

611-74

# Sobre el fraguado y endurecimiento de cementos

**UDO LUDWIG**

**Tonindustrie Zeitung, abril 1972, págs. 85-92**

**Comunicación del Instituto de Mineralogía de la Escuela Superior Técnica  
de Rin-Westfalia en Aquisgrán**

## **C O N T E N I D O**

Se ofrece una panorámica sobre la hidratación de los cementos y su influencia, tanto por medio de controles de fabricación como también por las medidas de la técnica de elaboración. Además se comunica el estado de los conocimientos sobre la teoría del endurecimiento.

### **1. INTRODUCCION**

El cemento es un conglomerante que endurece al aire y bajo el agua y que después del endurecimiento es resistente a aquélla, constando fundamentalmente de combinaciones de óxido de calcio con anhídrido silíceo, óxido de aluminio y óxido de hierro y que cumple las condiciones de consistencia, resistencia a la intemperie, y fraguado establecidos en las normas para cementos.

El material crudo o por lo menos el elemento importante de las sustancias de partida debe calentarse como mínimo hasta la sinterización.

La base de las explicaciones que siguen es, en tanto sea necesaria, la nueva edición de la norma DIN 1164 de junio de 1970. Se emplean las abreviaturas corrientes en la química del cemento.

C = CaO

Cs = CaSO<sub>4</sub>

S = SiO<sub>2</sub>

M = MgO

A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

H = H<sub>2</sub>O

F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los cementos normales según DIN 1164 y 4210 se caracterizan por los análisis que aparecen en la tabla 1.

TABLA 1

Composición química y constitución de los cementos normales

		PZ	EPZ	HOZ	TrZ	SHZ
DIN		1164				4210
Composición química (%)	CaO	61-67	54-64	47-60	48-53	35-46
	SiO <sub>2</sub>	19-23	21-26	22-29	21-27	24-30
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	4- 7	5-10	6-13	7-10	11-24
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeO)	1- 4	1- 4	1- 3	2- 4	0,1- 2
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MnO)	0,0-0,2	0,1-0,8	0,2-1,5	—	0,4-1,7
	MgO	0,5- 3	1- 5	1- 5	1- 3	2,5-10
	SO <sub>3</sub>	1- 4	1- 3	1- 4	1- 3	3-12
Constitución (%)	clinker de cemento	100	mín. 65	64-15	60-80	máx. 5
	escoria siderúrgica	—	máx. 35	36-85	60-80	mín. 75
	trass	—	—	—	40-20	—
	sulfatos de cal (por ejemplo yeso como SO <sub>3</sub> )	máx. 3,5 (4)		máx. 4 (4,5)	máx. 3,5 (4)	mín. 3
	material fino					
	residuo 0,2					
	DIN 4188	máx. 3	máx. 3	máx. 3	máx. 3	máx. 5
Blaine		≥ 2.200				

El cemento portland consta de clinker de cemento portland y sulfatos de calcio. Desde el punto de vista químico el cemento portland es el conglomerante más rico en cal así como el más pobre en ácido silícico y alúmina. Mediante la sustitución de hasta 35 partes del clinker de cemento portland por la escoria siderúrgica obtenemos el cemento portland siderúrgico y por sustitución del 36 al 85 % del clinker de cemento portland por escoria siderúrgica, el cemento de altos hornos. Esta creciente sustitución de clinker de cemento portland por escoria siderúrgica produce una reducción del contenido de CaO y un aumento de SiO<sub>2</sub> y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El cemento trass consta de 20 a 40 partes de trass y de 80 a 60 partes de clinker de cemento portland, debiendo cumplir el trass la norma DIN 51043 de nueva elaboración.

Los cementos sobresulfatados ocupan una posición especial, estando compuestos fundamentalmente de escoria siderúrgica, sulfato cálcico y en el mejor de los casos de anhídrido, y un porcentaje de clinker inferior al 5 %. Estos cementos, anteriormente llamados también cementos de escorias de yeso, se remontan a una patente de H. Kühl [1] del año 1908, que comprobó la capacidad de combinación de los sulfatos con la escoria siderúrgica. Retrocesos en las resistencias unidos a composiciones químicas desfavorables de las escorias produjeron, sin embargo, en 1970 la anulación de esta norma. A continuación vamos a explicar brevemente cuáles son los componentes de los diferentes tipos de cemento.

## 1.1. Clínter

Del mineral principal del clínter  $C_3S$  —llamado también alita—, que se da en los clínteres normales en cantidades de un 50 a un 70 % aproximadamente (fig. 1), se conocen 6 modificaciones diferentes (una romboédrica, dos monoclinicas y tres triclinicas) [2], de las que tan sólo se han observado en los clínteres una triclinica, una monoclinica y la romboédrica.

El  $C_2S$ , llamado también belita, se presenta en cinco modificaciones diferentes ( $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ - $C_2S$ ). En el clínter se observan principalmente  $\beta$ - $C_2S$ , raras veces  $\alpha$ - y  $\alpha'$ - $C_2S$ . El  $\alpha$ - $C_2S$  es trigonal; las estructuras de las modificaciones  $\alpha'$ - no se conocen. El  $\beta$ - $C_2S$  es monoclinico y el  $\gamma$ - $C_2S$  es rómbico [3]. La belita produce un endurecimiento lento con una cesión de calor menor de 60 cal/g. Su proporción en el clínter asciende de 15 a 30 %.

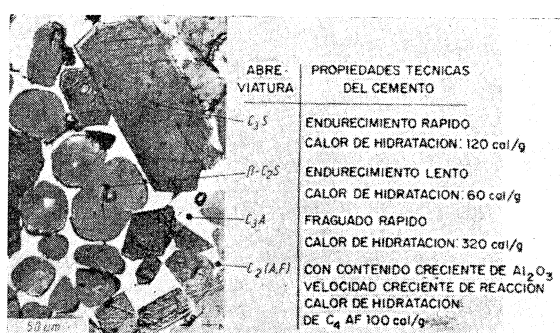


Fig. 1.—Propiedades de los minerales del clínter.

Del  $C_3A$  sólo se conoce una modificación cúbica y otra ortorrómbica que contiene  $Na_2O$ . Se presenta en cantidades del 10 % aproximadamente en los clínteres normales y produce un endurecimiento rápido y un elevado calor de hidratación, de 320 cal/g.

