

Malhotra (12) ha estudiado el efecto del tamaño de los especímenes de ensayo sobre la resistencia de concretos sulfurosos y ha encontrado que especímenes de 15 cm (6 pulg) de diámetro por 30 cm (1/2 pulg) de altura presentan resistencias menores para el mismo concreto sulfuroso que ha sido ensayado usando especímenes de 10 cm (4 pulg) de diámetro por 20 cm (8 pulg) de altura. Esto indica la posibilidad de que especímenes estructurales de tamaño considerable tengan una resistencia menor que la indicada por especímenes de control de menor tamaño.

(NOTA: 1 MPa = 1 MN/m² = 1 N/mm² = 10.2 kg/cm² = 145 lb/in²)

Un aspecto relativo a la resistencia a la compresión, de gran importancia y que no ha sido comentado en la literatura sobre este campo, es la forma de la curva esfuerzo-deformación unitaria. Si el equipo de prueba utilizado con concreto a base de cemento Portland tiene la rigidez suficiente, la curva esfuerzo-deformación unitaria tendrá la forma mostrada en la Figura 6. En forma típica, se encuentra una porción inicial aproximadamente lineal, después se presenta una reducción en la capacidad al aumentar la deformación unitaria. Bajo condiciones de carga de un solo ciclo, una parte de la capacidad de carga se mantiene hasta deformaciones unitarias de 0.003 ó 0.004. En contraste, los especímenes de ensayo de concreto sulfuroso ensayados en la Universidad de Calgary presentan mecanismos de falla extremadamente frágiles sin presentarse la reducción gradual en la rigidez para cargas cercanas a la carga última, coincidiendo esta falla con el esfuerzo último a una deformación unitaria a la ruptura de aproximadamente 0.0014 o menor. No ser que se usen aditivos o refuerzo en forma de fibras para modificar este comportamiento no es posible utilizar los mismos métodos de diseño que han sido desarrollados para concretos a base de cemento Portland, sin realizar un estudio completo de las diferencias en el comportamiento de elementos estructurales provenientes de las diferencias en el comportamiento de los materiales. En particular, es dudarse si los métodos de diseño de resistencia última utilizados actualmente puedan aplicarse a concretos sulfurosos. El módulo de ruptura del concreto sulfuroso es de una magnitud comparable a la obtenida para concretos a base de cemento Portland de alta resistencia. Las resistencias obtenidas varían entre 31 kg/cm² (435 lb/pulg²) y 61 kg/cm² (870 lb/pulg²).

El módulo de elasticidad de un concreto sulfuroso con una resistencia a la compresión de 408 kg/cm² (5800 lb/pulg²) es aproximadamente igual al de un concreto a base de cemento Portland de igual resistencia o sea aproximadamente 309 x 10³ kg/cm² (4.4 x 10⁶ lb/pulg²).

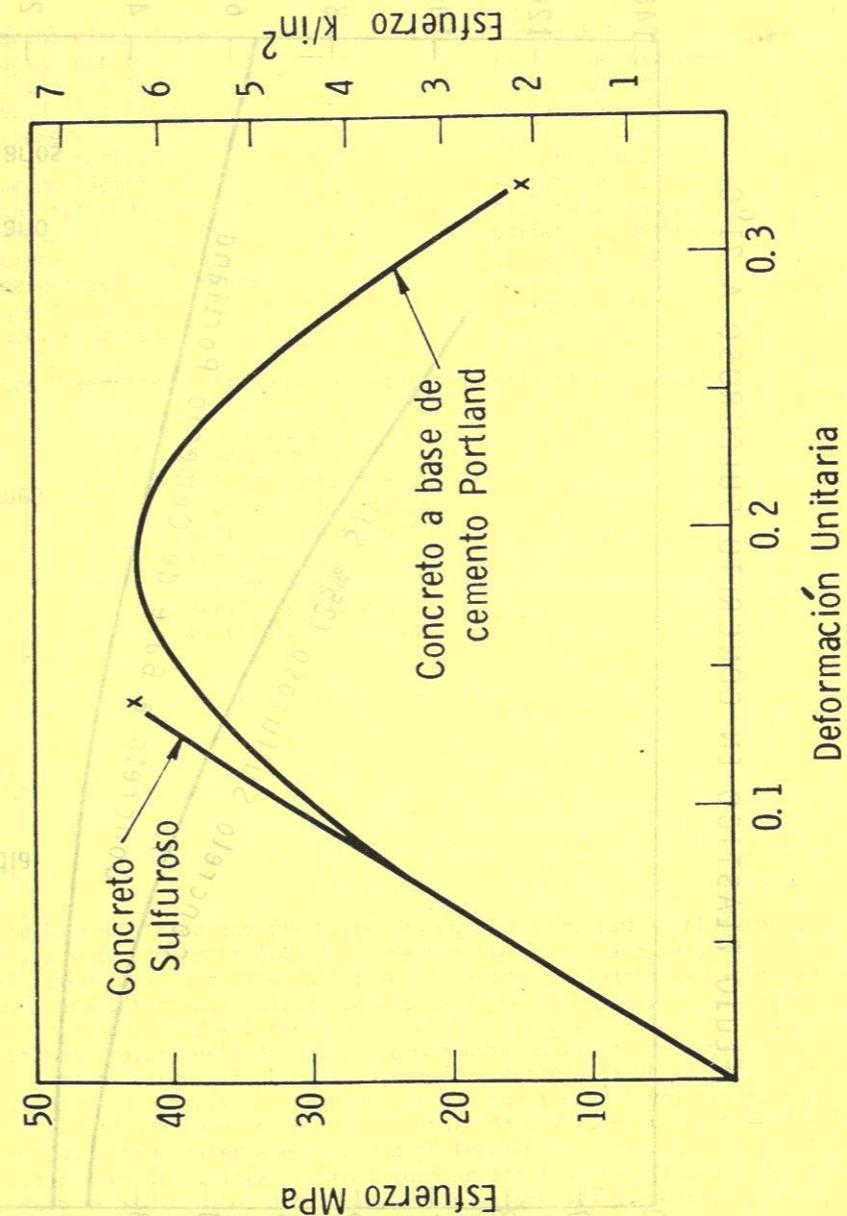
Las características de flujo plástico de un material deben tenerse en cuenta siempre que se considere el uso de este material en elementos estructurales. Los resultados de investigaciones desarrolladas en este campo no son numerosos pero hay indicaciones iniciales (20) de que el flujo plástico a temperatura ambiente es mayor que el medido en concretos a base de cemento Portland y que éste se ve incrementado rápidamente al aumentar la temperatura (Figura 7).

