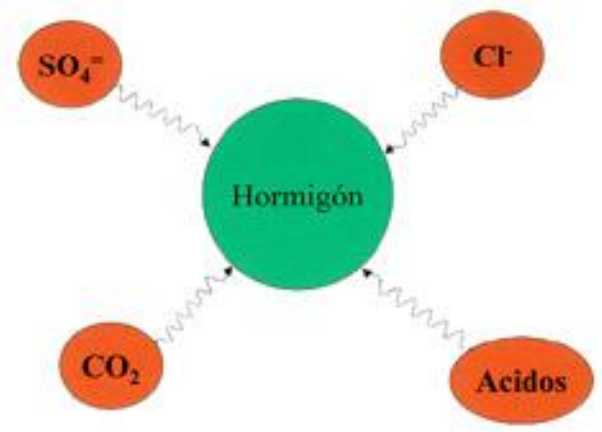
INSTITUTO DEL CEMENTO PORTLAND ARGENTINO

DURABILIDAD DEL HORMIGON

Sustancias químicas que ejercen una acción sobre el hormigón



Sustancias químicas que ejercen una acción sobre el hormigón
Traducción del Bulletin du ciment N°12 de 1995

El hormigón resiste en gran medida a numerosas sustancias químicas, pero no a todas

Las reacciones químicas son por una vez el tema central de un Bulletin du Ciment. En este Boletín, se trata el comportamiento de los hormigones frente a los compuestos químicos de todos los géneros.
Con un buen hormigón, la mitad ya se ha ganado

Un hormigón fabricado según las reglas de arte resiste en principio en gran medida a numerosas sustancias químicas, productos alimentarios y productos

técnico – químicos. En ciertas situaciones, el hormigón no es sin embargo indicado como material de construcción, o debe ser protegido por medios adicionales (por ejemplo, un revestimiento).
Los principales mecanismos que provocan el desgaste del hormigón se presentan esquemáticamente en la figura l. Vamos a tratar más en detalle los mecanismos, considerando sin embargo las reacciones o modificaciones que se relacionan con la pasta de cemento endurecida. No hablaremos aquí más de las modificaciones de los compuestos colocados en la pasta de cemento endurecido, es decir la corrosión de la armadura o las reacciones químicas de los agregados.
Un hormigón resistente a los agentes químicos debe en primer lugar ser también lo más compacto posible, y presentar pocas fisuras(o mejor aún, ninguna). Debe de manera general ser de alta calidad. Se debe entonces observar los puntos siguientes:

- utilización de un cemento apropiado (cemento de resistencia elevada a los sulfatos si es que hay riesgo de agresión por los sulfatos; cemento con adiciones tales como el humo de sílice o las cenizas volantes en otros casos);
- baja relación agua / cemento o agua / ligante
- eventualmente, incorporación de burbujas de aire producidas artificialmente;
- puesta en obra cuidadosa, según las reglas del arte, del hormigón fresco, entre otras una buena compactación sin segregación.
- Tratamiento de curado suficientemente largo y eficaz.

Agresiones que provocan una disolución o un hinchamiento

La pasta de cemento endurecida teniendo una composición compleja, puede generar múltiples reacciones. Recordamos que la pasta de cemento endurecida resulta de la reacción del cemento portland con el agua. Durante el curso de esta reacción, los componentes principales, el silicato tricálcico (C_3S)y el silicato dicálcico (C_2C) , se transforman en silicato de calcio (CSH) e hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$. Una parte del hidróxido de calcio es necesaria para la hidratación del aluminato tricálcico (C_3A) y del ferro aluminato tetracálcico (C_4AF), el resto se encuentra en solución en el agua intersticial, o bajo forma sólida en la pasta de cemento endurecido. Como vamos a ver, el hidróxido de calcio está asociado a numerosas reacciones de la pasta de cemento endurecido, y ella es la responsable del deterioro del hormigón.

El deterioro que se produce más frecuentemente se resume en la figura 1. Se puede distinguir en principio entre:

- la agresión que provoca una disolución(proceso A y proceso B), durante la cual la pasta de cemento endurecido es eliminada del hormigón, progresivamente del exterior al interior, y
- la agresión que provoca un hinchamiento (proceso C), que es desencadenado por los iones sulfato que penetran en el hormigón y provocan la formación de compuestos expansivos, los que destruyen la estructura de la pasta de cemento endurecido.

