

EL CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO Y SUS PREFABRICADOS

Servando Chinchón Yepes
y Miguel Ángel Sanjuán Barbudo

MG
MONOGRAFÍAS

PUBLICACIONES
UNIVERSIDAD DE ALICANTE

SERVANDO CHINCHÓN YEPES
MIGUEL ÁNGEL SANJUÁN BARBUDO

EL CEMENTO DE ALUMINATO
DE CALCIO Y SUS
PREFABRICADOS

PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Este libro ha sido debidamente examinado y valorado por evaluadores ajenos a la Universidad de Alicante, con el fin de garantizar la calidad científica del mismo.

Publicaciones de la Universidad de Alicante
Campus de San Vicente s/n
03690 San Vicente del Raspeig
publicaciones@ua.es
<http://publicaciones.ua.es>
Teléfono: 965 903 480

© Servando Chinchón Yepes y Miguel Ángel Sanjuán Barbudo
© de la presente edición: Universidad de Alicante

ISBN: 978-84-9717-306-3

Diseño de cubiertas: candela ink
Composición: Marten Kwinkelenberg



Esta editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional.

Reservados todos los derechos. Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra sólo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Dirijase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

INTRODUCCIÓN

En el sentido más amplio, bajo las siglas CAC (cementos de aluminato de calcio, calcium aluminate cements, ciments d'aluminato de calcium) se agrupa una familia de cementos que se fabrican con bauxitas y calizas y cuyas fases anhidras más importantes son los aluminatos cálcicos. En función de que las bauxitas tengan mayor contenido de aluminio y menor contenido de hierro, los CAC son más blancos y tienen distinto comportamiento.

Los hormigones fabricados con CAC tienen, por comparación con los hormigones fabricados con cementos de base portland (CP), en primer lugar un mejor comportamiento a temperaturas elevadas, en segundo lugar, y con excepción de los medios ricos en álcalis, una durabilidad mayor frente a los ambientes agresivos (especialmente los ricos en sulfatos o ácidos) y, finalmente, un desarrollo de resistencias mucho más rápido.

En la actualidad casi toda la producción de los diferentes tipos de CAC se utiliza en la fabricación de hormigones refractarios aprovechando la primera de las propiedades enunciadas en el apartado anterior. Sin embargo, el objeto de este libro es el estudio de uno de esos tipos de cementos, el CAC que en España se conoció, y se conoce todavía hoy, con el nombre de Cemento Aluminoso y que se utilizó masivamente, entre los años 1950-1970, en la fabricación de prefabricados estructurales de hormigón pretensado y armado.

El CAC se fabricó en muchos países de Europa y de diversas formas: en Francia, España, la antigua Yugoslavia e Inglaterra por fusión de las materias primas en un horno de reverbero, en Alemania por fusión reductora en los altos hornos metalúrgicos ordinarios y en Checoslovaquia y Hungría por

sinterización en horno de ladrillos. Sin olvidar que en España pudo haber, ocasionalmente, importación de alguno de los países citados, el CAC utilizado mayoritariamente y casi exclusivamente fue el Ciment Fondu de la cementera francesa Lafarge o el Cemento Electroland de la cementera española Cementos Molins (esta empresa compró a Lafarge la patente en 1928 y empezó a fabricar el cemento al año siguiente).

Muy pronto se reveló que el hormigón fabricado con CAC tenía un fraguado lento y un endurecimiento extremadamente rápido. Ese rápido desarrollo de resistencias que permitía retirar los encofrados y poner los elementos en servicio pocas horas después del hormigonado fue la causa de que este cemento se utilizara masivamente en la fabricación de elementos estructurales prefabricados.

Con posterioridad se ha demostrado que los hormigones presentaban problemas de durabilidad principalmente por dos causas:

Los compuestos generados en la hidratación tienen un carácter metaestable y se estabilizan dando lugar a otros de menor volumen y liberando gran cantidad de agua. Este fenómeno, termodinámicamente irremediable, disminuye la resistencia del hormigón y aumenta la porosidad haciendo a los hormigones más vulnerables a los agentes agresivos.

La carbonatación del hormigón en presencia de álcalis (proceso conocido como «hidrólisis alcalina») que transforma los hidratos en calcita e hidróxido de aluminio disminuyendo la resistencia de la interfase árido-pasta.

El CAC se utilizó prolijamente en nuestro país, en las primeras décadas de la segunda mitad del siglo 20, en la fabricación de viguetas pretensadas, especialmente en Cataluña (porque esta Comunidad acogió, en ese período, una importante cantidad de emigrantes españoles y por estar ubicada en Barcelona la fábrica de Cementos Molins), pero también en las zonas del resto de España en donde había un gran volumen de construcción. A partir de los problemas de durabilidad observados en los hormigones de CAC como consecuencia, entre otros procesos, de los apuntados en el apartado anterior, el empleo del CAC está prohibido en España en el hormigón pretensado desde el año 1977.

Este libro está dirigido a los estudiantes universitarios de las titulaciones de edificación e ingeniería civil y a los profesionales que trabajan en el sector de la construcción.

Queremos mostrar nuestro agradecimiento a las personas con las que hemos compartido investigaciones y de las que hemos aprendido.

CAPÍTULO 1. EL CAC: COMPOSICIÓN, HIDRATACIÓN Y DESARROLLO DE RESISTENCIAS

1.1. COMPOSICIÓN

El CAC es un conglomerante hidráulico que resulta de la molienda, después de la cocción hasta la fusión, de una mezcla compuesta principalmente de alúmina, de cal, de óxidos de hierro y de sílice en unas proporciones tales que el cemento obtenido contenga, al menos, un 30% de su masa de alúmina.

De acuerdo con la Norma UNE-EN 14647:2006, el Cemento de Aluminato de Calcio deberá ser identificado como Cemento de aluminato de calcio EN 14647 CAC.

El CAC se obtiene por fusión de una mezcla de calizas y bauxitas a una temperatura entre 1450-1550 °C. Después de un enfriamiento lento, el clinker es triturado hasta la finura requerida sin añadirle ninguna adición, en contra de lo que sucede con el CP al cual se añade yeso para retardar el fraguado. En la **Tabla 1** viene reflejada la composición de las materias primas y la del CAC expresadas en sus óxidos mayoritarios.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	TiO ₂ %	MgO %
Bauxita	3.5 – 6	45 – 55	20 – 25	0.5 – 3	2.5 – 3.5	-
Caliza	0.1 – 2	0.25 – 1	0.2 – 0.6	53 – 55.5	-	0.25 – 1
CAC	3 – 5	38 – 40	15 – 18	37 – 39	2 – 4	< 1.5

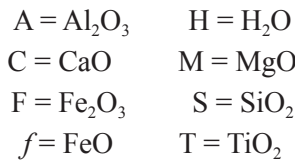
Tabla 1. Porcentaje en óxidos de las materias primas y del CAC

Utilizando técnicas de análisis estructural (difracción de rayos X y microscopía óptica y electrónica) es posible estimar la composición mineralógica de los componentes anhidros del CAC. La fase mayoritaria es el aluminato de calcio (CA) y de ella depende, en gran medida, el comportamiento de los hormigones de CAC. Una composición típica viene reflejada en la **Tabla 2**.

Fase	Notación	Contenido %
Aluminato monocálcico	CA	40-50
Ferrita	C ₄ AF	10-40
Belita	B-C ₃ S	} <10
Gehlenita	C ₂ AS	
Heptaaluminato dodecálcico	C ₁₂ A ₇	2-5
Perovskita	CT	} 2-4
Wüstita	f	

Tabla 2. Composición tipo de un cemento CAC¹

Se utiliza en este libro la notación típica de la química del cemento en la que los óxidos estables están representados por una letra:



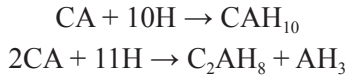
1.2. HIDRATACIÓN Y CONVERSIÓN DE LOS HIDRATOS

Como corresponde a un conglomerante polimineral, el conocimiento de la hidratación del CAC se nutre de las experiencias de hidratación de las fases puras que componen la **Tabla 2**, de las mezclas de parte o de todas esas fases y de la comparación con los estudios de hidratación realizados directamente con el cemento comercial.

1. Calcium Aluminate Cements in Construction A Re-assessment. Technical Report No 46 Concrete Society (1997).

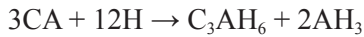
Todas las fases presentes en el CAC (CA, C₁₂A₇, C₄AF y β-C₂S) son hidráulicas y todas deben tenerse en cuenta para comprender el proceso de hidratación. Sin embargo, el proceso de hidratación del CAC se explica solo con la hidratación del CA. La razón es que el CA es la fase mayoritaria, es la fase que contribuye de manera dominante en el desarrollo de resistencias a corto y a largo plazo y, además, son los hidratos del CA los que, por su carácter metaestable, influyen en la durabilidad del hormigón. Las principales reacciones de hidratación pueden enunciarse como sigue:

A bajas y moderadas temperaturas:



Por debajo de 15 °C, el CAH₁₀ es el principal producto, formándose el C₂AH₈ a temperaturas más elevadas.

Alrededor de 60 °C la reacción se presenta como:



Los cambios en los principales productos de hidratación con la temperatura están esquematizados en la Figura 1.

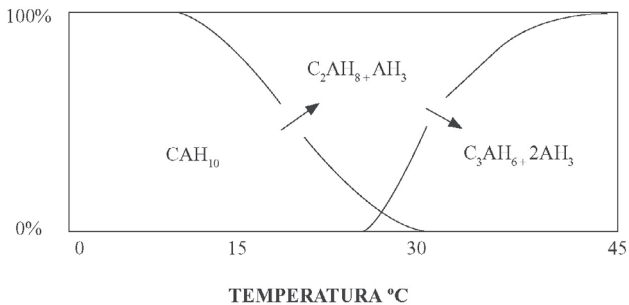
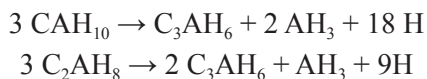


Figura 1. Formación de los distintos hidratos de CAC en función de la temperatura².

Los productos de hidratación iniciales, formados a bajas y moderadas temperaturas, CAH_{10} y C_2AH_8 , son termodinámicamente inestables y evolucionan hacia las fases estables de alta temperatura, C_3AH_6 y AH_3 . La temperatura tiene una gran influencia en la transformación de los hidratos: a 5°C la reacción ocurre muy lentamente y puede tardar varios años en completarse; por el contrario la formación del C_3AH_6 es prácticamente inmediata a la temperatura de 50°C. La humedad juega, también, un papel determinante en la transformación de los hidratos ayudando en los procesos de disolución y re-precipitación.

La transformación de los hidratos es conocida como reacción de **conversión** y a ella se achacan los principales problemas de durabilidad de los hormigones de CAC. Los hidratos formados a bajas temperaturas cristalizan en el sistema hexagonal y tienen una densidad menor que los que resultan de la transformación de éstos que cristalizan en el sistema cúbico. El consecuente incremento de la porosidad que se produce en la reacción de conversión de los hidratos, lleva aparejado una disminución de la resistencia y hace a los hormigones de CAC más vulnerables a los agentes agresivos.

Las reacciones de conversión de los hidratos pueden expresarse del modo siguiente:



2. GEORGE C.M. (1990) Manufacture and performance of aluminous cement: A new perspective. *Calcium aluminate cements*, Ed. R.J.Mangabhai. London, E & FN Spon, pp.181-207

1.3. DESARROLLO DE RESISTENCIAS

Una importante propiedad del CAC es el desarrollo rápido de resistencias. No es infrecuente que los hormigones de CAC a 20 °C alcancen resistencias superiores a 40 MPa a las 6 horas y 70 MPa a las 24 horas. El desarrollo de resistencias está fuertemente influenciado, como en el caso de los CP, por la relación agua/cemento. También está comprobado el efecto que tiene sobre el desarrollo de resistencias la temperatura a las primeras horas de curado. En la Tabla 3 se muestran las resistencias alcanzadas por los hormigones de CAC a diferentes temperaturas de curado; de acuerdo con el autor del estudio, las probetas se curaron durante 4 horas a 18 °C en humedad ambiente y posteriormente se sumergieron 48 horas en agua a las temperaturas marcadas en la **Tabla 3**.

3. GEORGE C.M. (1975) *The structural use of high alumina cement concrete*. Neully-sur-Seine, France, Lafarge Fondu International. 16 pp

Relación Agua/Cemento	Temperatura de Curado (°C)	Resistencia a Compresión (MPa)
0,33	10	91
	20	90
	30	88
	50	68
	70	46,5
0,40	10	81,5
	20	77
	30	78
	50	55,5
	70	34,5
0,50	10	70
	20	72
	30	67,5
	50	32
	70	22
0,67	10	60,5
	20	55
	30	50
	50	24
	70	9

Tabla 3. Resistencia de los hormigones de CAC a diferentes temperaturas de curado.

CAPÍTULO 2. DURABILIDAD DEL CAC

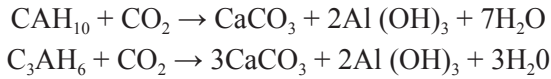
La durabilidad y la resistencia de un hormigón, tanto de CP como de CAC, en diferentes ambientes dependen de las reacciones químicas que se producen entre la pasta de cemento y los agentes agresivos pero también del acceso de esos medios agresivos al hormigón. Si tenemos en cuenta que ambos aspectos son esenciales para determinar el comportamiento de los hormigones, en el caso de los fabricados con CAC es necesario considerar el grado de transformación de los hidratos, no tanto por el distinto comportamiento de los hidratos hexagonales y cúbicos sino por las variaciones en la porosidad y permeabilidad del hormigón que lleva aparejadas la transformación. Con carácter general, para todo tipo de ambientes, los hormigones de CAC convertidos se comportan peor que aquellos en los que no se ha producido la transformación de los hidratos.

2.1. CARBONATACIÓN

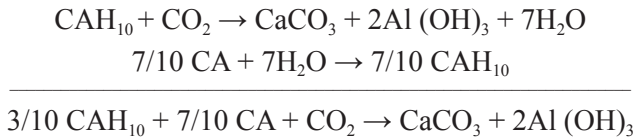
Todavía hoy no están suficientemente investigados algunos de los procesos relacionados con la carbonatación de los hormigones de CAC, especialmente cuando hay presencia de álcalis. A continuación se exponen los dos diferentes procesos de carbonatación de un modo en el que parece haber consenso entre la Comunidad Científica internacional. No obstante se discute más en profundidad la carbonatación en presencia de álcalis, por la importancia que ese fenómeno puede tener en la durabilidad de los hormigones de CAC, en el último Capítulo de este libro.

2.1.1 Carbonatación en ausencia de álcalis

Las reacciones de carbonatación de los aluminatos de calcio hidratados, hexagonales y cúbicos, pueden escribirse como sigue:



En ambos casos el agua liberada debería representar un aumento de la porosidad del hormigón. Sin embargo, en la práctica eso no suele suceder así ya que el agua liberada en la carbonatación se emplearía en la hidratación del cemento anhidro. De acuerdo con las reacciones que explicarían esta hipótesis para el aluminato hexagonal metaestable:



podemos ver que el peso de los productos finales es superior al de los componentes de partida. Eso explicaría que la porosidad del hormigón no sólo no aumentase sino que disminuyera.

La presencia de CaCO_3 , determinadas temperaturas y adecuadas relaciones A/C juegan a favor de la disminución de la velocidad de transformación de los aluminatos cálcicos metaestables con efectos positivos en la porosidad y la resistencia del hormigón. Efecto que lleva aparejada la formación de monocarboaluminato hidratado $-\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}-$.

En grado de estabilidad encontramos monocarboaluminato y sucesivamente los tres polimorfos del CaCO_3 : vaterita, aragonito y calcita. La presencia de una u otra de las fases citadas implicaría que el hormigón se encuentra en un estado de carbonatación más avanzado⁴.

4. *Systematic testing methods on fondu concrete samples for structural engineering.* Lafarge Fondu International (Documento interno)

2.1.2 Carbonatación en presencia de álcalis

Los mecanismos que tienen lugar en los procesos de carbonatación en presencia de álcalis pueden expresarse del modo siguiente:

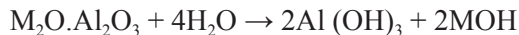
Los hidróxidos alcalinos contenidos en el agua libre del hormigón ascienden por capilaridad a través de los poros y se depositan en la superficie. Allí se carbonatan por acción del CO_2 atmosférico, por ejemplo:



Los carbonatos alcalinos así formados descomponen los aluminatos de calcio hidratados dando lugar a carbonato cálcico y aluminatos alcalinos, por ejemplo:



En presencia de agua, los aluminatos alcalinos se hidrolizan liberando alúmina hidratada e hidróxidos alcalinos, por ejemplo:



Y el ciclo puede volver a comenzar hasta el consumo total de los aluminatos de calcio hidratados. Este fenómeno conocido como «**hidrólisis alcalina**» termina con la destrucción total del hormigón. Las personas que trabajan en durabilidad sólo observarán los productos finales, como si el proceso descrito anteriormente se resumiese en una sola reacción:



En los hormigones de CAC es imprescindible, por tanto, que no haya contacto con los álcalis, estén estos en las aguas de amasado, en los áridos ó en los hormigones de CP adyacentes.

Es suficientemente conocido que la mineralogía de los áridos tiene una influencia determinante en la durabilidad del hormigón en general y del fabricado con CAC en particular. En la «Guide d'emploi en elements de structure de genie civil» de los CAC de Lafarge, elaborada por esta Sociedad en colaboración con el Laboratoire Central de Ponts et Chaussées hay un apartado dedicado a los áridos. En ese apartado se prohíbe, para los hormigones,

el uso de áridos susceptibles de liberar álcalis, como por ejemplo granitos alterados, esquistos, rocas con gran cantidad de feldespatos y/o micas, recomendando, por el contrario, áridos calizos.

También por razones similares está prohibida, para hormigones con fines estructurales, cualquier mezcla de cementos CAC y CP, así como la reparación de viguetas de CAC con morteros u hormigones de CP.

2.2. RESISTENCIA A LOS SULFATOS

El CAC surge como resultado de una investigación incentivada por el gobierno francés para solucionar el mal comportamiento de los hormigones de CP en lugares ricos en sulfatos, principalmente en construcciones al lado del mar. En ese tipo de ambientes, los buenos hormigones de CAC se han comportado bien lo que justifica sobradamente esas investigaciones.

En el libro de Robson⁵ sobre los Cementos aluminosos y sus hormigones encontramos suficientes citas de trabajos relacionados con el comportamiento de los hormigones de CAC en medios ricos en sulfatos, por ejemplo:

1. Un estudio en el que se muestra que, después de una exposición de 21 años en una zona de mareas de la costa occidental de Noruega, se obtenía una resistencia satisfactoria en las probetas de hormigón de CAC y de cemento puzolánico, en contra de lo que sucedía con las probetas fabricadas con CP.

2. Otro trabajo realizado durante 20 años en Ostende en el que se observó un buen comportamiento de los hormigones fabricados con CAC y con CP con adición de escorias.

3. Un estudio de Eckhardt y Krousbain que muestra buenos resultados para los hormigones de CAC, después de 19 años de experiencias en Wilhemshaven.

5. ROBSON T.D. (1965) *Los cementos aluminosos y su hormigones*. Edt. Cercamo Hnos. (Traducción del inglés de F. Soria Santamaría).

4. Feret llegó a conclusiones parecidas experimentando con hormigones de CAC en diferentes lugares de Francia.

5. Miller y Manson experimentaron con hormigones de CAC en las aguas del lago Medicine en Dakota del Sur (con una concentración aproximada del 5% de sulfatos) llegando a la conclusión de que, después de 20 años, los hormigones conservaban sus propiedades intactas.

Todavía con experiencias relacionadas con el ataque de sulfatos, pero ahora en un ambiente no marino, en un trabajo de Scrivener y Capmas⁶ se cita que, entre 1916 y 1923, se usaron alrededor de 7000 toneladas de CAC en la construcción de varias líneas de ferrocarril en Francia que atravesaban regiones que contenían anhidrita y yeso. Los hormigones de CAC, incluso los fabricados con áridos contaminados con esos sulfatos cálcicos, se comportaron sin problemas de durabilidad.

La formulación del ataque por sulfatos es un problema que presenta algunas lagunas incluso en los hormigones de CP, aunque hay unanimidad en considerar que los sulfatos reaccionarían con la portlandita liberada en la hidratación del CP para dar yeso y, en el caso de que los CP no sean resistentes a los sulfatos, el yeso reacciona con el C₃A sobrante para dar etringita secundaria de carácter fuertemente expansivo (**Fotos 1 y 2**)⁷.

6. SCRIVENER K.L. and CAPMAS A. *Calcium aluminate cements* in Lea's Chemistry of cement and concrete ed P.C. Hewlett (1998) pp 710-778.