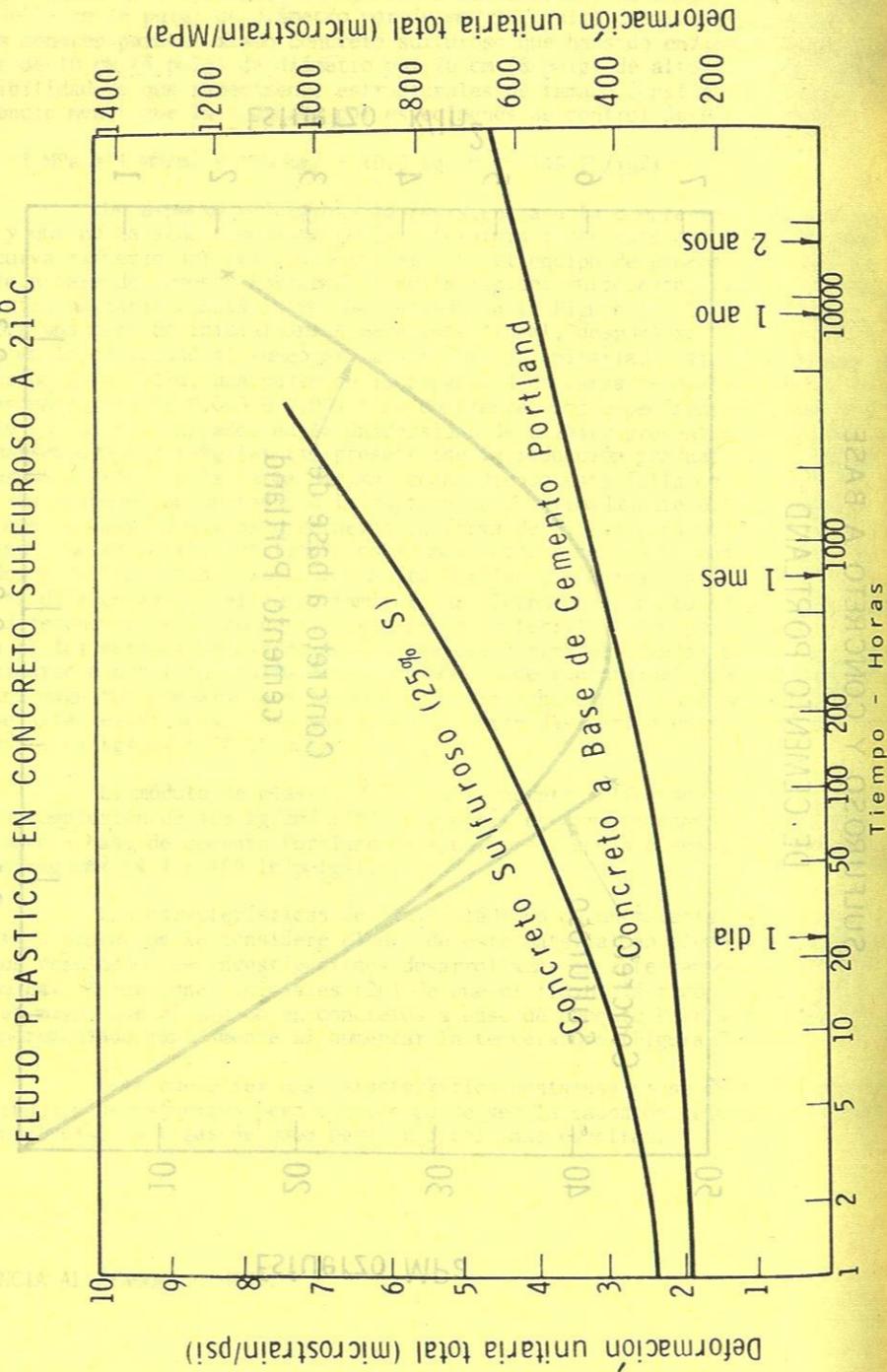
Esta puede ser una característica ventajosa si se desea lograr una redistribución de esfuerzos pero también puede ser la causa de deformaciones excesivas en el caso de vigas de peralte o columnas esbeltas.