Se encuentran como agentes típicos de algunas de esta formas de agresión

- los ácidos fuertes tales como el ácido clorhídrico para el proceso A1,
- el ácido oxálico y el ácido tartárico para el proceso A2,
- agua de mar para el proceso A3,
- el agua pura o el agua dulce para el proceso B,
- las aguas o los suelos que contienen iones sulfato para el proceso C.

Debemos establecer aquí ya que la acción ejercida por el hormigón por una sustancia química depende mucho de la concentración de esta sustancia, pero igualmente de otras condiciones, tales que la duración de la acción, la temperatura, y la presencia de otras sustancias. Siguiendo así, se encuentra en presencia de mezclas de sustancias químicas que pueden reforzar o debilitar la acción de alguna de las sustancias, o de una combinación que reacciona con diferentes componentes de la pasta de cemento endurecido.
Es por eso que las diferentes reacciones químicas mencionadas representan simplificaciones, en donde se ha retenido la reacción principal.

Agresión por el agua dulce

El agua dulce, que contiene menos de 30 mg de CaO por litro, puede lentamente eliminar el hidróxido de calcio de la pasta de cemento endurecido. En las aguas estancadas, este proceso se continúa hasta que un estado estacionario, es decir el equilibrio, se obtiene. Si el agua se renueva continuamente, como es el caso para las aguas corrientes, el hidróxido de calcio es igualmente eliminado continuamente. Se obtiene finalmente un punto, en el que los otros componentes de la pasta de cemento endurecido se vuelve inestable, y el hormigón pierde su resistencia. El agua dulce puede teóricamente provocar deterioros muy grandes al hormigón. Felizmente, ella no ataca prácticamente a un hormigón impermeable al agua con una relación a/c < 0,60. Las aguas dulces que contienen otras sustancias que atacan al hormigón o el ácido carbónico que disuelve el calcáreo son las excepciones.

Agresión por los ácidos que provocan una disolución
Los ácidos pueden ser divididos en ácidos orgánicos y en ácidos inorgánicos. El ácido clorhídrico, el ácido nítrico y el ácido sulfúrico por ejemplo son ácidos inorgánicos, y el ácido fórmico, el ácido acético y el ácido oleico son ácidos orgánicos.
Salvo algunas excepciones, los ácidos inorgánicos son más perjudiciales para el hormigón que los ácidos orgánicos.
De los numerosos ácidos inorgánicos que forman con el hidróxido de calcio contenido en la pasta de cemento endurecido los compuestos fácilmente solubles en el agua, por ejemplo:

$$Ca(OH)_2 + 2\ HCl \Rightarrow CaCl_2 + 2\ H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2\ HNO_3 \Rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2\ H_2O$$

Simplificando otro tanto, se puede establecer que un ácido es de alguna manera más perjudicial cuando las sales de calcio formadas son más fácilmente solubles. Según las indicaciones dadas en la tabla 1, el ácido perclórico, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico son entonces parte de las sustancias más agresivas, mientras que las sales correspondientes (perclorato, nitrato y cloruro de calcio) son más fácilmente solubles en agua. Los fosfatos de calcio, producidos por el ácido fosfórico, en cambio lo son muy difícilmente. Se forman en la superficie del hormigón una capa que impide las nuevas agresiones del ácido fosfórico.
Si uno se funda en las consideraciones que preceden, el ácido sulfúrico debe ser relativamente inofensivo, cuando según la tabla 1, los sulfatos de calcio son difícilmente solubles en el agua. Pero los iones sulfato juegan un rol perjudicial para el hormigón (hinchamiento debido a los sulfatos), entonces trataremos posteriormente: Los ácidos inorgánicos fuertes no reaccionan únicamente con el hidróxido de calcio. Atacan igualmente a los otros componentes de la pasta de cemento endurecido, formando las sales cálcicas, alumínicas o férricas, así como los ácidos silícicos coloidales (geles de sílice)
El ácido carbónico,H_2CO_3, ocupa un lugar particular entre las sustancias perjudiciales para el hormigón. Se encuentra en numerosas aguas, dado que se forma, entre otras, cuando el CO_2 (dióxido de carbono) contenido en el aire se disuelve en el agua, o las materias animales o vegetales se pudren. El ácido carbónico puede encontrarse en el agua bajo dos formas, en la cual una solamente ataca la pasta de cemento endurecido. Los especialistas distinguen