7. Fotos S. CHINCHÓN.

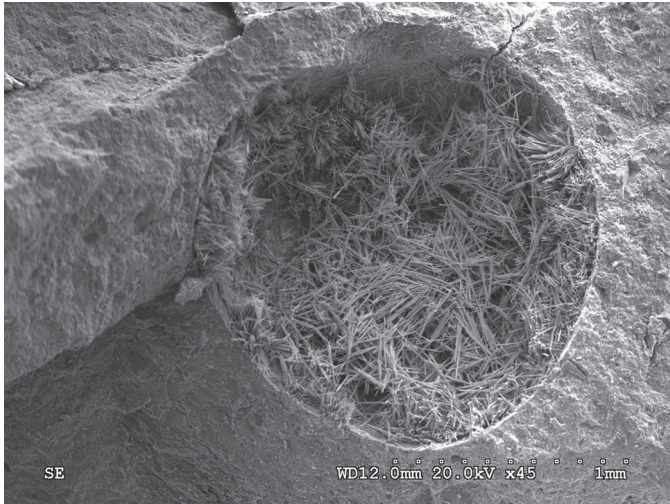


Foto 1. Etringita relleno un poro.

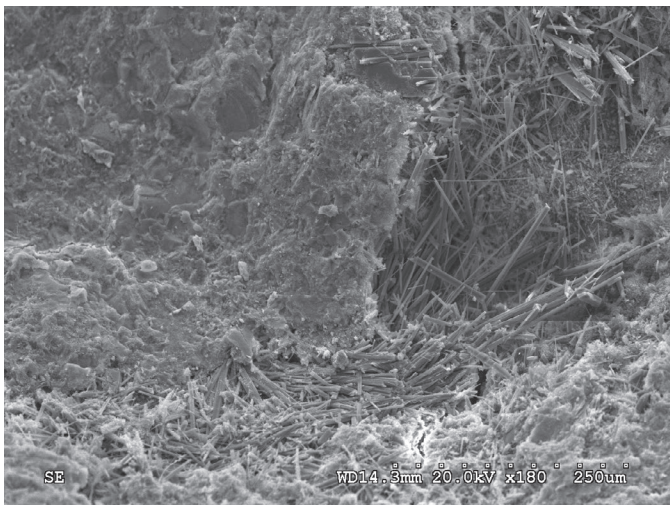


Foto 2. Etringita rompiendo un árido.

En el caso de los hormigones de CAC, los mecanismos de ataque por sulfatos no están bien investigados aunque las experiencias citadas en los párrafos anteriores, y muchas otras, avalan el uso de los hormigones de CAC en medios ricos en sulfatos. Para la mayoría de autores ese buen comportamiento se debe a la ausencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para Scrivener y Capmas⁸ indudablemente, los aluminatos cálcicos hidratados pueden reaccionar para formar etringita incluso a bajas concentraciones de SO_4^{2-} . Sin embargo, estos autores no tienen claro cuales son las circunstancias bajo las cuales la formación de etringita es destructiva.

2.3. RESISTENCIA A LOS ÁCIDOS

Ninguna pasta de cemento, sea de CP o de CAC, es termodinámicamente estable en condiciones de acidez elevada. Sin embargo, existen notables diferencias que permiten explicar porqué el comportamiento de los hormigones de CP y el de los hormigones de CAC es distinto.

Los factores que determinan la severidad del ataque ácido en los hormigones son:

1. La cantidad de ácido necesaria para disolver una cantidad determinada de cemento.

2. La cinética de la reacción ácido-pasta de cemento.

En el caso de las pastas de CP, los dos hidratos más importantes (portlandita y C-S-H) son rápidamente atacados por disoluciones con un $\text{pH} < 7$.

En el caso de las pastas de CAC los compuestos hidratados son los aluminatos cálcicos hidratados y el hidróxido de aluminio, generalmente en fase gibbsita $-\text{AH}_3-$. La gibbsita sólo es atacada con valores de $\text{pH} < 4$ y cuando lo es, el ataque es más lento.

Por las razones expuestas, los hormigones de CAC, que tienen una buena resistencia a la acidez en condiciones de $\text{pH} > 4$ y que presentan una velocidad de disolución de la matriz cementante mucho menor que la de los hormi-

8. SCRIVENER K.L. and CAPMAS A. *Calcium aluminate cements* in Lea's Chemistry of cement and concrete ed P.C. Hewlett (1998) pp 710-778.

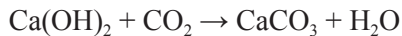
gonos de CP, los hace más adecuados para un amplia gama de aplicaciones industriales.

2.4. RESISTENCIA A LOS CICLOS HIELO-DESHIELO

Puesto que el deterioro que sufre el hormigón frente a los ciclos hielo-des-hielo es un deterioro exclusivamente físico, no deben considerarse diferentes los hormigones de CAC y los de CP. Capmas y George (1994)⁹ indican que un hormigón de CAC con una resistencia superior a 50 MPa y una porosidad menor del 13% tiene un comportamiento satisfactorio frente a las heladas.

2.5. LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS

Está extensamente aceptado que el acero está pasivado en los hormigones de CP gracias al elevado pH (> 12,5) generado en la hidratación del cemento. Y está documentado y admitido que la disminución de pH que se produce como consecuencia de la carbonatación es la responsable de una corrosión generalizada. La reacción de carbonatación, que disminuye el pH del hormigón hasta unos valores de ≈ 9 , se formula como el paso de la portlandita a calcita:



En el caso del CAC, tal como queda expuesto en el **apartado 2.1**, la carbonatación afecta a los hidratos y en los productos finales la cantidad de Al(OH)_3 no sólo no disminuye sino que aumenta. Esa es la causa por la cual no se producen, en estos hormigones, unas variaciones importantes de pH.

De acuerdo con las investigaciones realizadas, el pH de las disoluciones que ocupan los poros en las pastas de CAC alcanza unos valores de aproximadamente 11,6 a las pocas horas y aumenta a unos valores de entre 12,2 y

9. CAPMAS A. and GEORGE C.M. (1994) *Durability of calcium aluminate cement concretes* Advances in cement and concrete. Proceedings of engineering foundation conference, Durham N.H. Materials engineering division, ASCE pp 377-405.

12,4 después de 12 horas¹⁰. El contenido de álcalis del CAC es muy pequeño pero también lo es la capacidad de incorporarse a las estructuras de los hidratos¹¹, por lo que los valores de pH son muy similares en las pastas de CP y de CAC; de hecho se ha confirmado experimentalmente que los valores de pH de los hormigones de CAC, estén o no convertidos, son suficientes para evitar la corrosión de las armaduras¹².

El ingreso de cloruros en el hormigón de CAC, y la manera de como afecta a la corrosión de las armaduras, ha sido estudiado por diversos autores. Goñi et al¹³ demuestran que concentraciones de Cl^- hasta valores de un 0,4% no afectan a la corrosión mientras que, cuando la concentración es de un 1%, comienza una corrosión activa a partir de 30 días y continúa hasta los 40 días en que la armadura está de nuevo pasivada. Para Macías et al¹⁴ se produce corrosión de las armaduras en todas las muestras de CAC para una adición del 1,8% de Cl^- aunque esa corrosión es marginal en las muestras curadas a 25°C puesto que la mayor cantidad de cloruros forma sal de Friedel.

10. SCHEWIETE HE, LUDWIG V, MÜLLER P (1996) *Bentonsteinzeitung* 32: 141,238.

11. MACÍAS A, KINDNESS A, GLASSER FP. (1996) *Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55°C: chemical and physical factors* Journal of Materials Science 31: 2279-89.

12. GOÑI S, ANDRADE C, PAGE CL (1991) *Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar samples: Effect of chloride* Cement and Concrete Research 21 n° 4: 635-646.

13. GOÑI S, ANDRADE C, PAGE CL (1991) *Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar samples: Effect of chloride* Cement and Concrete Research 21 n° 4: 635-646.

14. MACÍAS A, KINDNESS A, GLASSER FP. (1996) *Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55°C: chemical and physical factors* Journal of Materials Science 31: 2279-89.

Sanjuán^{15 16 17} ha investigado la formación de cloroaluminatos en morteros y hormigones de CAC. Según este autor los hidratos del CAC reaccionan con los iones cloruro para formar cloroaluminatos (sal de Friedel) reduciendo el contenido de Cl^- en la solución que ocupa la porosidad abierta de los morteros y decreciendo el riesgo de corrosión. Desde ese punto de vista, los morteros y hormigones de CAC se comportarán mejor frente a la corrosión que los fabricados con CP. En esos estudios se explica, no obstante, que parte de los cloruros de la sal de Friedel pueden ser liberados como Cl^- libre si se producen modificaciones en el pH de la solución lo que contribuiría a incrementar el riesgo de corrosión. Por esa razón, el autor hace énfasis en la importancia de la porosidad y, consecuentemente, en la transformación de los aluminatos hexagonales a cúbicos.

15. A.G. CONSTANTINOU, M.A. SANJUÁN and K.L. SCRIVENER (1995) *Electrochemical and microstructural performance of steel reinforced carbonated and non-carbonated mortars in a saline environment* Corrosion 95 The NACE International Annual Conference and Corrosion Show. Paper No. 284: 12pp.

16. M.A. SANJUÁN (1997) *Formation of chloroaluminates in calcium aluminate cements cured at high temperatures and exposed to chloride solutions* Journal of Materials Science 32: 6207-6213.

17. M.A. SANJUÁN (2000) *Overview on electrochemical parameters to assess the corrosion state of steel reinforcement in CAC mortar and concrete* Journal of Material Science 35: 105-108.

CAPÍTULO 3. APLICACIONES DEL CAC

Los hormigones fabricados con CAC se han utilizado y se utilizan para diferentes aplicaciones en edificación y en obra civil, aprovechando las propiedades más importantes de ese tipo de cemento: endurecimiento rápido, durabilidad en medios agresivos y buen comportamiento a temperaturas elevadas.

Hay una propiedad menos conocida del CAC que hace que sea utilizado cada día más en aplicaciones relacionadas con el medio ambiente. Esa propiedad consiste en que los compuestos formados en la hidratación del CAC pueden incorporar a su estructura diferentes cationes metálicos lo que permite que este conglomerante sea utilizado en procesos de inertización de metales pesados.

En este capítulo se muestran algunos ejemplos de las aplicaciones de los hormigones de CAC.

3.1. APLICACIONES DEL CAC CUANDO SE REQUIERE UN ENDURECIMIENTO RÁPIDO

Como se ha citado repetidamente, el endurecimiento del CAC es extremadamente rápido lo que permite poner en obra el hormigón en un tiempo que varía entre 6 y 24 horas. Esa propiedad es la que se aprovechó para fabricar viguetas de hormigón pretensado y armado (a los prefabricados estructurales y a su durabilidad dedicamos varios Capítulos de este libro).

El rápido endurecimiento de los hormigones de CAC es también la causa de que sean utilizados para diferentes obras de ingeniería relacionadas con las construcciones geotécnicas, como minas y túneles, cuando se busca estabilizar rápidamente las excavaciones. Para ello se utilizan, además del CAC, mezclas de CP y CAC con lo que se consigue aumentar la velocidad de endurecimiento.

El CAC ofrece grandes posibilidades para la reparación de puentes, reinstalación rápida de cortes de carreteras, reparación de pasos a nivel, instalación de señales de tráfico y para hormigonar en las intersecciones de carreteras con mucho tráfico. También se utiliza en obras de menor envergadura en las que se necesita acelerar la ejecución como por ejemplo en las entradas a tiendas, oficinas, factorías y talleres, en la instalación de stands en salas de exposición y en cimentaciones para el traslado rápido de maquinaria a una nueva ubicación.

En el trabajo de Escrivener y Capmas¹⁸, que recogemos en la **Tabla 4**, se describen algunos ejemplos de utilización de los hormigones de CAC cuando se requiere un rápido endurecimiento.

18. SCRIVENER K.L. and CAPMAS A. *Calcium aluminate cements* in Lea's Chemistry of cement and concrete ed P.C. Hewlett (1998) pp 710-778.

Situación	Problema	Ventajas de utilizar hormigones de CAC
Gradas de hormigón del Ferri del Canal de la Mancha.	El hormigón de CP estaba deteriorado por la acción del agua de mar; la reparación con un hormigón similar necesitaba varios días y además era necesario construir un dique para achicar el agua de mar durante su construcción.	El hormigón viejo fue saneado y se reparó con hormigón de CAC. El endurecimiento fue tan rápido que se completó el trabajo en el intervalo de tiempo que medió entre la marea baja y la marea alta.
Reparación de un tablero en la autopista de Bangkok 1989-1990.	Se necesitaba minimizar los problemas de tráfico en una autopista muy transitada.	Con el hormigón de CAC el trabajo se completó durante la noche y la autopista se abrió al tráfico a la mañana siguiente.
Ampliación de un puente al sur de los Alpes, Francia 1989	El puente era la única conexión a través de un barranco entre dos comunidades vecinas.	Usando hormigón de CAC el puente fue ampliado de 4,5 a 8 metros y reabierto a las 12 horas.

Tabla 4. Ejemplos de aplicaciones del CAC cuando se requiere rápido endurecimiento.

3.2. HORMIGONES DE CAC PARA CONSTRUCCIONES EN MEDIOS AGRESIVOS

La resistencia química del CAC es utilizada en la construcción de suelos, tanques, sumideros, colectores y cimentaciones en una gran variedad de industrias donde existen productos agresivos.

Los morteros y hormigones de CAC tienen una larga historia en la fabricación o recubrimiento de tuberías de aguas residuales o en albañales que transportan aguas fecales. Su utilización en esas aplicaciones se relaciona con el buen comportamiento a la abrasión y la resistencia a los ácidos. En el trabajo de Escrivener y Capmas¹⁹ se citan varios ejemplos del comportamiento a largo plazo del CAC en esas aplicaciones :

19. SCRIVENER K.L. and CAPMAS A. *Calcium aluminate cements* in Lea's Chemistry of cement and concrete ed P.C. Hewlett (1998) pp 710-778.

En 1950 fueron instaladas en Australia (Mildura, Victoria, Bundaburg y Queensland) tuberías de aguas residuales; cuando fueron inspeccionadas en 1990, todavía estaban en buen estado.

También en 1950 se construyeron en Kuala Lumpur tuberías de CP con un recubrimiento de 13 mm de mortero de CAC que siguen estando en uso. En 1960 se construyeron varios kilómetros de tuberías de CP recubiertas de CAC en Durban (África del Sur) y en 1980 unas similares en El Cairo (Egipto).

El CAC ha mostrado ciertas ventajas en el apantallamiento de los reactores atómicos, ya que retiene una gran cantidad de agua combinada a temperaturas moderadamente altas. De acuerdo con ello aumenta ligeramente el contenido de hidrógeno en el hormigón lo que le convierte en un material más adecuado para protegerse contra los neutrones rápidos.

3.3. HORMIGONES RESISTENTES AL CALOR Y HORMIGONES REFRACTARIOS

A pesar de que el CAC no fue desarrollado para ser utilizado en hormigones resistentes al calor, actualmente ésta es la aplicación más importante. La capacidad refractaria de los CAC(s) aumenta en proporción directa a como lo hace la relación alúmina/cal. Por esa razón para esas aplicaciones se han desarrollado otros tipos de cementos de aluminato de calcio diferentes al CAC/R UNE 80.310:1996.

La capacidad del CAC para resistir altas temperaturas está asociada a la ausencia de portlandita $-\text{Ca}(\text{OH})_2-$ en la pasta de cemento. En efecto, a temperaturas aproximadas de 500 °C la portlandita del CP hidratado se deshidrata dando lugar a cal viva $-\text{CaO}-$. Esa es una reacción reversible puesto que la cal viva se hidrata de nuevo para dar portlandita en un proceso expansivo que destruye la capacidad cementante.

Dentro de los hormigones diseñados para que se comporten bien a temperaturas elevadas podemos diferenciar los hormigones resistentes al calor, los hormigones refractarios convencionales y los hormigones térmicamente

aislantes. En la **Tabla 5** de Scrivener y Capmas²⁰ se muestran los diferentes tipos de CAC y de áridos así como las temperaturas que pueden alcanzar los hormigones sin perder sus propiedades resistentes.

Se entiende por hormigones resistentes al calor aquellos que soportan temperaturas de hasta 900-1000 °C sin pérdida de resistencia. Esos hormigones están fabricados con cemento CAC convencional (con un contenido aproximado de Al_2O_3 del 40%) y áridos graníticos o basálticos.

Los hormigones refractarios convencionales contienen una cantidad que varía entre el 15 y el 25% de diferentes tipos de CAC (de entre el 40 y el 80% de Al_2O_3) y áridos de elevada estabilidad térmica.

Los hormigones térmicamente aislantes se diferencian de los refractarios convencionales y de los resistentes al calor en que tienen una muy baja conductividad térmica. Esa propiedad se consigue utilizando áridos ligeros naturales y artificiales.

20. SCRIVENER K.L. and CAPMAS A. *Calcium aluminate cements* in Lea's Chemistry of cement and concrete ed P.C. Hewlett (1998) pp 710-778.

Tipo de cemento	Al ₂ O ₃ (%)	Tipo de árido	Temperatura límite (°C)
Hormigones resistentes al calor			
CAC gris	40	Granito/Basalto	700-800
CAC gris	40	Esmeril	1000
CAC gris	40	Alag ²¹	1100
CAC marrón	50	Olivino	1200
Hormigones refractarios convencionales			
CAC gris	40	Chamota	1300
CAC marrón	50	Chamota	1400
CAC blanco	70	Chamota	1450
CAC gris	40	Silimanita, gibbsita	1350
CAC marrón	50-55	Silimanita, gibbsita	1450
CAC blanco	70	Silimanita, gibbsita	1550
CAC gris	40	Alúmina fundida marrón	1400
CAC marrón	50-55	Alúmina fundida marrón	1550
CAC blanco	70	Alúmina fundida marrón	1650
Hormigones refractarios convencionales			
CAC blanco	80	Alúmina fundida marrón	1750
CAC blanco	70	Alúmina fundida blanca	1800
CAC blanco	80	Alúmina fundida blanca	1850
CAC blanco	70	Alúmina tabular	1800
CAC blanco	80	Alúmina tabular	1900
Hormigones térmicamente aislantes			
CAC gris	40	Piedra pómez, diatomita	900
CAC gris	40	Vermiculita, perlita	1000
CAC gris	40	Lytag ²² , Arcilla expandida	1100
CAC marrón	50	Chamota expandida	1300
CAC blanco	70	Alúmina burbujeada	1700
CAC blanco	80	Alúmina burbujeada	1800

Tabla 5. Hormigones resistentes al calor y hormigones refractarios.

21. Árido sintético fabricado por Lafarge de excelente comportamiento a la abrasión, a la corrosión y al choque térmico que se emplea en morteros y hormigones de ciment fondu.

22. Árido ligero producido a partir de cenizas volantes.

3.4. PROCESOS DE SOLIDIFICACIÓN-INERTIZACIÓN UTILIZANDO CAC²³

Los procesos de solidificación-inertización son procesos en los que un residuo tóxico se transforma en una sustancia no tóxica.

Se entiende por solidificación la transformación de un residuo ya sea líquido, lodo pastoso ó sólido pulverulento en un sólido monolítico de baja permeabilidad. La solidificación no implica necesariamente una interacción química entre los residuos y los agentes solidificantes, pero sí supone, al menos, una unión mecánica de los residuos dentro de la masa monolítica en un medio mucho más impermeable.

Por otra parte se denomina inertización ó estabilización a la reducción del peligro potencial de un residuo mediante el paso de sus elementos contaminantes a una forma de menor movilidad, solubilidad ó toxicidad. Esta inertización del residuo implica necesariamente un cambio de estado físico.

En los procesos de solidificación-inertización de residuos se han empleado distintos tipos de conglomerantes: cal aérea, cal aérea mezclada con cenizas volantes y CP. Es de este conglomerante hidráulico del que podemos encontrar más referencias en la bibliografía especializada.

En general, desde el punto de vista macroscópico, en los procesos de solidificación-inertización de residuos inorgánicos basados en el uso del CP se admite que el proceso de inertización tiene lugar debido a que al convertir el residuo en un sólido monolítico se reduce su permeabilidad, y a que el elevado pH que se genera durante la hidratación del cemento favorece la formación de compuestos insolubles de los componentes inorgánicos. Estos compuestos insolubles quedan retenidos en la matriz, y con ello se reduce considerablemente la velocidad de lixiviación de los elementos contaminantes.

Sin embargo, a nivel microscópico, los mecanismos de fijación de compuestos metálicos durante la hidratación del CP han sido poco investigados, debido a la complicación que introduce el hacer intervenir nuevos elementos

23. Párrafos tomados del artículo de S. Chinchón, P. Moya, F. Guirado and S. Gali (2000) Incorporación de Pb a los hidratos del cemento aluminoso. *Geotemas* Vol I (3): 93-95.

en la ya compleja química del cemento. Por esta razón, no es de extrañar que, en nuestros días, aun exista controversia acerca de si el residuo queda atrapado físicamente en la matriz inorgánica, o si tiene lugar una estabilización química entre el residuo y los materiales inorgánicos.