RESISTENCIA AL ATAQUE QUIMICO.

Hay una cantidad considerable de material publicado en este aspecto (21) concerniente a la resistencia de morteros sulfurosos al ataque de varias subs

SULFUROSO Y CONCRETO A BASE DE CEMENTO PORTLAND





FLUJO PLÁSTICO EN CONCRETO SULFUROSO A 21°C

...ancias tales como ácidos, sales, etc. En general, se ha encontrado que los morteros a base de azufre son muy resistentes al ataque químico. Puede esperarse que los concretos sulfurosos tengan propiedades similares, a no ser que el agregado -- -- se vea afectado. Se ha encontrado también que los "cementos" sulfurosos empleados en la unión de tuberías, ladrillos y mosaicos son resistentes al ataque de las siguientes sustancias:

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| ácido clorhídrico | aceite de soya |
| ácido nítrico | sulfato de calcio |
| ácido sulfúrico | sulfato de cobre |
| ácido fosfórico | cloruro de cobre |
| vinagre | sulfato ferroso |
| ácido butírico | cloruro férrico |
| ácido láctico | sulfato de níquel |
| cal saturada (20°C) | cloruro de sodio |
| azúcar | sulfato de magnesio |
| crema | cloruro de zinc |
| desperdicios en rastros | sulfato de zinc |
| aceite de ajonjolí | sulfato de amonio |
| aceite de maíz | |

Los "cementos" sulfurosos se deterioran bajo el ataque de:

- ácido oléico
- ácido crómico
- cal saturada (a 80°C)
- dicromato de potasio
- petróleo crudo sulfuroso
- kerosena
- aceite de algodón
- aceite de higuera
- bisulfito de calcio

ATAQUE BIOLÓGICO.

Se ha encontrado que las bacterias en el azufre causan el deterioro de la piedra caliza y del concreto (24, 25). Se han llevado a cabo ensayos para determinar la resistencia de morteros sulfurosos al ataque biológico de bacterias (22, 23) así como para determinar cuáles bactericidas pueden emplearse con seguridad para mejorar la durabilidad del material. Duecker et al (24) ha encontrado -- -- que, de todos los materiales ensayados, los que mantuvieron las resistencias más altas después de 5 años fueron: 1% de selenio, 1% de B-naftol, 1% de xilenol y 1% de Cresol-C. Frederick y Starkey (25) han encontrado que los aditivos más eficientes son los manufacturados a base de pentaclorofenato de sodio, en concentraciones tan bajas como 0.01%. Otros materiales que dan protección en proporciones del 1% o menores son: cristales de violeta, hidrocloreto de acriflavina, fluoruro de sodio, silico-fluoruro de sodio, iodo-acetato de sodio, arseniato de sodio, telurio, seleniato de sodio, telurato de potasio así como varios compuestos fenólicos. -- -- También se ha encontrado que azufre con un contenido del 0.03% de selenio no posee una protección adecuada contra el ataque de bacterias. En la actualidad se están llevando a cabo pruebas de campo para determinar el efecto de las bacterias del azufre en materiales a base de azufre. Debe notarse que la temperatura óptima para el crecimiento (25) y desarrollo del Thiobacillus thiooxydans es entre 28°C (82°

F) y 30°C (86°F); por lo que puede esperarse que el ataque bacteriológico sea más severo en países de clima cálido.

CALOR Y FUEGO.

