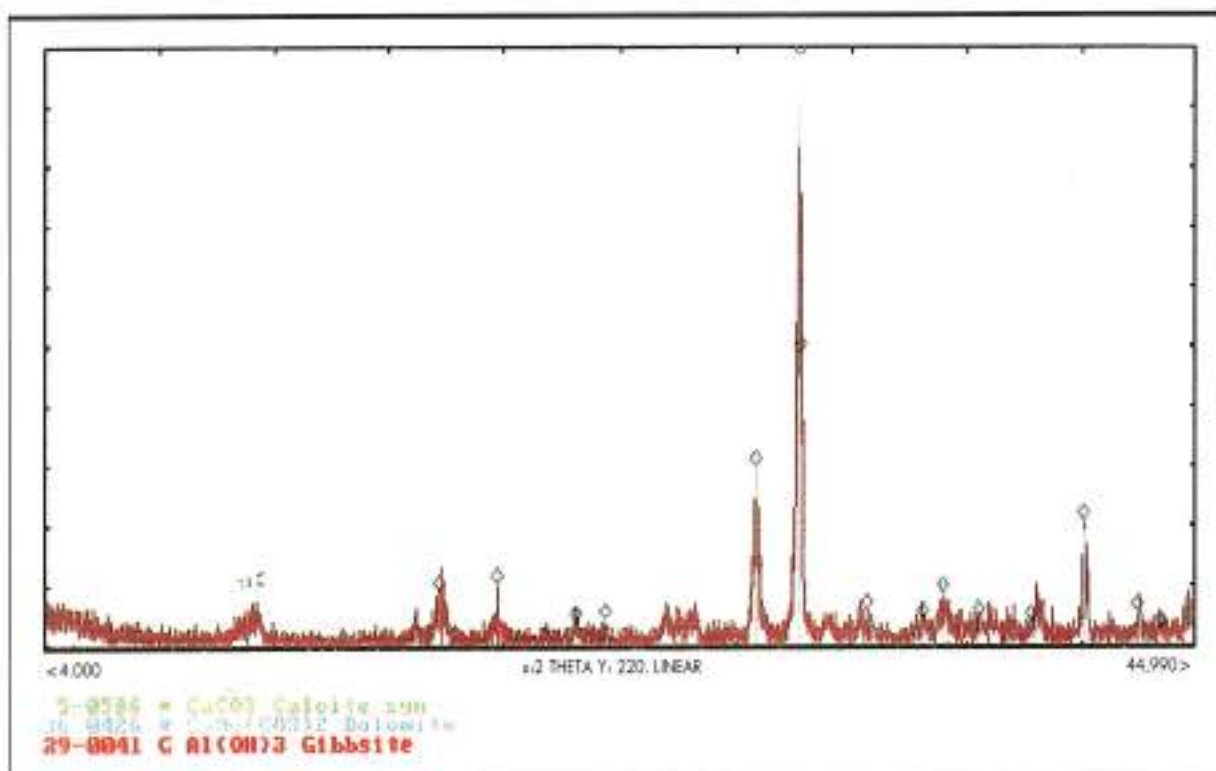


FIGURA 9. Difractograma de la muestra M-1.