Por otra parte, se ha comprobado que la cantidad de metales presente en los lixiviados obtenidos sobre un residuo inertizado con CP, es considerablemente más baja que la calculada mediante el valor teórico del producto de solubilidad. Para justificar este hecho, se han postulado varios mecanismos de fijación de los elementos tóxicos en la matriz del cemento, como la adsorción por los hidratos del cemento, la sustitución y la solución sólida en la estructura del hidrato, o la formación de compuestos insolubles. Sin embargo, muchas de estas deducciones se refieren a observaciones e interpretaciones semicuantitativas, que no permiten una incontestable clarificación de los fundamentos.

Concretamente, Lieber²⁴, que ha estudiado el efecto de los compuestos de Zn y Pb en la hidratación del CP, ha observado, para el caso del plomo, que el retraso en el fraguado es debido a un bloqueo de la superficie del C_3S ; en el caso cinc, es probable que se produzca su integración en la capa de C-S-H. Bishop²⁵, investigando la lixiviación de residuos inorgánicos inertizados en matrices de cemento, asegura que el Pb se encuentra fuertemente complejado en la matriz del CP.

En conclusión, existe un acuerdo bastante extendido de que el retraso en la hidratación del cemento, que se presenta al adicionar sustancias tóxicas, es debido a la formación de una capa sobre la superficie de las partículas de cemento que inhibe la hidratación. Hay que hacer constar, sin embargo, que las diversas investigaciones dirigidas a conocer los mecanismos de fijación de los metales en el seno de la matriz del CP no han conducido a conclusiones

24. LIEBER W (1968) *The influence of lead and zinc compounds on the hydration of portland cement*. En 5th International Symposium of Chemistry of Cement, Tokyo. Supplementary paper II-22, pp. 444-454.

25. BISHOP, P.L. (1988) Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. *Hazard. waste hazard. mater.* 5: 129-143.

cuantitativas, aunque han permitido postular diversos mecanismos de retención de los metales, que dependen, entre otros factores, de la concentración y del tipo de sustancia adicionada.

En nuestra opinión, la posibilidad de estudiar la fijación de los metales en las estructuras de los hidratos del CP cuenta con un problema grave para los mineralogistas: la portlandita, que es el único compuesto cristalino que se produce, en una cantidad apreciable, en la hidratación de los silicatos di y tricálcicos, desaparece por carbonatación. Y la otra fase mayoritaria, el C-S-H, tiene estructura de compuesto amorfo.

El CAC presenta, con respecto al CP, varias ventajas:

a) Los hidratos hexagonales, CAH_{10} y C_2AH_8 , son cristalinos. Por su carácter metaestable, los hidratos hexagonales se transforman en hidratos cúbicos, C_3AH_6 , y gibbsita, $Al(OH)_3$, también cristalinos. De este modo, es posible estudiar la posible incorporación de metales en las estructuras de los hidratos originales y en las de las fases de neoformación, utilizando microscopía electrónica y difracción de rayos X.

b) Mientras que en el caso del CP, la presencia o no de portlandita rebaja el pH de 12.5 a 9, en el CAC los procesos de carbonatación son diferentes, quedando siempre una reserva de gibbsita, que asegura un pH del orden de 11.5, y favorece la formación de compuestos insolubles de los componentes inorgánicos. Podría estudiarse también la posible sustitución de algún metal en las estructuras resultantes de los procesos de carbonatación: bien en los polimorfos del hidróxido de aluminio (gibbsita, bayerita, nordstrandita), bien en los polimorfos del carbonato cálcico (vaterita, aragonito, calcita).

Como ejemplo se han preparado aluminatos cálcicos hidratados, hexagonales C_2AH_8 y cúbicos C_3AH_6 : los aluminatos hexagonales se obtienen hidratando el CA (obtenido por sinterización utilizando una mezcla de calcita y alúmina), a temperatura ambiente, en agua con una pequeña concentración de nitrato de Pb $-Pb(NO_3)_2$ -; los aluminatos cúbicos se han obtenido en las mismas circunstancias que los aluminatos hexagonales, solamente incrementando la temperatura a 40°C.

Las fotos de microscopía electrónica de los aluminatos²⁶ (**Fotos 3 y 4**) y los microanálisis por dispersión de energías muestran con absoluta seguridad que el Pb se ha incorporado a las estructuras de los aluminatos.

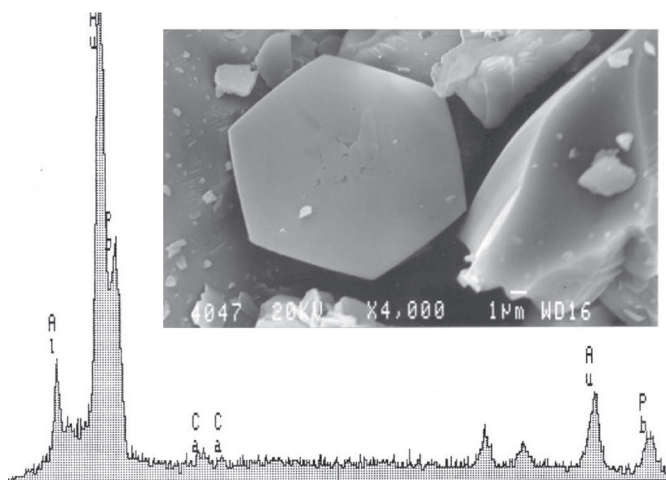


Foto 3. Aluminato cálcico hexagonal con Pb incorporado a su estructura.

26. Fotos S. CHINCHÓN

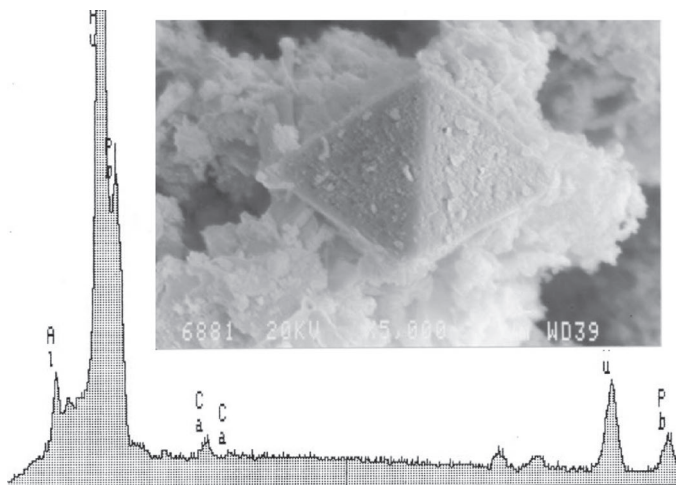


Foto 4. Aluminato cálcico cúbico con Pb incorporado a su estructura.

CAPÍTULO 4. CONTROL DE CALIDAD DEL CAC

En la mayoría de países existen normas que regulan el empleo del CAC puesto que es un conglomerante ampliamente utilizado desde hace muchos años. Existen Normas relativas al CAC como material pero también otras referidas a la aplicación del CAC en hormigones estructurales. Curiosamente no existen apenas Normas que regulen el CAC en hormigones refractarios ni en otros tipos de aplicaciones distintas del hormigón armado y pretensado. En la **Tabla 6** vienen reflejadas las Normas que regulan el CAC como material en diferentes países del mundo.

País	Norma	Utilidades
China	GB201	
Corea	KSL 5205	Para refractarios
Croacia	CRS B.C1.015	
Francia	NF P15-315	Conglomerantes hidráulicos. Cemento aluminoso fondu. AFNOR, 1991
	NF P15-316	Conglomerantes hidráulicos. Empleo del cemento aluminoso fondu en elementos estructurales. AFNOR 1991
	NF P15-317	Conglomerantes hidráulicos. Cementos resistentes al agua de mar. AFNOR 1995
	NF P15-319	Conglomerantes hidráulicos. Cementos resistentes a los sulfatos. AFNOR 1995
Holanda	NEN 3550: 1995	Cementos; definiciones, requerimientos e inspección. NNI 1995
Hungría	MSZ 4702/9	
India	IS 6452	
Italia	Ley No. 595/65	De acuerdo con el Decreto de fecha 3/6/68
Japón	JIS R2511	Cemento aluminoso para refractarios. Comité de Normas Industriales Japonés, 1995
Paraguay	NP 70	
Reino Unido	BS915: 1995	Especificaciones del cemento aluminoso (high alumina cement). Parte 2: Unidades de medida. Modificaciones hechas en 1994 a la Norma BS 1972(1983)
Rusia	GOST 969	
Taiwán	CNS-3324 R 2070	Para refractarios
Unión Europea	EN 14647:2005 EN 14647:2005 / AC:2006	Usos generales del Cemento de aluminato de calcio

Tabla 6. Normas internacionales que regulan el uso del CA

En España la Norma en vigor es la **UNE-EN 14647:2006** «Cementos de aluminato de calcio –Composición, especificaciones y criterios de conformidad–» que sustituye a la **UNE 80310**: Cementos de aluminato de calcio, de julio de 1996.

La Norma **UNE-EN 14647:2006** es sustancialmente igual que la Norma **UNE 80310:1996** con la diferencia de que contiene dos Anexos Informativos más, uno de ellos el Anexo ZA (Informativo): Provisiones para el mercado CE de los cementos de aluminato de calcio bajo la Directiva de los Productos de Construcción de la Unión Europea.

4.1. LA NORMA UNE 80310:1996 COMPARADA CON LA UNE-EN 14647:2006

El cemento de aluminato de calcio deberá ser identificado como: **CAC UNE-EN 14647**. En esa denominación no se da una cifra que indicaría la clase de resistencia, este cemento tiene una resistencia temprana elevada. Con el CAC se debe tener cuidado al valorar su resistencia, debido a la diferencia en la hidratación y por lo tanto en el desarrollo de la resistencia. Consecuentemente, es normal que en la designación del CAC no se indique la clase resistente.

La Norma UNE 80310 deja claras, ya en la Introducción, dos cuestiones relacionadas con el tipo y la utilización del CAC, a saber:

1ª) El cemento de aluminato de calcio se ha conocido previamente mediante varios nombres alternativos en distintos países, por ejemplo: cemento de alta alúmina, cemento aluminoso, cemento fundido de alta alúmina²⁷.

2ª) El empleo de este cemento se atenderá a lo que estipule la Reglamentación Oficial. En ningún caso será utilizable en hormigón pretensado.

4.2. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma da una definición general del cemento de aluminato de calcio y de su composición. Especifica, asimismo, sus propiedades mecánicas, físicas y químicas y establece las reglas para evaluar la conformidad con dichas especificaciones.

Además de estas exigencias, puede ser útil un intercambio de información adicional entre el fabricante del cemento y el usuario. Dada la especial naturaleza del cemento de aluminato de calcio se incluye en esta norma el Anexo A (Informativo) referente a la correcta utilización de dicho cemento.

Las especificaciones de esta norma conformes con las previsiones de la normalización europea al respecto, están basadas en los resultados de los

27. Cemento de alta alúmina y cemento fundido de alta alúmina se corresponden con la traducción al español de high alumina cement y ciment alumineux fondu que eran, respectivamente, las denominaciones del CAC en Inglaterra y Francia

ensayos del cemento de acuerdo con la Norma UNE-EN 196 *Métodos de ensayo de cemento*.

4.3. NORMAS PARA CONSULTA

En el texto de la UNE 80310 se hacen referencia a las siguientes normas:

UNE 80217 – Métodos de ensayo de cementos. Determinación del contenido de cloruros, dióxido de carbono y álcalis en los cementos (norma incluida actualmente en la UNE-EN 196-2 – Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cemento).

UNE 80401 – Métodos de ensayo de cementos. Métodos de toma y preparación de muestras de cemento.

UNE 80403:1996– Cementos: Evaluación de la conformidad (norma sustituida actualmente por la UNE-EN 197-2 – Cemento. Parte 2: Evaluación de la conformidad).

UNE-EN 196-1 – Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de las resistencias mecánicas.

UNE-EN 196-2 – Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico del cemento.

UNE-EN 196-3 – Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y la estabilidad de volumen.

4.4. ESPECIFICACIONES MECÁNICAS, FÍSICAS Y QUÍMICAS

4.4.1. Resistencia a compresión

La resistencia a compresión del cemento de aluminato de calcio no será inferior a 20 N/mm² a las 6 h ni a 40 N/mm² a las 24 h (**Tabla 7**), cuando haya sido determinada según la Norma UNE-EN 196-1.

Todas las probetas deberán ser desmoldadas después de 6 h ± 15 min. Las probetas a ensayar a la edad de 6 h serán ensayadas inmediatamente después de desmoldadas. Las probetas a ensayar a la edad de 24 horas serán, después de desmoldadas, conservadas en agua de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-1.

4.4.2. Tiempo de fraguado

El tiempo de principio de fraguado, determinado de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-3, no será menor de 60 min (véase **Tabla 7**).

Resistencia a compresión (N/mm ²)		Inicio de tiempo de fraguado (min)
A las 6 h	A las 24 h	
≥ 20	≥ 40	≥ 60

Tabla 7. Especificaciones mecánicas y físicas.

Notas

1. De acuerdo con la Norma UNE-EN 196-1 los morteros deben ser confeccionados con una relación agua/cemento de 0,5. Esta relación agua/cemento debe ser considerada como un convenio para las condiciones de ensayo y es distinta de las especificaciones de la relación agua/cemento requerida para las aplicaciones prácticas, que es ≤ 0,4.

2. Los cementos de aluminato de calcio poseen endurecimiento muy rápido, y el aumento de resistencias a la edad de 28 días, a 20 °C, no es relevante, por lo que solamente se especifican valores a edades de 6 y 24 h.

3. Los valores obtenidos a partir de estos ensayos no deben ser tenidos en consideración para el diseño de los hormigones.

4.4.3. Especificaciones químicas

El cemento de aluminato de calcio deberá cumplir con las especificaciones químicas recogidas en la **Tabla 8**, ensayadas mediante el método indicado en dicha tabla.

Propiedad	Método de referencia	Especificación (% en masa)
Alúmina (Al_2O_3)	UNE-EN 196-2	$36 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 55$
Sulfuro (S^2)	UNE-EN 196-2	$\leq 0,10$
Cloruro	UNE-EN 196-2	$\leq 0,10$
Alcalis*	UNE-EN 196-2	$\leq 0,4$
Sulfato (SO_3)	UNE-EN 196-2	$\leq 0,5$

* Expresado como Na_2O equivalente ($\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$)

Tabla 8. Especificaciones químicas

4.5. PUESTA EN OBRA DEL HORMIGÓN DE CAC

Además de cumplir con las prácticas habituales utilizadas en los hormigones comunes de CP, es preciso extremar el cuidado en el hormigón de CAC en los aspectos descritos a continuación, recogidos en el Anexo (Informativo) de la Norma UNE 80310:1996:

1. Elección de los áridos.– No deberían utilizarse áridos que contengan arenas con álcalis liberables, y particularmente se deben evitar los esquistos y las rocas que contengan micas y feldespatos.

2. Limpieza del equipo de amasado.– Cualquier contacto con restos de otros tipos de cemento o de hormigón, o con cal, deberá ser cuidadosamente evitado, para prevenir un fraguado acelerado.

3. Dosificación de cemento.– La dosificación de cemento no deberá ser nunca inferior a 400 Kg/m^3 .

4. Relación agua total/cemento.– El valor de la relación agua total/cemento deberá ser siempre menor o como máximo igual a 0,4. El agua contenida en los áridos deberá ser tomada en consideración cuando se calcula el agua total.

5. Puesta en obra y curado.– Es necesario evitar el secado superficial del hormigón. Para ello se retirarán los encofrados no portantes tan pronto como la temperatura del hormigón empiece a aumentar (aproximadamente a partir de las 4 h después del amasado y puesta en obra) y se curará continuamente mediante riego con agua hasta completar las 24 h. El agua de curado no pretende enfriar el hormigón sino mantener la superficie permanentemente húmeda.

CAPÍTULO 5. EL CAC Y LOS PREFABRICADOS ESTRUCTURALES: LA EXPERIENCIA ESPAÑOLA E INTERNACIONAL

El descubrimiento del CAC tal y como lo conocemos hoy se remonta al año 1908, cuando la cementera Lafarge patentó el «ciment fondu» como resultado de los trabajos de investigación llevados a cabo por J. Bied en los laboratorios de sus fábricas de Le Teil.

Los estudios de Bied, sin embargo, tuvieron unos antecedentes. En efecto, ya en 1888 existe una patente inglesa de un cemento preparado a partir de un calcinado calcáreo-aluminoso y antes, en 1882, una patente alemana referida a un cemento obtenido por calcinación de bauxitas, materiales silícicos y cal. En el terreno de la investigación, muchos años antes, Vicat sugiere (1864) que para evitar el mal comportamiento de los hormigones de CP deberían utilizarse cementos con una relación: $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO}) > 1$.

Tal como se ha dicho en la Introducción de este libro, el CAC sustituyó ventajosamente al CP en los hormigones de las construcciones situadas en medios ricos en sulfatos como por ejemplo los lugares al lado del mar. Sin embargo fue el rápido desarrollo de resistencias el que hizo que el CAC se utilizara masivamente en la fabricación de prefabricados estructurales.

En este Capítulo resumimos algunos momentos que, a nuestro juicio, deben tenerse en cuenta para entender la experiencia española y la experien-

cia internacional relacionada con la utilización del CAC en el sector de la edificación.

5.1. LA EXPERIENCIA INTERNACIONAL

Las personas interesadas en conocer el comportamiento de los diferentes cementos de aluminato cálcico pueden consultar, también, la bibliografía relacionada con la utilización de estos conglomerantes en determinados países como por ejemplo Rusia y sobre todo Alemania (en 1961, se produjo en Baviera el derrumbe de algunas techumbres de establos fabricados con cemento de aluminato de calcio lo que condujo a la administración pública alemana a prohibir la utilización del cemento de aluminato cálcico en el hormigón pretensado).

Hay que tener en cuenta que los cementos de aluminato cálcico utilizados en esos países son muy distintos del CAC por lo que resulta más importante, para interpretar la experiencia española, estudiar la experiencia francesa y la inglesa puesto que los CAC de estos países (ciment fondu y high alumina cement) son similares al CAC electroland español.

5.1.1. *La experiencia francesa*²⁸

Puesto que el CAC es un producto desarrollado en Francia, es en este país donde los problemas de durabilidad han sido más estudiados y donde la Normativa se ha ido modificando más rápidamente en función de la evolución de los problemas.

Existe una primera Circular Ministerial de Obras Públicas, la número 33 de 1927, en la que se recogen algunos episodios sobre degradaciones de

28. Para una información más detallada pueden consultarse los trabajos de Alain Capmas «Características del cemento aluminoso» y Anne-Marie Peillere «Situación actual y recomendaciones de uso» en *Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats* editado por el Col·legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona (1991).

hormigones de CAC en Francia aunque no se efectuaron estudios que explicaran las causas.

Desde esa fecha y hasta 1943 se recogió información de nuevos casos de degradación de los hormigones de CAC y se estudiaron las causas:

En 1930 un estudio de las cimentaciones del Puente de Plucastel con buenos resultados.

En 1934 se constatan importantes degradaciones en obras construidas en la región de Burdeos.

En 1935 se producen problemas en numerosas regiones de Francia en diferentes obras públicas como postes eléctricos, puentes, embarcaderos, etc. Por el contrario, no se observan problemas en las construcciones en Le Haure St. Malo, Calais Lorient Paris.

En 1941 se recogen en un trabajo las experiencias citadas y se analizan las causas atribuyendo los problemas de durabilidad de los hormigones de CAC a la dosificación (contenido de cemento $< 400 \text{ Kg/m}^3$) y a la elevada relación agua/cemento que, junto con el fenómeno de conversión de los aluminatos, da como resultado unos hormigones muy porosos.

En enero de 1943, la Circular serie número 1, conocida como Circular Schwartz, sometía en Francia el empleo de CAC en obras públicas a una autorización ministerial, previamente justificada. La interpretación restrictiva de dicha limitación, la transformó, de hecho, en una prohibición.

Desde 1943 hasta hoy no ha dejado de investigarse el comportamiento del CAC y, como consecuencia de ello, se han editado tres modificaciones a la Normativa que regula la utilización del CAC que se recogen en otras tantas Circulares:

En marzo de 1970, la Circular número 70-31, conocida como Circular Vasseur, advertía de las precauciones que deben tomarse cuando se utiliza CAC:

- vigilar la composición del cemento
- controlar la puesta en obra del hormigón
- asegurar un contenido de cemento $\geq 400 \text{ Kg/m}^3$
- hormigonar con una relación agua/cemento $\leq 0,40$

- controlar la temperatura del hormigón

En marzo de 1979, la Circular número 79-34, conocida como Circular Maurus ofrece una Reglamentación estricta y detallada sobre el CAC y sobre el hormigón fabricado con él: todo empleo de CAC implica seguir y aplicar estrictamente las instrucciones de la Circular y la Guía para el uso del CAC publicada por el fabricante y que debe acompañar toda venta de cemento. Desde entonces, el CAC elaborado en Francia está controlado por el Laboratorio de Caminos de «la Ville de Paris».

Finalmente, en el año 1991, se publica la Norma NF P 15-315 Avril 1991: *Liants hydrauliques –Ciment alumineux fondu–* que es la precursora de la actual Norma Europea.