A no ser que el azufre forme parte de compuestos químicos más resistentes al calor la fundición ocurre a temperaturas mayores de 119°C (246°F); y la segregación y separación del azufre de los otros componentes es inevitable. Al aplicarle una llama, el azufre puede entrar en combustión formando SO_2 , un gas nocivo. Se ha encontrado que ciertos aditivos (26) retardan la velocidad de propagación de la llama durante la combustión del azufre. Añadiendo un 3% de "clorowax 70S" con un 3% de dimercaptano dipenteno o 3% de fosfato de tricresil con 3% de dimercaptano dipenteno se retarda la combustión y se produce un material que no mantiene la combustión una vez que se retira la llama.

LUZ ULTRAVIOLETA.

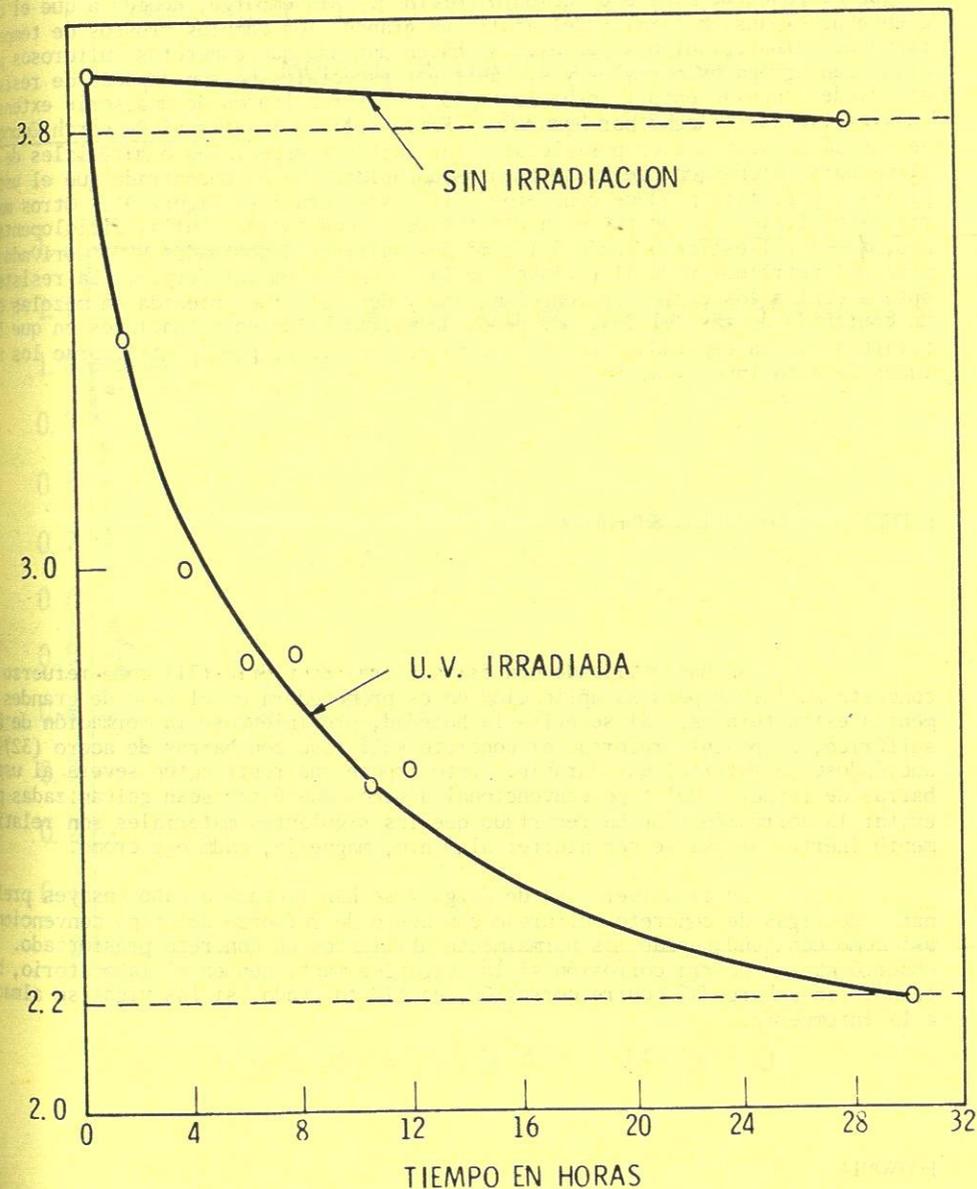
Experimentos llevados a cabo por Alberta Sulphur Research (27), indican que cuando se expone el azufre en polvo, húmedo, a la acción de una fuente de luz ultravioleta el pH disminuye a un valor de 2.2 en 30 horas (Figura 8).