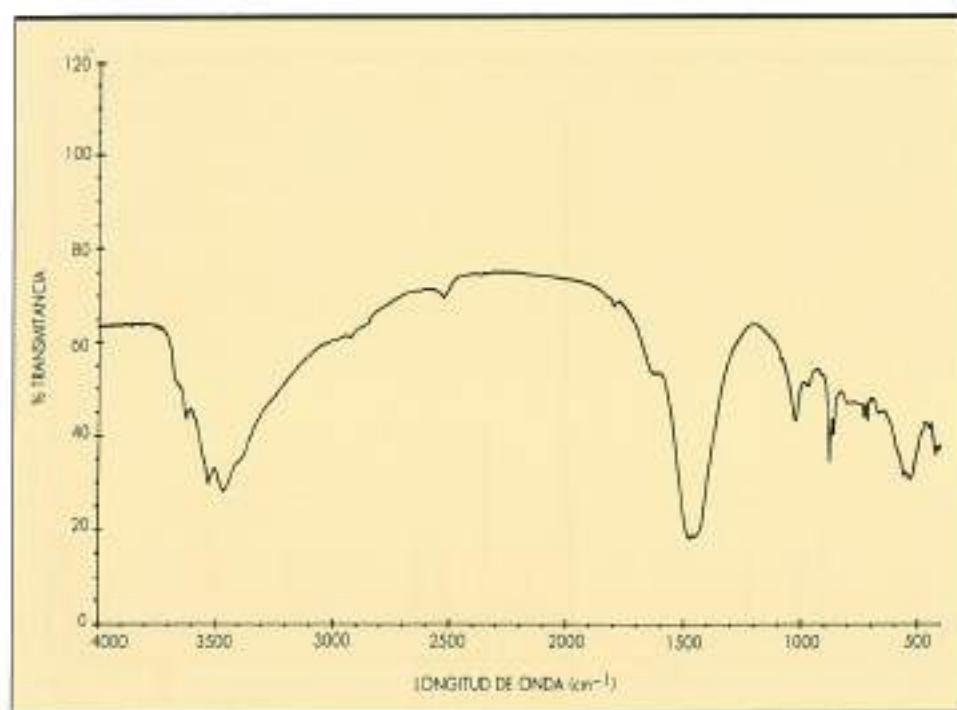


FIGURA 10. Espectro infrarrojo de la muestra M-2.

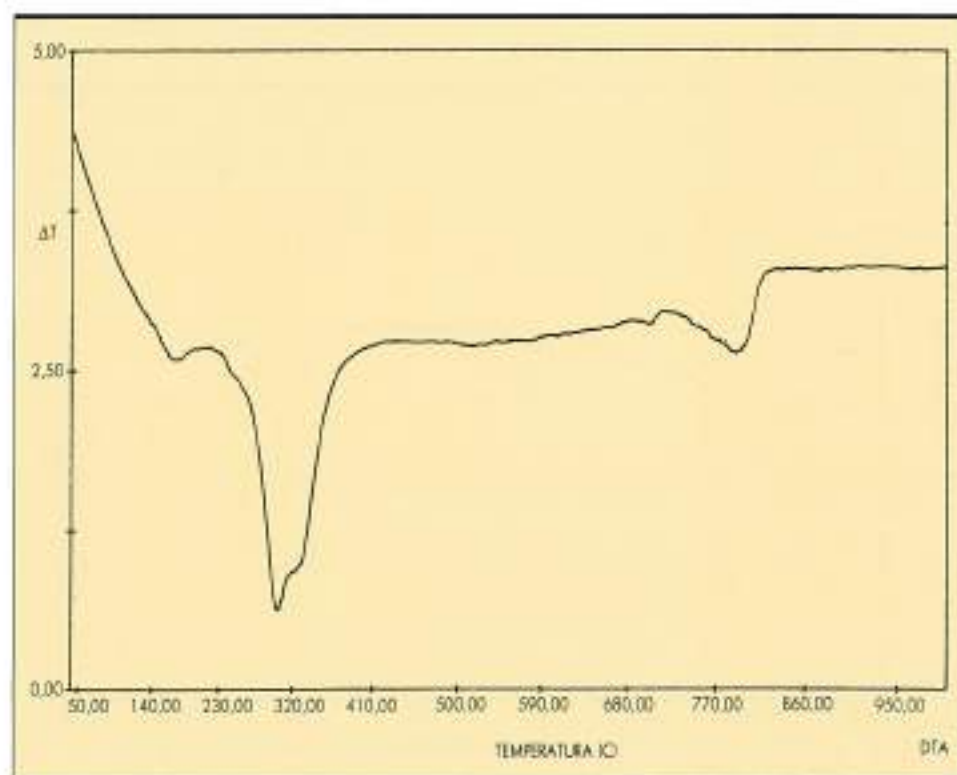


FIGURA 11. Termograma de la muestra M-2.

