

611-62

## **fraguado rápido y falso fraguado en los cementos portland**

W. C. HANSEN

«Materials Research and Standards», 1, núm. 10, octubre 1961, pág. 791

Este artículo es una revisión de los trabajos y discusiones sobre falso fraguado presentados en el 4.º Simposium Internacional sobre Química del Cemento. El «falso fraguado» se define como la rigidez producida por la cristalización del yeso en la pasta del cemento, y el «fraguado rápido» como la rigidez motivada por las reacciones del  $C_3A$  y  $C_4AF$  con el agua. Se presentan datos o resultados para demostrar que algunos cementos que contienen yeso deshidratado pueden no mostrar falso fraguado hasta que la aireación reduce la velocidad a que el  $C_3A$  reaccione con  $SO_4Ca$ . El trabajo también demuestra que algunos cementos pueden desarrollar fraguado rápido por aireación, reduciendo la aptitud del  $C_3S$  en liberar  $Ca(OH)_2$  en la solución para controlar las reacciones de  $C_3A$  y  $C_4AF$  con el agua.

El fin de este trabajo es hacer asequibles a los responsables de la fabricación y uso del cemento Portland los conocimientos actuales sobre estos dos fenómenos que surgen en la hidratación.

La A. S. T. M. adoptó recientemente las siguientes definiciones para fraguado «falso» y fraguado «rápido».

1. *Falso fraguado* es el desarrollo rápido de rigidez en una pasta pura de cemento, mortero u hormigón sin desarrollo de mucho calor; esta rigidez puede ser eliminada, volviendo a ser la masa plástica mezclándola con nueva adición de agua. Fraguado arrebatado, rigidez prematura, fraguado indeciso y fraguado gomoso son términos referidos al mismo fenómeno, aunque falso fraguado es el término preferido.

29

2. *Fraguado rápido o relámpago* es el desarrollo rápido de rigidez en una pasta pura de cemento, mortero u hormigón, normalmente con considerable desarrollo de calor, cuya rigidez no puede eliminarse ni recuperarse plasticidad por posterior adición de agua. Fraguado rápido es el término preferido.

El uso de los adjetivos «falso» y «rápido» indican que una característica de un cemento Portland es una propiedad que puede clasificarse como *fraguado normal*. Es sabido que el sulfato cálcico se usa con algunos clínkeres para producir cemento que dará lugar a hormigones que no adquirirán rigidez muy rápidamente para permitir ponerlo en obra. Además, también sabemos que la velocidad a que el clínker desarrolla su resistencia en las primeras edades se acelera añadiendo sulfato cálcico. Por lo tanto, parece lógico que cuando se infiere «fraguado normal» se aplica a una propiedad creada en el cemento al usar sulfato cálcico para modificar las velocidades a que los minerales del clínker reaccionan con el agua.

Ya sabemos que la composición de los minerales creados en el clínker de cemento Portland varía ligeramente de las combinaciones binarias o ternarias simples representadas por las fórmulas:  $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ ; éstas han sido estudiadas ya por muchos investigadores en sus velocidades de reacción con el agua. No obstante, no parece haber evidencia de que las velocidades de reacción de los compuestos de un cemento con el agua difieran considerablemente de las de los compuestos puros. Si esto es así, los compuestos responsables de una rigidez rápida en la pasta de cemento son el aluminato tricálcico y el ferritoaluminato tetracálcico.

Parece, pues, establecerse que el sulfato cálcico se añade a los cementos para retardar la velocidad de reacción del  $\text{C}_3\text{A}$  y, posiblemente, la del  $\text{AFC}_4$  con el agua, para dar lugar a lo que puede clasificarse como cementos de fraguado normal. En otras palabras, ciertos clínkeres sin este modificador darían lugar a cementos de fraguado rápido.

Uno de los primeros investigadores que usaron el yeso con este fin fue Meade (2). Hizo estudios con yeso crudo, yeso hemidrato y yeso cocido a muerte, obteniendo los resultados señalados en la Tabla I. La observación de estos datos muestra lo siguiente:

1. *El sulfato cálcico dihidrato*, en cantidades del 2,0 al 20,0 por 100 dio tiempos iniciales de fraguado de 160 a 200 minutos. Cualquier cemento que tenga un tiempo de fraguado inicial dentro de este intervalo puede clasificarse como cemento de fraguado normal. Es interesante señalar que adiciones hasta un 2 por 100 reducen notablemente la velocidad de fraguado y que adiciones superiores producen un retardo muy pequeño. Esto es una observación importante, ya que no es raro encontrar técnicos que opinan que el fraguado rápido de un cemento puede eliminarse aumentando su contenido en  $\text{SO}_3$  por encima del 2,0 por 100.

TABLA I.—Datos de Meade (2)

Sulfato cálcico añadido (%)	Agua usada en la pasta (%)	Tiempo de fraguado inicial, h/mn *		
		Yeso	Yeso de París	Yeso cocido a muerte
0	25	0:02	0:02	0:02
0,5	23	—	0:05	—
1,0	23	0:02	0:50	0:06
1,5	23	—	2:50	—
2,0	22	2:40	3:00	1:45
3,0	22	2:50	1:45	1:47
4,0	22	—	0:35	—
5,0	22	3:15	0:16	2:00
10,0	22	3:00	0:16	1:50
20,0	22	3:20	0:09	2:20

\* Se empleó la aguja de Gillmore.

**TABLA II.—Solubilidad de Ca(OH)<sub>2</sub> y Ca SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O en soluciones de KOH y NaOH a 25 y 30° C. Datos según Hansen y Pressler (3)**