Esta parece ser una prueba bastante severa si se compara con la acción de la luz solar sobre elementos de concreto de gran tamaño que han sido humedecidos por la lluvia o cualquier otra causa; sin embargo, esto indica la posibilidad de encontrar problemas serios cuando se utilicen concretos sulfurosos en situaciones similares en las que la formación de ácido sulfúrico en la superficie del material podría causar un deterioro considerable. Este problema puede presentarse por ejemplo, en bancas de las empleadas en parques o cuando se use acero expuesto adyacente a la superficie del concreto sulfuroso.

CONGELAMIENTO Y DESHIELO.

Hace mucho tiempo que se reconoció la susceptibilidad de morteros sulfurosos al deterioro debido a variaciones de temperatura. El polisulfuro olefínico (Thiokol) ha sido un material muy eficaz en la creación de un azufre plástico muy resistente a cambios bruscos de temperatura. Este material ha sido usado en una gran variedad de situaciones (28, 29) pero se ha encontrado (30) que a menos que se use una gran cantidad de thiokol, las buenas cualidades del mate-

ACIDIFICACION DE LA MEZCLA AGUA/AZUFRE POR IRRADIACION ULTRA VIOLETA



rial se perderán al ocurrir la recristalización después de un cierto tiempo. Se ha dicho que ciertos hidrocarburos no saturados tales como el "limonene" son muy eficaces como plastificadores.

El concreto en climas fríos, como en Canadá, está expuesto a condiciones climatológicas muy severas que frecuentemente resultan en ciclos de congelamiento y deshielo. Como el concreto sulfuroso se produce sin agua y es un material relativamente impermeable es de esperarse que sea menos susceptible a desintegrarse que el concreto a base de cemento Portland. Sin embargo, debido a que el coeficiente de expansión térmica del azufre es grande, los cambios bruscos de temperatura pueden crear problemas serios. Se ha encontrado que concretos sulfurosos producidos con agregados normales y sin aditivos especiales no son capaces de resistir ciclos de congelamiento y deshielo (9, 13). Los resultados de una serie extensa de ensayos llevadas a cabo por Beaudoin y Sereda (13) del National Research Council de Canadá indican que es posible utilizar aditivos especiales o materiales de relleno para obtener concretos sulfurosos durables. Se ha encontrado que el uso de pirita o pirrotita produce concretos sulfurosos durables (Figura 9). Otros materiales utilizados y que tuvieron efectos benéficos fueron: hulla, dicitlopentadieno, *d*-metil-estireno crudo así como dos aditivos denominados RPD (derivado resinoso del petróleo) y PL-41 (Thiokol de la Thiokol Chemical Corp.). La resistencia óptima contra los ciclos de congelamiento y deshielo fue obtenida en mezclas con un contenido de más del 20%, por peso, de pirita. Aun en situaciones en que la temperatura mínima esperada esté por encima de 0°C (32°F) pueden utilizarse los resultados de esta investigación.

REFUERZO DE CONCRETOS SULFUROSOS.

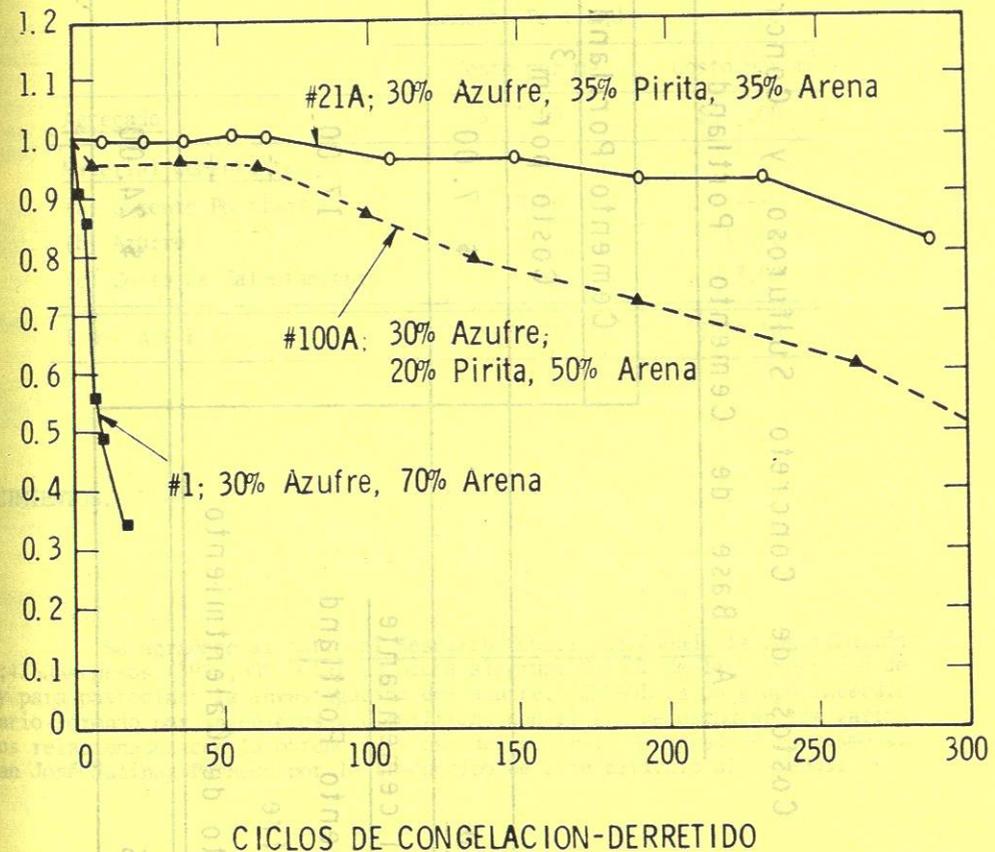
Se han utilizado con éxito fibras de vidrio (31) como refuerzo de concreto sulfuroso pero su aplicación no es prometedora en el caso de grandes elementos estructurales. Si se evita la humedad, previniéndose la formación de ácido sulfúrico, es posible reforzar el concreto sulfuroso con barras de acero (32) produciéndose un material muy durable. Esto impone una restricción severa al uso de barras de refuerzo del tipo convencional a menos que éstas sean galvanizadas para evitar la corrosión. Se ha reportado que los siguientes materiales son relativamente inertes al usarse con azufre: aluminio, magnesio, cadmio y cromo.