5.1.2. La experiencia inglesa

En los años 1964 y 1972 fueron editadas en Inglaterra sendas Normas de Edificación que tomaban en consideración los resultados de las investigaciones realizadas en el Building Research Establishment. En concreto la British Standard Code of Practice, CP 110 de 1972, autoriza la utilización del CAC en estructuras de hormigón en el Reino Unido y la regula de acuerdo con un protocolo bastante similar al que refleja la Circular francesa Vasseur de marzo de 1970.

Entre los años 1973 y 1974 se produjeron derrumbes en estructuras de hormigón de CAC de varios edificios públicos ingleses que causaron gran revuelo y modificaron sustancialmente la Normativa del CAC en Gran Bretaña.

El 17 de junio de 1973, se derrumbó parte del techo de una Sala de Lectura en el Edificio Bennett de la Universidad de Leicester. Al día siguiente sucedió lo mismo con un techo de la Sala de Reuniones de la Escuela Camdem para chicas de Londres. Después, el 8 de febrero de 1974, cayó parte del techo de la piscina de la Escuela Secundaria Sir John Cass's de Stepney en Londres.

Afortunadamente, en ninguno de los tres casos hubo desgracias personales, pero como se trataba de Centros Escolares, hubo una gran alarma entre la opinión pública lo que trajo consigo que se investigaran detalladamente las causas de los colapsos. Años después, se recopiló y se revisó toda la información sobre estos colapsos y se preparó un detallado Informe publicado por el Building Research Establishment (B.R.E) en 1984. Ese Informe²⁹, coordinado por S.C.C. Bate, se ha convertido en un texto de obligada lectura para todos los investigadores interesados en el conocimiento de la durabilidad de los hormigones de CAC.

Como resumen de las causas de las lesiones, en los casos del Edificio Bennet y de la Escuela Camdem se asignaron al resultado de diversos factores incluyendo errores de proyecto y de ejecución; la pérdida de resistencia del hormigón de CAC podría, también, haber sido uno de los factores. El tercer fracaso de la Escuela de Sir John Cass's fue debido únicamente al deterioro del hormigón.

En 1974, como consecuencia de los tres derrumbes de forjados en edificios públicos en Camden, Leicester y Stepney se retiró la referencia al CAC del Código de Práctica Inglés.

5.2. LA EXPERIENCIA ESPAÑOLA³⁰

Paralelamente a las experiencias internacionales relatadas, conviene tener en cuenta algunas fechas relacionadas con el CAC y la Normativa que regula su empleo en el hormigón en España.

En 1928 la empresa española Cementos Molins adquiere los derechos de la patente de Lafarge para fabricar el CAC en España. En 1929 comienza

29. BATE S.C.C. High alumina cement concrete in existing building superstructures B.R.E. Londres 1984

30. Para una información más detallada puede consultarse el trabajo de Joan Ramón ROSELL «Moments històrics d'utilització» en Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats editado por el Col.legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona (1991).

la fabricación en España del CAC y la distribución con la marca comercial Electroland.

En 1930 el Pliego general de condiciones e Instrucciones para la recepción de aglomerantes hidráulicos en obras de carácter oficial contempla ya la utilización del CAC y exige una resistencia mínima a los 28 días de 230 Kg/cm² del mortero normalizado fabricado con una relación agua/cemento = 0,43.

En 1942 se publica un Decreto del Ministerio de la Gobernación sobre el empleo de Sistemas de forjado en la edificación. El Decreto surge como consecuencia de las distintas iniciativas privadas para facilitar sistemas de forjado que economicen el empleo del hierro. Ese Decreto es derogado en 1966 y en su artículo segundo dice: «todo sistema especial de forjados para la edificación deberá ser objeto de un previo examen por la Dirección General de Arquitectura, la cual emitirá el informe adecuado como condición inexcusable para su empleo».

En 1947 F. Moral publica el libro Hormigón armado. Esta publicación se mantuvo como libro de texto reconocido hasta más allá del 1960 y en él se recomiendan para el CAC relaciones agua/cemento superiores a 0,85 e inferiores a 1.

En 1973 se publica la Instrucción del Hormigón EH 73. En ella se exige para el uso del CAC un «estudio especial» y el cumplimiento de las instrucciones de uso contenidas en un Anejo y que son similares a las señaladas en la Circular Vasseur francesa de 1970.

En 1977 se publica la Instrucción del Hormigón pretensado EP 77. En ella se prohíbe la utilización del CAC en pretensados. Esa prohibición sigue todavía hoy en vigor.

En 1990 se produjo el colapso de un forjado en un edificio de la calle Cadí en el barcelonés barrio del Turó de la Peira. Esa es la fecha que marca el comienzo de intensos estudios encaminados a conocer cuantos edificios se habían construido con hormigones de CAC y cual era el estado de durabilidad.

5.3. EL SECTOR DE LA CONSTRUCCIÓN EN ESPAÑA ENTRE 1950 Y 1970³¹ Y LA UTILIZACIÓN DEL CAC

Para analizar la repercusión que tuvo la utilización del CAC en España y puesto que el uso de este conglomerante en el sector de la edificación está localizado en el período de 1950 a 1970 (en 1973 se prohibió para el hormigón pretensado), es importante conocer cual era la coyuntura económica de nuestro país en esas fechas y cómo pudo influir en el sector de la construcción.

En la década de los 40 la situación económica española era claramente recesiva. La recuperación post-bélica resultó extremadamente lenta, de modo que hasta el año 1953 no se llegaron a adquirir unos niveles de renta similares a los de antes de la guerra (1935).

Esta situación comenzó a cambiar cuando a principios de la década de los 50 las condiciones económicas son suficientemente insostenibles como para obligar al gobierno a incrementar paulatinamente los salarios reales y permitir una cierta apertura de los mercados exteriores.

Con estas perspectivas, se planteó hacia los años 1957-59 la posibilidad de entrar plenamente en el sistema económico internacional formando parte España de organismos internacionales como el FMI o el Banco Mundial.

Dentro del marco del Plan de Estabilización (1959) primero y del Plan de Desarrollo (1964) después, las medidas enunciadas anteriormente y el aprovechamiento de la favorable situación económica europea contribuyeron decisivamente en el crecimiento de los años siguientes. Como consecuencia de ello se produjeron en España importantes migraciones de población hacia las zonas más dinámicas, como lo demuestra el hecho, por ejemplo, de que Cataluña incrementase su población en un 50% entre 1950 y 1970.

La política de la vivienda de España en el período desarrollista de 1950-70 tiene un doble objetivo: por un lado incrementar la ocupación y la actividad económica en general y por otro lado paliar el importante déficit de

31. Para una información más detallada puede consultarse el trabajo de Agustí JOVER «Característiques del sector de la construcció entre 1950 i 1970» en *Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats* editado por el Col·legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona (1991).

viviendas que se arrastraba desde la guerra y que se incrementa como consecuencia de los importantes flujos migratorios en ese período.

El espectacular crecimiento del parque de viviendas en la España del período desarrollista coincide con los momentos de utilización del CAC en la fabricación de prefabricados estructurales. No es sencillo conocer el número de viviendas construidas en España con hormigones de CAC, aunque en algunas zonas se han hecho estudios que nos pueden dar una idea muy aproximada.

En Cataluña se hizo un serio intento de dimensionar el problema partiendo de la creación de un censo de viviendas construidas en la época para, a continuación, y a partir de criterios estadísticos, detectar la posible presencia de CAC en los edificios. En esa tarea participaron todas las administraciones catalanas aunque la mayor parte del trabajo se debe al esfuerzo del Laboratorio del Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos Técnicos (COAAT) de Barcelona.

Se analizaban las muestras tipo que provenían de la rotura del borde de una vigueta, con lo que se obtenían pedacitos irregulares de dimensiones aproximadas de 5 x 2 x 3 cm. La metodología de análisis para la detección se basó, en resumen, en centralizar en un único operario la realización del «test de la oxina» y contrastar los casos dudosos con los correspondientes análisis mediante difracción de rayos X (DRX) (estos métodos de análisis están descritos en el Capítulo 6).

A través del método combinado, test de la oxina – DRX, los investigadores del Laboratorio del COAAT de Barcelona obtuvieron y publicaron datos sobre la correlación entre el número de viviendas construidas entre 1950-70 en Cataluña y la cantidad de ellas en las que se había utilizado hormigón de CAC en su construcción (Joan Ramón Rosell³²). Del trabajo de Rosell hemos extraído el gráfico de la **figura 2** en el que vienen reflejadas la construcción de viviendas en Catalunya entre 1950-70 y las toneladas de cementos CAC y

32. Joan Ramón ROSELL «Introducció a la problemàtica tècnica i patologies» en Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats editado por el Col.legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona (1991).

CP utilizadas en esa época. Finalmente, es importante destacar que se estima que, aproximadamente, el 55% de la producción total de CAC se utilizó en la Comunidad catalana.

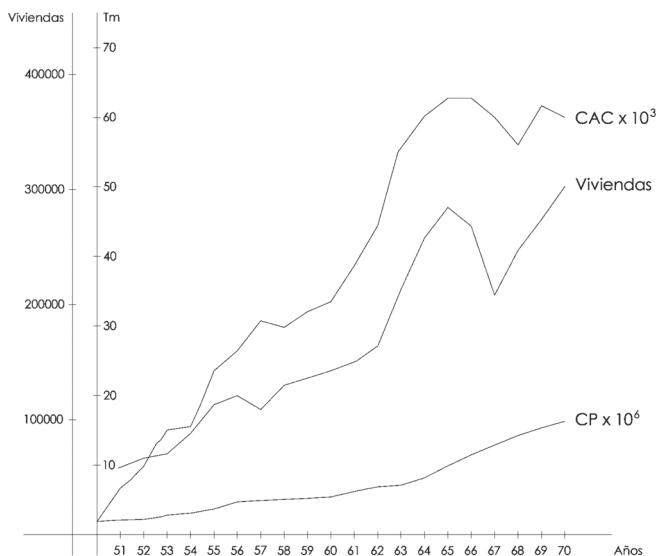


Figura 2. Evolución del parque de viviendas en Catalunya (1950-1970) y consumo de CAC.

CAPÍTULO 6. HORMIGONES DE CAC: DETECCIÓN Y DIAGNÓSTICO

Desde finales del año 1990, a partir de los daños detectados en los inmuebles del barcelonés barrio del Turó de la Peira, comenzaron a llegar a los laboratorios de análisis numerosas muestras de hormigón correspondientes en su mayoría a viguetas pretensadas.

En los primeros momentos se solicitaba de los analistas, exclusivamente, que averiguasen si el hormigón había sido fabricado con CAC o con CP. Muy rápidamente, sin embargo, tuvieron que ponerse en marcha procesos que diesen información, además, de la durabilidad de los prefabricados estructurales, si éstos eran hormigones de CAC.

Los métodos de diagnosis que se describen a continuación no son, obviamente, los únicos que se utilizaron y se utilizan para averiguar el tipo de cemento y los compuestos neoformados que den idea de la durabilidad de los hormigones. Sin embargo, sí son los más utilizados por los analistas en general y, en particular, por los autores de este libro.

6.1. ANÁLISIS QUÍMICO

El primer método utilizado para conocer el tipo de cemento de los prefabricados estructurales es el análisis químico tradicional. Se trata de concentrar en lo posible la pasta de cemento y averiguar el contenido de óxidos estables, o mejor incluso, analizar el hormigón y posteriormente el árido para obtener por diferencia los valores de la pasta. El dato más indicativo es el módulo

silícico que tiene un valor entre 30 y 50 veces mayor en el CP que en el CAC; también el módulo hidráulico es 4 ó 5 veces superior en el CP. Sólo el módulo de fundentes es superior en los CAC en una cantidad que oscila entre 2 y 4 veces el valor de los CP (véase la **Tabla 9**).

Tipo de cemento	CP	CAC
Materias primas	Caliza + Arcilla	Caliza + Bauxita
Proceso de fabricación	Clinkerización	Fusión
SiO ₂	20%	5%
Al ₂ O ₃	5%	40%
Fe ₂ O ₃	4%	16%
CaO	65%	38%
Módulo hidráulico	2,2	0,6
Módulo de silicatos	2,22	0,09
Módulo de fundentes	1,25	2,5

Tabla 9. Composición del CP y del CAC.

El método de análisis químico sólo nos proporciona información del tipo de cemento y ningún otro dato sobre el estado de durabilidad del hormigón. Es enormemente lento y caro por lo que se hace necesario buscar otras alternativas.

6.2. TEST DE LA OXINA

El método conocido como «test de la oxina» fue desarrollado en Inglaterra y publicado por el BRE en la monografía coordinada por Bate³³. El método sigue el procedimiento analítico expresado a continuación:

1. Obtener una muestra de hormigón en polvo, bien directamente de la vigueta utilizando una broca, bien triturando porciones más gruesas recogidas en las viviendas y transportadas al laboratorio.

33. BATE S.C.C. High alumina cement concrete in existing building superstructures B.R.E. Londres 1984

2. Situar una cantidad de aproximadamente 1 gr de esa muestra en polvo en un tubo de ensayo con enrase.

3. Añadir aproximadamente 10 ml de solución de hidróxido sódico preparada según se explica en el apartado siguiente. Tapar el tubo de ensayo y agitar vigorosamente durante un tiempo nunca menor de 2 minutos ni mayor de 3.

4. Filtrar la suspensión en otro tubo de ensayo utilizando un papel de filtro de grado medio (por ejemplo: Whatman N1 o similar).

5. Añadir al filtrado 5 gotas de la solución de ácido clorhídrico, 10 gotas de la solución de oxina y 15 gotas de la solución de acetato amónico, preparadas según se expresa en el apartado siguiente.

La aparición de una turbidez inmediata de color marcadamente amarillo implica que la muestra contenía una cantidad importante de aluminio, lo cual indicaría la presencia de CAC en el hormigón (**Foto 5 derecha**). Si la solución permanece transparente aunque se produzca ocasionalmente una precipitación sin llegar a la turbidez, implicaría que el cemento del hormigón no era CAC (**Foto 5 izquierda**).

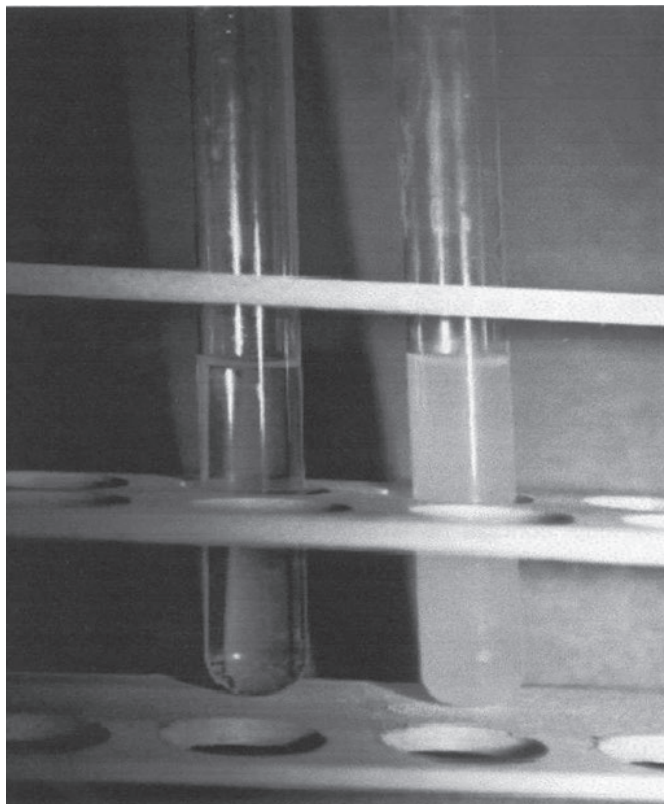


Foto 5. Resultados del test de la oxina.

Reactivos

1. Solución de hidróxido sódico (aproximadamente 0.1 M).— Disolver 4 gr de hidróxido sódico en 1 litro de agua destilada (si es necesario, calentar el agua para ayudar a disolver el producto). Tapar y guardar la disolución en un recipiente de polietileno.

2. Solución de ácido clorhídrico (aproximadamente 6 M).— Disolver 50 ml de CIH concentrado en 100 ml de agua destilada.

3. Solución de «oxina» (al 5%).— Disolver 5 gr de 8-hydroxiquinolina en 12 ml de ácido acético glacial y diluirlo añadiendo 100 ml de agua destilada.

4. Solución de acetato de amonio (al 40 %).— Disolver 40 gr de acetato de amonio en 100 ml de agua destilada.

El «test de la oxina» es un ensayo rápido y económico que se puede realizar en el laboratorio pero también en la propia vigueta de la zona de la vivienda que está siendo estudiada. Se ha utilizado, y se utiliza todavía hoy, para seleccionar las muestras de hormigón de CAC y separarlas de las que no lo son y, en manos de un experto, tiene un elevado índice de aciertos. El procedimiento tiene, sin embargo, dos problemas:

1. Los hormigones de CP en avanzado estado de carbonatación dan un precipitado que, aunque no es igual al de los hormigones de CAC, podría confundir a un analista no experimentado.

2. Si en la extracción de la muestra se toma yeso, aunque el hormigón sea de CAC, no se formará el precipitado amarillo característico.

Para evitar este segundo problema, en algunos laboratorios combinan el «test de la oxina» con la prueba de los sulfatos. El objeto de esta prueba es detectar la presencia de sulfatos en el hormigón analizado asumiendo, en caso positivo, que se trata de un hormigón de CP (el CP es el resultado de añadir yeso al clinker para retardar el fraguado mientras que el CAC no contiene sulfatos). Claro que cuando el hormigón se fabricó con áridos contaminados con sulfatos el experimento los detecta y puede provocar confusiones.

6.3. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ TRANSMITIDA

Mientras que los métodos descritos en los apartados anteriores se basan en técnicas de análisis elemental y sirven solamente para identificar el tipo de cemento en el hormigón, la microscopía óptica, que se describe en este apartado, y la microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X, que se desarrollan en los dos siguientes, son técnicas instrumentales que analizan compuestos.

Si lo que se pretende es obtener información relacionada con la durabilidad de los hormigones y no sólo identificar el tipo de cemento, es imprescindible utilizar técnicas del tipo de las citadas. En efecto, a partir de un análisis

químico podemos conocer, por ejemplo, si una muestra de hormigón contiene aluminio y, si es preciso, conocer la cantidad exacta; pero no es posible saber si ese aluminio forma parte de un aluminato hexagonal o de un aluminato cúbico y mucho menos de cual de los tres polimorfos del Al_2O_3 (gibbsita, bayerita o nordstrandita) forma parte. Esa información, que es necesaria para conocer si en los hormigones se ha producido la conversión de los hidratos o si ha habido una carbonatación en presencia de álcalis (seguramente los procesos más directamente relacionados con la durabilidad de los hormigones de CAC), sólo nos la ofrecen las técnicas analíticas estructurales.

Respecto de la microscopía óptica de luz transmitida, una primera visión de conjunto, a muy pocos aumentos, permite diferenciar los hormigones de CP de los hormigones de CAC. En efecto, el diferente contenido de Fe del CAC y del CP (véase **Tabla 9** del apartado **6.1**) repercute en que los hormigones fabricados con uno u otro cemento tengan un color diferente. En general puede decirse que el hormigón fabricado con CP tiene un color gris claro frente a un color gris negruzco o marrón oscuro de los hormigones de CAC.

Diferenciar las muestras de hormigón por su tono más o menos oscuro puede presentar problemas cuando se trata de muestras de mano, puesto que algunos hormigones fabricados con CP con ciertas adiciones (por ejemplo cenizas volantes o microsílice) pueden tener un color similar al de los hormigones de CAC.

La diferencia es mucho más marcada cuando se analizan secciones de hormigón de 40 μm de espesor, preparadas como se hace habitualmente en la obtención de secciones de rocas para su posterior estudio mediante microscopía de luz transmitida en un microscopio petrográfico (**Foto 6**).

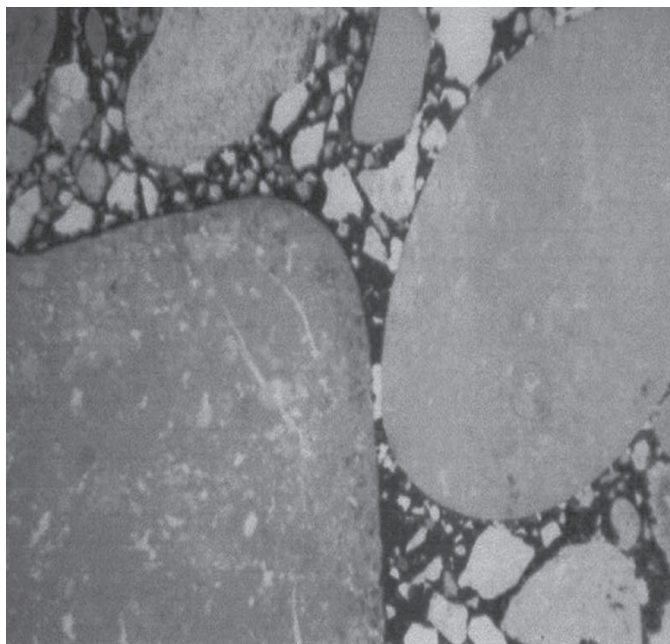


Foto 6. Lámina delgada de hormigón de CAC.