Composición de la solución original, M			Composición de la solución en contacto con Ca(OH) <sub>2</sub> sólido y SO <sub>4</sub> Ca · 2H <sub>2</sub> O sólido, M				
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	OH	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O <sup>a</sup>
DATOS PARA 30° C.							
Ninguna	Ninguna	Ninguna	0,0319	0,0125	0,0387	—	0,0061
0,0050	Ninguna	0,0050	0,0298	0,0141	0,0419	—	0,0053
0,0025	0,0025	0,0050	0,0294	0,0141	0,0393	—	0,0044
0,0150	0,0050	0,0200	0,0256	0,0191	0,0529	0,0052	0,0199
0,0100	0,0101	0,0201	0,0236	0,0196	0,0477	—	0,0199
0,0251	Ninguna	0,0251	0,0228	0,0223	0,0523	—	0,0256
0,0125	0,0125	0,0250	0,0226	0,0219	0,0514	—	0,0250
0,0150	0,0151	0,0301	0,0226	0,0236	0,0535	—	0,0302
0,0251	0,0050	0,0301	0,0231	0,0241	0,0587	0,0052	0,0303
0,0150	0,0151	0,0301	0,0216	0,0252	0,0536	—	0,0304
0,0301	Ninguna	0,0301	0,0214	0,0253	0,0524	—	0,0301
0,0401	Ninguna	0,0401	0,0211	0,0299	0,0626	—	0,0399
0,0200	0,0202	0,0402	0,0198	0,0303	0,0602	—	0,0406
0,0150	0,0252	0,0402	0,0195	0,0303	0,0589	0,0251	0,0401
0,0501	Ninguna	0,0501	0,0185	0,0373	0,0618	—	0,0497
0,0251	0,0252	0,0503	0,0188	0,0376	0,0633	—	0,0502
0,0251	0,0252	0,0503	0,0194	0,0363	0,0672	0,0253	0,0505
0,0050	0,0500	0,0550	0,0184	0,0395	0,0698	0,0504	0,0561
0,0500	0,0050	0,0550	0,0190	0,0398	0,0689	0,0052	0,0552
0,0601	Ninguna	0,0601	0,0187	0,0430	0,0710	—	0,0598
0,0301	0,0302	0,0603	0,0180	0,0425	0,0711	—	0,0599
0,0150	0,0504	0,0654	0,0175	0,0468	0,0734	0,0502	0,0659
0,0501	0,0252	0,0753	0,0174	0,0544	0,0771	0,0255	0,0756
0,1002	Ninguna	0,1002	0,0162	0,0710	0,0806	—	0,0951
0,1002	0,0050	0,1052	0,0167	0,0783	0,0884	0,0056	0,1058
0,1002	0,0252	0,1254	0,0164	0,0951	0,0940	0,0259	0,1257
0,1504	Ninguna	0,1504	0,0162	0,1167	0,0972	—	0,1491
Ninguna	0,1448	0,1448	0,0150	0,1151	0,1024	—	0,1513
0,1504	0,0050	0,1554	0,0162	0,1211	0,1011	—	0,1553
0,1504	0,0252	0,1756	0,0162	0,1382	0,1048	—	0,1744
0,2005	Ninguna	0,2005	0,0164	0,1626	0,1062	—	0,1991
Ninguna	0,1930	0,1930	0,0149	0,1586	0,1146	—	0,2010
0,2506	Ninguna	0,2506	0,0161	0,2055	0,1136	—	0,2462 <sup>b</sup>
0,1253	0,1250	0,2503	0,0169	0,2040	0,1188	—	0,2465 <sup>b</sup>
0,3750	Ninguna	0,3750	0,0094	0,2121	0,1455	—	0,2555 <sup>b</sup>
Ninguna	0,3750	0,3750	0,0051	0,2629	0,2279	—	0,3718
0,5012	Ninguna	0,5012	0,0093	0,2083	0,1386	—	0,2883 <sup>b</sup>
1,0023	Ninguna	1,0023	0,0034	0,3662	0,2752	—	0,5000 <sup>b</sup>

DATOS PARA 25° C.

Ninguna	Ninguna	Ninguna	0,0331	0,0123	0,0414	—	0,0001
0,0100	Ninguna	0,0100	0,0292	0,0151	0,0488	—	0,0103
0,0200	Ninguna	0,0200	0,0240	0,0190	0,0502	—	0,0201
0,0401	Ninguna	0,0401	0,0211	0,0289	0,0649	—	0,0403
0,0601	Ninguna	0,0601	0,0183	0,0426	0,0726	—	0,0606
0,1002	Ninguna	0,1002	0,0161	0,0722	0,0888	—	0,1005
0,2005	Ninguna	0,2005	0,0165	0,1562	0,1164	—	0,1979 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Calculado a partir de los valores de CaO, SO<sub>3</sub> y OH determinados experimentalmente.

<sup>b</sup> Se forma probablemente SO<sub>4</sub>Ca · SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O como fase sólida.

2. Al aumentar la cantidad de *yeso en forma de hemihidrato*, aumentó el tiempo de fraguado desde 2 minutos hasta un máximo de 180 minutos con el 2 por 100. Al aumentar el porcentaje, el tiempo fue disminuyendo hasta llegar a 9 minutos con el 20 por 100 de hemihidrato. La rigidez que se originaba en la pasta una vez alcanzado el tiempo máximo de fraguado se sabe hoy que es debida a la cristalización del yeso por la rápida solución del hemihidrato que provoca una solución que es sobresaturada con respecto al yeso dihidrato. Esto es lo que hoy

se clasifica como falso fraguado tal como se señaló en su definición. Si definiéramos el tiempo normal de fraguado inicial entre 60 y 200 minutos, con 0,5 por 100 de yeso hemihidrato el cemento tendría un fraguado rapidísimo (5 minutos); en tanto que con el 1,0 por 100 sería sólo medianamente rápido (50 minutos). Con 3 por 100 de hemihidrato no habría falso fraguado (105 minutos) y con 4,0 a 20,0 por 100 se produciría un falso fraguado violento (35 a 9 minutos).

3. Si se añade sulfato cálcico en forma de yeso cocido a muerte, que en sus características de velocidad de disolución es similar a la anhidrita natural, produce cementos de fraguado normal, según la anterior definición, con 2,0 a 20,0 por 100, variando el principio de fraguado entre 105 y 140 minutos.

En resumen, las tres formas de sulfato cálcico retardan satisfactoriamente el tiempo de fraguado del clínker de cemento Portland.

### **Sulfato cálcico**

Ya sabemos que desde que empezaron a fabricarse los cementos Portland en gran escala (hacia el año 1875) se introdujo el sulfato cálcico como material que podía molerse con el clínker para retardar la velocidad a que la pasta clínker-agua endurecía. Esto acabó usando el sulfato cálcico como modificador universal de las características de fraguado de los clínkeres de cemento Portland.

Hoy sabemos que el uso del sulfato cálcico era para controlar la velocidad a que el  $C_3A$  reacciona con el agua, es decir, para retardar la velocidad de una reacción que produce cementos de fraguado rápido, en escala suficiente como para producir cementos con propiedades endurecedoras consideradas desde un punto de vista comercial. Es interesante destacar que el endurecimiento rápido en las pastas de cemento puede, a veces, resultar de un inadecuado control de las reacciones del  $C_3A$  y  $C_4AF$  con el agua. Esto no podría clasificarse como falso fraguado porque no hay nada «falso» en estas reacciones; éste es el comportamiento normal de un cemento inadecuadamente retardado y podría clasificarse como fraguado rápido.

Al poco tiempo de adoptarse el sulfato cálcico como un modificador de fraguado, los fabricantes empezaron a tener dudas al surgir endurecimientos rápidos de diferentes tipos. En tanto que había clínkeres que, molidos sin yeso, daban un polvo que reaccionaba violentamente con el agua dando pastas calientes y faltas de docilidad; otros, molidos con yeso, daban endurecimiento rápido, pero desprendían poco calor y el «agarrotamiento» podía hacerse desaparecer amasando más la pasta. Al primero se le llamó fraguado rápido o relámpago, y al segundo, falso fraguado o endurecimiento prematuro.

De 1929 a 1933 varios investigadores publicaron trabajos en los que explicaban el falso fraguado como un «agarrotamiento» de la pasta producido por el yeso deshidratado que pasaba a la disolución y precipitaba como yeso dihidrato, del mismo modo a como fragua el yeso hemihidrato. Ellos explicaban la presencia en los cementos de hemihidrato, anhidrita o ambos a la vez, al uso de molinos que producían temperaturas relativamente elevadas durante la molienda.