El  $C_4AF$  es una fase de la serie  $C_2F$ - $C_6A_2F$  y cristaliza en forma ortorrómbica. En la química del cemento se le conoce también como Brownmillerita y existe en los clínteres normales en proporciones de un 10 % aproximadamente. Endurece lentamente, liberando un calor de hidratación de unas 100 cal/g. Hay que mencionar además el  $CaO$  libre, y el  $MgO$ , que no son deseables en el clínter, en proporción mayor del 2 %.

## 1.2. Escoria siderúrgica

Las escorias siderúrgicas básicas enfriadas rápidamente son adecuadas para la fabricación de cementos; son potencialmente hidráulicas, es decir que adicionándolas cal o sulfato cálcico, endurecen hidráulicamente. En la norma se considera como característica de calidad el cociente:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}, \text{ que debe ser superior a 1.}$$

La microscopía óptica es especialmente importante para calcular el contenido de vidrio de la escoria siderúrgica. Respecto de las escorias adicionadas con sulfatos en el cemento sulfosiderúrgico exigen que el cociente que arriba se ha señalado sea igual o mayor que 1,6 y además el contenido de  $Al_2O_3$  tiene que ser igual o superior al 13 %.

## 1.3. Trass

Los trass son sustancias puzolánicas, entendiendo por puzolanicidad la capacidad reactiva con cal o cal y sulfatos cálcicos en una disolución acuosa. La causa de esta capacidad reactiva es la composición química y mineralógica, además de la naturaleza física. La presencia de ácido silícico reactivo y de alúmina en las lavas volcánicas con una superficie específica elevada (un 15 hasta 60  $m^2/g$  según BET) explica su actividad puzolánica.

## 1.4. Fraguado y endurecimiento

El fraguado indica de una forma aproximada el comienzo de la hidrólisis inicial, de la hidratación y el comienzo del endurecimiento del conglomerante. No tiene importancia para lo que trata este trabajo, que la norma DIN 1164 diga que el fraguado deberá iniciarse una hora después del amasado del cemento y que haya de finalizar después de 12 horas. El proceso del endurecimiento va unido al del fraguado, comprobándose normalmente con morteros en los que hay una parte de cemento y tres partes de arena, con una relación de a/c de 0,5.

## 2. HIDRATACION DE LOS CEMENTOS

### 2.1. Cementos portland

Los procesos en la hidratación de cementos portland se representan esquemáticamente en la tabla 2.

T A B L A 2

Reacciones durante el fraguado y endurecimiento de cementos

$C_3A + 3Cs + 32H$	$\rightarrow C_3ACs_3H_{32}$	("Ettringita", hexagonal)	Incorporación de $CaCO_3$ , $CaCl_2$ , $CaS$ entre otros en lugar de $CaSO_4$ o $Ca(OH)_2$ posible
$C_2(A, F) + Cs_n + CH_{4-n} + 31H$	$\rightarrow C_3(A, F)Cs_n(CH)_{3-n}H_{32}$	(hexagonal, $n = 0$ a 3)	
$C_3A + Cs + 12H$	$\rightarrow C_3ACsH_{12}$	("monosulfato" trigonal)	
$C_2(A, F) + Cs_n + CH_{2-n} + 11H$	$\rightarrow C_3(A, F)Cs_nCH_{1-n}H_{12}$	( $n = 0$ a 1)	
$C_3A + CH + 12H$	$\rightarrow C_4AH_{13}$	(trigonal)	
$C_2(A, F) + 2CH + 11H$	$\rightarrow C_4(A, F)H_{13}$		
$C_3A + 6H$	$\rightarrow C_3AH_6$	(cúbico)	
$C_2(A, F) + CH + 5H$	$\rightarrow C_3(A, F)H_6$	(cúbico)	
$C_2(A, F) + CH + S_n + H_{5-2n}$	$\rightarrow C_3(A, F)S_nH_{5-2n}$	(cristales combinados de hidrogranates cúbico, $n = 0$ a 3)	
$C_3S + 3,76H$	$\rightarrow C_nSH_{n+0,76} + (3-n)CH$	(Fases de CSH, incorporación de $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ posible)	
$C_2S + 2,76H$	$\rightarrow C_nSH_{n+0,76} + (2-n)CH$		( $n = 0,8$ a 3)
$C_2AS + 8H$	$\rightarrow C_2ASH_8$	(monoclínico)	
$C_2AS + CH + 3H$	$\rightarrow C_3ASH_4$	(hidrogranate cúbico)	
$C_2AS + xCH + yH$	$\rightarrow C_4AH_{13} + CSH$	( $x = 3$ a 4)	
$C_2AS + mCH + nCs + yH$	$\rightarrow C_3ACs_n(CH)_{1-n}H_{12} + CSH$	( $m = 2$ a 4; $n = 0$ a 1)	
$C_2AS + mCH + nCs + yH$	$\rightarrow C_3ACs_n(CH)_{3-n}H_{32} + CSH$	( $m = 2$ a 6; $n = 0$ a 3)	
$C_2MS_2 + yH$	$\rightarrow C_2MS_2 \cdot \text{Fase acuosa}$		

La presencia de ettringitas hexagonales como consecuencia de la reacción del  $C_3A$  o de aluminio ferrito bicálcico, en presencia de hidróxido cálcico, ha sido ya observada por Schwiete y Niël [6], 30 segundos después del amasado del cemento portland con aguas. Es

un hecho que el hidróxido cálcico y el sulfato cálcico se disuelven y se forman fases similares a la ettringita en las superficies de los gránulos que contienen aluminato o ferrito aluminato y debido a esto se inhibe la rápida reacción posterior de estos minerales del clínker. Ahora se determinan la velocidad de reacción mediante la difusión del sulfato cálcico a través de la envoltura de ettringita en las superficies que contienen aluminato cálcico y ferrito (fig. 2). Las capas de ettringita se desconchan debido a la presión de la cristalización que se origina de vez en cuando. Estas fisuras de la superficie se cierran mediante nuevas formaciones de ettringita hasta que la concentración de sulfato no sea ya suficiente para la formación de ettringita. Sólo entonces reacciona el restante  $C_3A$  o el ferrito aluminato cálcico a causa de la disolución de las primeras ettringitas formando monosulfato o sus cristales combinados con aluminato tetracálcico hidratado y finalmente el ferrito aluminato. La figura 3 muestra la reacción de disolución de ettringita y la figura 4 esquemáticamente el desarrollo total de la reacción.