En la Universidad de Calgary se han llevado a cabo ensayos preliminares de vigas de concreto sulfuroso con acero de refuerzo del tipo convencional así como con tendones de los normalmente utilizados en concreto presforzado. Se observó que no ocurre corrosión si las vigas se mantienen en el laboratorio, bajo techo; sin embargo sí ocurre corrosión, en cierto grado, si las vigas se almacenan a la intemperie.

ECONOMIA.

El costo del azufre en Calgary se ha visto incrementado de, aproxi-

EFECTO DE CICLOS DE CONGELACION-DERRETIDO SOBRE EL MODULO DE ELASTICIDAD DINAMICO DE CONCRETO SULFUROSOS (Beaudoin and Sereda 1974)



CICLOS DE CONGELACION-DERRETIDO

Costos de Concreto Sulfuroso y Concreto
A Base de Cemento Portland

	Cemento Portland Costo por m ³	Azufre Costo por m ³
Agregado	\$ 7.00	\$ 7.00
Material cementante		
(a) Cemento Portland	17.00	---
(b) Azufre	---	13.50
(c) Costo de Calentamiento	---	3.00
TOTALES	\$ 24.00	\$ 23.50

mente \$170 pesos/tonelada (\$6.40 Dólares/tonelada) en julio de 1971 a \$690 pesos/tonelada (\$25.00 Dólares/tonelada) en diciembre de 1974. Correspondientemente, el costo de producción de concreto sulfuroso ha aumentado pero aún puede competir con los concretos a base de cemento Portland de alta resistencia en lugares como Calga, cercanos a las fuentes de producción (Figura 10). En áreas retiradas de las fuentes de producción el precio aumenta al incorporar los costos de transporte. En agosto de 1974, el azufre Frasch en México, tenía un precio entre \$239 pesos/tonelada (\$45.00 Dólares/tonelada) y \$1,371 pesos/tonelada (\$50.00 Dólares/tonelada), entre a bordo en Coatzacoalcos, Veracruz, (34).

FIGURA 10

COSTOS DE CONCRETO SULFUROSO Y CONCRETO A BASE DE CEMENTO PORTLAND.

	Cemento Portland Costo por m ³	Azufre Costo por m ³
Agregado	\$ 7.00	\$ 7.00
Material cementante		
(a) Cemento Portland	17.00	---
(b) Azufre	---	13.50
(c) Costo de Calentamiento	---	3.00
TOTALES	\$ 24.00	\$ 23.50

RECOMENDACIONES.

Se agradece al National Research Council of Canada la contribución de \$12,425,000 pesos (\$994,000 Dólares) hecha al grupo UNISUL de la Universidad de Calgary para patrocinar la investigación del azufre. UNISUL es un grupo interdisciplinario formado por ingenieros y científicos con el fin de estudiar los varios aspectos relacionados con la obtención y uso del azufre. Se agradece asimismo al Sr. Juan José Salinas Pacheco por la traducción de este artículo al español.

LISTA DE FIGURAS.

Producción y Almacenaje de Azufre en Canadá.