Pero además de determinar con aceptable seguridad, en una visión rápida, el tipo de cemento, un análisis más detallado de la sección de hormigón permite confirmar si se trata de CP (se identifica portlandita o calcita neoformada) o CAC (presencia de gibbsita – **Fotos 7 y 8**³⁴), así como conocer el tipo de áridos e inferir el estado de durabilidad del hormigón.

Las fases que determinan el tipo de cemento y otras que dan idea de la durabilidad del hormigón (bayerita, nordstrandita, aluminatos cúbicos, aluminatos hexagonales) se identifican a través de su color, pleocroismo, colores de interferencia, ángulo de extinción etc, cuando son estudiadas mediante

34. Fotos obtenidas del Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Edición Universitat de Barcelona (1997). Coord. Joan Carles Melgarejo.

luz paralela y luz polarizada por un especialista en microscopía óptica de luz transmitida.

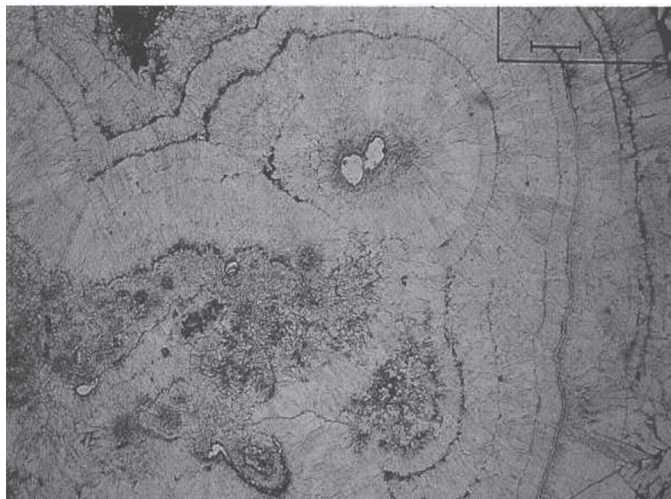


Foto 7. Aspecto de la gibbsita en el microscopio óptico mediante luz paralela.

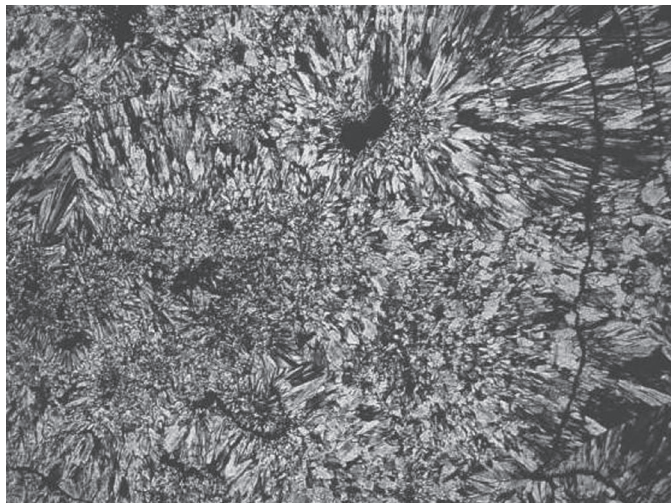


Foto 8. Aspecto de la gibbsita en el microscopio óptico mediante luz polarizada.

Preparación de las secciones delgadas de hormigón:

La preparación de las láminas delgadas de hormigón para posterior análisis mediante microscopía óptica sigue el proceso siguiente:

1. Cortar con una sierra de diamante una porción de hormigón.
2. Desbastar la muestra con sucesivos abrasivos terminando por ejemplo con un tamaño de grano 1000. Utilizar papel abrasivo y evitar el carborundun en polvo para que no se confunda el carburo de silicio con alguna adición del cemento.
3. Pegar la sección plana de hormigón a un portamuestras de vidrio previamente esmerilado.
4. Desbastar hasta $40\mu\text{m}$ de espesor. Los colores de interferencia de los áridos del hormigón observados con el microscopio petrográfico nos darán idea del espesor.
5. Opcionalmente cubrir la preparación con un cubreobjetos.

6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energías (EDAX) es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

En estudios de muestras de hormigón en general, y en particular de hormigones de CAC, las señales que se utilizan son:

La señal de electrones secundarios que proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra (**Foto 9**), la señal de electrones retrodispersados a través de la cual se obtiene una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico (**Foto 10**) y la señal de rayos X mediante la

cual obtenemos espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra (**Figura 3**).



Foto 9. Foto de microscopía electrónica de aragonito en una muestra metalizada con oro obtenida con electrones secundarios.

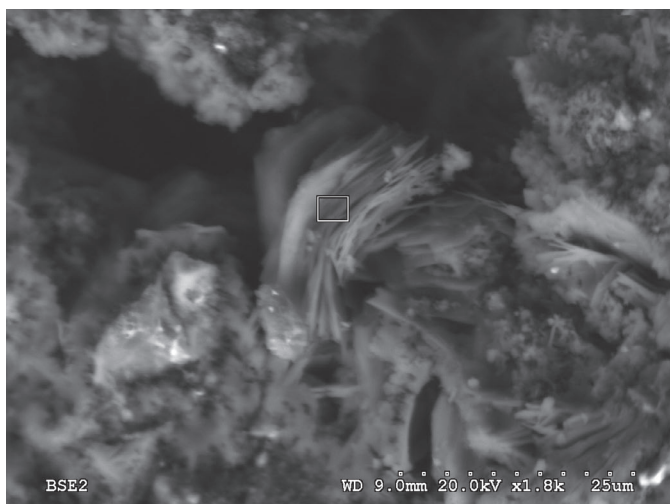


Foto 10. Foto de microscopía electrónica de aluminatos hexagonales en una muestra sin metalizar obtenida con electrones retrodispersados.

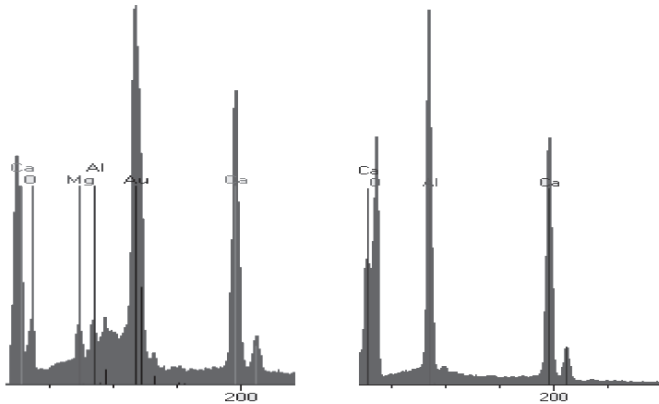


Figura 3. Espectros de EDAX correspondientes a los microanálisis de las zonas marcadas con un recuadro en las Fotos 9 (izquierda) y 10 (derecha).

Tal como se observa en las **Fotos 9** y **10**, la imagen obtenida con electrones secundarios es mucho más perfecta que la que se obtiene con electrones retrodispersados. Sin embargo, en ese segundo caso, la muestra no tiene que estar metalizada lo que supone que ganemos en precisión en el análisis por EDAX, ya que la señal correspondiente al compuesto utilizado para hacer conductora la muestra puede interferir con algún elemento que sí forma parte de su composición.

6.4.1. Anexo: Fotos de microscopía electrónica de muestras de CAC

La microscopía electrónica de barrido es una técnica costosa y, por tanto, no suele utilizarse para labores rutinarias. Sin embargo, se trata de una herramienta de extraordinaria importancia en el campo de la investigación. En este Anexo se muestra el aspecto más habitual de los aluminatos y de las

fases de carbonatación. Además, en el Capítulo 8, se ofrece un conjunto de fotos que, a juicio de los autores de este libro, aporta claridad para interpretar el fenómeno de la carbonatación en presencia de álcalis conocido como «hidrólisis alcalina».

ALUMINATOS HEXAGONALES C_2AH_8

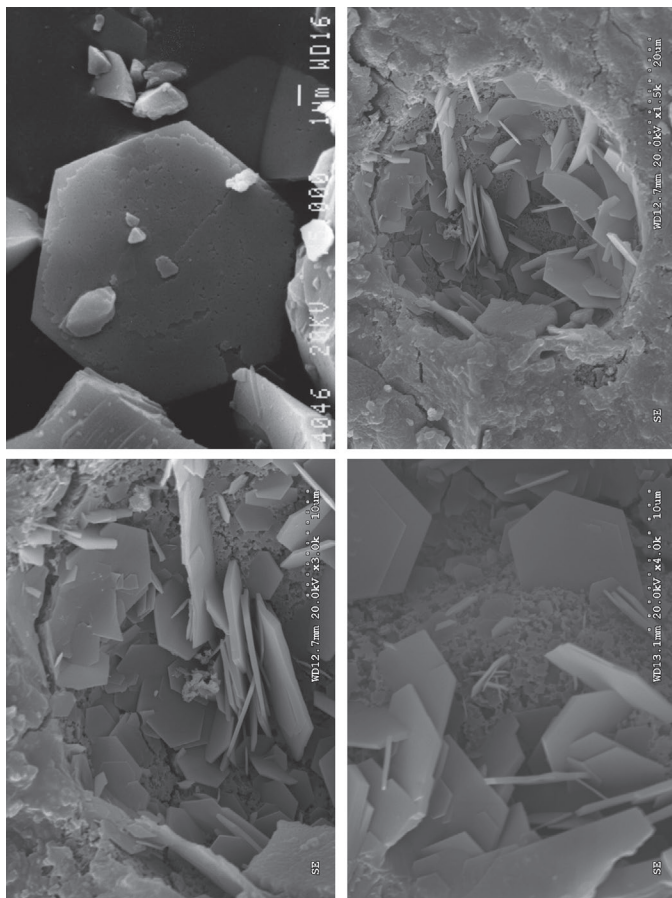


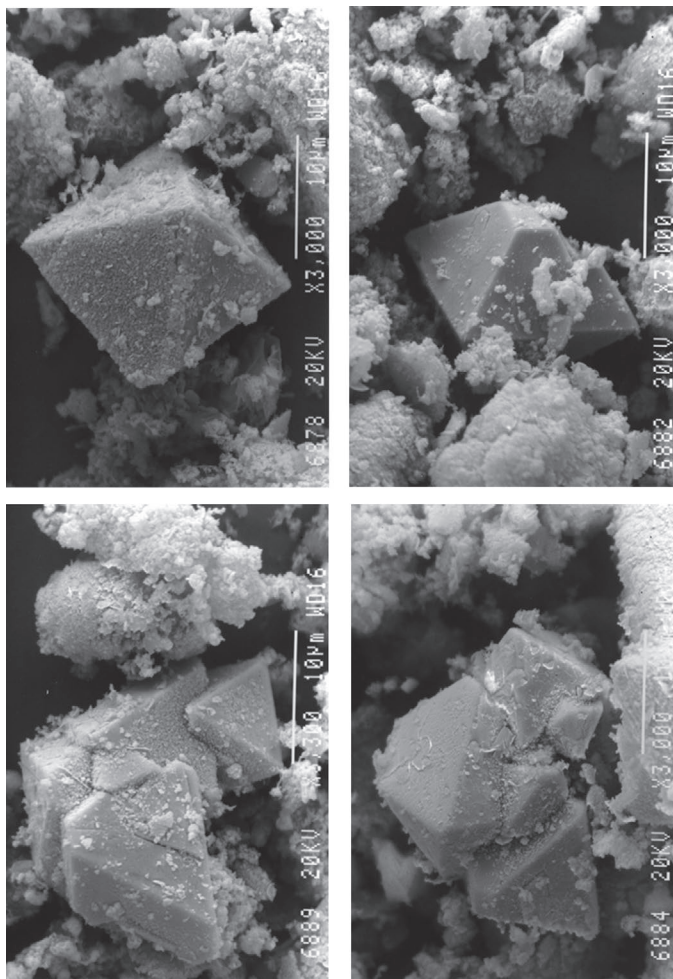
Foto superior izquierda. Corresponde a una muestra obtenida hidratando aluminato cálcico (CA) puro a la temperatura de 20°C³⁵.

Fotos superior derecha, inferior izquierda e inferior derecha. Aluminatos hexagonales C_2AH_8 a diferentes aumentos en una muestra hidratada de CAC electroland³⁶.

35. Foto de los autores.

36. Foto de los autores.

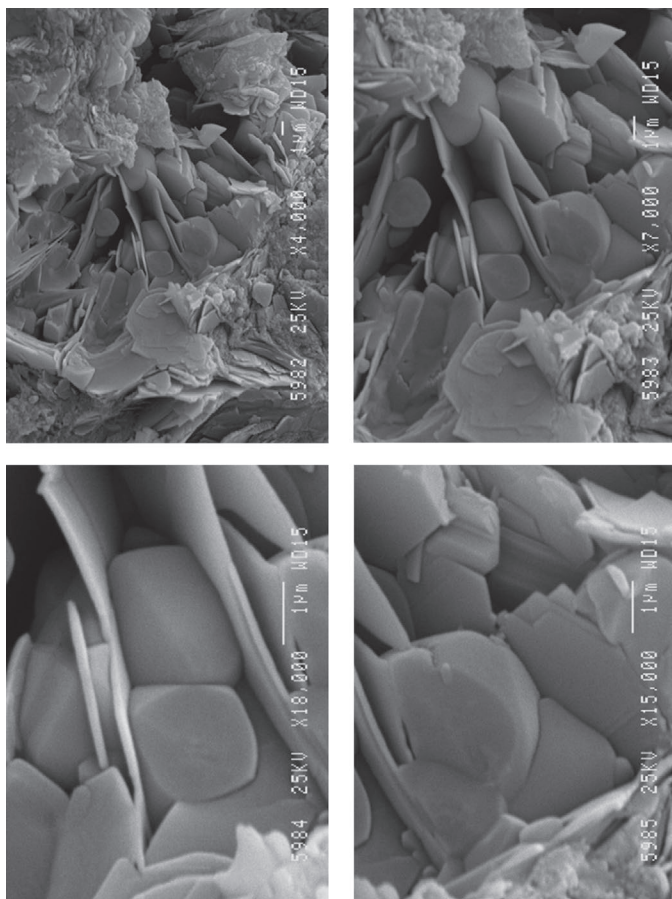
ALUMINATOS CÚBICOS C_3AH_6



Fotos superior izquierda, superior derecha, inferior izquierda e inferior derecha. Diferentes morfologías de los aluminatos cúbicos C_3AH_6 . Corresponden a una muestra obtenida hidratando aluminato cálcico (CA) puro a la temperatura de $40^{\circ}C$ ³⁷.

37. Foto de los autores.

TRANSFORMACIÓN DE LOS ALUMINATOS HEXAGONALES C_2AH_6 A CÚBICOS C_3AH_6



Fotos superior izquierda, superior derecha, inferior izquierda e inferior derecha.

Formación de los aluminatos cúbicos C_3AH_6 a partir de los aluminatos hexagonales C_2AH_6 . Fotos a diferentes aumentos correspondientes a una muestra hidratada de CAC electroland³⁸.

38. Foto de los autores.

FASES DE CARBONATACIÓN

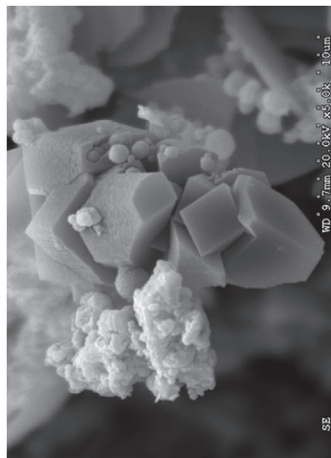
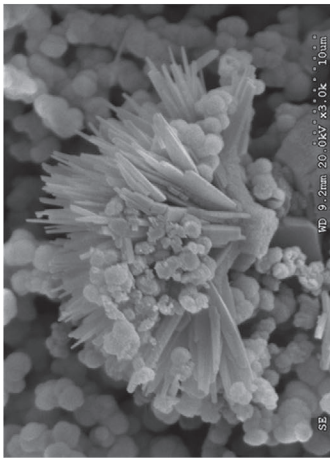
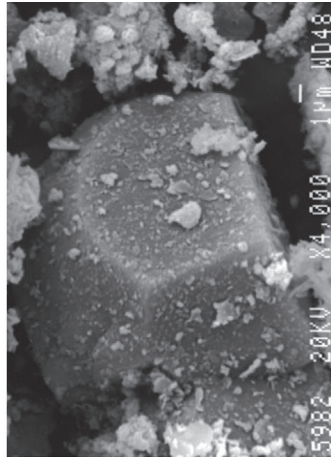
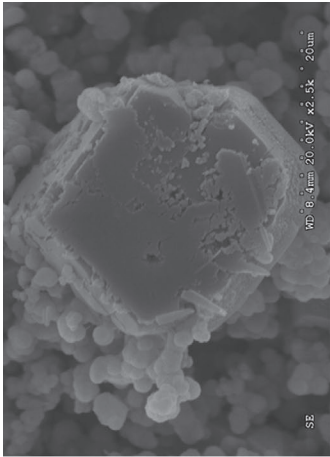


Foto superior izquierda. Monocarboaluminato

Foto superior derecha. Vaterita

Foto inferior izquierda. Aragonito

Foto inferior derecha. Calcita

Todas las fotos corresponden a una muestra de CAC electroland, hidratada y carbonatada en ausencia de álcalis³⁹.

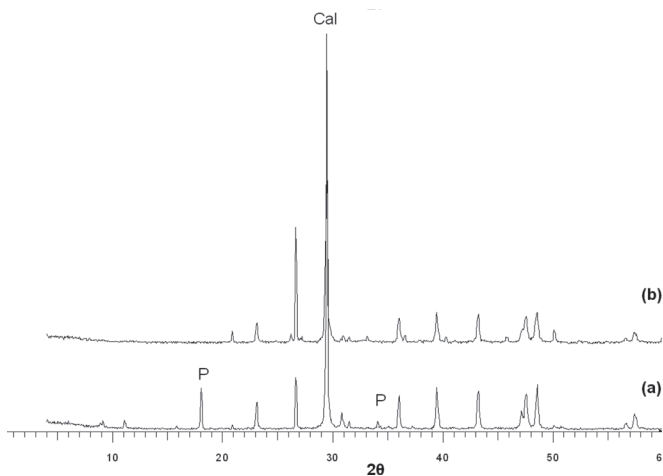
6.5. LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica más adecuada para caracterizar los materiales cristalinos. Todo compuesto cristalino, por el hecho de serlo, tiene una respuesta específica cuando es irradiado con fotones X.

En el caso de los hormigones de CP hay dos tipos posibles de espectros de DRX:

1. En los hormigones jóvenes con reserva alcalina se detecta portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (reflexiones de 4,90 Å y 2,63 Å **Figura 4 a**).

2. En los hormigones carbonatados no se detecta portlandita puesto que ha reaccionado con el CO_2 atmosférico para dar calcita ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$); de ese modo, en las reflexiones de la calcita están sumadas las intensidades correspondientes al árido y las resultantes de la carbonatación de la portlandita (**Figura 4 b**).



39. Foto de los autores.

Figura 4. Espectros de DRX de un hormigón de CP (con reserva alcalina a y carbonatado b). P: portlandita Ca: Calcita.

En el caso de hormigones de CAC, el hecho de encontrar reflexiones correspondientes a las fases del CAC hidratado (aluminato hexagonal, aluminato cúbico, gibbsita,...) indicaría, inequívocamente, que se trata de un hormigón fabricado con CAC. En el espectro de DRX de la **Figura 5**, correspondiente a un CAC hidratado sin carbonatar, se observa la presencia de gibbsita y de todos los tipos de aluminatos cálcicos hidratados. En la **Figura 6** están representados dos espectros de DRX correspondientes a un hormigón de CP (**a**) y a un hormigón de CAC (**b**); se ha marcado la reflexión de 4,90 Å de la portlandita y la reflexión de 4,82 Å de la gibbsita.

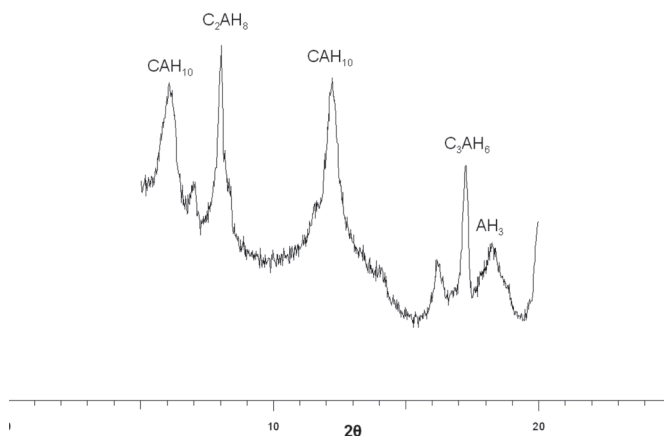


Figura 5. Espectro de DRX de una muestra de CAC hidratada con los aluminatos hexagonales, los aluminatos cúbicos y la gibbsita.