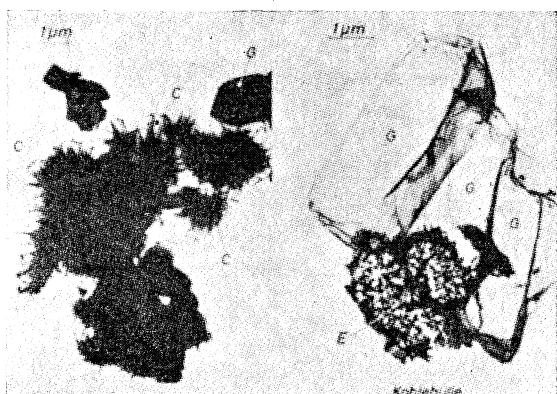


Fig. 2.—Estudio por microscopía electrónica del sistema  $C_3A-CaSO_4-CaO-H_2O$ .

Duración de la hidratación: 30 segundos.

Nomenclatura: G = yeso, E = ettringita, C = portlandita, M =  $C_3ACsH_{12}$ .

Mezcla de ensayo: 10 g  $C_3A$ ; 6 g  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ; 1,43 g CaO; 87,15 ml  $H_2O$  (A/S = 5).



Fig. 3.—Estudio por microscopía electrónica del sistema  $C_3A-CaSO_4-CaO-H_2O$ .

Duración de la hidratación: 24 horas.

Además se presentan aisladamente productos de hidratación cúbicos, cuya composición general se puede representar por la fórmula  $C_3(A, F)S_nH_{6-2n}$ .

mediante nuevas formaciones de ettringita hasta que la concentración de sulfato no sea ya suficiente para la formación de ettringita. Sólo entonces reacciona el restante  $C_3A$  o el ferrito aluminato cálcico a causa de la disolución de las primeras ettringitas formando monosulfato o sus cristales combinados con aluminato tetracálcico hidratado y finalmente el ferrito aluminato. La figura 3 muestra la reacción de disolución de ettringita y la figura 4 esquemáticamente el desarrollo total de la reacción.

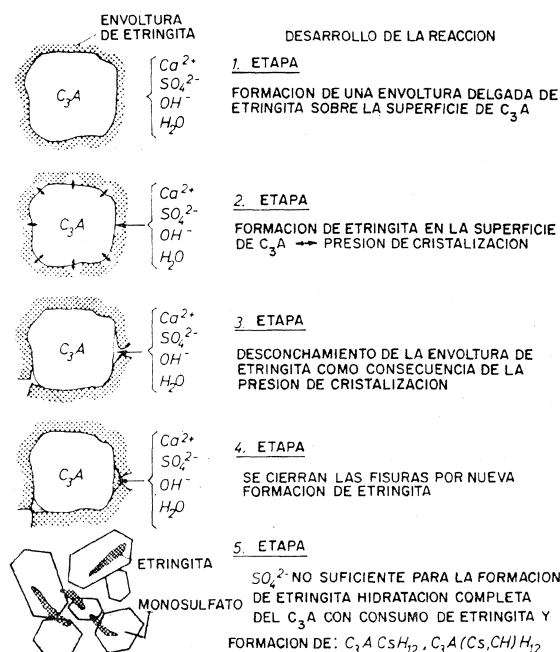


Fig. 4.—Representación esquemática del retraso de fraguado debido a sulfatos.

Paralelamente a las reacciones de hidratación ya mencionadas tiene lugar un desprendimiento de cal de los silicatos de calcio y la formación de silicatos de calcio hidratados. Se tratan de aquellos que tienen relaciones C/S mayores que 1,5 que en los libros se llaman CSH II, en contraposición con los que tienen una relación C/S < 1,5, que hay en los cementos de hornos altos ricos en escoria siderúrgica y que se designan como CSH I. Estamos acostumbrados a designar estas fases de CSH como "fases similares a tobermorita".

Taylor hace referencia a que el CSH II en forma de fibras debería designarse más bien como fase similar a la genita ( $\text{NC}_8\text{S}_5\text{H}_{11}$ ), pues aquí existe una mayor relación estructural (fig. 5).

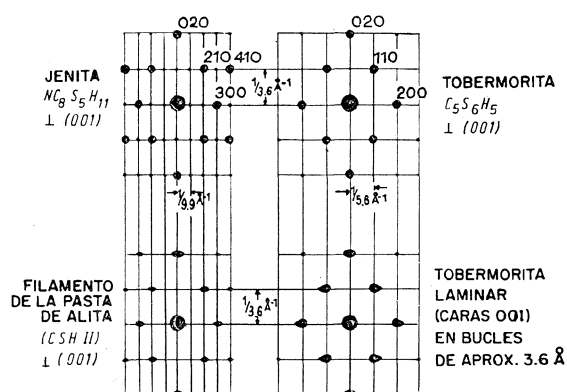


Fig. 5.—Representación idealizada de la difracción de rayos X de fases CSH según Taylor.

Hay diversas hipótesis acerca del desarrollo de la hidratación de los silicatos cálcicos. Así Jong, Stein y Stevels [9] suponen que el CSH II sólo se forma a través de dos etapas intermedias, mientras que por otra parte Trojer [10] supone como primera reacción una emisión de iones de calcio a la fase líquida y una simultánea formación de silicato cálcico hidratado en virtud de sus análisis por microscopía óptica. Nosotros tenemos más bien la idea de Trojer. Además es discutible la relación de C/S del CSH II, que ha sido hallada por Locher [11] con un valor máximo de 2,30 y por Kantro, Brunauer y Weise [12] con un valor máximo de 1,80. En ambas investigaciones se ha observado un factor de agua combinada en descenso y una relación C/S en aumento.

Estos datos son extremadamente problemáticos en nuestra opinión, pues tanto el método de extracción como también el método termogravimétrico para la determinación del hidróxido de calcio libre y la determinación difractográfica del silicato cálcico no transformado son problemáticos.

En análisis por espectroscopía infrarroja hallamos una relación máxima C/S de 2,90 con un factor de agua combinada de 0,5. En la transformación de  $\text{MgSiF}_6$  se pudieron adicionar, además de la cantidad de CaO necesaria para la saturación de cal, 6 moles de CaO, antes de presentarse el  $\text{Ca(OH)}_2$  libre, es decir, que después de estas pruebas incluso en condiciones normales de temperatura y presión, se contó con la formación de un  $\text{C}_3\text{S} \cdot \text{aq}$ . (fig. 6).