- 2.- Grieta Vertical por Contracción Térmica.
- 3.- "Junta Fría" Horizontal.
- 4.- Extradoz de la Viga, Superficie Rugosa.
- 5.- Incremento en Resistencia, Concreto Sulfuroso vs. Concreto a Base de Cemento Portland.
- 6.- Curvas Esfuerzo - Deformación para Concreto Sulfuroso y Concreto a base de Cemento Portland.
- 7.- Flujo Plástico en Concreto Sulfuroso a 21°C (70°F).
- 8.- Acidificación de la Mezcla Agua/Azufre por Irradiación Ultra Violeta.
- 9.- Efecto de Ciclos de congelamiento y deshielo sobre el módulo de elasticidad dinámico de concreto sulfuroso.
- 10.- Costos de Concreto Sulfuroso y Concreto a base de Cemento Portland.

REFERENCIAS.

- 1.- Deutsch, Eduard, "Improvement in Water-Proof Cements", Patente de Estados Unidos No. 3,598, 25 de mayo de 1844.
- 2.- Dale, John M., Ludwig, Allen C., "Feasibility Study for Using Sulphur Aggregate Mixtures as a Structural Material", Southwest Research Institute San Antonio, Texas, Tech. Reporte AFSL-TR-65-57, Sept. de 1966, 48 pág.
- 3.- Dale, J. M. y Ludwig, A. C., "Sulphur Aggregate Concrete", Civil Engineering (ASCE), Vol. 37, No. 12, Diciembre de 1967, págs. 66 a la 68.
- 4.- Crow, L. J. y Bates, R. C., "Strength of Sulphur-Basalt Concretes", U. S. Bureau of Mines. Investigation Reporte 7349, Spokane Mining Research Laboratory Bureau of Mines, Spokane Washington, marzo de 1970, pág. 21.
- 5.- Ludwig, Allen C., "Utilization of Sulphur and Sulphur Ores as Construction Materials in Guatemala", Reporte de las Naciones Unidas No. TAO/GUA/4, julio de 1969, 20 pág.
- 6.- Ludwig, Allen C. y Ubico, Victor F., "Construction Techniques Using Sulphur in Guatemala", 2nd Interamerican Conference on Materials Technology, Ciudad de México, 1970, primera parte pág. 148-155.
- 7.- Ludwig, Allen A., "Demonstrating Structural Applications of Sulphur in Guatemala", The Sulphur Institute Journal, primavera de 1970, pág. 14-17.
- 8.- Ortega, A., Rybczynski, W., Ayand, S., Ali, W., y Acheson, A., "The Ecol Operation", Minimum Cost Housing Group, School of Architecture, McGill University, Montreal, Canada, 1972.
- 9.- Malhotra, V. M., "Mechanical Properties and Freeze-Thaw Resistance of Sulphur Concrete" Mines Branch Investigation Report IR 73-18, Department of Energy, Mines and Resources, Ottawa, Canada, Enero de 1973.
- 10.- Loov, R. E., A. H., Ward, M. A., "Sulphur Concrete - a New Construction Material", Journal of the Prestressed Concrete Institute, (enero-febrero de 1974), Vol. 19, No. 1. pág. 2-11.
- 11.- Rybczynski, W., Ortega, A. y Ali, W., "Sulphur Concrete and Very Low Cost

- Housing", Canadian Sulphur Symposium, Calgary, Alberta, Canada, 1974, Pág. P1-P9.
- 12.- Malhotra, V. M., "Effect of Specimen Size on Compressive Strength of Sulphur Concrete", Mines Branch Investigation Report IR 74-25, Department of Energy Mines and Resources, Ottawa, Canada, junio de 1974, 15 pág.
- 13.- Beaudoin, J. J., y Sereda, P. J., "The Freeze-Thaw Durability of Sulphur Concrete", Building Research Note, Division of Building Research, National Research Council, Ottawa, Canada, 53 pág.
- 14.- Gamble, B. R., Gillott, J. E., Jordaan, I. J., Loov, R. E., y Ward, M. A., "Civil Engineering Applications of Sulphur Based Materials", Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, marzo de 1975.
- 15.- Duecker, W.W., "Admixtures Improve Properties of Sulphur Cements", Chemical and Metallurgical Engineering, Vol. 41, No. 11, noviembre de 1934, pág. 583-586.
- 16.- Dale, J. M., "Utilizing Sulphur-Based Spray Coatings", Mining Engineering, octubre de 1973, pág. 49-52.
- 17.- Dale, J. M. y Ludwig, A. C., "Mechanical Properties of Sulphur Allotropes", Materials Research and Standards, Vol. 5, No. 8, agosto de 1965, págs. 411-417.
- 18.- Curry, R. L., "Effects of Granular Content of Sulphur-Silica Capping Compound on Compressive Strength", U. S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Corps of Engineers, Vicksburg, Mississippi, Misc. Trabajo No. 6-943, Oct. de 1967, 21 pág.
- 19.- Rennie, W. J., Andreassen, B., Dunay, D. y Hyne, J. B., "The Effects of Temperature and Added Hydrogen Sulphide on the Strength of Element Sulphur", Alberta Sulphur Research Quarterly Bulletin, octubre-diciembre de 1970, Vol. vii, No. 3, pág. 47-60.
- 20.- Gamble, B., Unpublished work carried out at the University of Calgary.
- 21.- Payne, C. R., Duecker, W. W., "Chemical Resistance of Sulphur Cements", Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, Vol. 36, No. 1 febrero 25 de 1940, pág. 91-111.
- 22.- Duecker, W. W., Estep, J. W., Mayberry, M. G., Schwab, J. W., "Studies of Properties of Sulphur Jointing Compounds", Journal American Water Works Association, Vol. 40, No. 7, julio de 1948, pág. 715-728.
- 23.- Frederick, L. R., Starkey, R. L., "Bacterial Oxidation of Sulphur in Pipe Sealing Mixtures", Journal American Water Works Association, Vol. 40, No. 7, julio de 1948, pág. 729-736.
- 24.- Pochon, J., Jatton, C., "The Role of Microbiological Agencies in the Deterioration of Stone", Chemistry and Industry, 23 de septiembre de 1967, pág. 1587-1589.
- 25.- Fjerdingstad, Einer, "Bacterial Corrosion of Concrete in Water", Water Research, Pergamon Press 1960, Vol. 3, pág. 21-30.
- 26.- Ludwig, A. C. y Dale, J. M., "Fire Retarding Elemental Sulphur", Journal of Materials, Vol. 2, No. 1, marzo de 1967, pág. 131-145.
- 27.- Kemp, E., Hyne, J. B. y Rennie, W., "UV Light Accelerates Acid Build in Wet