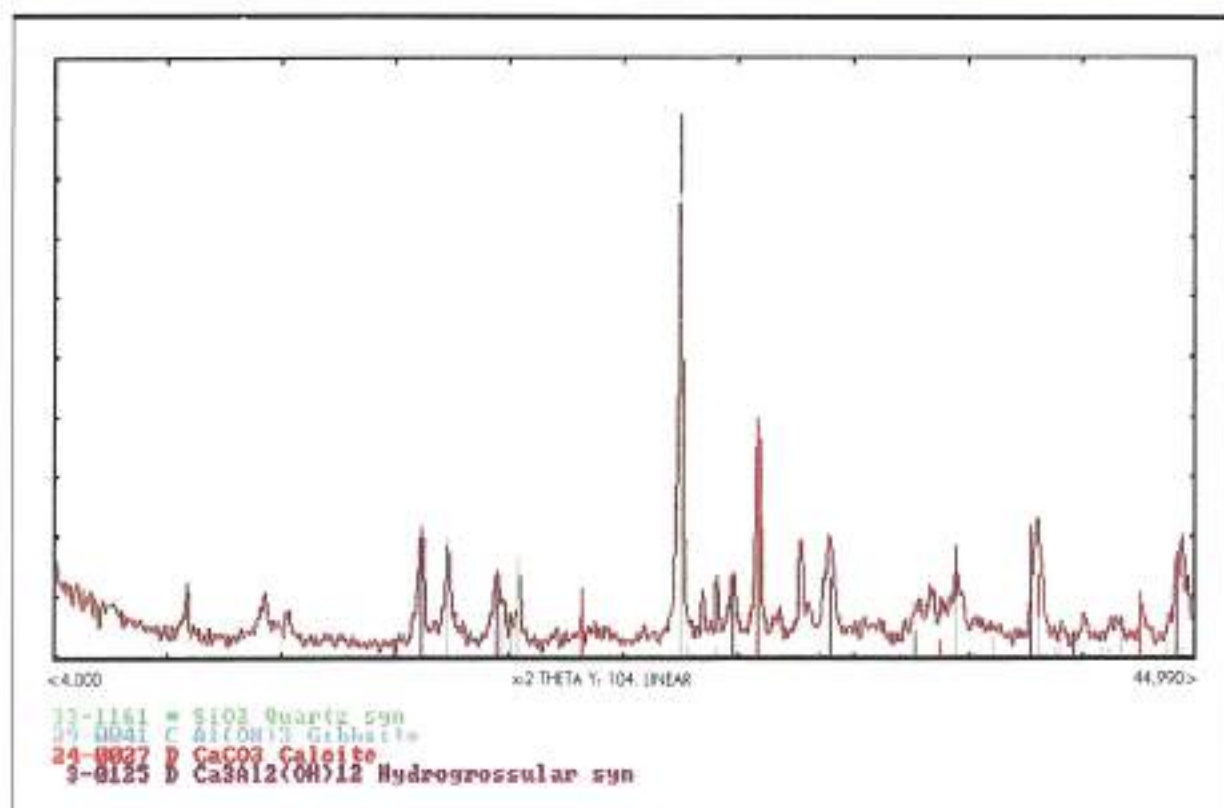


FIGURA 12. Difractograma de la muestra M-2.