Esta explicación se aceptó de un modo general, pero algunos investigaron otras causas sobre este tipo de endurecimiento rápido. La única que hoy día todavía persiste se basa en la opinión de que durante el almacenamiento del clínker se forman algunos carbonatos alcalinos. Parece improbable que un clínker de cemento puede formar suficiente carbonato alcalino en el ensilado como para tener un marcado efecto sobre las características de endurecimiento de la pasta. Sin embargo, si fuese verdad el resultado sería «robar» la fase líquida de la pasta rica en  $Ca(OH)_2$  y, de acuerdo con ello, tender a causar un rápido endurecimiento. Si un clínker contiene una gran cantidad de sulfatos alcalinos, se concibe que el  $Ca(OH)_2$  producido por la hidrólisis de los silicatos y estos sulfatos muy solubles pudieran sobresaturar la solución con respecto a yeso. Esto podría precipitar yeso y provocar un falso fraguado.

Por esto la formación de hemihidrato, bien durante la molienda o bien durante el ensilado del cemento, puede no ser la única fuente de falso fraguado, siendo, realmente la única, la cristalización del yeso en la pasta de cemento sea cual fuere el motivo.

## Normas y métodos de ensayo

La mayor parte de los usuarios del cemento no se inquietan por el falso fraguado, porque las operaciones de amasado y puesta en obra son tales que cualquier «endurecimiento» producido por la cristalización del yeso tiene lugar en un momento que no interfiere con la colocación del hormigón. Sin embargo, esto no es cierto en todos los trabajos y desde hace 30 años los usuarios mismos trataron de buscar métodos de ensayo del falso fraguado que pudieran aplicarse en forma de normas para poder desechar los cementos con falso fraguado. Además, se estudiaron otros problemas relacionados con el «endurecimiento rápido».

Uno de ellos se refería a la aireación de los cementos. En muchos casos, los cementos ensayados con falso fraguado mostraban «endurecimiento normal» en muestras tomadas durante la molienda, pero aparecía un «endurecimiento rápido» en muestras tomadas durante el envasado. Incluso, este rápido endurecimiento no aparecía hasta que el cemento se había almacenado en obra durante unos cuantos días.

Este comportamiento crea dudas sobre la integridad de la teoría de que el falso fraguado se debía sólo a la cristalización del yeso y conduce a los estudios que veremos más adelante.

## El sistema $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Al reaccionar el cemento Portland con el agua, casi instantáneamente, la fase líquida pasa a ser esencialmente un sistema representado por las siguientes reacciones:



donde S significa «sólido», y M representa Na, K o ambos a la vez.

Hansen y Pressler (3) determinaron las relaciones de solubilidad en equilibrio en este sistema, reproduciendo los datos en la tabla II. El hemihidrato y la anhídrita soluble disuelven rápidamente en agua para dar soluciones que son altamente sobresaturadas con respecto al yeso dihidrato. La solubilidad del yeso aumenta al aumentar el contenido en álcalis de la solución. Por eso uno debe saber tanto el contenido en  $\text{SO}_4$  como el de álcalis de la fase líquida de una pasta de cemento para saber si aquélla es o no sobresaturada con respecto al yeso dihidrato. Los datos de Hansen y Pressler han hecho posible analizar extractos de pastas de cemento y averiguar con ciertas reservas si los cementos contienen o no yeso deshidratado. Como veremos más tarde, el ensayo de este extracto ha hecho posible alcanzar conclusiones acerca de lo que ha sucedido en ciertas pastas de cemento durante los primeros cinco minutos después de su preparación.

## Método ASTM C 359

El autor comenta más tarde un método desarrollado por el Comité C-1 de la A. S. T. M. para medir falso y rápido fraguado.

La mezcla de cemento y agua se hace a máquina con un contenido de agua (consistencia) y un tiempo de amasado dados, y «el endurecimiento» se mide por la penetración de una aguja, de modo análogo a como se mide el fraguado.

(Ver método C 359-56 T, año 1958, Tomo IV A. S. T. M., pág. 134.)

## Aireación

La aireación que se supone resulta en quimisorción, bien de agua o bien de  $\text{CO}_2$ , puede afectar las velocidades a que los minerales del cemento reaccionan con el agua y, en consecuencia, la velocidad a que la pasta «endurece».

Desde el punto de vista del fabricante, los efectos de la aireación pueden empezar casi desde el momento en que el clínker descarga del horno y continúa a través de la molienda, ensilado y descarga del cemento del silo, ya sea en sacos o en equipos de transporte a granel. Desde el punto de vista del usuario, el cemento puede airearse en el transporte de fábrica a obra, en el almacén y en el paso del almacén a la hormigonera. Gran parte de estas fases son normales, salvo en el caso en que los cementos se almacenen períodos largos de tiempo en el almacén de obra.

Se han referido muchos casos en que el cemento ensayado al entrar en el silo de fábrica demostraba un fraguado normal y, sin embargo, a la descarga se comportó con fraguado rápido. Parece probable que la causa de esto se debe, en gran parte, a la deshidratación del yeso en el silo, y sólo, en un grado reducido, a la aireación del cemento. Por otra parte, algunos cementos al descargar del silo muestran fraguado normal, pero desarrollan un fraguado rápido durante el transporte y almacenamiento posterior. Esto es el resultado de la aireación, y se supone que ocurre con preferencia, aunque no de un modo general, en cementos que contienen grandes cantidades de hemihidrato y cantidades relativamente grandes de  $C_3A$ . Tales cementos recién molidos pueden reaccionar con  $SO_3$  a velocidades muy altas y, de acuerdo con ello, no se le da al hemihidrato una oportunidad para cristalizar como yeso en la pasta de cemento. La aireación disminuye temporalmente la reactividad del  $C_3A$  al mezclarlo con el agua y esto permite la cristalización del yeso en la pasta de cemento. Por ello, estos cementos desarrollan un verdadero fraguado falso a consecuencia de la aireación.

### **Métodos de difracción de rayos X**

Usando estas técnicas es posible determinar la presencia de las varias formas de sulfato cálcico en los cementos si están presentes en exceso de ciertas cantidades pequeñas. El método se ha usado con este fin en gran número de laboratorios y ha demostrado la presencia de hemihidrato, así como la ausencia de yeso en muchos cementos comerciales. Esta técnica puede usarse también para estudiar las velocidades de reacción de los cementos minerales con el agua. De este modo Yamaguchi y otros (4) demostraron que el  $C_3AF$  reacciona muy rápidamente con el agua durante los primeros cinco minutos después de amasada la pasta.

De todos modos parece que la velocidad de reacción en su conjunto del ferrito es mucho más baja que la del aluminato. Sin embargo, esto no quiere decir que los cristales de  $C_3AF$  no reaccionen a gran velocidad hasta que sus superficies queden cubiertas con los productos de reacción. Parece lógico opinar que esta reacción inicial rápida podría contribuir a las características de «endurecimiento rápido» en pastas hechas con cementos que contienen gran parte de su alúmina en forma de  $C_3AF$ , con muy poco o nada en forma de  $C_3A$ . Bien es verdad que el «endurecimiento rápido», en estos casos, no tiene gran significado desde el punto de vista de una obra, aunque sí para el investigador que trata de determinar las reacciones fundamentales de los fraguados rápido y falso.