- Sulphur", Alberta Sulphur Research Quarterly Bulletin, pág. 29-31.
- 28.- Duecker, W. W. y Schofield, H.Z., "Results from the Use of Plasticized Sulphur as a Jointing Material for Clay Products", The Bulletin of the American Ceramic Society, Vol. 16, No. 11, noviembre de 1937, pág. 435-438.
- 29.- Dale, J. M., "Chemical - Mechanical Alteration of Elemental Sulphur", Ch. 15, Sulphur Research Trends, Advances in Chemistry, Series 110, pág. 201-7.
- 30.- Currell, B. R., "Plasticization of Sulphur", Interim Report, Department of Chemistry, The Polytechnic of North London, 27 de julio de 1971.
- 31.- Ludwig, Allen C., "Sulphur Reinforced Systems for Structural Applications" Proceedings Inter-American Conference on Materials Technology, American Society of Mechanical Engineers, Nueva York, 1968, pág. 367-370.
- 32.- West, J. R., "Sulphur VS. Construction Materials", Chemical Engineering, Vol. 58, No. 9, septiembre de 1951, pág. 276-284.
- 33.- Vroom, A. H., "Sulphur Utilization - A Challenge and an Opportunity", National Research Council of Canada, Reporte No. 12241, octubre de 1971.
- 34.- Anon, "Prices", Sulphur, No. 113, julio-agosto de 1974.
- 35.- Anon, Oilweek, Vol. 25, No. 16, 3 de junio de 1974, pág. 14.

Traducción: Dr. Juan José Salinas P.
Revisión de traducción: Oscar González Garza.

CONCRETO INFILTRADO CON AZUFRE PROMETE ALTA RESISTENCIAS A EDADES TEMPRANAS.

M. Malhotra*

RESUMEN

Ha sido desarrollado un nuevo tipo de concreto de alta resistencia a partir de un concreto convencional pobre de 2 días de edad empleando una técnica de infiltración con azufre. El método consiste en curar con humedad especímenes de concreto fresco durante 24 hrs., secarlos a 121°C durante 24 hrs., introducirlos en azufre fundido y el vacío durante 2 hrs., eliminar el vacío y dejarlos sumergidos en el azufre fundido durante otra media hora, posteriormente se sacan del azufre y se dejan enfriar. El ensaye se realiza 1 ó 2 horas después. En una versión simplificada del proceso anterior, se elimina el vacío y el tiempo de inmersión en azufre fundido se aumenta a 4 horas.

Se han logrado incrementos fenomenales en las propiedades mecánicas elásticas de especímenes infiltrados con azufre. La resistencia a la compresión aumenta cerca de 10 veces comparada con la resistencia de 70 kg/cm² a la compresión de especímenes de referencia curados con humedad. Un incremento correspondiente -- observado en la resistencia a la flexión de especímenes prismáticos infiltrados.

Los especímenes infiltrados con azufre quedaron en excelentes condiciones después de 800 ciclos de hielo y descongelamiento, mientras que los especímenes de referencia curados con humedad se desintegraron completamente después de 40 ciclos.

* Jefe de la Sección de Materiales para Construcción, División de Procesamiento de Minerales, Rama de Minas, Departamento de Energía, Minas y Recursos, Ottawa, Canadá.