entre el ácido carbónico fijo, estabilizante, y el ácido carbónico agresivo o excedente. El que es peligroso para la pasta de cemento endurecido, es el ácido carbónico excedente, igualmente denominado ácido carbónico que disuelve el calcáreo, que, por reacción primaria con el hidróxido de calcio, se transforma en carbonato de calcio.
Los ácidos orgánicos atacan igualmente al hormigón, transformando el $Ca(OH)_2$ en sales fácilmente a difícilmente solubles. Un ejemplo:

$$Ca(OH)_2 + HO_2CCH_3 \Rightarrow Ca(O_2CCH_3)_2 + 2\ H_2O$$

Compuesto	Solubilidad en g/100 ml H2O a baja temperatura	Solubilidad en g/100 ml a alta temperatura
Oxalato de calcio	0,00067(13 °C)	0,0014(95 °C)
Carbonato de calcio(calcita)	0,0014(25 °C)	0,0018(75 °C)
Carbonato de calcio(aragonita)	0,00153(25 °C)	0,0019 (75 °C)
Fluoruro de calcio	0,0016 (18 °C)	0,0017 (26 °C)
Sulfito de calcio	0,0043 (18 °C)	0,0011 (100 °C)
Sulfuro de calcio	0,021 (15 °C)	0,048 (60 °C)
Tartrato de calcio	0,0266 (0 °C)	0,0689 (37,5 °C)
Fosfato de calcio	≤0,03 (38 °C)	≤0,08 (100 °C)
Oleato de calcio	0,04 (25 °C)	0,03 (50 °C)
Hidróxido de calcio	0,185(0°C)	0,077(100 °C)
Sulfato de calcio hemihidratado(yeso)	0,241	0,22(100 °C)
Citrato de calcio	0,85(18 °C)	0,96(23 °C)
Lactato de calcio	3,1(0 °C)	7,9 (30 °C)
Formiato de calcio	16,2 (0 °C)	18,4 (100 °C)
Cromato de calcio	16,3 (20 °C)	18,2 (45 °C)
Acetato de calcio	37,4 (0 °C)	29,7 (100 °C)
Cloruro de calcio dihidratado	74,5 (20 °C)	159 (100 °C)
Tiosulfato de calcio	100 (3 °C)	Dec.
Nitrato de calcio	121,2 (18 °C)	376 (100°C)
Bromuro de calcio	142 (20 °C)	312 (106 °C)
Clorato de calcio	177,7 (8°C)	Muy soluble
Perclorato de calcio	188,6 (25 °C)	Muy soluble

Tabla 1. Solubilidad en agua de sales cálcicas seleccionadas

El ácido acético, así como el ácido fórmico y el ácido láctico, son parte de los ácidos orgánicos más fuertes, que forman las sales cálcicas muy fácilmente solubles en el agua, y perjudican entonces al hormigón. El ácido oxálico y el ácido tartárico dan origen a la inversa a productos reaccionantes muy difícilmente solubles, que se comportan como capas protectoras para el hormigón.

Agresión por las sales que provocan una disolución

Hay muy numerosas sales que atacan la pasta de cemento endurecido formando sales solubles en el agua, que son lixiviadas. Todas las sales de magnesio, con la excepción del sulfato de magnesio muy difícilmente soluble en el agua, son también capaces de reemplazar los iones calcio en la pasta de cemento endurecido. Se forma en la superficie del hormigón el hidróxido de magnesio y los silicatos de magnesio, que impiden otro ataque. El hidróxido de magnesio se presenta siempre bajo la forma de masa esponjosa, gelatinosa, que es llevada por el agua corriente rápidamente. Las sales de amonio disuelven sobre todo el $Ca(OH)_2$ de la pasta de cemento endurecido, las que se forman del amoníaco. Para el cloruro de amonio, la reacción es por ejemplo:

$$Ca(OH)_2 + 2\ (NH_4)Cl \quad \Rightarrow \quad CaCl_2 + 2\ NH_3$$

El amoníaco liberado, una base, se disuelve en el agua. No ataca el hormigón. El carbonato de amonio y el fluoruro de amonio, que dan lugar al carbonato de calcio y el fluoruro de calcio, compuestos difícilmente solubles, no son peligrosos para la pasta de cemento endurecido.
Contrariamente con lo que ocurre con la armadura, la pasta de cemento endurecida no se altera por los iones cloruro que son fuertemente concentrados. (En el agua de mezclado, los cloruros aceleran la hidratación del clinker portland todavía existente). Por reacción con los aluminatos hidratados, los iones cloruro se transforman en cloroaluminatos difícilmente solubles, por ejemplo $3\ CaO.Al_2O_3.CaCl_2.H_2O$, parcialmente fijados en el hormigón. Como lo mencionaremos más adelante, tienen sobre el agua de mar un efecto positivo en cuanto a los posibles deterioros debido a los sulfatos.