### **Ensayos con cementos aireados**

Como ya hemos dicho, algunos cementos desarrollan un endurecimiento rápido cuando se airean. Este comportamiento sugirió que algo, además del yeso deshidratado, era responsable del falso fraguado, al menos con ciertos cementos. Después de muchos intentos para obtener datos que demostraran que sucedía durante la aireación, los esfuerzos se vieron compensados con los resultados mostrados en la tabla III en ensayos de extracción con un cemento comercial molido con una mezcla de 60 por 100 de anhidrita natural y 40 por 100 de yeso para dar un contenido en  $SO_3$  de, alrededor, del 2,5 por 100.

En este ensayo, 200 g de cemento se agitaron en 150 ml de agua en períodos de 1 y 3 minutos y en los extractos se analizaron  $SO_3$ ,  $(OH)_2$  y  $CaO$ . El contenido en álcalis ( $Na_2O + K_2O$ ), expresado como  $Na_2O$ , se calculó por la ecuación, moles  $SO_3 + moles (OH)_2 - moles CaO = moles Na_2O$ . En la tabla III, los valores de la columna titulada « $SO_3$  saturado» son el número de moles de  $SO_3$  requeridos para saturar una solución con yeso, cuando el contenido en álcalis de la solución es el que aparece en la columna « $Na_2O$ ». Los valores de la última columna indican

el grado en que la solución es sobresaturada o infrasaturada con respecto a yeso. El examen de los resultados para el cemento tal como se recibió nos señala que el extracto de un minuto contenía 0,004 moles de  $\text{SO}_3$  en exceso de la cantidad requerida por la solución saturada. Los cristales rotos o muy pequeños de cualquier material tal como el yeso, producen normalmente soluciones que son sobresaturadas con respecto a las de cristales mayores y perfectos. Por lo tanto, ligeras sobresaturaciones con respecto a yeso serían normales en extractos de pastas de cemento Portland. Es decir, la ligera sobresaturación en el extracto de cemento tal como se recibe no indica, necesariamente, la presencia de yeso dihidrato en este cemento.

Cuando el cemento se aireó durante 24 horas, el contenido en  $\text{SO}_3$  del extracto de 1 minuto tenía 0,033 moles en exceso de lo requerido para la saturación con respecto a yeso. Esta sobresaturación sólo podría ocurrir si el cemento original contenía yeso deshidratado. Una conclusión, por lo tanto, era que el cemento no aireado contenía yeso deshidratado, y que el  $\text{C}_3\text{A}$  reaccionó con el  $\text{SO}_3$  a suficiente velocidad para evitar que el yeso deshidratado produjese una solución altamente sobresaturada. Los resultados para los extractos de 3 minutos de los cementos no aireados demostraron que aquéllos eran infrasaturados en 0,009 moles de  $\text{SO}_3$ . Esto justifica la conclusión de que el  $\text{C}_3\text{A}$  reacciona en el  $\text{SO}_3$  muy rápidamente en el cemento no aireado. Ensayos hechos con cloruro cálcico indican que ciertos cementos pueden combinar, como mucho, con 0,75 por 100 de  $\text{SO}_3$  durante el primero o segundo minuto de contacto con agua.

Puesto que la muestra aireada producía soluciones que eran sobresaturadas con respecto a yeso, se ha de concluir que la aireación ha disminuido en cierto modo la velocidad a que el  $\text{C}_3\text{A}$  combina con el  $\text{SO}_3$ , y los ensayos con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  demostraron que la aireación disminuyó la velocidad a que el  $\text{C}_3\text{A}$  combinó con el cloruro cálcico.

Los cementos que no mostraron falso fraguado hasta después de la aireación eran cementos que contenían yeso deshidratado, pero que también contenían suficiente  $\text{C}_3\text{A}$  para reaccionar con  $\text{SO}_3$  a velocidades lo bastante altas como para prevenir que el yeso deshidratado produjera soluciones muy sobresaturadas con respecto a yeso. Un cemento con esta cantidad de yeso deshidratado, pero con una cantidad más pequeña de  $\text{C}_3\text{A}$ , probablemente hubiese mostrado falso fraguado sin aireación.

Siguiendo la marcha de estos trabajos, Swayze (6) presentó datos que demuestran que un clinker que teóricamente contenía 0 por 100 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sólo trazas de álcalis y  $\text{SO}_3$  podría molerse como cemento sin añadir sulfato cálcico y sin mostrar «endurecimiento rápido» según el método C 359. Sin embargo, la aireación hizo que este producto produjese un mortero que «endureciese» rápido, pero que liberase muy poco calor y que la docilidad se restableciera al continuar el amasado. Este comportamiento no está de acuerdo con la definición usual de fraguado rápido. Tampoco este «endurecimiento» pudo causarse por precipitación del yeso y, en consecuencia, no era fraguado falso tal como se ha definido. Este clinker al molerlo con yeso no mostró «endurecimiento» por el método C 359, hasta que sufrió aireación. Las muestras aireadas dieron penetraciones iniciales y después de reamasado de 50 mm y penetraciones intermedias de 3 a 0 milímetros.

**TABLA III.—Datos para el cemento comercial núm. 1**

Tratamiento del cemento	Tiempo de agitación (minutos)	Composición del extracto, M					
		$\text{SO}_3$	(OH) <sub>2</sub>	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$ saturado	$\text{SO}_3$ exceso
Cómo se recibió... ..	1	0,025	0,028	0,029	0,024	0,021	0,004
	3	0,016	0,043	0,028	0,031	0,025	0,009
Aireado 24 horas ... ..	1	0,052	0,024	0,059	0,017	0,019	0,033
	3	0,040	0,024	0,046	0,018	0,020	0,020
Aireado 48 horas ... ..	1	0,053	0,023	0,062	0,014	0,018	0,035
	3	0,043	0,023	0,051	0,015	0,018	0,025

35

**TABLA IV.—Datos para el cemento experimental núm. 1**

CEMENTO	Penetración (mm)				Vuelto a amasar
	Inicial	5 mn	8 mn	11 mn	
Tal como se molió ... ..	40	9	3	2	6
+ 0,50 % SO <sub>3</sub> como hemihidrato ... ..	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>
Aireado 48 horas ... ..	El mortero se desmenuzó en el mezclador; la temperatura se elevó a 29° C.				

Esto planteó un nuevo problema en el asunto de «endurecimiento» rápido y se hicieron intentos para obtener datos que demostraran que ocurre en las pastas hechas con cementos aireados y no aireados que no contuviesen yeso deshidratado. En este estudio (1) se molió un clínker con 2,0 por 100 de agua + 2 por 100 de SO<sub>3</sub> en forma de anhídrita natural y se ensayó por el método C 359 (ver tabla IV).