Para el enlace de agua, Locher así como Kantro, entre otros, señalan formas aproximadamente uniformes de la composición  $\text{C}_{0,34+n}\text{SH}_n$  ó  $\text{C}_{0,5+n}\text{SH}_n$ .

Por el contrario nosotros hemos hallado unos límites para el enlace del agua en las fases CSH, que depende de las condiciones de formación (fig. 7). Además se puede hacer referencia al hecho de que según investigaciones de Copeland, Bodor, Chang y Weise [15] pueden incorporarse iones de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $SO_4^{2-}$  en lugar de iones de  $Si^{4+}$  ó  $Ca^{2+}$  en la red de los silicatos de calcio hidratados. Además las investigaciones de Richartz [16] muestran que se unen 0,35 % de iones de  $Cl^-$  por medio del  $C_3S$ . Nuestras propias investigaciones que han dado como resultado, a una temperatura de  $22^\circ C$ , valores de 1,65 % y 1,4 % de  $Cl^-$  para el  $C_3S$  y el  $\beta-C_2S$ , respectivamente [14]. Con temperaturas de hidratación comprendidas entre  $80^\circ$  y  $150^\circ C$  hubo una reducción paulatina de ion  $Cl^-$ . El efecto arriba mencionado, de la inclusión de ciertos iones en la red de los silicatos cálcicos hidratados, coincide perfectamente con nuestras observaciones en antiguos hormigones, en los que con frecuencia no hemos podido detectar aluminatos o ferrito aluminatos cálcicos hidratados, a los que, desde luego, se les encuentra en hormigones más recientes. Por consiguiente, hay que suponer que esas fases se eliminan en función del tiempo, al poder incluirse en los silicatos cálcicos hidratados.

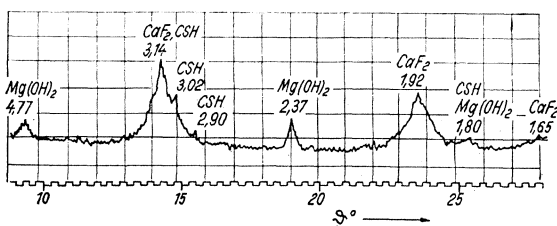
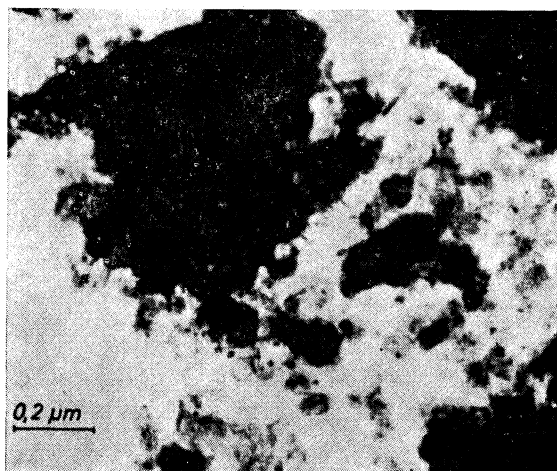


Fig. 6.—Registro por rayos X y microscopia electrónica del producto de reacción de hidróxido de calcio con solución de  $MgSiF_6$ .

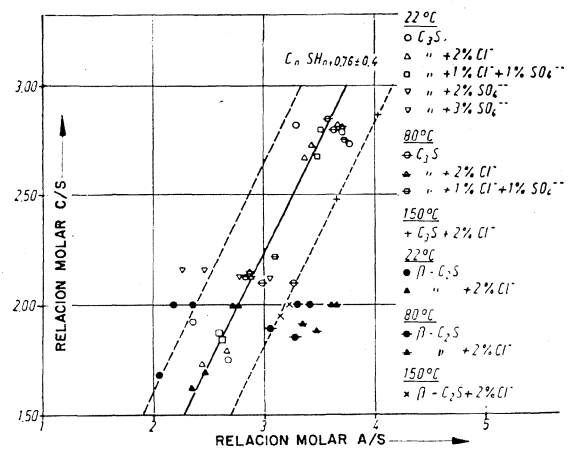


Fig. 7.—Enlace de agua de las fases CSH en función de la relación C/S ( $A/S = 0,5$ ).

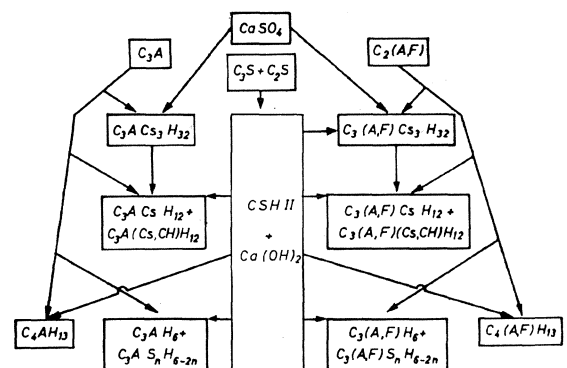


Fig. 8.—Hidratación del cemento portland.

La figura 8 expone una representación esquemática del desarrollo de la reacción, que se caracteriza por la formación inicial de ettringita procedente del  $C_3A$  y de los ferrito aluminatos cálcicos junto a la formación de silicatos de calcio hidratados e hidróxido de calcio. Como segundo paso de la reacción se efectúa la formación de monofases con el

consumo de más  $C_3A$ , ferrito aluminato cálcico, hidróxido de calcio y nueva disolución de las ettringitas formadas inicialmente. Finalmente se forman además las fases de hidratación de los aluminatos tetracálcicos o fases de hidratación de ferrito aluminato tetracálcico junto a hidrogranates, que sin embargo sólo pueden observarse aisladamente en el cemento portland. La hidratación del  $CaO$  libre que se encuentra presente en el clínker de cemento portland, y del  $MgO$  no se mencionan aquí.