Acción de las bases

Las bases son en general poco perjudiciales para el hormigón. Las bases fuertes, tales como el hidróxido de sodio o de potasio, reaccionan siempre con

los compuestos de aluminio hidratados, en particular con el aluminato tricálcico hidratado. El cemento portland contiene pocos aluminatos, estas reacciones son de importancia secundaria. Con el hidróxido de sodio, se ha observado que las soluciones al 10 % tienen por efecto aumentar la resistencia; no es más que a partir de las concentraciones del 25 % que las bases presentan importantes pérdidas de resistencia.

Hinchamiento debido a los sulfatos

Las pérdidas por hinchamiento debido a los sulfatos tiene en cuenta a los deterioros del hormigón más conocidos. A pesar de largos años de investigación, las causas de este hinchamiento no están completamente dilucidadas. Se puede mientras tanto tener por cierto que la formación de etringita es la causa principal de las pérdidas debidas a los sulfatos.

La etringita se genera por la transformación de los hidratos que resultan de la hidratación del C_3A(aluminato tricálcico, $3CaO.Al_2O_3$). La agresión por el yeso disuelto en el agua puede ser formulada como sigue:

$$4\ CaO.\ Al_2O_3\ .\ 13\ H_2O + 3\ CaSO_4.\ 2\ H_2O + 14\ H_2O \Rightarrow$$

$$3\ CaO\ .\ Al_2O_3\ .\ 3\ CaSO_4\ .\ 32\ H_2O\ .\ Ca(OH)_2$$

La formación de etringita está ligada a un aumento de ocho veces el volumen inicial. Es que los cristales en aguja no tienen más lugar para crecer en los poros, se produce una presión de cristalización, que implica la expansión y, finalmente, el estallido de la estructura de hormigón.

No es sino hasta recientemente que la formación de thaumasita (por ejemplo, en la parte superior del túnel de Hauenstein) que se ha reconocido como un mecanismo que produce deterioro. La thaumasita es igualmente un producto expansivo, que es debido a la reacción de la pasta de cemento endurecido con los iones sulfato. Su fórmula

$CaO.SiO_2.CaSO_4.CaCO_3.14\ H_2O$

Indica que ella no tiene necesidad de C_3A hidratado para formarse. Es el resultado que en ciertas circunstancias desfavorables, igualmente en los hormigones con cemento portland resistentes a los sulfatos, que se caracterizan por un contenido bajo de C_3A, pueden ser destruidos por los iones sulfato.

Se encuentra la más amplia información sobre el hinchamiento debido a los sulfatos y sobre el cemento portland altamente resistente a los sulfatos en la literatura citada luego.

El agua de mar
El contenido de sales en el agua de mar del Norte y del Atlántico es aproximadamente 36 g/l. Los componentes que atacan al hormigón son principalmente los iones magnesio, tanto los sulfatos como los cloruros. Es interesante constatar que igualmente con un cemento portland de alto contenido de C_3A, el deterioro debido a los iones sulfato es netamente menos importantes que el previsto. Se ha formado mucha etringita, pero parece ser menos expansiva que en otras condiciones. Este fenómeno se debe fundamentalmente a los iones cloruro igualmente presentes en alta concentración, dado que forman los cloroaluminatos y son adsorbidos por las fases CSH.

Las grasas y aceites
Se debe distinguir aquí entre los aceites minerales y los aceites y grasas vegetales y animales. Los aceites minerales, que bajo la forma de destilados de petróleo se componen casi exclusivamente de hidrocarburos, son en sí mismos inofensivos, a menos que ellos contengan ácidos. Además, un hormigón embebido en aceite mineral puede ver su resistencia disminuida temporalmente o definitivamente, luego de una suerte de ¨ lubricación interna ¨. Los aceites vegetales y animales son los ésteres – glicerinas de los ácidos grasos. Ello significa que en las condiciones fuertemente básicas, ellas pueden hidrolizarse (saponificarse) en la superficie del cemento o en la pasta de cemento endurecida. Los jabones así formados diminuyen la resistencia de la pasta de cemento endurecido. Las grasas son menos perjudiciales que los aceites, dado que ellas pueden penetrar menos fácilmente en el hormigón.