Estos resultados sugirieron que el fraguado rápido del cemento original ocurrió porque la anhídrita natural podría no disolverse lo bastante rápidamente como para controlar las reacciones del C<sub>3</sub>A con el agua. Si este razonamiento fuera correcto, la adición de una pequeña cantidad de hemihidrato que disuelve rápidamente eliminaría el «endurecimiento» rápido, y la adición de 0,5 por 100 SO<sub>3</sub> como hemihidrato tenía realmente este efecto.

La aireación acentuó las tendencias al fraguado rápido. Esto parece estar en oposición a lo que se ha obtenido antes, donde la aireación parecía disminuir la velocidad a que el C<sub>3</sub>A reaccionó con el agua.

El siguiente experimento que dio luz sobre el problema se hizo con otro cemento molido con anhídrita natural (ver tabla V). Estos datos muestran que en el mortero hecho con el cemento no aireado, la anhídrita natural disolvió a suficiente velocidad como para mantener la fase líquida saturada con respecto a yeso. También demuestran que, en la muestra aireada, la fase líquida estaba casi exenta tanto de CaO como de SO<sub>3</sub>.

**TABLA V.—Datos para cemento experimental núm. 2**

CEMENTO	Penetración (mm)				Reamasado	Tiempo de agitación	Composición del extracto, M			
	Inicial	5 mn	8 mn	11 mn			SO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	(OH) <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O
Tal como se molió ... ..	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>	50 <sup>+</sup>	1	0,018	0,022	0,023	0,017
						3	0,017	0,023	0,022	0,018
Aireado 48 horas ... ..	50 <sup>+</sup>	0	0	0	0	1	0,009	0,013	0,007	0,015
						3	0,001	0,020	0,002	0,019
Aireado + 0,5 por 100 de SO <sub>3</sub> a) ... ..	50 <sup>+</sup>	43	34	20	50 <sup>+</sup>	1	0,044	0,014	0,050	0,009
						3	0,042	0,012	0,042	0,011

<sup>a</sup> SO<sub>3</sub> como hemihidrato.

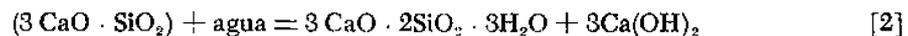
<sup>b</sup> SO<sub>3</sub> en equilibrio 0,015 a 0,018 M.

Es decir, la fase líquida era prácticamente una solución de hidróxidos alcalinos. Al añadir 0,5 por 100 de SO<sub>3</sub> como hemihidratos a la muestra aireada, la fase líquida a 1 y 3 minutos era muy sobresaturada con respecto a yeso. La muestra no aireada se clasificaría como fraguado normal, la muestra aireada como fraguado rápido y la muestra aireada con hemihidrato añadido como fraguado medianamente falso.

El estudio de estos datos justifica la teoría adelantada en 1934 por Roller (7), al hecho de que el fraguado rápido motivado por el C<sub>3</sub>A se previene cuando la fase líquida contiene sufi-

ciente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para convertir las superficies de los cristales de  $\text{C}_3\text{A}$  en  $\text{C}_4\text{A}$  hidratado y que el fin del sulfato cálcico añadido es transformar a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  los hidróxidos alcalinos liberados por los minerales del cemento. El trabajo prematuro de Bates (8) sobre  $\text{C}_3\text{A}$  indica que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  era necesario para el control del fraguado de este compuesto.

Los resultados de estos experimentos sobre aireación conducen a la conclusión de que los minerales del cemento químicos absorben  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  del aire y se quedan cubiertos con productos de reacción que interfieren con la reacción de los minerales de cemento y agua. La fuente principal de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la fase líquida de una pasta de cemento es el  $\text{C}_3\text{S}$ , que probablemente reacciona con el agua en una pasta de cemento como sigue:



Manabe (1) encontró que la aireación disminuye temporalmente la velocidad de combinación del  $\text{SO}_3$  con los cementos.

Estos resultados, junto con los de Yamaguchi y otros (4), que mostraron que el  $\text{C}_4\text{AF}$  reacciona rápidamente con el agua y que el  $\text{C}_2\text{S}$  retarda la velocidad de esta reacción, parecen explicar los resultados obtenidos por Swayze con su clínker de  $\text{C}_3\text{A} = \text{O}$ . En el mortero hecho con el clínker recién molido, el  $\text{C}_2\text{S}$  era capaz de dejar libre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a suficiente velocidad para evitar que el  $\text{C}_4\text{AF}$  produzca un fraguado rápido. La quimisorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  por el  $\text{C}_2\text{S}$  durante la aireación disminuyó la velocidad a que abandona  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en grado tal que permite al  $\text{C}_4\text{AF}$  producir un fraguado medianamente rápido. Puesto que este clínker no contenía casi álcalis, la adición de sulfato cálcico no podía aportar nuevo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a la solución. Por eso, la adición de sulfato cálcico a tal clínker no tendría valor en prevenir el fraguado rápido, a menos que acelere la velocidad a que otros minerales del cemento, tales como el  $\text{C}_3\text{S}$ , dejen en libertad  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Swayze encontró que este clínker, cuando se muele con yeso, adquiere fraguado rápido por aireación justamente como hacía cuando se molía sin yeso.

El clínker con el que se prepararon los cementos 1 y 2 contenía aproximadamente 12 por 100 de  $\text{C}_3\text{A}$  y 8 por 100 de  $\text{C}_4\text{AF}$ , calculados por el procedimiento usual. Estos cementos desarrollaron fraguado rápido por el método C 359, lo cual no podía destruirse continuando el amasado. El clínker usado por Swayze con  $\text{C}_3\text{A} = \text{O}$ , al molerse sin yeso y airearse mostró penetraciones O en el método C 359, pero la docilidad del mortero se restableció completamente por reamasado. Estos resultados indican que el  $\text{C}_4\text{AF}$  reacciona lo suficiente para provocar un severo «agarrotamiento» en el mortero usado en el método C 359, pero es un tipo de endurecimiento que puede destruirse por reamasado. Esto sugiere que la reacción inicial del  $\text{C}_4\text{AF}$  y el agua, probablemente es sólo suficiente para recubrir los cristales con una capa protectora de producto de reacción, en tanto que la reacción inicial de  $\text{C}_3\text{A}$  y agua no acaba en un recubrimiento superficial cuando hay insuficiente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disponible para formar una capa de  $\text{C}_4\text{A}$  hidratado sobre los cristales de  $\text{C}_3\text{A}$ . Parece, por tanto, que los cementos con bajos contenidos en  $\text{C}_3\text{A}$  probablemente nunca desarrollarán fraguado suficientemente rápido bajo cualesquiera condiciones, bajo contenido en  $\text{SO}_3$ , aireación, etc., para crear dudas en sus aplicaciones en obra. Sin embargo, es de esperar que estos cementos desarrollen severo falso fraguado si contienen más de 0,5 por 100 de  $\text{SO}_3$  como hemihidrato, en tanto que cementos con contenidos en  $\text{C}_3\text{A}$ , relativamente altos podrán contener mucho más  $\text{SO}_3$  como hemihidrato sin mostrar un fraguado falso enérgico a menos que esté suficientemente aireado para reducir notablemente la velocidad a que el  $\text{C}_3\text{A}$  combina con el sulfato cálcico.

