

con un 1% calculado de C_3A deja como cuatro veces más cloruro en solución que el cemento Portland ordinario con un 9% de C_3A (15). Esto explica por qué el cemento ordinario Portland da más protección contra la corrosión que el cemento resistente a los sulfatos (16).

La cantidad de cloruro asociado con la incidencia o grado de corrosión en el acero de refuerzo no se ha establecido. Es difícil establecer el comienzo de la corrosión pero se ha sugerido un 0.20% Cl^- (17). Este número está basado en la suposición de que aproximadamente un 75% del cloruro total extraído por medio del análisis químico húmedo, existe como cloruro libre. Para objeto de cálculo, el cloruro existente en los agregados también debería tomarse en cuenta. Un contenido de cloruro en exceso del sugerido, no significa que la corrosión se inicie automáticamente, depende también de la disponibilidad de humedad y oxígeno.

Posibles Estados del Cloruro de Calcio

El mecanismo por medio del cual el cloruro de calcio acelera el endurecimiento del cemento no se ha establecido. Esto se puede atribuir a la naturaleza química compleja del cemento y sus productos de hidratación. Parece, entonces, que debería ser más beneficioso estudiar primero el efecto de este ingrediente en compuestos individuales y después extender este conocimiento a mezclas binarias y ternarias y finalmente en el cemento en sí. Un sistema aparentemente sencillo para investigar podría ser silicato tricálcico-agua-cloruro de calcio. A pesar de mucho trabajo, el mecanismo exacto por el cual se efectúa la aceleración, es desconocido. La mayoría de las diferentes teorías propuestas implican que el cloruro de calcio actúa catalíticamente. En esta teoría hay una suposición tácita de que el cloruro de calcio se mantiene en estado libre. Trabajos recientes han arrojado dudas sobre esto (18).

Una de las preguntas importantes que deben ser contestadas es: ¿En que estado existe el cloruro de calcio en la pasta hidratante de silicato tricálcico? Si el cloruro de calcio no toma parte en ninguna reacción química, debería existir en estado libre durante el transcurso de la reacción. Generalmente se supone que ya que el cloruro de calcio es bastante soluble en agua, sometiendo la pasta a una acción disolvente con agua se llegaría a tener en solución todo el cloruro de calcio existente en estado libre. Estudios recientes (18) han mostrado que ésta no es una suposición válida. El cloruro de calcio es soluble en alcohol. En soluciones por lavado con alcohol, se ha encontrado que contienen una cantidad de cloruro de calcio mucho más pequeña que en las soluciones con agua. Esta diferencia es causada por el agua, la cual introduce en la solución complejos de cloruro que no son solubles en alcohol.

Se han utilizado varios métodos, como lo son: análisis térmico y químico y difracción de Rayos-X, para calcular y estudiar los posibles estados en los cuales el cloruro de calcio puede existir en el sistema silicato tricálcico-cloruro de calcio-agua (18). El cloruro puede aparecer en estado libre, como un complejo en la superficie del silicato, durante el período de asentamiento como una capa absorbida químicamente en la superficie del hidrato, en los espacios entre-capas, y en la red del hidrato.

La figura #3 nos da una estimación de los estados del cloruro en el silicato hidratado para diferentes períodos. Los resultados muestran que la cantidad de cloruro libre, baja a casi 12% dentro de un período de 4 hs, convirtiéndose en casi nada como en 7 días. A 4 hs, la cantidad de cloruro existente absorbido químicamente y/o en posiciones entre capas sube bruscamente y alcanza como 75%. El cloruro demasiado resistente que puede disolverse aun con agua, ocurre en una cantidad de cerca del 20% del cloruro inicialmente agregado. Ya que éste no es fácilmente soluble en agua, no estaría disponible para procesos de corrosión. La literatura no toma en cuenta esta posibilidad cuando se evalúa la corrosión del acero de refuerzo en presencia del cloruro de calcio en el concreto. Muchos otros efectos, como lo son: aceleración de hidratación, aumento en área superficial, cambios morfológicos e inhibición de formación de afwilita (una forma cristalina de silicato de calcio hidratado), en presencia del cloruro de calcio puede relacionarse con la formación de varios complejos de cloruro en este sistema.