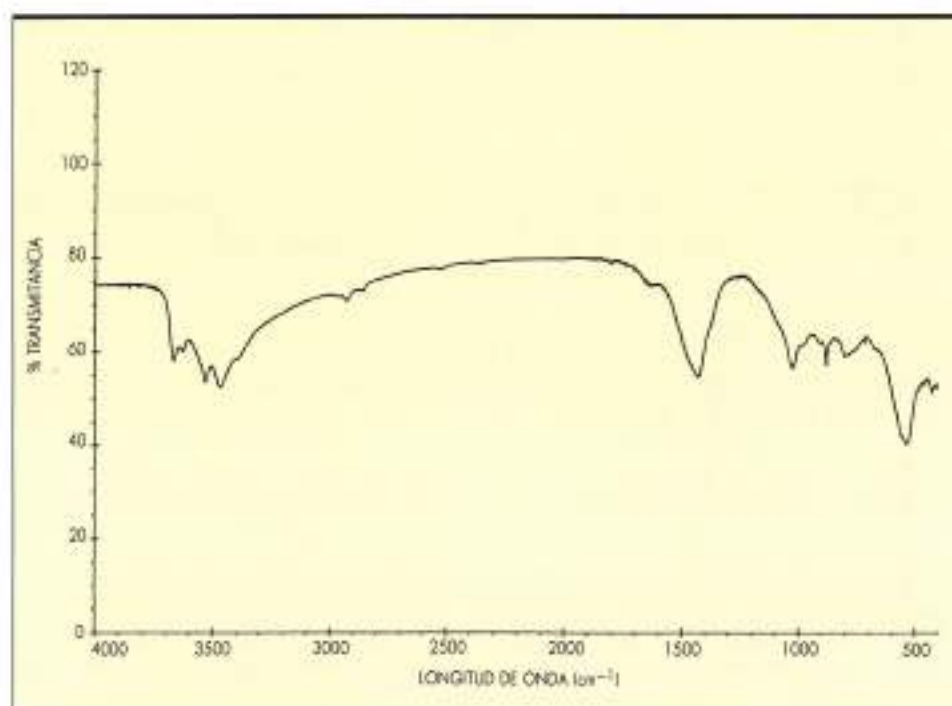


FIGURA 13. Espectro infrarrojo de la muestra M-2.

