

Aluminosis

JOSÉ LAFFARGA OSTERET, DR. EN CIENCIAS QUIMICAS

0. INTRODUCCION

Parece que el término aluminosis se acepta fácilmente para definir los graves deterioros causados en viguetas y forjados hechos con hormigón aluminoso, al cabo de varios años de puestos en carga, con daños muy graves en diversas localidades catalanas, pero que también se van observando en otros puntos de la geografía española.

1. EL COMPORTAMIENTO DE LOS HORMIGONES ALUMINOSOS

Aunque algunos años después que en Francia, la fabricación y venta de cementos aluminosos en España se puede decir que se inicia con el montaje y puesta en marcha de las instalaciones de Cementos Molins S.A. en 1929.

A lo largo de más de 60 años, con cementos aluminosos se han preparado morteros y hormigones, que con claro éxito se han empleado por su carácter refractario en la construcción de hornos y otras instalaciones industriales.

Así mismo, estos morteros y hormigones aluminosos se han venido preparando, aprovechando la posibilidad de conseguir altas resistencias a compresión a muy corta edad, para fundaciones rápidas, reparación urgente de vías de agua y túneles, en la industria en general y en particular en la industria minera.

Durante algunos años, y hasta prácticamente la década de los 60, se han ejecutado morteros y hormigones aluminosos para obras marítimas y construcciones en terrenos y aguas selenitosas, aunque con posterioridad para hacer frente a la agresividad de ambientes marinos y selenitosos se vengán utilizando casi exclusivamente cementos especiales antisulfatos y puzolánicos.

En menor proporción, los hormigones aluminosos se han utilizado también para la fabricación de elementos estructurales, armados o no, pero con la limitación impuesta por el alto precio del cemento aluminoso, de elevadísimo coste, así como por la propia exigente tecnología de su puesta en obra, con la que se trata de impedir o al menos reducir el conocido efecto de la denominada conversión de los aluminatos, causa principal de algunos deterio-

CONSERVACION: 1 día (20°C) + 39 días (20°C)				
Resistencias	Relación Agua/Cemento			
	0,4	0,5	0,6	0,7
compresión 40 días:				
Media en MPa	45,2	38,7	34,2	29,4
Variación % <	1,0	1,0	3,0	6,0
Brasileño 40 días:				
Media en MPa	3,8	3,4	3,2	3,0
Variación % <	11,0	12,0	13,0	12,0
CONSERVACION: 1 día (20°C) + 6 días (50°C) + 33 días (20°C)				
Resistencias	Relación Agua/Cemento			
	0,4	0,5	0,6	0,7
compresión 40 días:				
Media en MPa	37,7	23,7	15,2	7,5
Variación % <	11,0	16,0	21,0	50,0
Brasileño 40 días:				
Media en MPa	3,2	2,4	1,8	1,3
Variación % <	11,0	17,0	23,0	35,0
<i>La dosificación (cemento:áridos) se mantuvo constante y con un tamaño máximo de 25 milímetros</i>				

Cuadro 1:

Resistencias mecánicas en hormigones aluminosos

ros y fallos de elementos estructurales hechos con hormigones aluminosos y origen radical de lo que se ha dado en llamar aluminosis.

Realmente, el deterioro a mayor o menor plazo de algunos hormigones aluminosos no debiera extrañar, pues la probabilidad de alguna disminución en las resistencias mecánicas en pastas y hormigones de cementos aluminosos es una realidad conocida desde hace mucho tiempo, así como la fundamental etiología de estas bajas.

Tàlaber¹ publicó resultados de ensayos en hormigones aluminosos, conservados en Hungría al aire, con relación agua/cemento entre 0,5 y 0,6, y con

temperaturas en verano superiores a los 18° C, donde se han medido a los 20 años de edad resistencias a compresión del orden de la mitad de las medidas en probetas con 1 año de edad.

Según Neville², los hormigones preparados con diferentes cementos aluminosos, conservados en agua a 18° C, incrementan sus resistencias mecánicas claramente hasta los 5 años de edad, para sufrir un decremento de las mismas a partir de los 10 años de edad (del 94 al 97%).