La adición del cloruro de calcio al cemento, o de silicatos de calcio influyen en varias propiedades físicas, químicas y mecánicas. Muchas teorías se han propuesto para explicar estos efectos. Algunas de estas teorías intentan explicar un fenómeno y otras intentan tratar con varios. Es razonable concluir que no hay un mecanismo que explique todos los efectos del cloruro de calcio, como lo son: la cinética de hidratación, fuerzas mecánicas, área superficial, morfología, composición química, porosidad y densidad. Posiblemente haya una combinación de mecanismos en operación dependiendo de los materiales, condiciones del experimento y el período de hidratación. Se requieren trabajos dirigidos a investigar esta posibilidad.

Los Cambios Intrínsecos

El uso del cloruro de calcio en la tecnología del concreto está basado en su habilidad de aumentar la velocidad de fraguado y el desarrollo de resistencia en el concreto. Estas propiedades que dependen del tiempo se han estudiado extensivamente, y en casi todas las publicaciones se han dirigido mayores esfuerzos a la comparación de las propiedades relativas del concreto con o sin cloruro de calcio después de un tiempo particular de curado. Estas comparaciones son muy útiles pero desde un punto de vista básico y de caracterización, las comparaciones deberían estar basadas en alguna propiedad intrínseca del sistema. Podrían estar basadas en grados de reacción (hidratación) iguales, o igual porosidad. Una comparación de resistencia con valores iguales de porosidad ha revelado muchos nuevos factores en sistemas de cementación (19). Por ejemplo, entre los sistemas oxiclорuro magnesio, cemento Portland, yeso e hidróxido de magnesio, parece ser que el hidróxido de magnesio forma el cuerpo más resistente a un valor de porosidad de alrededor del 30%.

La pregunta de que si los cambios en las propiedades de concreto en presencia de cloruro de calcio son únicamente debidos al grado de hidratación o al cambio en la estructura intrínseca de la pasta de cemento está todavía por ser contestada. Muy poco trabajo se ha hecho en este aspecto. En las etapas iniciales de reacción en las pastas de cemento, la pasta con 2% de cloruro de cal-