## 2.2. Reacciones con escoria siderúrgica

Para el análisis de los productos de reacción en la hidratación de escorias siderúrgicas en presencia de hidróxido de calcio, o bien hidróxido de calcio, sulfato de calcio y agua, hemos fundido vidrios de composición similar al de las melilitas y hemos hecho que reaccionen con hidróxido de calcio o bien hidróxido de calcio y sulfato de calcio, en solución acuosa. Hemos podido comprobar en este caso, como se puede ver en la tabla 2, que se forman los mismos productos de hidratación que nos son conocidos por la hidratación de los minerales del clínker de cemento portland. Además se forma una gelenita monoclinica hidratada, pero que sólo raras veces se puede comprobar su existencia en los cementos siderúrgicos hidratados. Es especialmente interesante con vistas al empleo de escoria siderúrgica rica en  $MgO$  para la preparación de cementos siderúrgicos, la reacción del vidrio de la composición de la kermanita en solución saturada de cal. Aquí se vio la formación de un  $C_2MS_2 \cdot aq$ , es decir que el  $MgO$  se puede incluir en los hidrosilicatos cálcicos [17]. Además hay que hacer referencia al hecho de que el sulfuro de calcio que se presenta en las escorias siderúrgicas se puede incluir en lugar del sulfato cálcico en las fases similares a ettringita o en las monofases, lo cual hemos podido comprobar experimentalmente [18].

Para resumir resulta por tanto que, en la hidratación de los cementos siderúrgicos, se puede contar con los mismos productos de hidratación y también con el mismo proceso de formación que en el caso de los cementos portland, pudiendo desplazarse las fases que se presentan según sea el tipo de escoria de que se trate.

## 2.3. Reacciones con trass o puzolanas

Tampoco puede informarse nada básicamente nuevo en la reacción de trass o puzolanas con cal o con cal y sulfato cálcico en soluciones acuosas (ver tabla 3). También se observan nuevamente productos de hidratación tipo ettringita como monofase, hidrosilicatos de calcio y aisladamente hidrogranates. El proceso de su formación es igualmente idéntico al que se ha descrito en la hidratación del cemento portland.

## 2.4. Hidratación de cemento sobresulfatado

Mientras que en el caso de los cementos arriba mencionados corresponde a la adición de sulfato ante todo a una función de retardador de fraguado, la adición de sulfato en el cemento sobresulfatado produce una aceleración de la hidratación; es decir, se forman también como en los demás cementos fases similares a la ettringita pero sin la formación de envolturas como consecuencia de un valor del pH inferior en la reacción, dado por la menor cantidad existente de clínker y por la superior velocidad de disolución de la alúmina a partir de la escoria siderúrgica. En este tipo de cementos se ve claramente que



la intensa formación de ettringita, que se inicia al cabo de una hora de hidratación, coincide directamente con la adquisición de resistencia. Al cabo de 6 horas de hidratación se forman también en este cemento silicatos de calcio hidratados.

T A B L A 3  
Reacciones puzolánicas

Puzolana + Ca(OH) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	→ C <sub>4</sub> (A, F)H <sub>13</sub> + C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> + C <sub>3</sub> (A, F)S <sub>n</sub> H <sub>6-2n</sub> + CSH-fase	monofases seudohexagonales hidratos de gehelenita monoclinicos hidrogranates cúbicos
Puzolana + Ca(OH) <sub>2</sub> + CaSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	→ C <sub>3</sub> (A, F)Cs <sub>n</sub> (CH) <sub>3-n</sub> H <sub>32</sub> + C <sub>3</sub> (A, F)Cs <sub>n</sub> (CH) <sub>1-n</sub> H <sub>12</sub> + C <sub>3</sub> (A, F)S <sub>n</sub> H <sub>6-2n</sub> + CSH-fase	trifases hexagonales monofases seudohexagonales hidrogranates cúbicos
Materiales investigados:		
Puzolanas: trass del Rin, de Baviera y de Austria, puzolanas italianas, tierra Moler danesa, granulados procedentes de cenizas.		
Los minerales de la arcilla, caolinita, montmorillonita e illita, así como otros minerales (cuarzo, feldespato, leucita, zeolita) y finos procedentes de rocas (traquita, fenolita y basalto) presentan también reacción puzolánica.		
Puzolanas que contienen sulfato (por ejemplo trass austriaco) reaccionan con cal en solución acuosa directamente con formación de fases hidratadas que contienen sulfato.		

Hay que señalar que este cemento no debería aplicarse en hormigón de construcción para edificios altos, pues es grande el peligro de carbonatación, con una disminución de resistencia ligada a ello, y un aumento de la porosidad con peligro para las armaduras.

### 3. ANALISIS DEL PROCESO DE HIDRATACION

El proceso de la hidratación se puede investigar según los más diversos métodos. Métodos directos son los estudios del aumento de resistencia, del calor de hidratación, de la superficie específica, del enlace de agua, de la retracción y de la reducción de la densidad.

Otros métodos como el desprendimiento de cal, y la detección difractométrica de las sustancias que no han reaccionado, son sólo parcialmente adecuadas para averiguar el grado de hidratación. Vamos a abordar más concretamente algunos de estos procedimientos.

En los últimos tiempos, con métodos directos, hemos estudiado el proceso de hidratación midiendo la reducción de la densidad, a fin de comprobar, partiendo de este dato, el grado medio de hidratación del cemento portland analizado. Somos de la opinión de que con este método se pueden obtener valores muy exactos del mencionado grado de hidratación.

Sería también interesante medir la retracción. Esta se caracteriza por el hecho de que los productos de hidratación obtienen un volumen más reducido que las fases anhidras de partida más el agua necesaria para la hidratación.

Es menos adecuada la medida de la superficie específica para caracterizar el grado de hidratación, pues durante el desarrollo de la hidratación hay que contar con envejecimientos, de modo que apenas resulta posible una conclusión del problema planteado.

De los métodos para interpretar parcialmente los desarrollos de la reacción es especialmente interesante el desprendimiento de cal o la combinación de la cal en la hidratación. Los métodos para determinar el hidróxido de calcio libre, por ejemplo, por la eliminación con éster acético o mediante análisis termogravimétricos, proporcionan a nuestro parecer, valores demasiado elevados del hidróxido de calcio libre y por ello sólo han de aplicarse condicionalmente. Compartimos más bien la opinión de que es más exacto averiguar el hidróxido de calcio libre por medio del análisis de espectroscopía infrarroja o por difracción de rayos X.

Para estudiar reacciones parciales, se provocan combinaciones con sulfatos. En este caso se determina el sulfato de calcio libre por el método de espectroscopía infrarroja. Con este método es posible determinar la anhidrita junto al dihidrato y semihidrato [6].