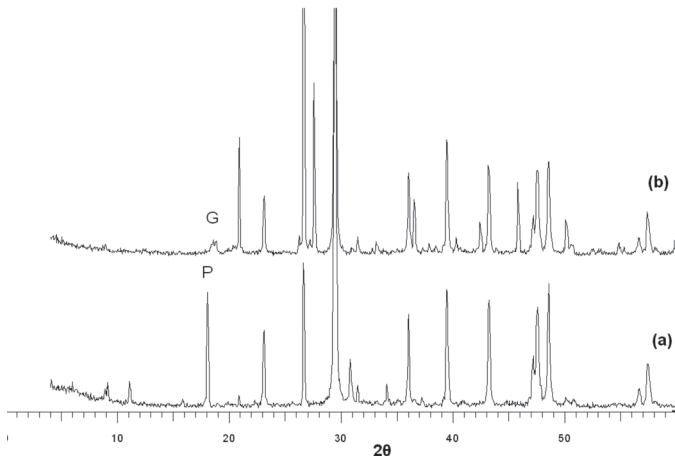


Figura 6. Espectros de DRX de un hormigón de CP (a) y de CAC (b). P: portlandita G: gibbsita.

La DRX, además, puede ofrecernos una importante información relacionada con la durabilidad, como podemos ver en los apartados siguientes.

6.5.1. Grado de conversión de los aluminatos

Como se indicó en el **apartado 1.2** de este libro, en la hidratación del principal componente del CAC (el aluminato cálcico CA) se forman los hidratos hexagonales y se libera hidróxido de aluminio (CAH_{10} , C_2AH_8 y AH_3). Estas fases son las responsables de que el hormigón adquiera una importante resistencia y, además, muy rápidamente.

Las fases citadas son metaestables a las temperaturas que pueden alcanzarse en los edificios, razón por la cual se transforman lentamente (o rápidamente si la temperatura y/o la humedad catalizan el proceso) en aluminato tricálcico hexahidrato (C_3AH_6) y gibbsita (AH_3) las cuales son estables. Esta evolución va acompañada de una pérdida de resistencia debido al cambio en la estructura cristalina de hexagonal a cúbica de los aluminatos y un in-

cremento en la porosidad como consecuencia del cambio de volumen de los sólidos durante la conversión.

Para expresar el grado de conversión en términos cuantitativos se requiere una definición. Para trabajos de laboratorio el grado de conversión se expresa como:

$$\frac{\text{Peso de } C_3AH_6 \times 100}{\text{Peso de } C_3AH_6 + \text{Peso de } CAH_{10}}$$

Puesto que el C_3AH_6 en el hormigón se descompone por carbonatación y las cantidades de C_3AH_6 y AH_3 no son muy diferentes (al 50% de conversión no habrá errores superiores al 4% de emplear la fórmula anterior o la que sigue a continuación), puede emplearse esta fórmula (Midgley⁴⁰):

$$\frac{\text{Peso de } AH_3 \times 100}{\text{Peso de } AH_3 + \text{Peso de } CAH_{10}}$$

El grado de conversión se analizará, mediante DRX, utilizando patrones, haciendo servir la reflexión de 14 Å para el CAH_{10} (excepto en el caso en que los áridos contengan minerales de arcilla de tipo clorita⁴¹) y la reflexión 2.82 Å para la gibbsita AH_3 .

40. H.G. MIDGLEY (1978) The use of thermal analysis methods in assessing the quality of high alumina cement concrete. J. Therm. Anal. 13, 514-524.

41. Prácticamente todas las viguetas de CAC de Cataluña que hemos estudiado están fabricadas con áridos rodados de composición granodiorítica con importantes cantidades de clorita. En ese caso para calcular el grado de conversión deberá utilizarse una reflexión secundaria distinta de la de 14 Å.

6.5.2. Carbonatación

Como ha quedado reflejado en el **apartado 2.1** el proceso de carbonatación del CAC en ausencia de álcalis lleva aparejado la formación de monocarboaluminato, vaterita, aragonito o calcita. Todas esas fases se detectan perfectamente por DRX con el inconveniente, siempre presente, de no poder diferenciar la calcita de los áridos y la resultante de los procesos de carbonatación.

Si el proceso de carbonatación se realiza en presencia de álcalis, los productos de reacción finales serían la calcita y el hidróxido de aluminio en alguna de sus formas polimórficas (gibbsita, bayerita o nordstrandita). También en este caso todos los compuestos se detectan bien por DRX como explicamos, más extensamente, en el Capítulo 8.

En la **Figura 7** están representadas todas las fases resultantes de la carbonatación de los aluminatos, aprovechando diferentes zonas de varios espectros de DRX de muestras de hormigón de CAC.

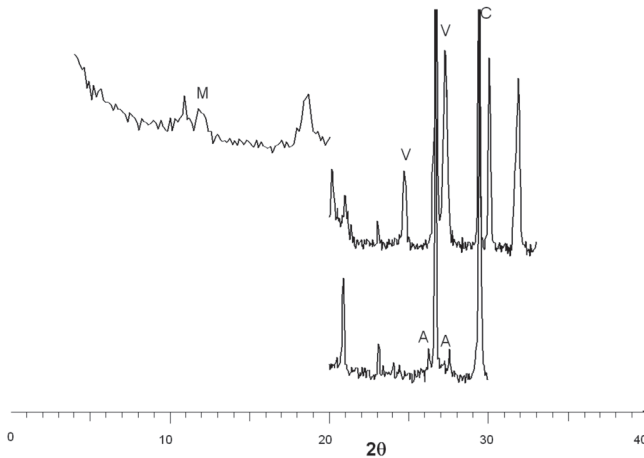


Figura 7. Zonas de varios espectros de DRX de hormigones de CAC con las fases resultantes de la carbonatación. M: monocarboaluminato V: vaterita A: aragonito C: calcita.

6.5.3. Tipo de árido

Es suficientemente conocido que la mineralogía de los áridos tiene una influencia determinante en la durabilidad del hormigón en general y del fabricado con CAC en particular. En la «Guide d'emploi en éléments de structure de génie civil», de los cementos de aluminato cálcico de Lafarge, elaborada por esta Sociedad en colaboración con el Laboratoire Central de Ponts et Chaussées, hay un apartado dedicado a los áridos. En ese apartado se prohíbe el uso de áridos susceptibles de liberar álcalis, como por ejemplo granitos alterados, esquistos, rocas con gran cantidad de feldespatos y/o micas, recomendando, por el contrario, áridos calizos. En la investigación de la mineralogía de los áridos, la DRX es, probablemente, la técnica más adecuada.

En el espectro de DRX de la **Figura 8** están representadas las reflexiones más importantes de tres de los minerales más habituales en los hormigones y morteros.

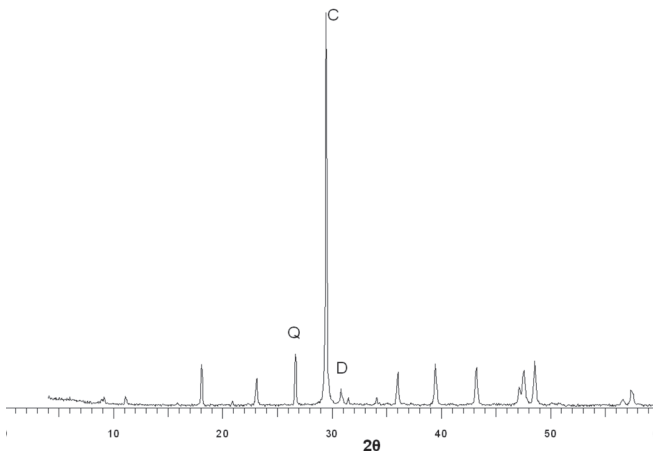


Figura 8. Reflexiones más intensas de la calcita: C, cuarzo: Q y dolomita: D.

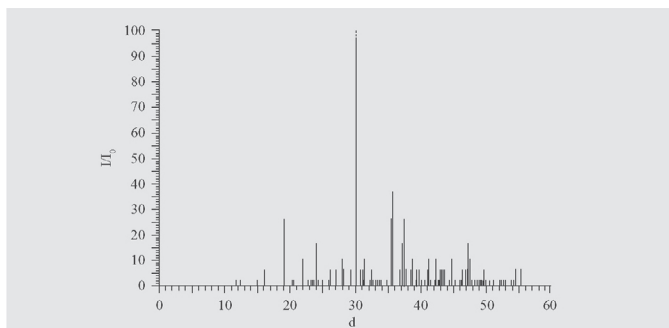
6.5.4. Anexo: Fichas de difracción de rayos X

Se recogen en este Anexo las fichas de difracción de rayos X correspondientes a los principales compuestos de las fases anhidras e hidratadas del CAC (CA,

CAH₁₀, C₂AH₈, C₃AH₆ y AH₃ –gibbsita–), las de los compuestos resultantes de los procesos de carbonatación en presencia y ausencia de álcalis (C₄A C H₁₁ – monocarboaluminato–, CaCO₃ –aragonito, CaCO₃ –vaterita–, CaCO₃ –calcita–, AH₃ –bayerita– y AH₃ –nordstrandita–), la del compuesto resultante de la hidratación conjunta de la mezcla de CAC y CP (-0.5(C₄AH₁₃)–) así como las de los sulfoaluminatos (3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O –monosulfoaluminato– y Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O –etringita–) y el cloroaluminato (3CaO.Al₂O₃.CaCl₂.10H₂O –sal de Friedel–).

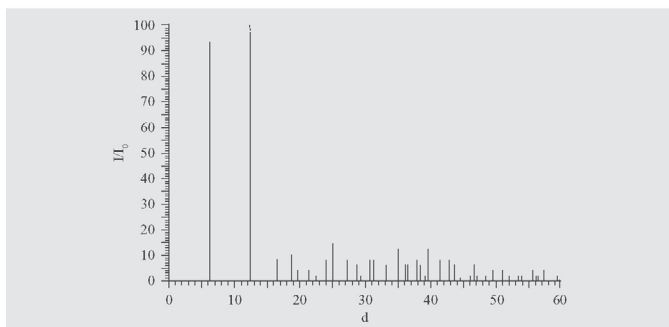
Para cada una de las fases se han marcado los espaciados reticulares (d) y las correspondientes intensidades relativas I/I₀ > 10, en el rango angular de 0 a 60 °2θ. Además se dibujan las posiciones que ocupan los espaciados reticulares en el citado intervalo angular en el caso de que en las experiencias de difracción se haya utilizado el anticátodo más convencional Cu Kα.

23-1036: CA



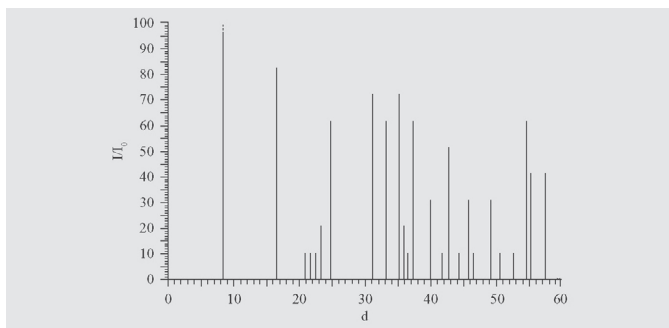
d	4.6705	4.0394	3.7101	3.2000	2.9703	2.9660	2.8504	2.5347	2.5175
I/I ₀	25	10	16	10	100	100	10	25	35
d	2.5144	2.4179	2.3995	2.3286	2.1939	2.1333	2.0227	1.9230	1.9140
I/I ₀	35	16	25	10	10	10	10	16	10

12-408: CAH₁₀



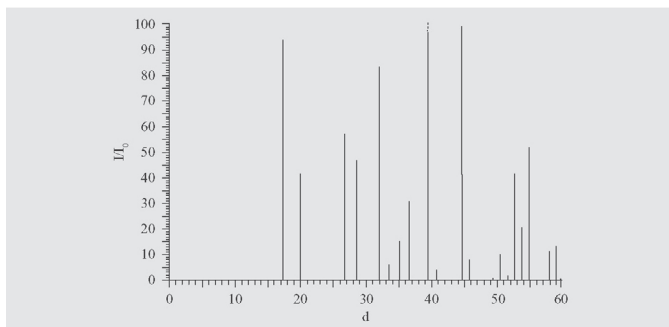
d	14.2222	7.1608	4.7298	3.5586	2.5600	2.2705
I/I_0	90	100	10	14	12	12

11-205: C₂AH₈



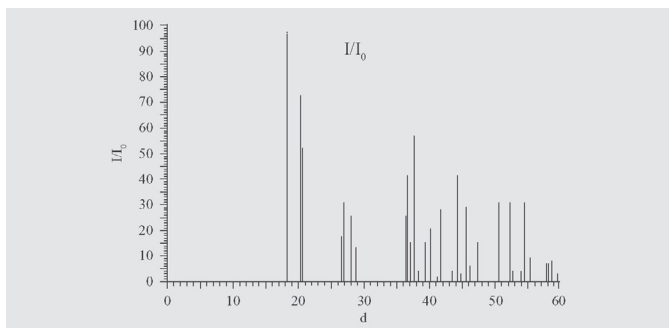
d	10.6945	5.3613	5.3613	4.1001	3.9385	3.7996	3.5804	2.8603	2.7807
I/I_0	100	80	10	10	10	20	60	70	20
d	2.6806	2.5394	2.5394	2.4498	2.3897	2.2395	2.1501	2.1005	2.0297
I/I_0	60	70	20	10	60	30	10	50	10
d	1.9702	1.9403	1.8401	1.7902	1.7297	1.6698	1.6503	1.5901	
I/I_0	30	10	30	10	10	60	40	40	

24-217: C₃AH₆



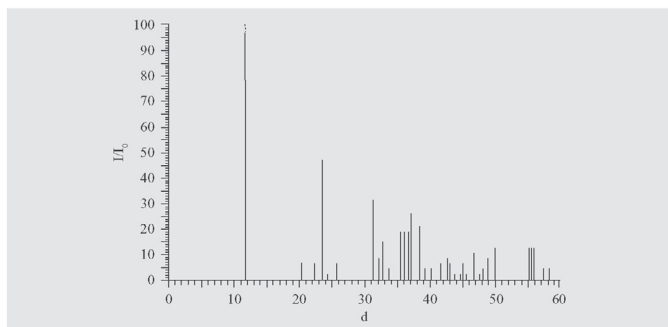
d	5.1328	4.4425	3.3574	3.1411	2.8093	2.5664	2.4645	2.2947	2.0388	1.8148
I/I ₀	90	40	55	45	80	15	30	100	95	10
d	1.7437	1.7109	1.6801	1.5963	1.5718					
I/I ₀	40	20	50	11	13					

33-18: AH₃ –gibbsita–



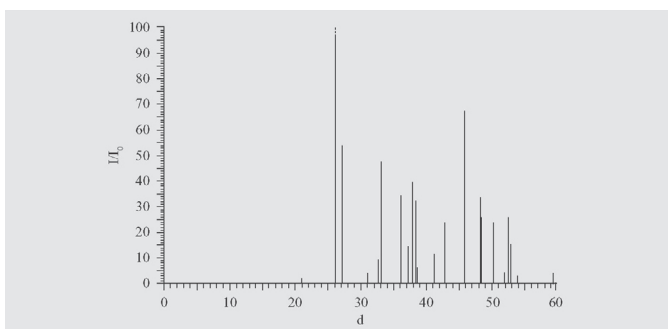
d	4.8473	4.3714	4.3207	3.3601	3.3112	3.1826	3.1054	2.4660	2.4527	2.4222
I/I ₀	100	70	50	17	30	25	13	25	40	15
d	2.3856	2.2895	2.2468	2.1649	2.0490	1.9942	1.8044	1.7519	1.6842	
I/I ₀	55	15	20	27	40	28	30	30	30	

14-83: C₄A C H₁₁–Monocarboaluminato–



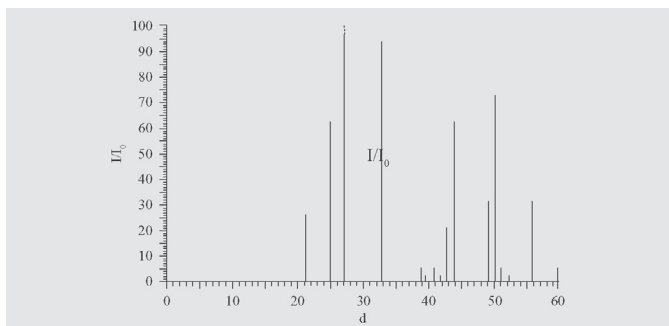
d	7.5712	3.7786	2.8583	2.7252	2.5237	2.4885	2.4410	2.4194	2.3392	1.9431
I/I ₀	100	45	30	14	18	18	18	25	20	10
d	1.8237	1.6610	1.6523	1.6417						
I/I ₀	12	12	12	12						

5-453: CaCO₃–Aragonito–



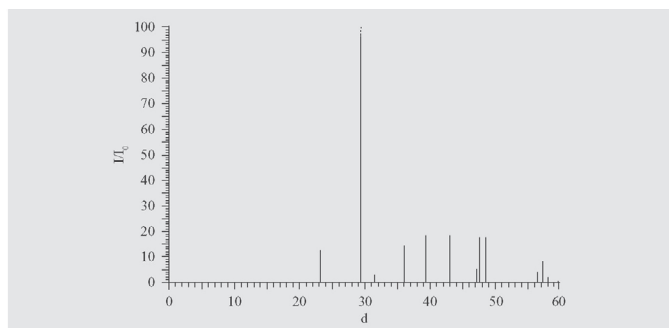
d	3.3964	3.2742	2.7001	2.4809	2.4094	2.3717	2.3406	2.1880	2.1059	1.9768
I/I ₀	100	52	46	33	14	38	31	11	23	65
d	1.8824	1.8772	1.8140	1.7422	1.7283					
I/I ₀	32	25	23	25	15					

33-268: CaCO₃ –Vaterita–



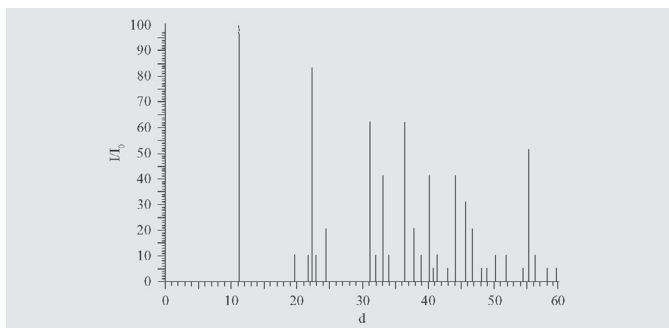
d	4.2270	3.5742	3.2953	2.7307	2.1135	2.0635	1.8542	1.8196	1.6463
I/I ₀	25	60	100	90	20	60	30	70	30

5-586: CaCO₃ –Calcita–



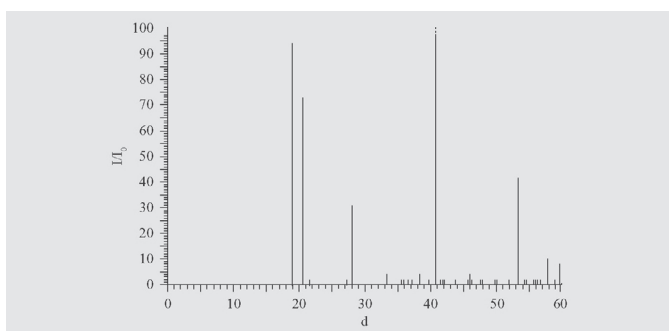
d	3.8605	3.0341	2.4945	2.2844	2.0951	1.9131	1.8746
I/I ₀	12	100	14	18	18	17	17

16-339: $-0.5(C_4AH_{13})-$



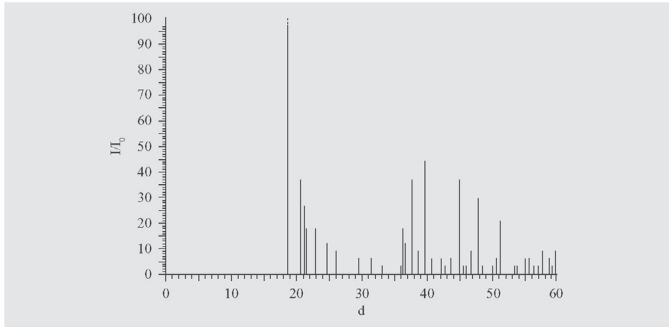
d	7.9226	4.5011	4.1001	3.9883	3.8788	3.6312	2.8704	2.7902	2.7001	2.6307
I/I_0	100	10	10	80	10	20	60	10	40	10
d	2.4601	2.3704	2.3102	2.2395	2.1799	2.0501	1.9816	1.9412	1.8100	1.7587
I/I_0	60	20	10	40	10	40	30	20	10	10
d	1.6570	1.6338								
I/I_0	50	10								