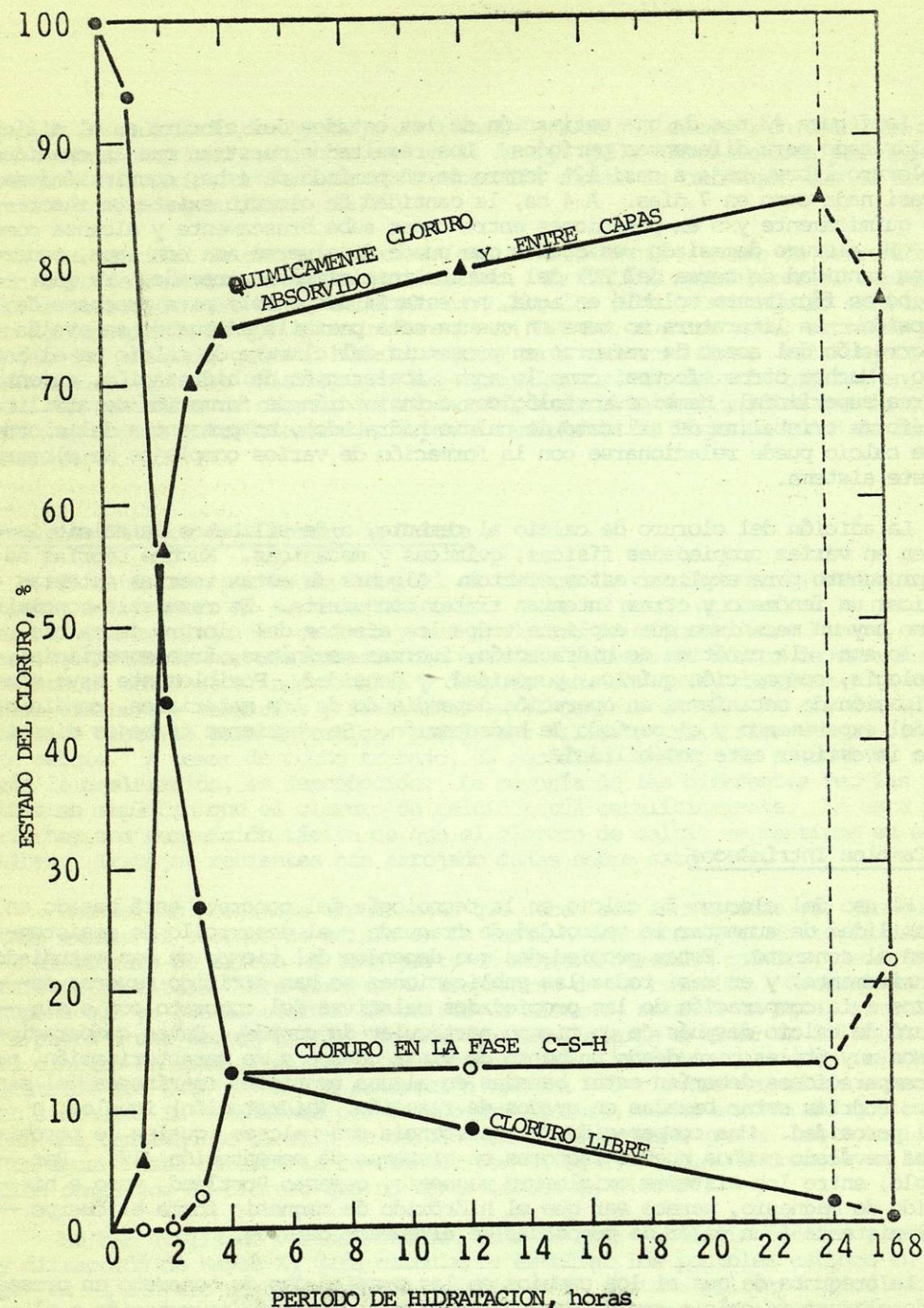


FIGURA 3
POSIBLES ESTADOS DEL CLORURO EN EL SILICATO TRICALCICO
HIDRATADO A DIFERENTES PERIODOS (18)

cio muestra una resistencia más alta que la pasta sin cloruro de calcio, aunque las dos son hidratadas al mismo grado. Esta diferencia se hace más pequeña a grados más altos de hidratación. A grados de hidratación iguales, la pasta con 3 1/2% de cloruro de calcio muestra menos resistencia (Tabla II).

El área superficial de la fase silicato tricálcico conteniendo cloruro de calcio es mucho más alta que sin cloruro de calcio. En una pasta de silicato tricálcico hidratada a 65% (hidratada por 28 días sin cloruro de calcio y 12 hs con 2% de cloruro de calcio) la pasta tratada con cloruro muestra un área superficial de agua más baja ($261 \text{ m}^2/\text{g}$), que la pasta de referencia sin cloruro de calcio ($324 \text{ m}^2/\text{g}$); a un grado de hidratación de 86%, el área superficial de la anterior permanece la misma ($270 \text{ m}^2/\text{g}$) (20).

Un concreto conteniendo cloruro de calcio muestra una contracción por fraguado mayor que el concreto simple, especialmente en períodos tempranos de hidratación. La mayor contracción, a períodos tempranos se puede atribuir principalmente a un más extenso grado de hidratación. Las diferencias en contracción por fraguado pueden no ser las mismas si los resultados se comparan al mismo grado de hidratación. En la alita hidratada (fase de silicato de tricálcico conteniendo MgO y Al_2O_3), a grados iguales de hidratación (hasta el 60%), la alita conteniendo 1% de cloruro de calcio muestra mayor contracción por fraguado (25 a 40% más) que aquella que no contiene cloruro (21). Con el aumento de hidratación, la contracción de la alita + 1% de pasta de cloruro de calcio disminuye constantemente, mientras que la alita + 0% de cloruro de calcio aumenta.

También pueden mostrar diferencias la porosidad y la distribución del tamaño del poro. A grados iguales de hidratación, la alita + 0% de cloruro de calcio muestra un mayor volumen de poros con diámetro $0.0065 \mu\text{m}$ que la muestra con 1% de cloruro de calcio (21).

Estos ejemplos muestran que a grados iguales de hidratación, las pastas que contienen cloruro de calcio exhiben diferentes propiedades que las que no contienen cloruro. El significado completo de estas observaciones aún queda por establecerse.

Agradezco a Applied Science Publishers, UK, por permitirme extraer varias proposiciones y tres gráficas de mi libro titulado "Cloruro de Calcio en Concreto—Ciencia y Tecnología".

Este trabajo es una contribución de la Division of Building Research, National Research Council of Canada, y se publica con la aprobación del Director de esa división.