Otros compuestos orgánicos
Numerosas sustancias puramente orgánicas penetran en el hormigón, pero no provocan deterioro. Los hidrocarburos puros (por ejemplo, hexano, benceno etc), las esencias (mezclas de hidrocarburos), los alcoholes (metanol, etanol) o los hidrocarburos clorados (tetracloroetileno, tetracloruro de carbono) son ejemplos de ello.
Los ésteres, de los que las grasas vegetales y animales ya mencionadas forman parte, son saponificables, de manera que eso se demuestra aquí con el ejemplo del éter acético (acetato de etilo) (otros ésteres reaccionan en forma análoga) :

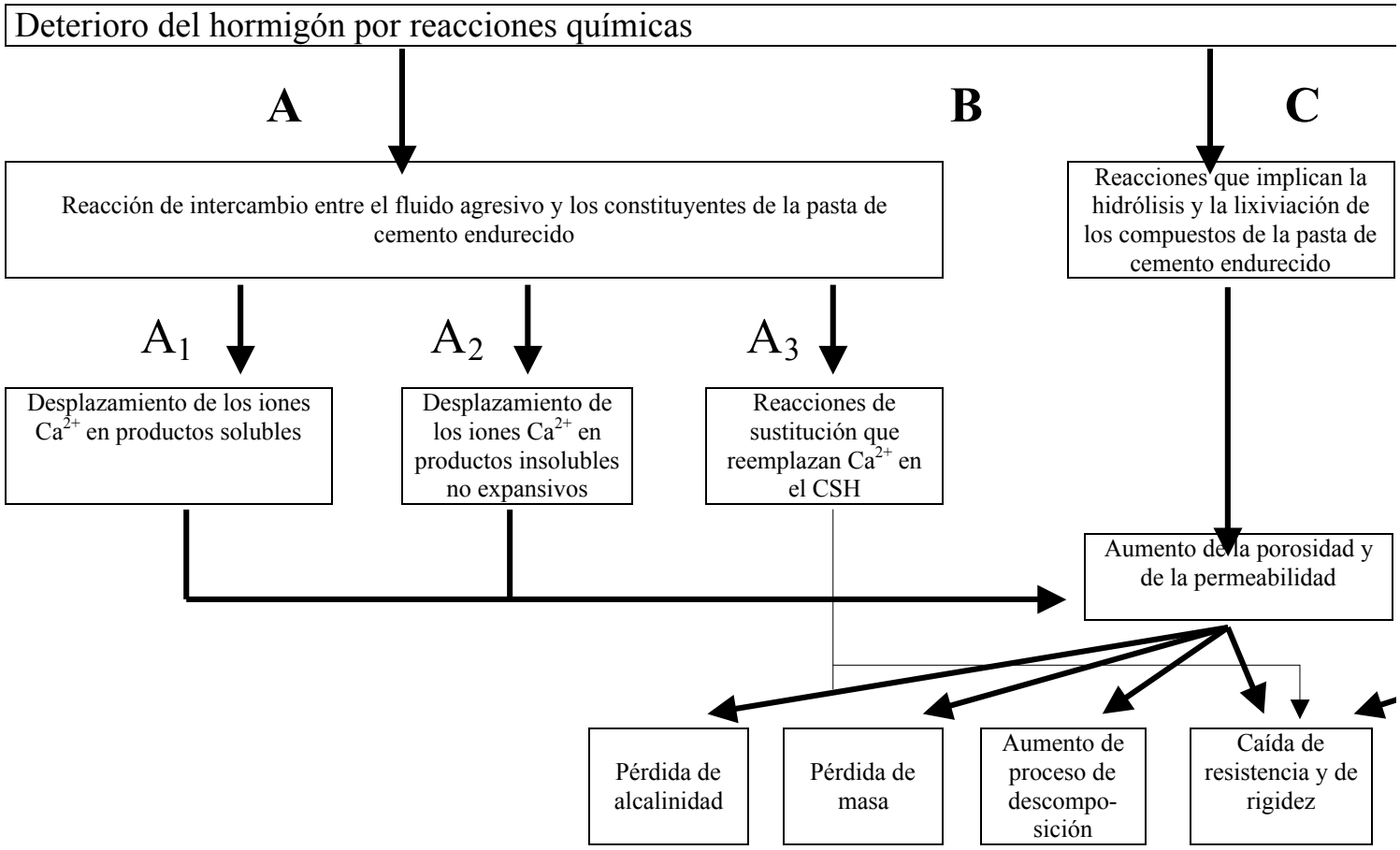
$$Ca(OH)_2 + 2\ C_2H_5O_2CCH_3 \Rightarrow Ca(O_2CCH_3)_2 + 2\ C_2H_5OH$$