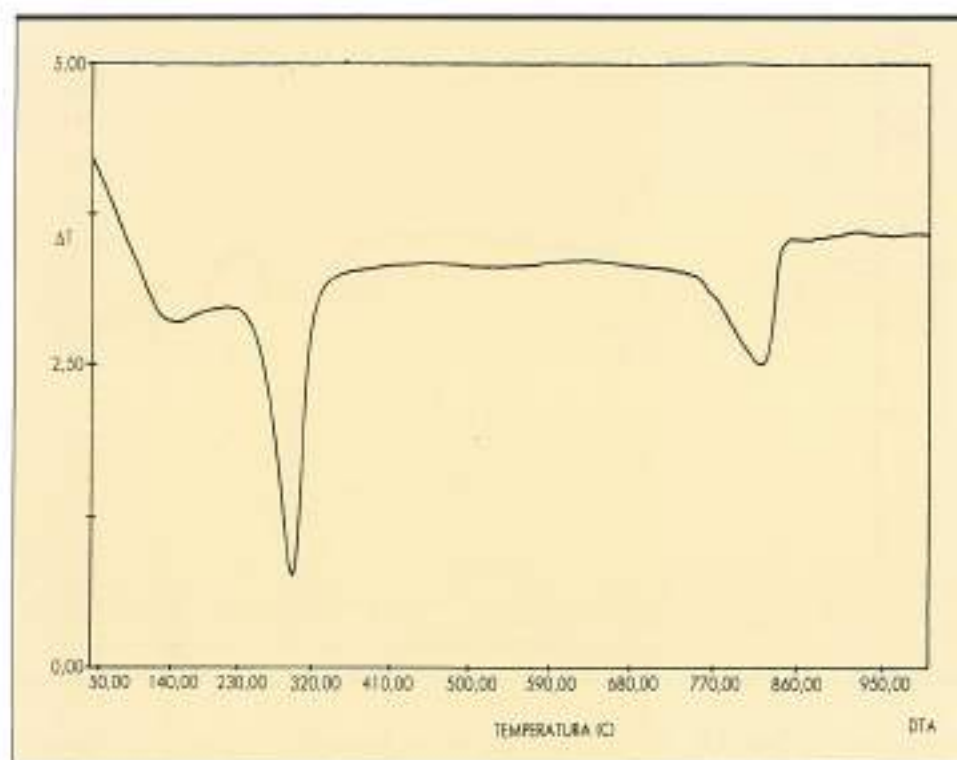


FIGURA 14. Termograma de la muestra M-3.

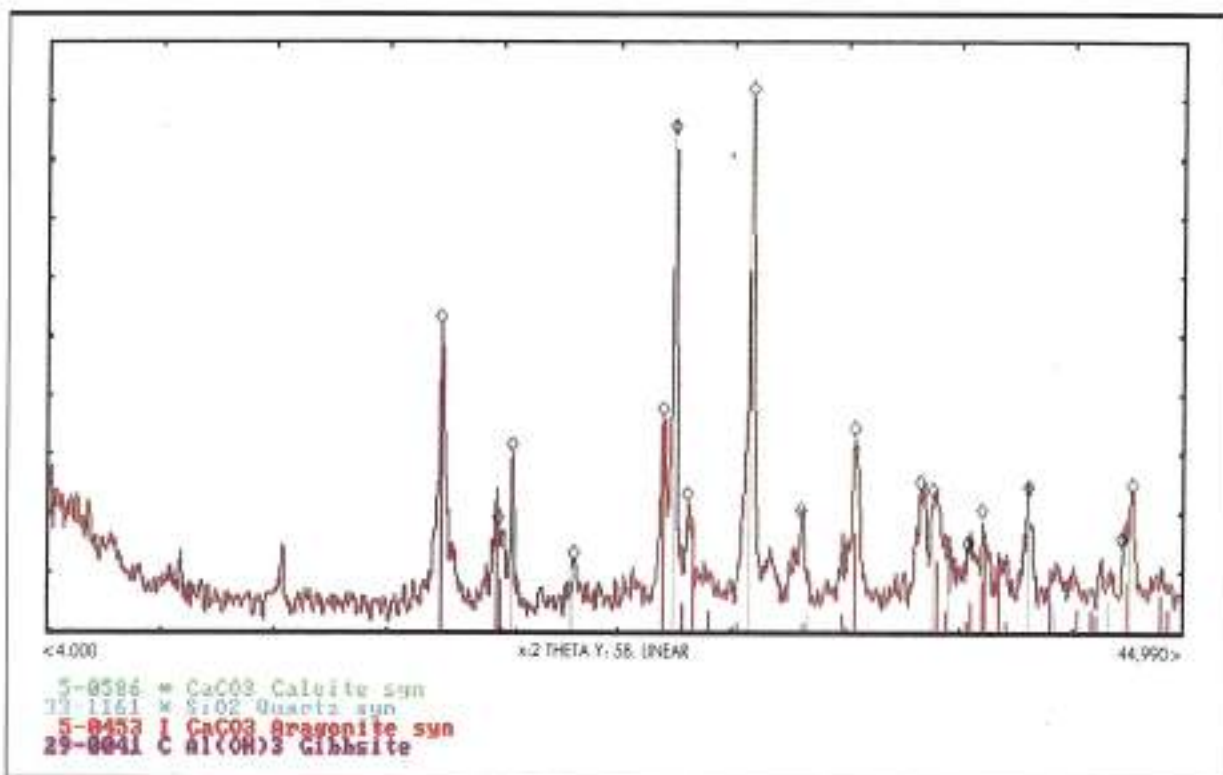


FIGURA 15. Difractograma de la muestra M-3.