En la determinación difractiva de las fases que permanecen sin reaccionar hay que señalar el hecho de que este método sólo proporciona valores adecuados si las relaciones de concentración del material no hidratado corresponden a las del hidratado. Sobre esto hemos hecho ciertas consideraciones y en nuestros trabajos hemos amasado el material no hidratado con un volumen de resina artificial, que correspondía al volumen del agua, que hemos añadido en la hidratación, de manera que los volúmenes de las pastas del material no hidratado son iguales a las del hidratado [20]. Se emplea un patrón interno.

#### **4. RETARDO Y ACELERACION DE LA HIDRATACION**

En la práctica interesa cómo se pueden retrasar o acelerar las reacciones de hidratación. El retraso sirve la mayor parte de las veces, para crear elementos constructivos compactos, es decir, sin juntas y además de esto para disminuir las tensiones térmicas en los elementos de construcción. La aceleración sirve para un progreso rápido en la edificación tanto en la fabricación de piezas prefabricadas como de no prefabricadas.

##### **4.1. Medidas de fabricación**

###### *4.1.1. Composición del clínker y de la escoria siderúrgica*

Como se ha mencionado anteriormente, cada uno de los minerales del clínker tiene propiedades muy diferentes, es decir, los ricos en  $C_3A$  y  $C_3S$  producirán un cemento más reactivo y los ricos en  $C_2S$  y también en ferrito aluminato cálcico producirán un cemento con menor tendencia a la reacción.

La composición de la escoria siderúrgica sólo se puede modificar algo, si el encargado del horno alto tiene en cuenta los intereses de la fábrica de cemento y fabrica una escoria rica en cal y en alúmina para lograr mayores resistencias. Normalmente, no se da este caso e interesa escoger y aplicar una escoria siderúrgica adecuada.

###### *4.1.2. Tipo y volumen del sulfato*

El tipo de sulfato así como la cantidad empleada en la molturación de los cementos es de gran influencia sobre el desarrollo de la reacción, especialmente al comienzo de la hidratación. Por una parte hay que procurar que halla suficientes iones sulfato en la solución, de este modo se puede formar una envoltura de ettringita; por otra parte, con

una dosificación demasiado elevada de sulfato la formación de ettringita no concluye con el fin del fraguado, sino que se va formando topoquímicamente ettringita incluso después del endurecimiento ocurriendo esto, con cementos según DIN 1164 pero no con cemento de escoria siderúrgica; de este modo, las resistencias iniciales disminuyen debido a una evolución lenta en el proceso de la hidratación. Además según nuestras investigaciones por la adición de sulfato se acelera asimismo la hidratación del  $C_3S$  y del  $\beta-C_2S$  especialmente durante el primer día de hidratación [14].

Hemos hallado que lo más favorable es que se trabaje con mezclas de dihidrato y anhídrita, debiendo alcanzar el porcentaje de yeso sólo a un máximo del 30 %. Los cementos ricos en escoria y pobres en  $C_3A$ , es decir, los cementos de mayor resistencia a los sulfatos, pueden molturarse en nuestra opinión con anhídrita pura. El empleo de combinaciones de anhídrita pura o mezclada con dihidrato tienen dos ventajas:

- a) se obtienen resistencias mejores, y
- b) al sustituir parcialmente el dihidrato por la anhídrita se evita el falso fraguado, que se presenta cuando se deshidrata el yeso a hemihidrato, en molinos que producen un exceso de temperatura, y este hemihidrato al hidratarse produce inmediatamente una formación de dihidrato, que provoca un fraguado rápido de la pasta de cemento [21].

#### 4.1.3. *Aditivos*

Es posible acelerar la hidratación de los cementos también mediante aditivos especiales. El más conocido es el cloruro de calcio; pero que a causa del peligro que ocasiona a las armaduras no debe de usarse, como regla general. Por nuestras investigaciones se ha podido comprobar que la influencia del cloruro de calcio en la reducción de la concentración de sulfato cálcico y del valor del pH, produce un aumento en la concentración de iones aluminatos, con lo cual se reduce la formación de ettringita, o incluso se impide esa formación [22].

Además de esto también Kurczyk, Schwiete y otros [23] han mostrado que el cloruro de calcio acelera asimismo la hidratación del  $C_3S$  y del  $\beta-C_2S$  y produce una formación de silicatos de calcio hidratados de mayor finura. La misma aceleración de la reacción no ha encontrado hasta ahora explicación alguna.

#### 4.1.4. *Finura de molienda*

Se pueden variar las resistencias en un amplio margen mediante modificación de la finura de molienda. Esta se analiza o bien sobre el residuo del tamizado o a partir del valor Blaine. Así por ejemplo es posible fabricar todas las clases de calidad de cemento mediante modificación de la molturación del cemento entre 2.200 y 6.000 Blaine con un clínker de cemento portland de calidad media.

## 4.2. **Elaboración y tratamiento posterior**

Las resistencias que se tratan de obtener dependen en gran parte de la elaboración y del tratamiento posterior del hormigón. En primer lugar tienen una gran importancia el tipo y calidad de cemento, el tipo y distribución del árido, la relación a/c y la compactación. En este caso debe recalarse que las resistencias que han de esperarse son una función de la relación a/c del hormigón, reduciéndose con el aumento de ese factor. In-

teresa fabricar un hormigón con la menor cantidad de agua posible y compactar lo máximo factible. Mediante la aplicación de aditivos plastificantes se puede provocar, por ejemplo, una disminución posterior del contenido de agua.

Pueden aplicarse a pie de obra productos aceleradores como el cloruro de calcio, o productos retardadores, como por ejemplo el silicofluoruro de magnesio, o ciertas sustancias orgánicas. Se ha hablado ya sobre la influencia del acelerador. En la acción de los retardadores debemos distinguir aquellos que mediante formación de sedimentos sobre la superficie de las partículas de cemento, producen un retardo de la hidratación y aquellos otros que mediante las reacciones de adición la retardan. Hemos hallado que, por ejemplo, con la aplicación de silicofluoruro de magnesio para el retraso de la hidratación de cementos, el sedimento que se forma con el agua de cal tiene una superficie tan elevada como el cemento que no ha reaccionado, de manera que de ello se ha podido deducir que se efectúa por el sedimento un apantallamiento de la superficie de los componentes del clínker o de sus productos de reacción. Tanto con las hexitas como con los ácidos carboxilos se ha llegado, por experimentaciones propias, a la conclusión de que se adionan a las superficies y retrasan por ello las reacciones [24].