En unos recientes ensayos³ hemos podido comprobar el efecto de las temperaturas de curado y de la relación agua/cemento sobre las resistencias a 40 días de edad de probetas cilíndricas 15x30 de hormigón aluminoso. Ver Cuadro 1.

En la Figura 1 se representan gráficamente los resultados del Cuadro 1.

2. ETIOLOGIA DE LA ALUMINOSIS

Los principales componentes hidráulicos en el cemento aluminoso son, aparte de una pequeña cantidad de silicato dicálcico, aluminatos cálcicos, con estructuras no siempre claramente establecidas pero cuya relación molecular Al₂O₃/CaO es siempre muy próxima a la unidad. Por lo anterior, se entiende que se diga que el principal componente del clinker del cemento aluminoso es el **aluminato monocálcico**, cuya fórmula aproximada es CaO · Al₂O₃, o abreviadamente CA.

Realmente, los granos de clinker de cemento aluminoso si se observan al microscopio aparecen formados por material vítreo, componentes cristalinos (Cuadro 2) y soluciones sólidas de óxidos de hierro y otros óxidos metálicos.

Por causa de la composición mineralógica del cemento aluminoso, las altas resistencias mecánicas de este material se deben a la formación de unos aluminatos cálcicos hidratados, de distinta composición, que se forman al hidratarse el aluminato monocálcico, junto a un gel de alúmina, que acaba cristalizando como **gibbsita** (Al₂O₃ · 3H₂O).

Inicialmente y como productos de la hidratación de los aluminatos cálcicos pueden aparecer:

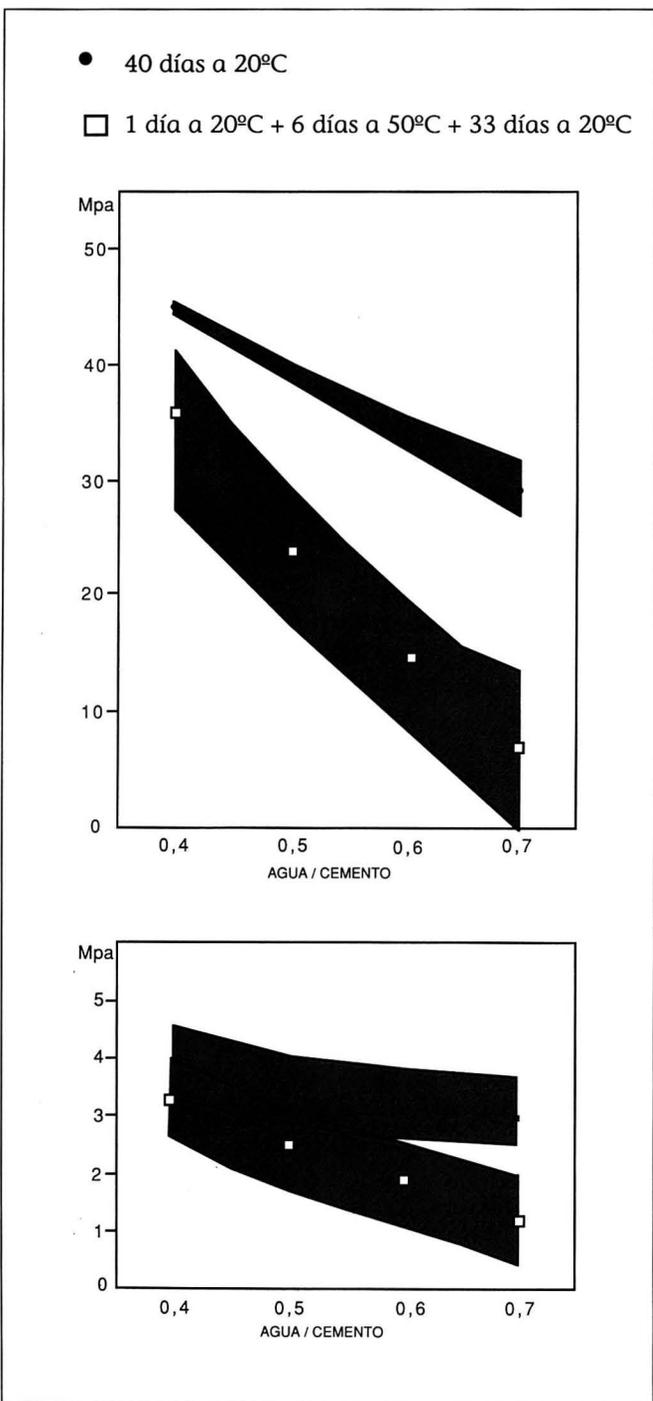


Figura 1: Resultados gráficos del cuadro nº1.

NOMBRE	FORMULA
Aluminato monocálcico	CaO·Al ₂ O ₃
Silicato Dicálcico (belita)	2CaO·SiO ₂
Pleocroíta	6CaO·4Al ₂ O ₃ (FeO,MgO)SiO ₂ (solución sólida compleja) (aproximadamente)
Perovkita,titanato monocálcico	CaO·TiO ₂

Cuadro 2: Componentes cristalinos del cemento aluminoso

a) **Aluminato monocálcico hidratado** de fórmula $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

b) **Aluminato dicálcico hidratado y gel de alúmina**, de fórmula $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Según Midgley⁴, parece que siempre se forma gel de alúmina, incluso con la formación de aluminato monocálcico decahidratado inicial.

Los porcentajes en que aparecen estos dos hidratos iniciales dependen de la composición del cemento aluminoso anhidro, pero también mucho de la temperatura mantenida durante el proceso de hidratación⁵.

Si el cemento es muy cálcico llega a predominar el C_2AH_8 en forma de placas hexagonales. Sin embargo, la formación del CAH_{10} se favorece con las temperaturas bajas y según numerosos investigadores, con temperaturas por debajo de 15° C se forma muy poco C_2AH_8 .

Aunque todavía quede materia por aclarar sobre los aluminatos hidratados de los cementos aluminosos, lo que queda bastante claro es el carácter metaestable de los denominados aluminatos hidratados hexagonales (CAH_{10}) y (C_2AH_8), aparte de otros, que a mayor o menor velocidad acaban transformándose en la forma estable cúbica, que es el aluminato tricálcico hidratado⁶ (C_3AH_6). Si bien no parece que las temperaturas críticas de formación de estos aluminatos metaestables sean constantes, resulta que por encima de los 25° C se forma C_2AH_8 exclusiva y directamente o por transformación del CAH_{10} , que pudiese existir inicialmente.

Para la mayoría de los autores, la transformación de los aluminatos hexagonales en aluminato tricálcico hidratado estable se denomina genéricamente **conversión**. Las reacciones de transformación de aluminatos metaestables en aluminato hidratado estable (C_3AH_6) se indican en el Cuadro 3

Por la **conversión** se explica la etiología de los deterioros en las pastas, morteros y hormigones aluminosos, que hoy se empieza a denominar no demasiado propiamente **aluminosis**.

Las bajas observables en las resistencias mecánicas de las pastas hidratadas de cemento aluminoso suelen achacarse corrientemente al cambio de forma que supone la conversión o transformación de los aluminatos hidratados metaestables y menos básicos (más pobres en cal), en la forma estable y

más básica (más rica en cal) que cristaliza en el sistema cúbico como aluminato tricálcico exahidratado.

Sin embargo⁷, parece más probable que los efectos negativos de la **aluminosis** deban achacarse al inevitable cambio volumétrico que toda conversión origina, en razón de la mayor densidad del aluminato estable en relación con los hexagonales, antes que al propio cambio mineralógico de los componentes.

3. DIAGNOSIS

El diagnóstico de una pasta u hormigón aluminoso ya convertido, haya o no sufrido **aluminosis** no resulta difícil teniendo en cuenta lo anterior.