20-11: AH_3 -Bayerita-



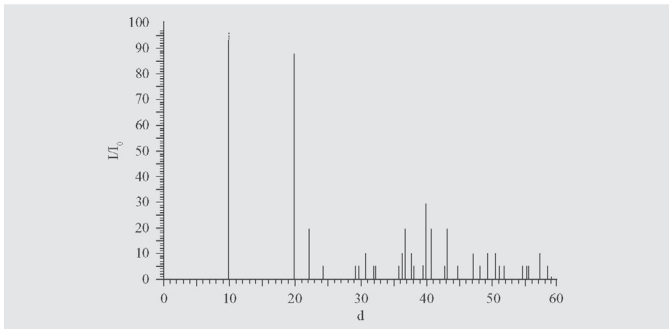
d	4.7080	4.3482	3.2000	2.2225	1.7232	1.6000
I/I_0	90	70	30	100	40	10

24-6: AH_3 –Nordstrandita–



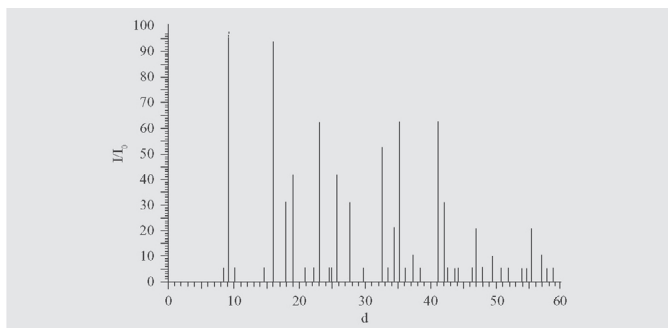
d	4.7906	4.3207	4.2097	4.1584	3.8898	2.0157	1.9016	1.7840
I/I_0	100	25	18	12	12	25	20	14

18-275: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ –Monosulfoaluminato–



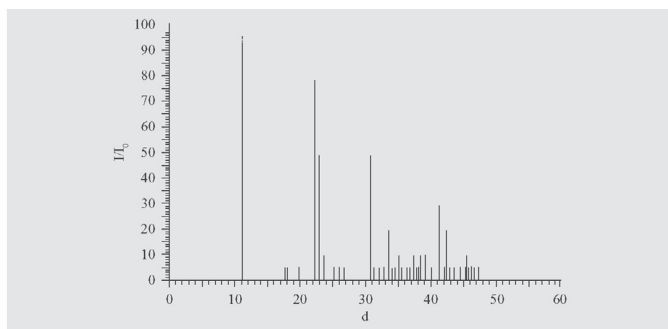
d	8.9043	4.4522	3.9883	2.8805	2.4498	2.4194	2.3594	2.2334	2.1892	2.0697
I/I_0	100	90	20	10	10	20	10	30	20	20
d	1.9060	1.8261	1.7863	1.5888						
I/I_0	10	10	10	10						

13-350: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ –Etringita–



d	9.6604	5.6033	4.9830	4.6811	3.8788	3.4800	3.2405	2.7601	2.6106	2.5600
I/I_0	100	90	30	40	60	40	30	50	20	60
d	2.4165	2.2045	2.1547	1.9458	1.8484	1.6630	1.6222			
I/I_0	10	60	30	20	10	20	10			

19-202: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ –Sal de Friedel–



d	7.8921	3.9385	3.8496	3.7203	2.8704	2.6307	2.5206	2.3704	2.3194	2.2768
I/I_0	100	80	50	10	50	20	10	10	10	10
d	2.2718	2.1569	2.0984	1.9702						
I/I_0	10	30	20	10						

CAPÍTULO 7. HORMIGONES DE CAC: CÁLCULO DEL CONTENIDO DE CEMENTO Y DE LA RELACIÓN A/C

El conocimiento de la cantidad de cemento en un hormigón es de extraordinaria importancia en sí mismo. Pero el calcularlo con precisión tiene la importancia añadida de que es uno de los parámetros utilizados para calcular la relación A/C en el hormigón (los otros dos, densidad y porosidad, no tienen mayor problema para calcularse). A continuación se exponen varios métodos para estimar el contenido de cemento en los hormigones de CAC en los que hemos participado los autores de esta monografía.

7.1. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CAC MEDIANTE ANÁLISIS QUÍMICO

El método sugerido por los técnicos de la cementera Lafarge para determinar el contenido de CAC en el hormigón⁴², traducido y publicado por Albert Roca⁴³, se basa en calcular el contenido de Al_2O_3 en el hormigón endurecido.

42. Methode d'analyse des betons et mortiers (1975). Documento interno de Lafarge.

43. Albert ROCA «Metodología de determinació del contingut de ciment» en Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats editado por el Col.legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona (1991).

Y puesto que la cantidad de Al_2O_3 del CAC es conocida y muy estable, se calcula el contenido de cemento en kg/m^3 a través de la expresión:

$$C = \frac{A_H \times D_H}{A_C} \times 1000 \quad \text{(ecuación 1)}$$

C= Contenido en cemento en kg/m^3 de hormigón

A_H = % en peso de Al_2O_3 en el hormigón

A_C = % en peso de Al_2O_3 en el cemento

D_H = densidad del hormigón en kg/dm^3

Este método se basa en dos premisas, a saber:

1. El aluminio es muy constante en el proceso de producción y está en el cemento en una concentración elevada (puede tomarse para el cálculo el valor del 39% de Al_2O_3).

2. El hormigón estaba fabricado con áridos calizos en los casos considerados, razón por la cual todo el aluminio presente en el hormigón pertenece al aportado por el cemento.

En el caso del estudio de viguetas de CAC de Cataluña, los contenidos de cemento obtenidos aplicando la **ecuación 1**, resultaban excesivamente elevados y repercutían, además, en unas relaciones A/C anormalmente bajas. Eso era debido a que, en esa Comunidad, la inmensa mayoría de los hormigones de CAC se fabricaron con áridos rodados con todo tipo de minerales, entre los cuales algunos (feldespatos, minerales de arcilla,.....) con importantes cantidades de aluminio en su composición.

En el trabajo publicado por Chinchón et al en 1994⁴⁴ se corrigen los errores mencionados y se propone una ecuación que permite el cálculo de cemento en hormigones de CAC y que puede ser aplicado con carácter general en toda España. Ese método se resume a continuación.

44. S. CHINCHÓN, F. GUIRADO, S. GALÍ, E. VÁZQUEZ (1994). Cement content in concretes made with aluminous cement. *Materials and Structures* Vol 27: 285-287.

Descartado el aluminio por los problemas mencionados, sólo queda el Fe como elemento mayoritario cuyo contenido se ha mantenido constante a lo largo de todo el proceso de producción del CAC. En la **Figura 9** están reflejados los contenidos de Fe_2O_3 en el período comprendido entre 1952 y 1970 (datos facilitados por la empresa Cementos Molins).

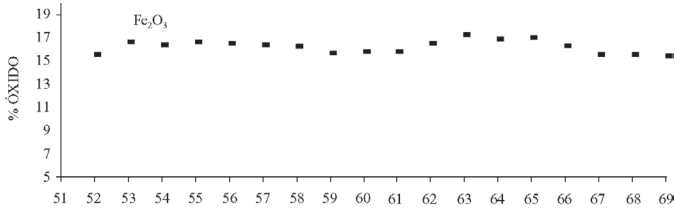


Figura 9. Contenido de Fe_2O_3 del CAC electroland en el período 1950-1970

El Fe es el elemento más adecuado por las siguientes razones:

1. Los valores medios de Fe_2O_3 a lo largo del proceso de producción del cemento representan una concentración, elevada y muy estable, del 16.5%.

2. En contra de lo que sucede con el aluminio, todos los tipos de áridos (calizos, graníticos,) contienen hierro. El valor medio de Fe_2O_3 de las diferentes muestras analizadas es del 1.3%. Este valor se ha calculado analizando los áridos de 10 muestras representativas de Cataluña y utilizando datos de las empresas del sector referidos a áridos rodados de las graveras catalanas.

Para el cálculo del contenido de cemento se empleará la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(F_H - 1.3) D_H}{F_C} \times 1000$$

C = Contenido de cemento en kg/m^3 de hormigón

F_H = % en peso de Fe_2O_3 en el hormigón

F_C = % en peso de Fe_2O_3 en el cemento

D_H = densidad del hormigón en kg/dm^3

El contenido del Fe se determina por Fluorescencia de rayos X por el método de la perla (la muestra se diluye con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 1/20 y se funde a 1100 °C para tener la seguridad de que todo el Fe se oxida a Fe_2O_3).

7.2. CONTENIDO DE CAC EN HORMIGONES MEDIANTE ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN (EGAR)⁴⁵

Se trata de un método para cuantificar el cemento en hormigones fabricados con CAC mediante EGAR. Ya en el curso de un estudio para determinar el impacto dosimétrico causado por el uso de cenizas volantes en el hormigón se confirmó que diferentes componentes del hormigón presentaban, para ciertos radionúclidos, una actividad específica muy diferente. Este hecho nos permitió calcular el contenido de esos subproductos usados como adición en la manufactura de morteros y hormigones.

Con esa misma filosofía comenzamos un estudio para determinar el contenido de CAC en un hormigón. A pesar de que no es usual utilizar simultáneamente CAC y CP también se contemplaba en este trabajo esa posibilidad.

Las muestras fueron analizadas por espectrometría gamma de alta resolución utilizando un detector de semiconductor de Ge. La cadena de detección consiste básicamente en el detector de Ge conectado a un preamplificador. El valor analógico del amplificador es digitalizado en un convertidor analógico-digital asignando un valor a cada impulso que es lineal con la energía depositada en la zona sensible del cristal en el detector. Finalmente, ese valor digital es estudiado en un analizador multicanal, donde el número de cuentas para cada canal es almacenado obteniendo así el espectro de energía de los fotones gamma de la muestra.

En primer lugar se analizaron una muestra de CAC electroland, una muestra de CP del tipo CEM I 52,5 N y una muestra de áridos rodados simi-

45. Párrafos tomados del artículo de S. CHINCHÓN, J. BARÓ, J. TENT, J. ELVIRA (1994) Quantification of high alumina cement in concrete by means of gamma ray spectrometry. *Materials and Structures* Vol 27: 312-316.

lares a los utilizados en la fabricación de las viguetas de la zona catalana. La selección de los radioisótopos se hizo de acuerdo con los siguientes criterios:

Puesto que el ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{228}Ac producen importantes emisiones gamma distribuidas en un rango de energías comprendido entre 200 y 3000 KeV, la identificación y el cálculo de la actividad de esos radioisótopos por medio de la espectrometría gamma es relativamente simple.

En la **Tabla 10** están reflejadas las actividades específicas de esas tres muestras, expresadas en Bq/Kg para esos radioisótopos. A partir de esos resultados puede verse que puesto que la actividad específica difiere considerablemente entre el CAC, el CP y los áridos, es posible detectar pequeñas variaciones en el contenido de cemento en el hormigón.

Muestra	^{228}Ac	^{214}Pb	^{214}Bi
CAC	128	76	74
CP	13	26	27
Áridos	7	10	12

Tabla 10. Actividades específicas expresadas en Bq /Kg del CAC, CP y áridos.

La concentración de CAC en las muestras problema se obtiene a partir de la resolución de dos ecuaciones del tipo $C = aX + bY + cZ$ donde C es la actividad específica de la muestra mientras que X, Y y Z son las actividades específicas del CAC, CP y áridos, respectivamente (en una ecuación utilizamos los valores de la actividad específica del ^{228}Ac y en la otra los valores medios de las actividades específicas del ^{214}Pb y el ^{214}Bi , radioisótopos que están en equilibrio secular). Una tercera ecuación ($a + b + c = 1$) debe ser añadida a esas dos ecuaciones asumiendo que la suma de las concentraciones es igual a 1.

En el trabajo referenciado⁴⁶ puede comprobarse la elevada precisión del método comparando los valores reales y experimentales del contenido de

46. S. CHINCHÓN, J. BARÓ, J. TENT, J. ELVIRA (1994) Quantification of high alumina cement in concrete by means of gamma ray spectrometry. *Materials and Structures* Vol

CAC en las muestras analizadas. Asimismo, cuando la dosificación de CAC obtenida sea muy baja, podría contemplarse la posibilidad de que se hubiera empleado una mezcla de CAC y CP y calcular sus proporciones.

Este método, sin embargo, es enormemente caro y lento, por lo que debe ser utilizado sólo cuando se busque una gran precisión y queda descartado en labores rutinarias.

7.3. CONTENIDO DE CAC EN HORMIGONES UTILIZANDO EL BACKGROUND DE LOS ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X⁴⁷

Se propone un método para averiguar el contenido de cemento en morteros y hormigones utilizando el «background» de los espectros de difracción de rayos X (DRX). En el estudio se aprovecha el hecho de que la radiación de fluorescencia, para el anticátodo de Cu, es distinta en el caso de la pasta de cemento y de los áridos, y también, el que la pasta de cemento y los áridos tengan una cristalinidad diferente.

El método se ha probado para morteros de árido calizo con cinco tipos distintos de cemento entre ellos el CAC.

En la interacción entre la radiación electromagnética y la muestra objeto del análisis se generan, además de la señal utilizada en la técnica de DRX (difusión coherente), otras señales que deben ser minimizadas por molestas y que conforman, junto con la cristalinidad del material analizado, el «background» de los espectros de DRX. La radiación secundaria de fluorescencia es una de las principales señales que afectan al «background».

El método consiste en averiguar la cantidad de cemento utilizando el área del «background» de los espectros de DRX aprovechando que la cristalinidad de la pasta de CAC es distinta de la de los áridos y que el contenido de Fe es mayor en el CAC que en los áridos generalmente utilizados en morteros y hormigones.

27: 312-316.

47. S. CHINCHÓN (2006) Síntesis del artículo enviado a publicar.

Se ha comprobado que existe una relación directa entre el contenido de cemento de los morteros estudiados y el área del background de sus correspondientes espectros de DRX.

El método puesto a punto utilizaría las reflexiones de los espectros de DRX para determinar si el cemento es CAC, la naturaleza de los áridos así como la detección de otros compuestos relacionados con la durabilidad de los hormigones. El «background» de los mismos espectros se utiliza para calcular con precisión el contenido de CAC.

7.4. CÁLCULO DE LA RELACIÓN A/C EN HORMIGONES DE CAC⁴⁸

La metodología de trabajo para calcular la relación A/C en hormigones de CAC requiere el conocimiento previo del grado de transformación de los hidratos. Para establecer esta relación hemos de conocer el contenido de CAC y de agua total por m³ de hormigón.

El contenido de CAC por m³ de hormigón (D) se calculará a través de cualquiera de los métodos expresados en los apartados anteriores y para averiguar la cantidad de agua total por m³ de hormigón necesitaremos conocer la densidad, la porosidad y la pérdida al fuego a 550°C en atmósfera de nitrógeno.

Densidad del hormigón (d)

Caso 1: Conversión parcial. Muy laborioso ya que para calcular el peso seco de la muestra no podemos calentarla y se ha de hacer en un desecador con silicagel lo que podría representar un tiempo aproximado de un mes.

Caso 2: Conversión total. Determinamos el peso seco en la estufa a 60°C hasta peso constante. Saturamos la muestra al vacío y determinamos su peso.

48. Andreu YAGÜE «Metodología de la determinación de la relación A/C» en Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats editado por el Col.legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona (1991).

Finalmente, la muestra saturada se pesa en una balanza hidrostática y calculamos el volumen.

Porosidad del hormigón (P)

Caso 1: Conversión parcial. No podemos determinar la porosidad absoluta puesto que la muestra no puede calentarse, pero si podemos determinar la porosidad referida a las condiciones en que nos llega la muestra.

Caso 2: Conversión total.– Podremos secar la muestra a 60°C hasta peso constante y, posteriormente, saturarla al vacío también hasta peso constante. La diferencia de peso corresponde a la porosidad del hormigón.

En ambos casos a los valores de porosidad hay que descontar el aire incluido del hormigón que los laboratorios de Lafargue estiman en un 20%.

Si denominamos P al % de porosidad, la porosidad relacionada exclusivamente con el agua será P-2.

Pérdida al fuego a 550°C en atmósfera de nitrógeno (P.F.)

Este ensayo es clave para la determinación de la relación A/C. En estas condiciones (550°C y atmósfera de nitrógeno) desaparece todo el agua combinada y no se pueden descomponer carbonatos, aluminatos, silicatos, ..., ni producirse reacciones de oxidación. Este valor lo denominaremos P.F.

Conclusión

Determinados todos estos valores, la relación A/C se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{(PF. d + P - 2) 10}{D} = \frac{A}{C}$$

CAPÍTULO 8. ALGUNAS REFLEXIONES SOBRE EL FENÓMENO DE LA HIDRÓLISIS ALCALINA

En la introducción de este libro se hacía referencia a los dos grandes problemas de durabilidad de los hormigones de CAC, a saber:

1. Los compuestos generados en la hidratación del cemento tienen un carácter metaestable y se estabilizan dando lugar a otros de menor volumen y liberando gran cantidad de agua. Este fenómeno, termodinámicamente irremediable, disminuye la resistencia del hormigón y aumenta la porosidad haciendo a los hormigones más vulnerables a los agentes agresivos.

2. La carbonatación del hormigón en presencia de álcalis (proceso conocido como «hidrólisis alcalina») transforma los hidratos en carbonato cálcico e hidróxido de aluminio disminuyendo la resistencia de la interfase árido-pasta.

Mientras que existe consenso entre los científicos y los técnicos sobre cómo afecta la transformación de los hidratos a la durabilidad de los hormigones de CAC, el fenómeno de la hidrólisis alcalina no está, todavía, suficientemente documentado.

En este capítulo mostramos algunas opiniones sobre el particular que se expresan como respuesta a unas determinadas preguntas, la primera de las cuales la formulamos así:

8.1. ¿SON SIEMPRE VULNERABLES LOS HORMIGONES DE CAC A LOS ÁLCALIS?

Si la hidrólisis alcalina se define como un proceso de carbonatación en presencia de álcalis, con el resultado final de la destrucción de los hidratos (apartado 2.1.2), habrá que deducir que los hormigones de CAC en los que ya no se detectan aluminatos (ese es el caso de la práctica totalidad de las muestras que se analizan hoy, puesto que los prefabricados estructurales de CAC dejaron de fabricarse hace más de 35 años), no son vulnerables a los álcalis.

Pero los aluminatos, hexagonales y/o cúbicos, han desaparecido, evolucionando a otros compuestos, por medio de uno de los dos procesos de carbonatación posibles: una carbonatación en ausencia de álcalis (**apartado 2.1.1**) con resultados no dañinos para el hormigón, o una carbonatación en presencia de álcalis (**apartado 2.1.2**) que habría afectado negativamente a la durabilidad. Eso nos lleva a una segunda pregunta:

8.2. LOS PRODUCTOS RESULTANTES DE LA CARBONATACIÓN EN PRESENCIA Y EN AUSENCIA DE ÁLCALIS SON IGUALES O SON DISTINTOS? Y SI SON DISTINTOS, DE QUE MODO PUEDEN DIFERENCIARSE?

En ambos casos los productos finales son carbonato cálcico e hidróxido de aluminio; por esa razón no es posible conocer el tipo de proceso de carbonatación sufrido por el hormigón si las muestras se estudian mediante técnicas analíticas de información elemental (vía húmeda, absorción atómica, fotometría de llama, fluorescencia de rayos X,...).

Las técnicas analíticas estructurales (microscopía óptica, microscopía electrónica, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X,...) podrían, en algún caso, determinar el tipo de carbonatación si, como opinan algunos autores, los polimorfos del carbonato cálcico y, sobre todo, del hidróxido de aluminio son diferentes en el supuesto de que, en el proceso de carbonatación de los aluminatos, haya habido ausencia o presencia de álcalis.

Entre esos autores, y centrándonos solo en los polimorfos del hidróxido de aluminio, citaremos un párrafo del apartado 3.6 (página 10) del documento interno⁴⁹ que los técnicos de Lafarge facilitaron a uno de los autores de este libro⁵⁰ en el año 1990: *An indication of alkaline hydrolysis may be detected by X-ray diffraction by the presence of bayerite (form of hydrated alumina resulting from the carbonation of alkaline aluminates). This phenomenon may thus be detected before any other visible manifestation. But note that bayerite converts to gibbsite with age.*

Por el contrario, otros autores (seguramente fueron Pérez Méndez y Triviño⁵¹ los primeros) han observado, mediante IR y DRX, la presencia de bayerita en muestras de morteros de CAC que no habían estado en contacto con álcalis. En ese caso, tampoco las técnicas estructurales servirían para definir el proceso de carbonatación sufrido por los hormigones de CAC.

A la discusión entre estas dos opciones contrapuestas, sobre las cuales nos manifestamos en el **apartado 8.6**, los autores de este texto aportamos una opinión más, que tiene que ver con la gran cantidad de Informes sobre la durabilidad de viguetas de hormigón de CAC realizados en Cataluña en los que se detectaba bayerita y se podría inferir, por alguna parte de los investigadores, que el hormigón se había carbonatado en presencia de álcalis. Tenemos la certeza de que la identificación de bayerita, mediante DRX, no se hacía siempre de modo correcto.