Los datos de la tabla V demuestran la dificultad de obtener conclusiones que definan claramente las reacciones que tienen lugar en el fraguado rápido. Los datos de los ensayos de extracción demuestran que la fase líquida de una pasta de cemento que muestra fraguado rápido está muy lejos de la saturación con respecto al yeso a 3 y normalmente a 1 minuto. Los resultados en la tabla V señalan que la anhidrita natural en la muestra no aireada era capaz de disolver a una velocidad a la que la solución estaba saturada con respecto al yeso en tres minutos. Si se supone que el  $\text{Na}_2\text{O}$  en estos extractos existía como  $\text{NaOH}$ , entonces en el extracto de 1 minuto del cemento original había 0,005 moles de  $(\text{OH})_-$ , para combinar con  $\text{CaO}$ , y en el extracto de 1 minuto de la muestra aireada había una diferencia de 0,002 moles de  $(\text{OH})_-$ .

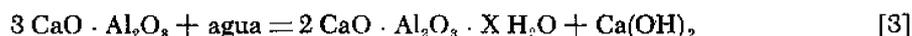
TABLA VI.—Datos para el cemento comercial núm. 2

TRATAMIENTO	Penetración, mm (Método C 359)				
	Inicial	5 mn	8 mn	11 mn	Reama- sado
A. Como se recibió ... ..	50+	50+	50+	50+	50+
B. Almacenado 10 semanas en un envase cerrado.	50+	45	38	22	50+
C. B + 0,50 % SO <sub>3</sub> como hemihidrato ... ..	50+	46	45	36	50+
D. B + 0,50 % de Cl <sub>2</sub> Ca ... ..	50+	50+	44	36	50+
E. B aireado 24 horas ... ..	45	42	32	16	50+

Parece evidente a raíz de estos resultados que si se quiere evitar de algún modo un fraguado rápido deben retardarse, dentro del primer minuto de contacto con el agua, las velocidades de reacción del C<sub>3</sub>A y del C<sub>4</sub>AF con aquélla. Puesto que no parece existir razón alguna para esperar que la aireación pueda disminuir la velocidad de disolución de la anhidrita y puesto que los resultados de los ensayos de extracción demuestran que el extracto de la muestra aireada es deficiente en Ca(OH)<sub>2</sub> aparece evidente que el C<sub>3</sub>A y el C<sub>4</sub>AF reaccionen rápidamente con ambos [Ca(OH)<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>Ca] durante el primer minuto.

Se ha demostrado que la aireación puede disminuir las velocidades a que los cementos combinan con el SO<sub>3</sub>Ca y Cl<sub>2</sub>Ca. Esto indica que la quimisorción del agua o del anhídrido carbónico o de ambos a la vez disminuye la reactividad del C<sub>3</sub>A y del C<sub>4</sub>AF. Parece razonable, por lo tanto, concluir que la quimisorción por parte del C<sub>3</sub>S y del C<sub>2</sub>S disminuiría las velocidades a que estos compuestos hidrolizarían y dejarían libre Ca(OH)<sub>2</sub> en la fase líquida de la pasta de cemento.

Además del Ca(OH)<sub>2</sub> procedente de la hidrólisis del C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>A y C<sub>2</sub>S, la fase líquida puede obtener más Ca(OH)<sub>2</sub> por interacción de SO<sub>3</sub>Ca con los hidróxidos alcalinos que puedan resultar de minerales que contienen álcalis. Los resultados de las tablas III y V demuestran que la aireación disminuye las velocidades a que los álcalis entran en la fase líquida. Los álcalis que podrían entrar a formar parte de la fase líquida como hidróxidos, probablemente se encuentren presentes en solución sólida en los silicatos y aluminatos cálcicos. De aquí que si la aireación disminuye las velocidades a que hidrolizan silicatos y aluminatos, disminuirían también las velocidades a que ambos hidróxidos (cálcico y alcalinos) entrarían en la fase líquida. De esto se deduce que, a menos que el C<sub>3</sub>A y el C<sub>4</sub>AF puedan quimisorber cantidades relativamente grandes de Ca(OH)<sub>2</sub> casi inmediatamente en contacto con el agua, harán que la pasta de cemento tenga un fraguado rápido. Parece que no puede haber motivo para esto siendo una reacción en la que Ca(OH)<sub>2</sub> en la solución reaccione directamente con las superficies de los cristales de C<sub>3</sub>A y C<sub>4</sub>AF como postuló Roller. Esta reacción no parece desactivar completamente el C<sub>3</sub>A y C<sub>4</sub>AF contra la reacción frente al SO<sub>3</sub>Ca, porque, en un cemento de fraguado normal, grandes cantidades de SO<sub>3</sub> combinan en unos pocos minutos. Ya se sabe, por los trabajos de Lerch, Ashton y Bogue (9) que C<sub>3</sub>A y SO<sub>3</sub>Ca no reaccionan para formar sulfoaluminatos más que en soluciones saturadas en Ca(OH)<sub>2</sub>. Por eso, en ausencia de Ca(OH)<sub>2</sub> en la superficie de los cristales de C<sub>3</sub>A, éstos no son capaces de formar sulfoaluminato y, en su lugar, reaccionan con el agua como sigue:



Sabemos que, en ausencia de SO<sub>3</sub>Ca y Ca(OH)<sub>2</sub>, los cristales de C<sub>3</sub>A reaccionan con el agua a gran velocidad y resulta un conjunto soldado. Parece que la ecuación [3] es la que ocurre cuando un cemento adquiere fraguado rápido.

Los datos obtenidos con estos dos cementos experimentales indican que un fabricante no debe usar nunca anhidrita sola como modificador del fraguado en algunos cementos Portland.

El fraguado rápido desarrollado en estos cementos durante la aireación era lo bastante fuerte como para hacerlos inadecuados en la mayor parte de los trabajos de obra.

Ahora es posible explicar el fraguado rápido de las pastas de cemento:

1. Una pasta de cemento tendrá fraguado rápido, a menos que el  $C_3S$  y otros minerales liberen  $Ca(OH)_2$  a una velocidad tal que prevengan la reacción del  $C_3A$  y  $C_4AF$  con el agua. El sulfato cálcico colabora en el retardo de estas reacciones suministrando iones  $Ca^{++}$  para formar  $Ca(OH)_2$  con los hidróxidos alcalinos procedentes de minerales que contienen álcalis.

2. Una pasta de cemento tendrá falso fraguado si el cemento contiene yeso hemihidratado en cantidad suficiente como para permitir la cristalización de una cierta cantidad de yeso. No es posible definir ni la cantidad de hemihidrato ni la de yeso cristalizado requeridas para producir el falso fraguado porque hay muchos factores por medio, tales como cantidades de  $C_3A$  y  $C_4AF$ , finura del cemento, temperatura de la pasta y tiempo de amasado.

3. Cementos que contienen yeso y poco o nada de yeso deshidratado pueden tener fraguado rápido por la quimisorción de  $H_2O$  y  $CO_2$  por parte del  $C_2S$ , que retrasa la velocidad a que éste compuesto libera  $Ca(OH)_2$  a la fase líquida.