En general se habla como de un primer síntoma observable la aparición de un ligero tono amarroado o achocolatado en el hormigón convertido, que puede ser un síntoma grave si se trata de hormigón armado ya que ese tono se debe casi siempre a los productos de corrosión en las armaduras. (En los hormigones convertidos sin armar el color marrón achocolatado se debe precisamente a un proceso de oxidación de los óxidos ferrosos presentes).

En la pasta/mortero/hormigón aluminosos convertidos es siempre observable un aumento en su porosidad, e incluso un incremento en el tamaño de los mesoporos; el radio medio de los poros de un hormigón aluminoso curado a baja temperatura es de unos 400 Å, tamaño que se incrementa hasta los 1000 Å, cuando el hormigón se cura a superiores temperaturas (conversión completa).

La textura de una pasta de cemento aluminoso hidratada a temperatura alta (conversión completa) resulta siempre más áspera y rugosa que la de una pasta curada a temperatura baja.

En la superficie de las pastas convertidas se suele apreciar también un agregado de pequeños granúlos, que podrían ser productos de la conversión.

Resumiendo, el fenómeno de la conversión se puede explicar como sigue:

La transformación de los aluminatos hexagonales en la forma más estable cúbica supone un aumento de la porosidad y un incremento en el agua libre, que ayuda a que se hidrate el cemento que pudiera haber quedado anhidro. Por esta segunda fase de hidratación, además de originar directamente aluminato tricálcico hidratado, hay desprendimiento de calor, y también un cierto incremento en las resistencias mecánicas.

Por causa de la presión del agua producida en la conversión se puede originar la expansión en el hormigón, y la aparición de fisuras.

La microestructura de la pasta convertida llega a ser un agregado áspero y rugoso de C_3AH_6 embebido en AH_3 cristalizada. En la frontera entre estas fa-

INICIO	FINAL
$2(\text{CAH}_{10})$	$\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{AH}_3 + 9\text{H}$
$3(\text{CAH}_{10})$	$\text{C}_3\text{AH}_6 + 2\text{AH}_3 + 18\text{H}$
$3(\text{C}_2\text{AH}_8)$	$2(\text{C}_3\text{AH}_6) + \text{AH}_3 + 12\text{H}$

Cuadro 3:
Reacciones de conversión de Aluminatos

ses puede aparecer una mayor cantidad de poros, por causa del menor volumen específico del C_3AH_6 , que presenta mayor densidad que los aluminatos hexagonales metaestables.

De todo ello, resulta un final de equilibrio, entre resistencias mecánicas, porosidad, retracción y expansión, generalmente negativo, aunque en mayor o menor grado.

De cualquier manera no resulta difícil diagnosticar si una pasta aluminosa ya está convertida o no, si se ensaya una pequeña muestra representativa de la misma mediante **difracción con rayos X (DRX)**.

En el Cuadro 4, se indican junto a las densidades de los compuestos aluminosos, la situación de picos de máxima intensidad por difracción de los aluminatos hidratados.

En la figura 2, se pueden comparar dos resultados de ensayos por difracción en un hormigón antes y luego de la conversión de sus aluminatos.

4. CONCLUSION SOBRE LA ALUMINOSIS

Aparte de la observación visual, el deterioro en los hormigones aluminosos puede apreciarse midiendo su módulo elástico dinámico, con ayuda de un aparato de ultrasonidos, comprobando mediante difracción que ya ha terminado la **conversión** de sus aluminatos.

En los hormigones aluminosos con resistencias mecánicas superiores a los 35 MPa se miden velocidades superiores a los 4,4 km/seg, lo que corresponde a un módulo elástico dinámico del orden de los 40 000 MPa.

Si un elemento hecho con hormigón aluminoso ya ha sufrido totalmente la conversión y la velocidad de paso de las ondas ultrasónicas, a su través, es superior a los 4,5 km/seg, se podrá afirmar que no presenta problemas de durabilidad.