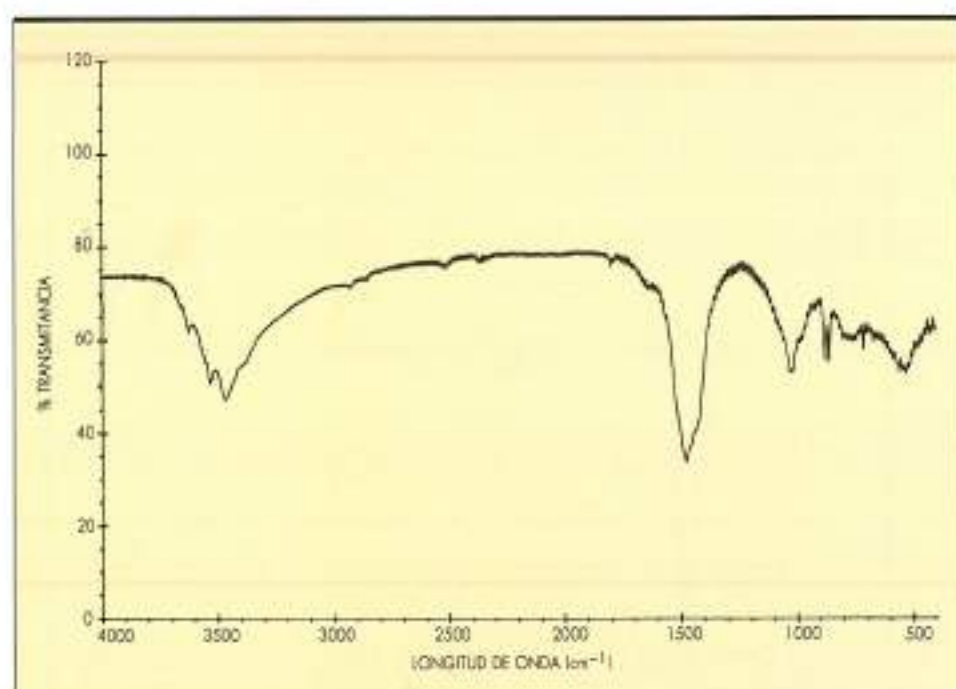


FIGURA 16. Espectro infrarojo de la muestra M-3.

- La presencia de calcita y gibbsita es indicativo de que hay conversión.
- La existencia de aluminatos hexagonales está confirmada por los picos que aparecen en el difractograma y en el termograma (ver tabla 8).

Muestra M-3:

- Cemento aluminoso con un alto grado de conversión.
- Sólo se detectan gibbsita, calcita y aragonito lo que indica que el proceso de degradación está muy desarrollado.