REFERENCIAS

- 1.- S. Mironov, A.V. Lagoida and E.N. Ukhov, "Curing of Concrete with Chemical Additions in Frosty Weather," *Beton i Zhelezobeton*, 14, --- 1-4, 1968.
- 2.- H. Kuhl and E. Ullrich, "Chloride Cracking," *Zement*, 14, 859-861; --- 880-882; 898-901; 917, 1925.
- 3.- W. Millar and C.F. Nichols, "Improvements in Means of Accelerating the Setting and Hardening of Cements," Patent 2886, March 4, 1885, --- London, England.
- 4.- V.S. Ramachandran, "Calcium Chloride in Concrete," Science Technology, Applied Science Publishers, London, U.K. 1976.
- 5.- V.S. Ramachandran, "Calcium Chloride in Concrete," National Research Council of Canada, Division of Building Research, Canadian Building Digest 165, 1974.
- 6.- J.J. Shideler, "Calcium Chloride in Concrete," *J. Amer. Concr. Inst.*, 23, 537-559, 1952.
- 7.- P.A. Roskopf, F.J. Linton and R.B. Pepler, "Effect of Various Accelerating Chemical Admixtures on Setting and Strength Development of Concrete," *J. Testing and Evaluation*, 3, 322-330, 1975.
- 8.- L. Forsen, "The Chemistry of Retarders and Accelerators," *Proc. Symp. Chem. Cements*, Stockholm, p. 298-394, 1938.
- 9.- V.S. Ramachandran, "Hydration of Cement - Role of Triethanolamine," - VI Inter. Cong. Chem. Cem., Moscow, Sept. 1974.
- 10.- A. Traetteberg and V.S. Ramachandran, "The Microstructural and Hardening Behaviour of Tricalcium Silicate Pastes in the Presence of Calcium Chloride," *J. App. Chem. Biotechnol.*, 24, p. 157-170, 1974.
- 11.- V. S. Ramachandran, "Kinetics of Hydration of Tricalcium Silicate in Presence of Calcium Chloride by Thermal Methods," *Thermochimica Acta*, 2, p. 41-55, 1971.
- 12.- W.N. Thomas, "The Use of Calcium Chloride or Sodium Chloride as a Protection for Mortar and Concrete Against Frost." Great Britain Building Research Station, Building Research Sp. Rept. No. 14, 30 p. 1929.
- 13.- D.F. Orchard, "Concrete Technology," Vol. I, 373 p. Applied Science Publishers, London, 1973.
- 14.- C.W. Wolhutter and R.M. Morris, "Aspects of Steel Corrosion in Concrete," *Civil Engr.*, South Africa, 15, 245-250, 1973.

- 15.- H. Woods, "Durability of Concrete Construction," *Amer. Concr. Inst. - Monograph 4*, Iowa, 187 p. 1968.
- 16.- H.H. Steinour, "Influence of the Cement on Corrosion Behaviour of Steel in Concrete," *Portland Cement Association, Res. Bull.* 168, 14 p. 1964.
- 17.- K.C. Clear, "Evaluation of Portland Cement Concrete for Permanent Bridge Deck Repair," *Federal Highway Administration, Washington, D. C., U.S.A., Report No. FH WA-RD-74-5*, 1974
- 18.- V.S. Ramachandran, "Possible States of Chloride in the Hydration of Tricalcium Silicate in the Presence of Calcium Chloride," *Mater. et Constru.*, 4, 3-12, 1971.
- 19.- J.J. Beaudoin and V.S. Ramachandran, "Strength Development in Magnesium Oxychloride and Other Cements," *Cement & Concr. Res.*, 5, 617-630, 1975.
- 20.- J. Skalny, I. Odler and J. Hagymassy, "Influence of Calcium Chloride on the Pore Structures of Hydrated Tricalcium Silicate," *J. Colloid. Interf. Sci.*, 35, 434-440, 1971.
- 21.- R.L. Berger, J.H. Kung and J. F. Young, "Influence of Calcium Chloride on Drying Shrinkage of Alite Paste," *J. Test. Eval.*, 4, 85-93, 1976.

CURRICULUM

El Dr. V. S. Ramachandran es Jefe Investigador en el Consejo Nacional de Investigaciones del Canadá. Ha estado trabajando en la investigación de materiales durante cerca de 25 años. Es autor de 3 libros y aproximadamente 100 trabajos de investigación, es miembro del Instituto Royal de Químico y del Instituto de Cerámicas de Londres, miembro del ASTM y de la Confederación Internacional de Análisis Térmicos. Ha trabajado activamente en varios comités de la Sociedad Americana de Cerámica y de la Asociación Canadiense de Normas. Está en la mesa directiva de Servicios de Resúmenes sobre Química y Cerámica y contribuye en la publicación de Cement Research Progress.