Además de estos métodos el desarrollo de la resistencia puede acelerarse mediante tratamientos térmicos adecuados con presión normal y también con presión elevada. Hay que tener cuidado con que la obra o el elemento de construcción, se mantenga durante el tiempo necesario y con suficiente humedad, para que se evite un secado demasiado rápido, que impediría el fraguado deseado.

## 5. CAUSAS DEL FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO DE CEMENTOS AMASADOS CON AGUA

Lo que intriga al químico especializado es la cuestión de la causa del fraguado y endurecimiento de cementos, después de que han sido mezclados con agua.

Le Chatelier presenta como causa del fraguado y endurecimiento, la cristalización de los productos de hidratación de nueva formación, que se pueden observar por ejemplo, perfectamente bien en el caso de conglomerantes que basan su fraguado en productos de reacción del yeso (fig. 9). Esta teoría se ha introducido en la literatura como teoría del cristal [25].

A esta teoría Michaelis ha opuesto su teoría coloidal, según la cual el estado de división del cemento hidratado es decisivo para la formación de las resistencias (fig. 10). En este caso Michaelis no excluye con seguridad la formación de productos de hidratación cristalinos [25].

En relación con el tipo de unión en la pasta de cemento endurecido son especialmente interesantes los análisis de Soroka y Sereda [26] en cuerpos moldeados compactados en forma isostática (fig. 11).

Se estudió el módulo  $E$  de pasta normal de cemento, de pasta de cemento compactada isostáticamente y de productos de hidratación de cemento compactados isostáticamente, que fueron confeccionados con agua en exceso, a través de toda su porosidad, obteniéndose una función que satisface la fórmula:

$$E = E_0 \cdot e^{-bp}$$

En esta función  $E$  significa el módulo  $E$  hallado en función de la porosidad y  $E_0$  el módulo  $E$  con cero por ciento de porosidad total;  $b$  es una constante y  $P$  la porosidad total.

La presencia de un  $E_0$  uniforme y de una constante  $b$  válida en amplios márgenes según el diferente tratamiento y fabricación de las muestras, sólo puede explicarse debido al hecho de que la adhesión o las fuerzas van der Waals son la causa del fraguado y endurecimiento. Son completamente diferentes las circunstancias, si se efectúan investigaciones análogas con yesos. Aquí el  $E_0$  teórico de los hemihidratos hidratados normalmente se encuentra bastante más elevado que el  $E_0$  de las probetas de pasta de yeso hidratadas con agua en exceso y prensadas posteriormente en forma isostática. Esto significa que los enlaces se destruyen por el prensado isostático.

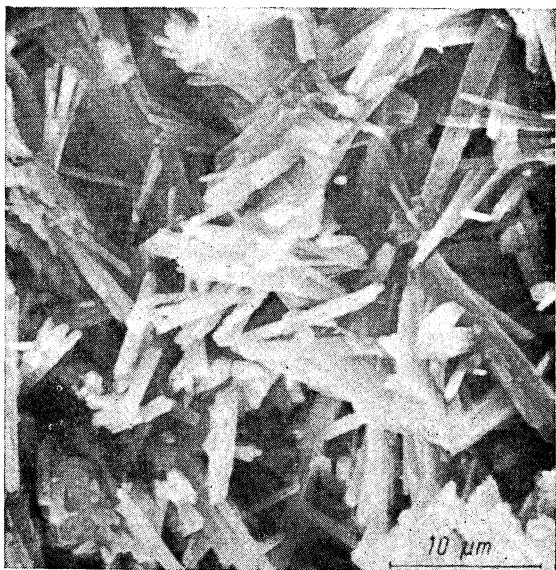


Fig. 9.—Yeso hemihidrato endurecido.

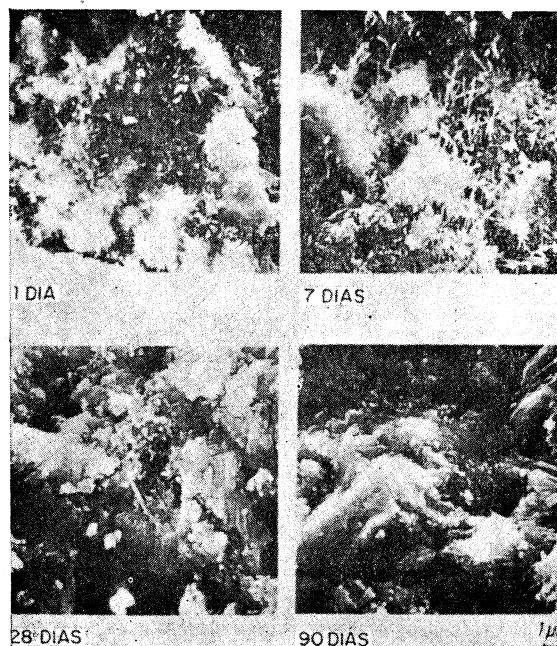


Fig. 10.—Registros REM de una pasta de cemento portland con duración creciente de almacenamiento.

$a/c = 0,3$ ; temperatura =  $20^{\circ}\text{C}$ .

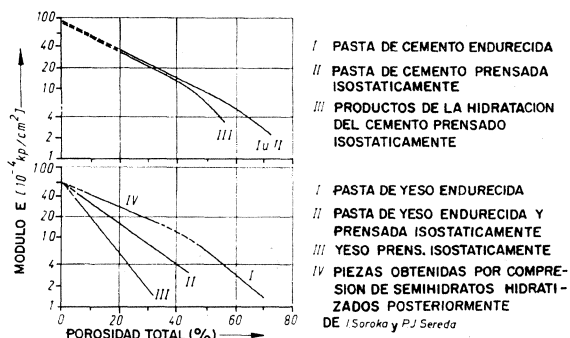


Fig. 11.—Módulo E de probetas de yeso o cemento confeccionados de diferente forma en función de la porosidad total.

De estas investigaciones se deduce que el enlace químico en la pasta de cemento endurecido sólo puede desarrollar un papel reducido, subordinado, mientras que en el endurecimiento de los yesos tiene una importancia decisiva. Si se sigue teniendo en cuenta que las probetas de cementos ya secas tienen una resistencia superior a la de las húmedas, hay que sacar la conclusión de que el agua perjudica fundamentalmente la cohesión entre las partículas y reduce las resistencias.