Si al ensayar el hormigón, mediante un ensayo por difracción, se comprueba que ya se ha convertido, se puede afirmar que no hay peligro de deterioro posterior por **aluminosis**, aunque naturalmente puede proseguir la gravedad del deterioro por insu-

ficientes resistencias mecánicas o por excesiva fisuración, efecto que en el hormigón armado favorece la corrosión al facilitar el ataque del oxígeno y la humedad a las armaduras, pero también por ser causa del incremento de la carbonatación en el interior de la masa y próximamente a la armadura, ya que la formación del carboaluminato cálcico significa una disminución del pH.

5. IDENTIFICACION DE LOS HORMIGONES ALUMINOSOS

Aunque generalmente los hormigones de cemento aluminoso son de tonos más oscuros que los hechos con cementos portland y en la mayoría de los cementos aluminosos que han sufrido su conversión suele aparecer un color amarronado, los tonos y coloridos de los hormigones no son criterios definitivos de su calidad.

El carácter de aluminoso de un hormigón se puede apreciar fácilmente mediante unos sencillos análisis químicos, convencionales, que se deben realizar sobre una muestra representativa, de algunos gramos de peso, formada por los elementos más finos, de menos de 80 micras, de un trozo del hormigón problema.

6. PROCEDIMIENTO

Se toma un trozo de hormigón de al menos 250 gramos de peso. Sobre una bandeja limpia se trocea con ayuda de una maza o martillo, procurando no partir los granos de áridos. Con el mayor cuidado se separa de los trozos de áridos la pasta de cemento que tengan adherida.

Cuando se considera que hay varios gramos de pasta separada de los granos, se retiran los trozos mayores de 1-2 mm y el resto se pasa a un mortero de vidrio y con una masa de goma se tritura todo el material, que finalmente se tamiza sobre un tamiz de 80 micras.

Unos cinco gramos de material tamizado se deseca en estufa a 110° C y peso constante.

COMPUESTO	DENSIDAD	d (Aº) PICOS MAXIMA INTENSIDAD DRX			
CAH ₁₀	1,72	14,30	7,16	3,56	2,55
C ₂ AH ₁₈	1,95	10,70	5,36	2,86	2,54
C ₃ AH ₆	2,52	5,14	2,87	2,30	2,04
AH ₃	2,40	—	—	—	—

Cuadro 4

Sobre la muestra de pasta desecada disponible se determinan, mediante análisis químico, su contenido en Al_2O_3 , siguiendo alguno de los métodos normalizados, como los de la ASTM, por ejemplo⁸.

7. INTERPRETACION DE LOS ANALISIS QUIMICOS

Cuando el porcentaje de Al_2O_3 , en la pasta ensayada, sea inferior al 5-8% se puede dictaminar con total seguridad que la pasta analizada no se fabricó con cemento aluminoso.

Cuando el contenido en Al_2O_3 en la pasta ensayada sea superior al 18-20% es casi seguro que el cemento utilizado para confeccionar el hormigón analizado fue de tipo aluminoso.

En los resultados intermedios, pero con contenidos altos de Al_2O_3 , puede dudarse y convendrá comprobar la totalidad de los componentes con un análisis químico más completo e investigar si se han utilizado adiciones silico-aluminosas con el cemento (cenizas, puzolanas).

8. BIBLIOGRAFIA

- 1 TALABER, J.: *R.I.L.E.M. Simposio Durability of Concrete*, Praga, 1961, Informe final, p. 109. 1962.
- 2 NEVILLE, A.M.: *Proc. Inst. Civ. Engrs.* 25,287. 1963.
- 3 LAFFARGA, J.: *Efectos del curado en hormigones aluminosos*. Trabajo experimental en curso.
- 4 MIDGLEY, H.G.: *Trans. Br. Ceram. Soc.* 66,161. 1967.
- 5 SCHWIETE, H.E. & COL.: *Betonsteinzeitung*, 32, 141, 238. 1966.
- 6 TAYLOR, H.F.: *La química de los cementos*, vol. I, cap. 6. Ed. Urmo, Bilbao, 1967.
- 7 TSUKAYAMA, R.: *Effect of conversion on properties of concrete using High-Aluminous Cement*, Proc. Vth Intern. Symp. on the Chem. of Cement. Tokio, 1968 (Vol. III, 316).
- 8 A.S.T.M. C 114 - 69. 1973. *Annual Book of ASTM standards*.