4. Cementos con yeso deshidratado, pero que no presentan fraguado falso, pueden tenerlo al airearse por quimisorción de  $H_2O$  y  $CO_2$  por parte de  $C_3A$  y  $C_4AF$ , que disminuyen las velocidades iniciales a que estos compuestos combinan con el sulfato cálcico.

### **El papel del sulfato cálcico**

El sulfato cálcico parece combinar a gran velocidad en los cementos con características de fraguado normal y, de acuerdo con ello, parece jugar un papel importante en prevenir un fraguado rápido, severo, además de convertir los hidróxidos alcalinos en  $Ca(OH)_2$ . Puede ser que gran parte de esta reacción con el sulfato cálcico ocurra después de la reacción, casi instantánea, de  $C_3A$  y  $C_4AF$  con el  $Ca(OH)_2$ .

Los resultados de las tablas IV y V muestran que los dos cementos molidos con anhidrita natural dieron fraguado rápido enérgico, y los resultados de extracción en la tabla V señalan que la razón era que la anhidrita natural no podía disolver a la velocidad a que el  $SO_3$  se separaba de la disolución. Esta rápida combinación del  $SO_4Ca$  tiene como efecto disminuir el contenido de  $SO_4Ca$  de la fase líquida, pero también tiene el efecto de disminuir el contenido en  $Ca(OH)_2$ . La adición de hemihidrato corrigió ambas deficiencias, y pudiera ser que evitase el rápido «agarrotamiento» de la pasta porque aumentó la concentración de  $Ca(OH)_2$  y no porque aumentase la concentración de  $SO_4Ca$ . Parece que ninguno de los resultados demuestra, de un modo concluyente, que el único papel del  $SO_4Ca$  es mantener una concentración elevada de  $Ca(OH)_2$  en la fase líquida de la pasta de cemento. Por otra parte, parece que ninguno de los resultados demuestre que el  $SO_4Ca$  sirva con otros propósitos.

Puede esperarse que un camino para evitar fraguado rápido sería añadir algo de hidróxido cálcico al cemento. Esto se ha ensayado sin resultados positivos. Cuando se añade hidróxido cálcico al agua, se disuelve por un proceso de disolución normal, que es un proceso relativamente lento. Cuando entran en contacto con el agua compuestos muy inestables, tales como  $C_3S$  y  $C_2A$ , tienden a reaccionar violentamente con ella hasta que sus superficies se han desactivado, en cierto grado, por una capa de productos de reacción. En esta reacción, el  $C_3S$  libera  $Ca(OH)_2$  a una velocidad probablemente muy superior a la velocidad a que se disuelven los cristales de  $Ca(OH)_2$ .

Las partículas del cemento son, en gran número, aglomerados de cristales de los minerales que lo constituyen. Por eso, cuando el agua ataca las superficies de los cristales de  $C_3S$  en tal aglomerado, el  $Ca(OH)_2$  liberado es capaz de reaccionar inmediatamente con los cristales vecinos de  $C_3A$ . No es difícil ver que, aproximadamente, del 50 por 100 al 75 por 100 del  $C_3S$  de un cemento, puede liberar con facilidad suficiente  $Ca(OH)_2$  para formar  $C_4A$  hidratado sobre las superficies del 15 al 25 por 100 del  $C_3A + C_4AF$  en el cemento. No es difícil ver también que la quimisorción de  $H_2O$  y  $CO_2$  por los cristales de  $C_3S$  y  $C_3A$  podría reducir notablemente las velocidades a que estos cristales reaccionan con el agua.

### **Aplicaciones prácticas**

Hoy día se conoce que el sulfato cálcico es un ingrediente necesario en el cemento Portland desde dos puntos de vista: desarrollo de resistencias y creación de productos con características de baja retracción. Hasta el momento no se ha encontrado otro material que pueda sustituir al sulfato cálcico con este fin.

Se sabe que el yeso pierde agua para formar hemihidrato a temperaturas relativamente bajas en atmósferas de humedad relativa baja. La velocidad a que tiene lugar esta reacción se acelera con la temperatura y al disminuir la humedad relativa. Por lo tanto, es imposible predecir el grado en que se deshidrata el yeso en un circuito de molienda. Sin embargo, parece muy probable que en cada circuito de molienda comercial exista algo de deshidratación. Esta deshidratación puede ocurrir también durante el ensilado del cemento. El grado de deshidratación en el silo dependerá de la temperatura del cemento y del tiempo de almacenamiento. Se concibe que cemento almacenado a temperaturas relativamente bajas puede tener gran parte o todo el yeso deshidratado si se almacena períodos de tiempo muy largos.

El circuito de molienda ideal (desde el punto de vista de prevenir la deshidratación del yeso) sería un molino corto en circuito cerrado con un separador de aire seguido de un enfriador de cemento. Un cemento molido en este circuito y descargado del enfriador a  $50^\circ C$  dio los resultados de la tabla VI. De aquí se deduce que este cemento tendió a desarrollar un fraguado medianamente rápido durante el ensilado. Este «endurecimiento» no debe ser fraguado falso porque la adición de 0,5 por 100 de  $SO_3$  como hemidrato disminuyó el «endurecimiento» en vez de aumentarlo, y los estudios de difracción de rayos X sobre el cemento dieron resultados positivos para la presencia de yeso y negativos para la presencia de hemidrato. La aireación durante 24 horas después de 10 semanas de ensilado aumentó ligeramente el fraguado rápido.

Los resultados de este estudio indican que los cementos molidos con yeso en condiciones tales que deshidraten poco o nada del yeso, y en condiciones de ensilado tales que ocurra lo mismo, no desarrollarán más que tendencia a fraguados medianamente rápidos cuando se aireen en la extensión normal en el envasado y transporte usual de cemento. Parece, por lo tanto, que cuando se desarrollan tendencias a un «endurecimiento» rápido enérgico, durante la aireación normal, el cemento contiene suficiente yeso deshidratado para producir falso fraguado. Esto conduce a la conclusión de que la mayor parte, si no todos, de los «endurecimientos» rápidos que se desarrollan en los cementos durante el envasado, transporte y almacenamiento posterior al envasado es falso fraguado, producido por yeso deshidratado en el cemento, y que este falso fraguado se desarrolla porque la reactividad del  $C_3A$  y  $C_4AF$  frente al  $SO_3$  se reduce durante estas operaciones por quimisorción de  $H_2O$  y  $CO_2$ . En otras palabras, si los fabricantes producen cementos con un contenido relativamente bajo de hemihidrato, probablemente no habrá problema con respecto al desarrollo de características de endurecimiento rápido que se produzcan en la aireación.