11. BIBLIOGRAFÍA

1. ALVAREZ COLOMER, J. J., y MEDINA DE LA ROSA, E. (1991). *Algunas consideraciones sobre el problema de las viguetas pretensadas de hormigón, fabricadas con cementos aluminosos*. Consejería de Obras Públicas, Vivienda y Agua. Gobierno de Canarias.
2. BATE, C. C. (1984). *High alumina cement concrete in existing building superstructures*, Building Research Establishment, Londres.
3. BICZOK, I. (1972). *La corrosión del hormigón y su protección*. URMO, Bilbao.
4. COL·LEGI D'APARELLADORS I ARQUITECTES TECNICS DE BARCELONA (1991). *Jornades tècniques sobre el ciment aluminós i els seus prefabricats*. Barcelona.
5. NEVILLE, A. (1975). *High alumina cement concrete*. Construction Press, Lancaster.
6. ROBSON, T. D. (1965). *Cementos aluminosos y sus hormigones*. Carcano Hnos, Madrid.
7. INSTITUT DE TECNOLOGIA DE LA CONSTRUCCIÓ DE CATALUNYA (1991). *Recomendaciones para el reconocimiento sistemático y la diagnosis rápida de forjados construidos con cemento aluminoso*. Generalitat de Catalunya. Barcelona.
8. VAZQUEZ, T. (1969). *Espectroscopía de IR aplicada al estudio del cemento*. Monografía IETec, núm. 279. Madrid.
9. VAZQUEZ, T. (1971). *Estudio de algunos componentes del cemento por espectroscopía IR*. Monografía de IETec, núm. 279. Madrid.
10. VAZQUEZ, T.; TRIVIÑO, F., y RUIZ DE GAUNA, A. (1976). *Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso anhidro. Influencia del anhídrido carbónico, la temperatura, la humedad y la adición de caliza en polvo*. Monografía IETec, núm. 334. Madrid.
11. BLENKINSOP, R. D.; CURRELL, B. R., y MIDGLEY (1985). «The carbonation of high alumina cement, part II». *Cement and Concrete Research*, 15, pp. 385-390. EE.UU.
12. BUSHNELL-WATSON, S. M., y SHARP (1985). «The carbonation of the carboaluminates phase hydrated high alumina cement by differential thermal analysis». *Thermochimica Acta*, 93, pp. 613-616. Amsterdam.
13. CALLEJA, J. (1991). «El cemento aluminoso y sus hormigones, parte I». *Cemento y hormigón*, núm. 706, pp. 642-671. Madrid.
14. MIDGLEY, H. G. (1978). «The use of thermanalytical techniques for the detection of chemical attack on high alumina cement concretes». *Thermochimica Acta*, 27, pp. 281-284. Amsterdam.
15. MIDGLEY, H. G. (1978). «The use of thermal analysis methods in assessing the quality of high alumina cement concretes». *Journal of Thermal Analysis*, 13, pp. 515-524.
16. MIDGLEY, H. G., y MIDGLEY, A. (1975). «The conversion of high alumina cements». *Magazine of Concrete Research*, 27, núm. 91, pp. 59-77. EE.UU.
17. TEYCHENNE, D. C. (1975). «Long-term research into the characteristics of alumina cement concretes». *Magazine of Concrete Research*, 27, núm. 91, pp. 78-102. EE.UU.
18. VAZQUEZ, T., y BLANCO, M. T. (1981). «Tabla de frecuencias y espectros de absorción IR de compuestos relacionados con la química del cemento». *Materiales Construcción IETec*, 182, pp. 31-48. Madrid.

"20 AÑOS HACIENDO EL BIEN"

En Cadagua llevamos ya 20 años depurando el agua

20 años al servicio del bienestar de miles de personas en toda España.

Diseñando, creando y desarrollando plantas de tratamiento y depuración de agua.

Explotando, manteniendo y gestionando cualquier sistema de abastecimiento o saneamiento de agua.

En Cadagua, ponemos a su servicio 20 años de experiencia, haciéndolo bien.



 **cadagua**
Tenemos la fórmula

A TODAS LAS PERSONAS QUE CON SU COLABORACION HAN HECHO POSIBLE ESTOS 20 AÑOS DE SERVICIO AL HOMBRE Y LA NATURALEZA,
MUCHAS GRACIAS



TECNILAND

TECNOLOGIAS DEL SUELO



Ejecución de pantallas para cimentación del viaducto de conexión entre la autopista A-17 y el Nudo de la Trinidad, BARCELONA.

ACTIVIDADES

- JETLAND[®], Sistema JET GROUTING[®]
- PILOPLAST[®]
- PILOTES
- MICROPILOTES
- INYECCIONES
- ANCLAJES
- BULONES
- DRENAJES
- TABLESTACADOS
- GUNITADOS
- PARAGUAS PARA TÚNELES
- PANTALLAS

TECNILAND, Tecnologías del suelo es una División de:

TECNILAND, S.A. Edificio Numancia 1 - calle Viriato, 47 - 2ª planta. 08014 BARCELONA Tel. (93) 430 09 33 Fax. (93) 430 65 42
DELEGACIONES: MADRID - LA CORUÑA - MÁLAGA - SANTANDER - SEVILLA - VALENCIA