En efecto, una gran cantidad de viguetas de Cataluña están fabricadas con áridos en cuya composición hay una clorita rica en hierro (chamosita). Tanto la bayerita como la chamosita tienen un espaciado reticular de 4.7080 Å (Véanse las fichas de DRX de ambos minerales en las que están represen-

49. *Systematic testing methods on fondu concrete samples for structural engineering.* Lafarge Fondu International (Documento interno).

50. S.CHINCHÓN.

51. PÉREZ MÉNDEZ, M. TRIVIÑO F.(1982) Aspectos físico-químicos y estabilización de los aluminatos cálcicos resultantes de la hidratación del cemento aluminoso. Informes de la Construcción 332: 63-68.

tadas las reflexiones con valores de $I/I_0 \geq 10$), lo que llevaba a las personas no versadas en la técnica de DRX a confundir ambas fases.

Nos parece importante recordar que, también la información que ofrecen las técnicas instrumentales de análisis, debe ser interpretada por especialistas.

13-29: Clorita de tipo chamosita

d	14.1241	7.0499	4.7080	3.5310	2.8405	2.7001	2.5206	2.1501	2.0227	1.7778
I/I_0	40	100	40	80	30	10	50	40	10	30
d	1.5580	1.5221	1.4792	1.4242	1.4168	1.3251	1.2549	1.1811	1.0470	1.0111
I/I_0	40	20	30	10	20	10	10	10	10	20

20-11: AH_3 –Bayerita–

d	4.7080	4.3482	3.2000	2.2225	1.7232	1.6000
I/I_0	90	70	30	100	40	10

Por cierto, y aunque era una confusión menos habitual, también los espaciados de $\approx 14 \text{ \AA}$ y de $\approx 7 \text{ \AA}$ de la chamosita se han confundido, en ocasiones, con los del CAH_{10} (véase la ficha de DRX) deduciendo, por tanto, que en el hormigón analizado todavía no se había producido la transformación de los hidratos.

12-408: CAH_{10}

d	14.2222	7.1608	4.7298	3.5586	2.5600	2.2705
I/I_0	90	100	10	14	12	12

Una vez asumido que no siempre se ha detectado correctamente, mediante DRX, la presencia de bayerita en las muestras de hormigón de CAC analizadas, y volviendo al razonamiento inicial de este apartado, si la presencia de

bayerita no indica, necesariamente, que el hormigón de CAC se ha carbonatado en presencia de álcalis, las investigaciones se centran en saber si existe algún otro compuesto que explicaría la presencia de hidrólisis alcalina. Eso nos lleva a la siguiente pregunta:

8.3. EXISTEN FASES, DISTINTAS DE LOS POLIMORFOS DEL CARBONATO CÁLCICO Y DEL HIDRÓXIDO DE ALUMINIO, QUE NOS DEN IDEA DE LA CARBONATACIÓN EN PRESENCIA DE ÁLCALIS?

Utilizando la microscopía electrónica de barrido, hemos analizado una muestra de aluminatos hexagonales C_2AH_8 (obtenidos hidratando una muestra de CA pura) sometida a una disolución alcalina. En la **Foto 11** pueden observarse con claridad el hidróxido de aluminio y el carbonato cálcico que resultan de la descomposición de los aluminatos hexagonales pero no identificamos ningún otro compuesto conocido.

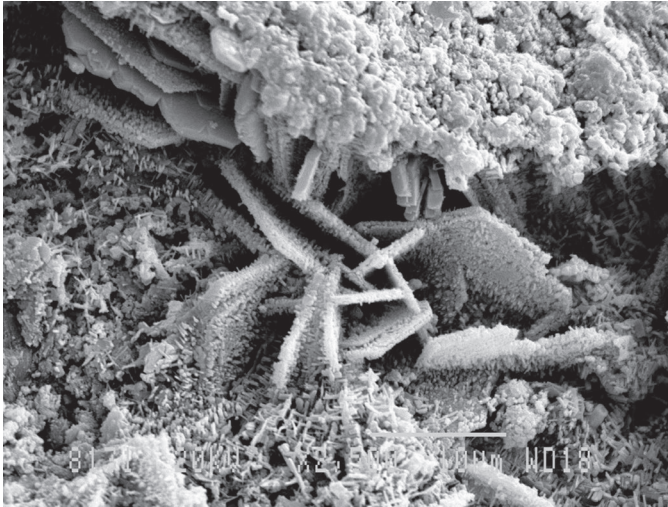


Foto 11. Foto de microscopía electrónica de aluminatos hexagonales sometida a una disolución alcalina en la que se observan hidróxidos de aluminio y carbonatos cálcicos.

En nuestra opinión, el intento más importante por conocer si existen compuestos distintos a los habitualmente referenciados en la literatura, relacionados con la hidrólisis alcalina, corresponde al estudio de un grupo de investigadores del Instituto Eduardo Torroja cuyos resultados fueron presentados en el 1^{er} Congreso de ADIGSA en octubre de 1995⁵² y publicados, después, en el *Journal of Materials Research*⁵³. Los autores identifican un óxido doble de Na y Al hidratado ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) del que dicen que, *aunque se ha hablado de él en la literatura, no ha sido asociado experimentalmente a la detección de la hidrólisis alcalina con anterioridad*.

En efecto, un óxido de ese tipo, o similar, ha sido citado por todos los investigadores que describen la carbonatación del CAC en presencia de álcalis (véase por ejemplo el **apartado 2.1.2** de este libro). Lo que tiene de novedoso este estudio es que los autores identifican este compuesto en hormigones antiguos de CAC analizados mediante DRX. Es de este último aspecto del que los autores de este libro queremos hacer las siguientes consideraciones:

1. Los autores identifican el $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y, además, los tres polimorfos del hidróxido de aluminio: gibbsita, bayerita y bayerita tipo II o nordstrandita. Dicho de otro modo, no hay en su espectro de DRX ninguna reflexión que pertenezca, sólo, al $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Los autores presentan un espectro de DRX en el rango de 17 a 30 grados de 2θ que, puesto que han utilizado radiación de $\text{Cu K}\alpha$, se corresponde con unos espaciados reticulares que varían entre 5,21 Å y 2,97 Å. Hubiera sido deseable que el espectro continuase, al menos, hasta 32,5 grados de 2θ puesto que el $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presenta a 2,75 Å una reflexión de $I/I_0 = 90$ de intensidad y en esa posición, ni la bayerita ni la nordstrandita tienen ningún espaciado de intensidad $I/I_0 \geq 10$.

52. GOÑI S., ANDRADE C., SAGRERA JL., HERNÁNDEZ MS. y ALONSO MC. (1995) Identificación de la hidrólisis alcalina del cemento aluminoso. *1r. Congrès. El cas dels sostres. Experiències i perspectives*. N°17: 13pp

53. GOÑI S., ANDRADE C., SAGRERA JL., et al (1996) A new insight on alkaline hydrolysis of calcium aluminate cement concrete.1. Fundamentals. *Journal of Materials Research* 11 (7): 1748-1754.

29-1165: Na₂Al₂O₄·6H₂O

d	5.2580	4.7795	4.7080	4.5210	4.3482	3.1900	2.8307	2.7508	2.6597	2.5696
I/I ₀	20	100	100	10	70	15	10	90	60	10
d	2.4794	2.4194	2.3500	2.2297	2.2105	2.0501	2.0000	1.9303	1.7203	1.6101
I/I ₀	15	15	70	70	20	15	30	15	30	10

20-11: AH₃ –Bayerita–

d	4.7080	4.3482	3.2000	2.2225	1.7232	1.6000
I/I ₀	90	70	30	100	40	10

24-6: AH₃ –Nordstrandita–

d	4.7906	4.3207	4.2097	4.1584	3.8898	2.0157	1.9016	1.7840
I/I ₀	100	25	18	12	12	25	20	14

En resumen, nos parece que en el trabajo de Goñi y colaboradores hay una excelente explicación del proceso de la hidrólisis alcalina del CAC pero creemos que no está clara la identificación, mediante DRX, de un compuesto intermedio distinto de los polimorfos del hidróxido de aluminio y del carbonato cálcico.

Finalizamos el apartado **8.4** formulando la última pregunta:

8.4. ¿CUÁL ES, POR EL MOMENTO, LA FORMA MÁS ADECUADA DE DIAGNOSTICAR LA HIDRÓLISIS ALCALINA?

Desde el primer trabajo en el que se describe la carbonatación de los hormigones de CAC en presencia de álcalis, presentado por Rengade⁵⁴, pasando por otros estudios más recientes como los relacionados con el Building Research Establishment^{55,56} se explica que la hidrólisis alcalina es un fenómeno que comienza en el exterior del prefabricado y va profundizando aprovechando la porosidad del hormigón. Como resultado de ello, se detecta en la superficie de la vigueta una capa de polvo fino de color blanco que se asocia con la presencia de hidróxidos de aluminio.

Nosotros hemos analizado mediante microscopía electrónica de barrido ese polvillo en muestras de hormigón de CAC que, por su aspecto y su baja resistencia, podrían haber estado afectadas de hidrólisis alcalina. Las eflorescencias presentan forma esférica tal como se muestra a 700, 1200 y 3500 aumentos en las **Fotos 12, 13 y 14**, respectivamente y están compuestas, exclusivamente, de carbonato cálcico e hidróxido de aluminio.

La morfología se corresponde con posibles procesos de lavado de los aluminatos y posterior deposición de los productos resultantes lejos de la interfase árido-pasta, lo que explicaría la pérdida de resistencia del hormigón. Esta hipótesis debe ser estudiada y contrastada pero parece claro que las técnicas microscópicas pueden ayudar a entender el fenómeno de la hidrólisis alcalina.

54. RENGAGE E., LHOPITALIER P. ET DURAND de Fontmagne (1935) Recherches sur les causes de certains phénomènes d'alteration des bétons de ciment alumineux. *Communication faite à l'Association Française pour l'Essai des Matériaux le 20 Décembre 1935*, 20 pp.

55. CRAMMOND N.J. and CURRIE R.J. (1993) Survey of condition of precast high-alumina cement concrete components in internal locations in 14 existing buildings. *Magazine of concrete research* 45, No. 165: 275-279.

56. Building Research Establishment (1994) Assessment of existing high alumina cement concrete construction in the UK. *BRE Digest* 392, 12 pp.

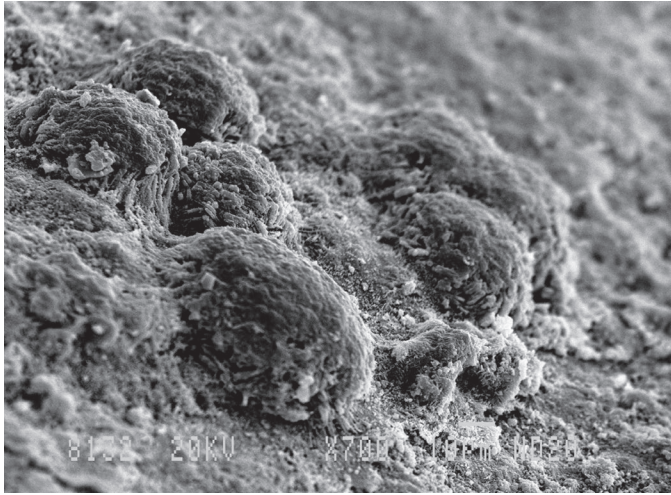


Foto 12. Aspecto de la pátina de una vigueta de hormigón de CAC a 700 aumentos.



Foto 13. Aspecto de la pátina de una vigueta de hormigón de CAC a 1200 aumentos.

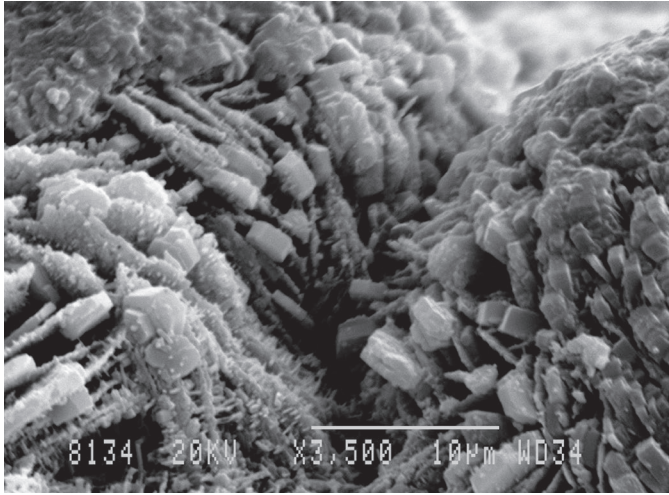


Foto 14. Aspecto de la pátina de una vigueta de hormigón de CAC a 3500 aumentos.

Como resultado de las respuestas a las preguntas formuladas en los distintos apartados de este capítulo, nos parece importante extraer las siguientes conclusiones.

8.5. CONCLUSIONES

1. El fenómeno de la hidrólisis alcalina es conocido desde hace ya muchos años, como lo prueba el hecho de que, todavía hoy, se consulta y se cita el trabajo presentado por de DE RENGADE en 1936. En estos momentos los mecanismos químicos que explican el proceso de la carbonatación del CAC en presencia de álcalis están perfectamente formulados.

2. Parece descartarse que exista una relación causa-efecto entre el fenómeno de la hidrólisis alcalina que habrían sufrido ciertos hormigones de CAC y el hecho de encontrar en las muestras analizadas la presencia de bayerita. Los

investigadores que, en algún momento, asociamos⁵⁷ la presencia de bayerita a la hidrólisis alcalina estábamos equivocados.

3. De acuerdo con lo apuntado en el apartado anterior, nos parece prudente que cuando en el análisis de una muestra de hormigón de CAC mediante técnicas estructurales (por ejemplo difracción de rayos X) se detecte bayerita o bayerita II (nordstrandita), el autor del Informe, si quiere hacerlo constar, lo haga utilizando una frase similar a esta: *la presencia de un polimorfo del hidróxido de aluminio distinto de la gibbsita indicaría, en opinión de algunos autores, que el hormigón se ha carbonatado en presencia de álcalis con el consiguiente problema de durabilidad.*

4. La identificación de bayerita, mediante DRX, en muestras de hormigones de CAC de prefabricados estructurales de Cataluña en muchos casos se hizo de modo erróneo. Se ha confundido frecuentemente la reflexión más intensa de la bayerita con otra correspondiente a una clorita rica en hierro (chamosita) muy habitual en los áridos de la viguetas de hormigón de Cataluña.

5. Aunque no se descarta, no parece del todo demostrado que se identifique mediante DRX ningún compuesto intermedio, distinto de los polimorfos del carbonato cálcico y de los polimorfos de hidróxido de aluminio que pueda ser asociado experimentalmente a la detección de la hidrólisis alcalina.

6. Las técnicas microscópicas podrían ayudar a entender y a explicar el fenómeno de la hidrólisis alcalina de los hormigones de CAC. En primer lugar porque nos permiten conocer la composición química y estructural de los compuestos formados, pero, además, porque nos muestran donde están ubicados, dándonos una información esencial para entender el proceso.

57. S. CHINCHÓN

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATE S.C.C. (1984) *High alumina cement concrete in existing building superstructures* B.R.E. Londres.
- BISHOP, P.L. (1988) *Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes*. Hazard. waste hazard. mater. 5: 129-143.
- Building Research Establishment (1994) *Assessment of existing high alumina cement concrete construction in the UK*. BRE Digest 392, 12 pp.
- Calcium Aluminate Cements in Construction A Re-assessment (1997). *Technical Report No 46* Concrete Society.
- CAPMAS A. and GEORGE C.M. (1994) *Durability of calcium aluminate cement concretes* *Advances in cement and concrete. Proceedings of engineering foundation conference*, DURHAM N.H. *Materials engineering division*, ASCE pp 377-405.
- CAPMAS A. (1991) *Características del cemento aluminoso*. *Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats* editado por el Col.legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona.
- CRAMMOND N.J. and CURRIE R.J. (1993) *SURVEY OF CONDITION OF PRECAST HIGH-ALUMINA CEMENT CONCRETE COMPONENTS IN INTERNAL LOCATIONS IN 14 EXISTING BUILDINGS*. *Magazine of concrete research* 45, No. 165: 275-279.
- CHINCHÓN S., MOYA P., GUIRADO F. and GALI S. (2000) *Incorporación de Pb a los hidratos del cemento aluminoso*. *Geotemas Vol I (3)*: 93-95.

- CHINCHÓN S., GUIRADO F., GALI S, VÁZQUEZ E. (1994). *Cement content in concretes made with aluminous cement*. Materials and Structures Vol 27: 285-287.
- CHINCHÓN S., BARÓ J., TENT T., ELVIRA J. (1994) *Quantification of high alumina cement in concrete by means of gamma ray spectrometry*. Materials and Structures Vol 27: 312-316.
- CONSTANTINO A. G., SANJUÁN M. A. and SCRIVENER K. L. (1995) *Electrochemical and microstructural performance of steel reinforced carbonated and non-carbonated mortars in a saline environment*. Corrosion 95 The NACE International Annual Conference and Corrosion Show. Paper No. 284: 12pp.
- GEORGE C.M. (1975) *The structural use of high alumina cement concrete*. Neully-sur-Seine, France, Lafarge Fondu International, 16 pp
- GEORGE C.M. (1990) *Manufacture and performance of aluminous cement: A new perspective*. Calcium aluminate cements, Ed. R.J.Mangabhai. London, E & FN Spon, pp.181-207.
- GOÑI S., ANDRADE C., PAGE CL. (1991) *Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar samples: Effect of chloride* Cement and Concrete Research 21 n° 4: 635-646.
- GOÑI S., ANDRADE C., SAGRERA J. L., HERNÁNDEZ M. S. y ALONSO M. C. (1995) Identificación de la hidrólisis alcalina del cemento aluminoso. *Ir. Congrés. El cas dels sostres. Experiències i perspectives*. Nº17: 13pp.
- GOÑI S., ANDRADE C., SAGRERA J. L., et al (1996) *A new insight on alkaline hydrolysis of calcium aluminate cement concrete*.1. Fundamentals. Journal of Materials Research 11 (7): 1748-1754.
- JOVER A. (1991) Característiques del sector de la construcció entre 1950 i 1970. Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats editado por el Col.legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona.
- LIEBER W. (1968) The influence of lead and zinc compounds on the hydration of portland cement. En 5th International Symposium of Chemistry of Cement, Tokyo. Supplementary paper II-22, pp. 444-454.

- MACÍAS A., KINDNESS A., GLASSER F.P. (1996) Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55°C: chemical and physical factors *Journal of Materials Science* 31: 2279-89.
- MELGAREJO J.C. Coord. (1997). Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Edición Universitat de Barcelona.
- Methodes d'anàlisi dels betons i morters (1975). Documente intern de Lafarge.
- MIDGLEY H. G. (1978) The use of thermal analysis methods in assessing the quality of high alumina cement concrete. *J. Therm. Anal.* 13, 514-524.
- PEILLERE A.M. (1991) Situació actual i recomenacions d'ús del ciment aluminós. Jornades tècniques sobre el ciment aluminós i els seus prefabricats editat per el Col·legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona.
- PÉREZ MÉNDEZ, M., TRIVIÑO F.(1982) Aspectos físico-químicos y estabilización de los aluminatos cálcicos resultantes de la hidratación del cemento aluminoso. *Informes de la Construcción* 332: 63-68.
- RENGADE E., LHOPITALIER P. et DURAND DE FONTMAGNE (1935) Recherches sur les causes de certains phénomènes d'altération des bétons de ciment alumineux. Communication faite à l'Association Française pour l'Essai des Matériaux le 20 Décembre 1935, 20 pp.
- ROCA A. (1991) Metodologia de determinació del contingut de ciment. Jornades tècniques sobre el ciment aluminós i els seus prefabricats editat per el Col·legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona.
- ROBSON T.D. (1965) Los cementos aluminosos y su hormigones. Edt. Cercamo Hnos. (Traducción del inglés de F. Soria Santamaría).
- ROSELL J.R.(1991) Moments històrics d'utilització del ciment aluminós. Jornades tècniques sobre el ciment aluminós i els seus prefabricats editat per el Col·legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona.
- ROSELL J.R.(1991) Introducció a la problemàtica tècnica i patologies del ciment aluminós. Jornades tècniques sobre el ciment aluminós i els seus prefabricats editat per el Col·legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona.

- SANJUÁN M. A. (1997) Formation of chloroaluminates in calcium aluminate cements cured at high temperatures and exposed to chloride solutions *Journal of Materials Science* 32: 6207-6213.
- SANJUÁN M. A. (2000) Overview on electrochemical parameters to assess the corrosion state of steel reinforcement in CAC mortar and concrete *Journal of Material Science* 35: 105-108.
- SCHIEWETE HE, Ludwig V, Müller P (1996) *Bentonsteinzeitung* 32: 141,238.
- SCRIVENER K.L. and Capmas A. (1998) Calcium aluminate cements in Lea's *Chemistry of cement and concrete* ed P.C. Hewlett, pp 710-778.
- YAGÜE A. (1991) Metodología de la determinació de la relació A/C. *Jornades tècniques sobre el ciment aluminos i els seus prefabricats* editado por el Col.legi d'aparelladors i arquitectes tècnics de Barcelona.