De aquí se sigue que hay que atribuir el fraguado y el endurecimiento de los cementos casi exclusivamente a las fuerzas de adhesión de las partículas entre sí.

Para resumir se puede decir, por lo tanto, que el fraguado y endurecimiento de los cementos debe atribuirse a su capacidad de reacción con el agua al formar un gran volumen de hidrato con una gran superficie específica, lo que aumenta la adhesión entre las partículas.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] KÜHL, H.: Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke DRP 237 777 v. 23. 12. 1908.
- [2] WOERMANN, E.; HAHN, Th.; EYSEL, W.: Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat. *Zement-Kalk-Gips* 16 (1963), S. 370-375.
- [3] GUINIER, A.; REGOURD, M.: Structure of Portland Cement Minerals. *Proceed. of the 5. Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio 1968, Vol. I, S. 1-32.*
- [4] SCHWIETE, H.-E.; DÖLBOR, F. C.: Einfluß der Abkühlungsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung auf die hydraulischen Eigenschaften von Hämatitschlacken. *Forschungsbericht des Landes NRW Nr. 1186, Westd. Verlag Köln-Opladen 1963.*
- [5] SCHWIETE, H.-E.; KASTANJA, P.; LUDWIG, U.; OTTO, P.: "Investigation on the behaviour natural and artificial puzzolanas. *Proceed of the 5. Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio 1968, Vol. IV, S. 135-139.*
- [6] SCHWIETE, H.-E.; NIEL, E. M.: Untersuchungen über die Reaktionen im System Klinker-Sulfat-Wasser in den ersten Minuten nach der Wasserzugabe. *Forschungsbericht des Landes NRW, Nr. 1392. Westd. Verlag Köln-Opladen (1964).*
- [7] SCHWIETE, H.-E.; LUDWIG, U.; JAGER, P.: Untersuchungen im System  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaO-H}_2\text{O}$ . *Zement-Kalk-Gips* 17 (1964), S. 229-236.
- [8] TAYLOR, H. F. W.: The calcium silicate hydrates. *Proceed. of the 5. Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio 1968, Vol. II, S. 1-26.*
- [9] DE JONG, J. G. M.; STEIN, H. N.; STEVELS, J. M.: Mutual Interaction of  $\text{C}_3\text{A}$  and  $\text{C}_3\text{S}$  during Hydration. *Proceed. of the 5. Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio 1968, Vol. II, S. 311-320.*
- [10] TROJER, F.: Beitrag zur Kenntnis intermediärer Phasen bei Hydratation der Zementklinkerminerale. *Vortrag a. d. Colloquium "Grundlagen der Zementerhärtung", Berlin, 29. und 30. Oktober 1963.*
- [11] LOCHER, F. W.: Stöchiometrie der Hydratation von Tricalciumsilikat. *Zement-Kalk-Gips* 20 (1967), S. 402-407.
- [12] KANTRO, D. L.; WEISE, C. H.; BRUNAUER, S.: Paste hydration of betadicalcium silicate, tricalcium silicate and alite. *Proceed. Symp. Structure of Portland Cement Paste and Concrete, 1965, S. 309-327.*
- [13] LUDWIG, U.; SCHWIETE, H.-E.: Oral Discussion — The Calcium Silicate Hydrates. *Proceed. of the 5. Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio 1968, Vol. II, S. 34 u. 35.*
- [14] MUKHERJEE, K. K.: Über den Einfluß von Calciumchlorid- und Calciumsulfatzusätzen auf die Hydratation der Calciumsilikate  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . *Dissertation, Aachen 1971.*
- [15] COPELAND, L. E.; BODOR, E.; CHANG, T. H.; WEISE, C. H.: Reactions of Tobermorit gel with aluminates, ferrites and sulphates. *J. P. C. A. Res. and Dev. Labs.* 9 (1967), S. 61-74.
- [16] RICHARTZ, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. *Zement-Kalk-Gips* 22 (1969), S. 447-456.
- [17] SCHWIETE, H.-E.; LUDWIG, U.; WÜRTH, K. E.; GRIESHAMMER, G.: Neubildungen bei der Hydratation von Hochofenschlacken. *Vortrag am 23. November 1965, Karl-Marx-Universität, Leipzig, und Zement-Kalk-Gips* 22 (1969), S. 154-160.
- [18] SCHWIETE, H.-E.; LUDWIG, U.; ALBECK, J.: Crystal Structures and Properties of Cement Hydration Products. *Proceed. of the 5. Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio 1968, Vol. II, S. 37-67.*
- [19] SCHWIETE, H.-E.; LUDWIG, U.; OTTO, P.: Untersuchungen an Sulfathüttenzementen. *Forschungsbericht des Landes NRW Nr. 2227 (1971).*
- [20] KROGEBUMKER, G.: Beitrag zur Beurteilung des Zementsteingefüges in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit, dem Wasserzementwert und der Hydratationstemperatur. *Dissertation, Aachen 1971.*
- [21] LUDWIG, U.: Über die Einflußnahme verschiedener Sulfate auf das Erstarren und Erhärten von Zementen. *Zement-Kalk-Gips* 21 (1968), S. 81-90, 109-119, 175-180.
- [22] SCHWIETE, H.-E.; LUDWIG, U.; ALBECK, J.: Bindung von Calciumchlorid und Calciumsulfat bei der Hydratation der aluminatisch ferritischen Klinkerbestandteile. *Zement-Kalk-Gips* 22 (1969), S. 225-234.
- [23] KURCZYK, H. G.; SCHWIETE, H.-E.: Elektronenmikroskopische und thermochemische Untersuchungen über die Hydratation der Calciumsilikate  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . *Tonind.-Ztg.* 84 (1960), S. 585 bis 598.
- [24] SCHWIETE, H.-E.; LUDWIG, U.; SELLER, K.: Die Wirkungsweise von Erstarrungsverzögerern unter besonderer Berücksichtigung silicofluorhaltiger Verzögerer. *Zement-Kalk-Gips* 23 (1970), S. 354-367, 437-443, 486-495, 534-541, 581-590.
- [25] KEIL, F.: Gedanken zur Theorie der hydraulischen Erhärtung. *Zement-Kalk-Gips* 20 (1967), S. 201-213.
- [26] SOROKA, J.; SEREDA, P. J.: The structure of cement-stone and the use of compacts as structural models. *Proceed. of the 5. Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio 1968, Vol. II, S. 67-73.*