Debe señalarse que el fraguado medianamente rápido observado con el método C-359 para el cemento comercial número 2, no se observe si el mortero se ha hecho con 32 en vez de con 30 por 100 de agua, porque se ha observado en estudios similares que el agua adicional es muy efectiva para eliminar el «endurecimiento» suave en este ensayo. Quizás un cambio en el método C 359 que permitiese usar 32 por 100 de agua con cemento de la finura del tipo I y 34 por 100 con cementos de la finura del tipo III daría resultados con poco o nada de «endureci-

miento» para todos los cementos, excepto aquellos que mostrasen de moderados a enérgicos fraguados rápido o falso. Entonces la posibilidad o no de recuperar docilidad por reamasado, probablemente distinguiría los cementos de falso fraguado de los de rápido fraguado.

### **Naturaleza del yeso deshidratado**

Como se dijo anteriormente, el yeso puede deshidratarse, bien a hemihidrato ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) o bien a anhidrita soluble ( $\text{SO}_4\text{Ca}$ ). Es muy corriente, al discutir sobre cementos Portland, referirse al yeso deshidratado con la idea de que este término no especifica si la deshidratación se ha detenido en la fase hemihidrato o continúa hasta un estado de anhidrita soluble. Los resultados de los últimos trabajos de Razouk, Salem y Mikhail (10) demuestran que la anhidrita soluble toma muy rápidamente suficiente vapor de agua para formar hemihidrato, incluso en atmósferas de baja tensión de vapor. Por esto, parece que cualquier anhidrita soluble formada en el molino se convertirá rápidamente en hemihidrato cuando el cemento descargue del molino en aire frío que siempre lleva algo de vapor de agua. Es decir, sería correcto hablar de hemihidrato en el cemento en lugar de usar la expresión «yeso deshidratado».

Estos investigadores también encontraron que el hemihidrato absorbe agua a una velocidad extremadamente lenta hasta humedades relativas ambiente de casi 100 por 100. Esto conduce a la conclusión de que el hemihidrato en los cementos nunca se convertiría a yeso durante el transporte y ensilado normal de los mismos. Esto es importante desde el punto de vista de la presencia de cristales de yeso para actuar como núcleos para la cristalización de nuevo yeso. Si todo el yeso pasa a hemihidrato durante la molienda y ensilado, la pasta no contendría inicialmente tales núcleos porque no se formarían cristales de yeso durante tales molienda y ensilado.

### **Resumen**

Este trabajo trata de presentar la historia de los fraguados rápido y falso en forma asequible a fabricantes y usuarios de cemento. Parece que hay pocos autores en desacuerdo con la conclusión de que el hemihidrato es el responsable del falso fraguado. El problema del fabricante para eliminar el falso fraguado de su cemento es asegurar que la cantidad de hemihidrato en él no exceda, aproximadamente, la que puede combinar con  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  durante el período de amasado. Para los cementos típicos I y III, esta cifra es del orden de 1,0 por 100 de  $\text{SO}_3$ , y para los tipos II, IV y V, del orden de 0,5 por 100 de  $\text{SO}_3$ . Esto podría complementarse moliendo con mezclas de yeso y anhidrita natural, en las que el contenido de yeso sumado al  $\text{SO}_3$  del clínker no excediera los valores en el cemento. Esto permitiría la deshidratación de todo el yeso durante la molienda y ensilado.

Otro camino sería usar yeso y enfriar el cemento en la descarga del molino a una temperatura tal que el yeso deshidrate muy lentamente. Esto supone que puede formarse parte de hemihidrato en el molino, pero no en gran extensión.

Hay el peligro de que una enérgica aireación haga que estos cementos adquieran falso fraguado. No obstante, parece poco probable que se desarrolle falso fraguado en las operaciones normales de envasado y transporte. Si la mezcla de clínker y yeso se muele y almacena en condiciones en que poco o ningún yeso se deshidrata, el cemento puede desarrollar un fraguado rápido mediano durante el envasado y transporte. Sin embargo, parece que este fraguado rápido no es lo bastante importante como para observarse en la práctica. Esto mismo sería cierto para un cemento molido con todo anhidrita. En este caso, podría haber ocasiones en que el fraguado rápido crearía perturbaciones en la práctica por la lenta velocidad de solución de la anhidrita natural.

41

Hoy día el fabricante está equipado con los métodos de ensayo y conocimientos adecuados para ser capaz de preparar cementos sin tendencias a fraguados rápido y falso cuando maneja adecuadamente los cementos en su industria.

No hay evidencia, en la práctica, de que pequeñas cantidades de hemihidrato sean perniciosas, y sí hay evidencia de que pequeñas cantidades pueden eliminar el peligro de fraguado rápido que se desarrolla en el transporte del cemento.

## Conclusiones

El *falso fraguado* resulta sólo de la cristalización de yeso en la pasta de cemento. Esta cristalización puede ocurrir cuando parte de sulfato cálcico hemihidrato, que varía con los diferentes clínkeres, se añade al cemento o se forma durante la molienda y ensilado del cemento o, posiblemente, cuando el clínker contiene cantidades relativamente grandes de sulfatos alcalinos.

El *fraguado rápido* resulta de las reacciones de  $C_3A$  y  $C_4AF$  con el agua y puede variar de medio a enérgico. Parece que el  $C_3A$  es el único componente del cemento Portland que puede producir fraguado rápido de suficiente energía como para crear dificultades en las operaciones usuales de colocación y acabado. El  $C_4AF$  puede motivar un grado medio de fraguado rápido, pero esto se destruye rápidamente por amasado y no parece que sea observable en la práctica.

## bibliografía

- (1) *Proceedings, Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, D. C. (1960).
- (2) RICHARD K. MEADE: "Portland Cement", The Chemical Publishing Co., Easton, Pa., págs. 603-604 (1926).
- (3) W. C. HANSEN and E. E. PRESSLER: "Solubility of  $Ca(OH)_2$  and  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  in Dilute Alkali Solutions", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 39, pág. 1280 (1947).
- (4) GORO YAMAGUCHI, KUMIHIRO TAKAMOTO, HIROSHI UCHIKAWA and SHIGEHIDE TAGI: X-Ray Researches on the influence of Gypsum Upon Rate of Hydration of Portland Cement Compounds", *Semento Gijutsu Nenpo*, Vol. XIII, págs. 62-73 (1959).
- (5) W. C. HANSEN: "Aeration Cause of False Set in Portland Cement", *Proceedings, Am. Soc. Testing Mats.*, Vol. 58, pág. 1.044 (1958).
- (6) MYRON A. SWAYZE: Discussion of paper by W. C. Hansen, "Aeration Cause of False Set in Portland Cement", *Ibid.*, pág. 1.050.
- (7) PAUL S. ROLLER: "The Setting of Portland Cement-Chemical Reactions and Role of Calcium Sulfate", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 26, págs. 669-677 (1934).
- (8) P. H. BATES: "Cementing Qualities of Calcium Aluminates", *Technical Paper*, No. 197, Nat Bureau of Standards (1921).
- (9) W. LERCH, F. W. ASHTON and R. H. BOGUE: "The Sulfoaluminates of Calcium", *Journal of Research, Nat. Bureau of Standards*, Vol. 54, págs. 715-731 (1929).
- (10) R. I. RAZOUK, A. Sh. SALEM and R. Sh. MIKHAIL: "The Sorption of Water Vapor on Dehydrated Gypsum", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 64, págs. 1350-1355 (1960).