Gases agresivos

El CO_2 (dióxido de carbono) contenido en el aire ambiente puede en principio reaccionar con todos los componentes hidratados de la pasta de cemento endurecido, pero sobre todo con el hidróxido de calcio:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \Rightarrow CaCO_3 + 2\ H_2O$$

El carbonato de calcio (calcáreo) tiene un efecto positivo sobre la resistencia, la dureza y la estabilidad dimensional del hormigón.
Por otra parte, disminuye el valor del pH de las soluciones intersticiales, favoreciendo así la corrosión de la armadura. Se ha tratado este fenómeno, conocido bajo el nombre de ¨ carbonatación ¨, en numerosas publicaciones. Las más amplias informaciones sobre este tema figuran por ejemplo en las publicaciones citadas más abajo. Se cuentan también entre los compuestos gaseosos perjudiciales para el hormigón, el dióxido de azufre (SO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S), que se transforman en ácido sulfúrico por oxidación. Se observa por ejemplo frecuentemente la corrosión denominada biógena, debida al ácido sulfúrico, en las zonas de gas en las plantas de depuración y en los conductos de evacuación de las aguas servidas. Los responsables son las bacterias que se encuentran sobre las superficies húmedas de los elementos de construcción, las que transforman el ácido sulfhídrico en ácido sulfúrico agresivo cuando falta el oxígeno.



Bibliografía

[1] Hermann,K ¨ Substances exercant une action chimique sur le béton ¨, Bulletin du ciment 63[11], 3 – 11 [1995]

[2] Lauer,K.R., ¨Classification of concrete damage caused by chemical attack ¨, Materials and Structures 23, 223 – 229 [1990]

[3] Lachaud,R. et Salomon, M., ¨Les altérations du béton ¨, Annales de l ´Institut Technique du Batiment et des Travaux Publiques ¨, 428 , 21 – 63 [1984]

[4] Hermann, K., ¨Les ajouts: les fumées de silice ¨, Bulletin du ciment 63 [7], 3 – 7 [1995]

[5] Hermann, K., ¨Les ajouts: les cendres volantes ¨, Bulletin du ciment 63 [6], 3-7 [1995]

[6] DIN 4030, 1e partie: ¨Beurteilung betonanagreinfender Wässer, Böden und Gase – Grundlagen und Grenzwerte ¨[Juni 1991]
[7]Weigler,H., et Karl,S. ¨Beton: arten – Herstellung – Eigenschaften ¨, Verlag Ernst & Sohn, Berlin [1998], pages 383 – 404
[8] ¨CRC Handbook of Chemistry and Physics¨, 63 th ed. [1982-1983]
[9] Kölliker, E. ¨Die Carbonatisierung von Stahlbeton – ein Überblick¨, Beton – und Stahlbetonbau 85 [6] , 148 – 153 et [7], 186 – 189 [1990]
[10] Krenkler,K. ¨Chemie des Bauwesens ¨, tome 1: Anorganische Chemie, Springer – Verlag, Berlin [1980], pages 346 – 380
[11] Hermann,K., ¨Dégats du béton dus á l´agression des ions de sulfate ¨, Bulletin du ciment 60, [4], 1- 8 [1992]
[12] Schmid,L.R., ¨Tunnelbaubetonim Angriff aggressiverBergwässer ¨, Schweizer Ingenieur und Architekt [44], 8 – 14 [1995]
[13] Hermann,K., ¨Le béton dans les stations d ´epuration des eaux usées¨, Bulletin du ciment 61, [23], 1 – 10 [1993]