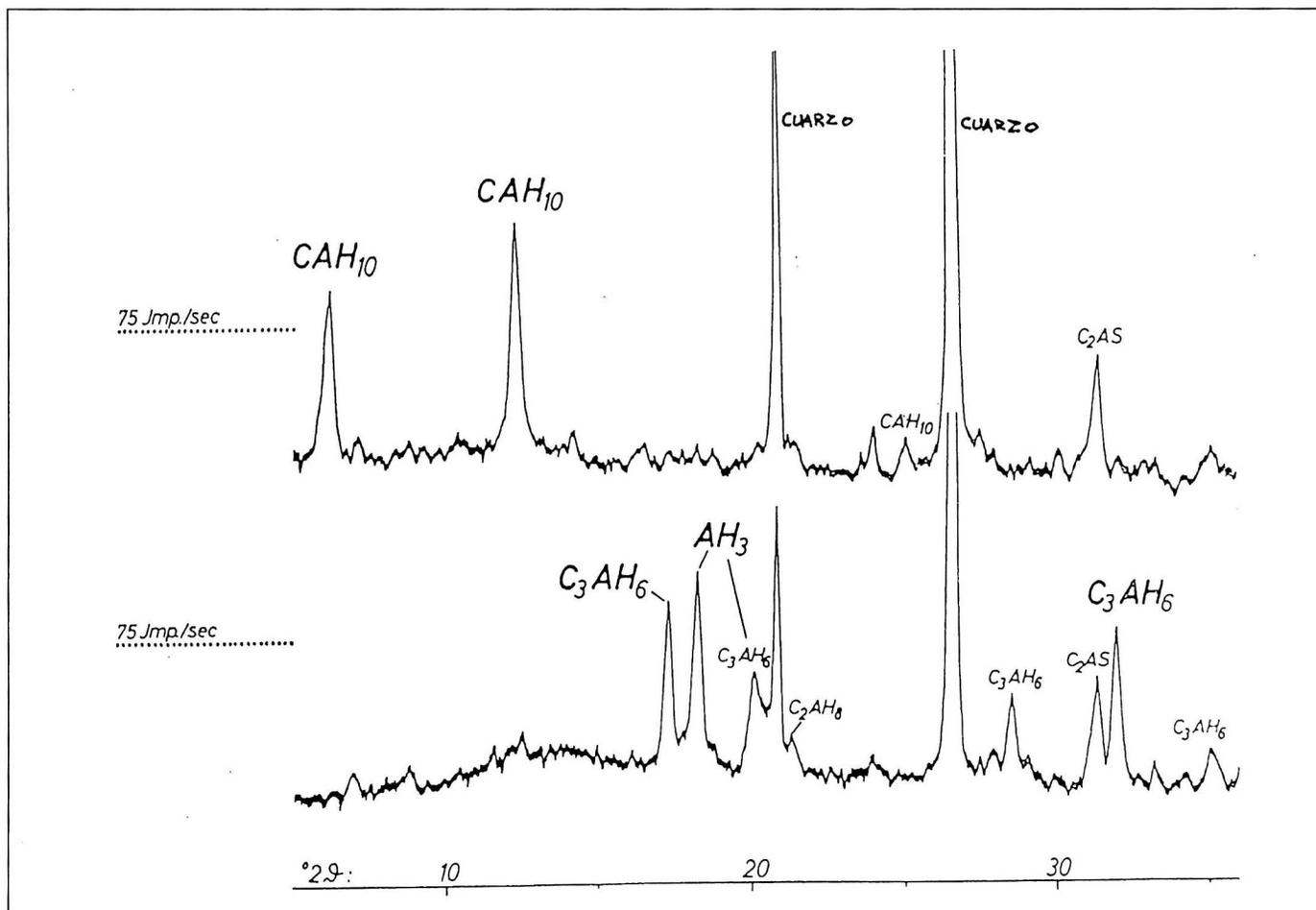


Figura 2

