

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

611-28 IMPORTANCIA DE LAS MODIFICACIONES DEL SULFATO CALCICO SOBRE EL TIEMPO DE FRAGUADO DEL CEMENTO.

(Die Bedeutung der Calciumsulfatformen bei der Abbindezeitregelung des Zementes).

G. Mussgnug.

De: "ZEMENT-KALK-GIPS", vol. 7, abril 1954, pág. 177.

- - -

Las perturbaciones esporádicas, presentadas en los últimos tiempos, nos permiten ver que no existe todavía, a pesar de los extensos trabajos existentes, la suficiente claridad sobre la importancia de las diferentes formas del sulfato cálcico en el proceso del fraguado y en el desarrollo posterior de propiedades particulares del cemento; por esta razón, consideraremos en este lugar esta aparente falta de claridad.

El tiempo de fraguado del cemento es afectado de diferentes formas:

1. Por un fraguado demasiado rápido.
2. Por el llamado fraguado "falso".
3. Por la modificación del tiempo de fraguado.

Para el empleo del cemento es, como ya se sabe, de gran importancia el comienzo del endurecimiento. Frecuentemente transcurre una media hora desde el momento de la adición de agua a la mezcla de hormigón hasta la introducción de la misma en el molde. Los cementos con un tiempo de fraguado muy corto o alterado no pueden ser empleados para preparar un hormigón correcto. Por esta razón, las normas (DIN 1164) prescriben un comienzo del

endurecimiento a los sesenta minutos, como mínimo.

El llamado fraguado "falso" se muestra en los cementos con un doble principio de endurecimiento, encontrándose generalmente separados el uno del otro. La resistencia del hormigón no sufre un cambio apreciable por influencia del llamado fraguado "falso", en el tiempo de mezcla hasta ahora empleado (aproximadamente dos minutos).

Por modificables se han de entender aquellos cementos que, después de un cierto tiempo, cambian su tiempo de fraguado de una forma total; como caso extremo, se encuentra que un cemento, que originalmente fraguaba de una forma completamente normal, después de una permanencia larga o corta al aire, se transforma en un cemento de fraguado rápido. Naturalmente, cementos con estas propiedades no son aplicables.

El fraguado rápido y los dos fenómenos notables, el citado fraguado "falso" y la modificación del tiempo de fraguado, ofrecieron a la investigación, en todo momento, un estímulo, pues el problema de la modificación del tiempo de fraguado sería igualmente interesante, tanto para la ciencia como para la práctica. Teniendo en cuenta los extensos trabajos que existen sobre el particular, puede suponerse el problema completamente resuelto de forma teórica; en cuanto a la aplicación práctica de los conocimientos obtenidos, todavía existen dudas.

EL YESO COMO RETARDADOR DEL FRAGUADO

El clinker de cemento Portland, finamente molido, de composición química usual, tiene originalmente un fraguado rápido. Para regular el tiempo de fraguado pueden añadirse retardado

res al cemento. Como retardador se aplica en esta industria, exclusivamente, yeso hidratado o algez ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). El algez cede ya a temperatura relativamente baja una parte de su agua de cristalización y, a temperaturas superiores, se deshidrata completamente; del producto original, según el grado de deshidratación, se preparan el hemihidrato y la anhidrita artificial (soluble). El grado de deshidratación depende de la temperatura, de la duración del tratamiento térmico, de la velocidad de calentamiento, de la presión parcial del vapor de agua, y, evidentemente, también de la relación de tamaño de los granos.

La fig. 1 da, en primer lugar, una idea general sobre la transformación del algez a diferentes temperaturas y en las condiciones corrientes de su preparación.

El grado de deshidratación del algez es de gran importancia para la fabricación del cemento, pues los distintos grados de hidratación, es decir, las modificaciones del yeso, determinan propiedades especiales en el cemento, sobre todo en el comienzo del endurecimiento. En la molienda del cemento se presentan, ocasionalmente, temperaturas que conducen a una considerable deshidratación del algez. Durante este proceso se favorece esta deshidratación, porque el cemento, finamente molido, es muy ávido de agua, y absorbe el vapor; por consiguiente, la presión de vapor de agua en el molino disminuye y el proceso de deshidratación es acelerado. Muchas dificultades en la regulación del tiempo de fraguado pueden atribuirse a la deshidratación del algez en el proceso de la molienda.

REACCIONES PARCIALES EN EL PROCESO DEL FRAGUADO Y EFECTO DEL RETARDADOR EN EL MISMO.

Antes de comenzar el tratamiento de la parte experimental consideraremos de una forma somera algunas reacciones parciales en el fraguado del cemento, así como la forma de actuar del yeso y otros retardadores del proceso del fraguado.

En la hidrólisis de los componentes del clinker del cemento Portland se forman, en primer lugar, como productos de reacción:

hidróxido cálcico coloidal
aluminatos hidratados
silicatos cálcicos hidratados

Por la presencia de iones sulfato, se transforman los aluminatos hidratados en sulfoaluminatos cálcicos. Durante el proceso de fraguado -es decir, el tiempo desde el amasado del cemento hasta el comienzo del endurecimiento- los silicatos cálcicos hidratados no influyen de forma apreciable, mientras los aluminatos hidratados juegan un papel sumamente importante. Sabido es que los aluminatos ricos en cal, como los existentes en el cemento Portland, reaccionan de forma violenta con el agua, con un desprendimiento considerable de calor, formándose aluminatos hidratados con una alta proporción de agua de cristalización. Según J. D'Ans y H. Eick, cuando se habla de aluminatos hidratados, formados como hemos indicado, nos referimos al aluminato tetra-cálcico ($C_4A \cdot 13 H_2O$), que cristaliza muy rápidamente y conduce, por consiguiente, a un fraguado rápido. A esta reordenación se atribuye también el fraguado rápido de las mezclas de cemento aluminoso y cemento Portland. Por la presencia de yeso o de otro cualquier cuerpo que contenga sulfato se transforman los aluminatos hidratados en sulfoaluminatos cálcicos y esta transformación

retrasa considerablemente la formación de aluminato tetracálcico hidratado, y, para determinadas condiciones de concentración queda impedida.

G. L. Kalousek ha comprobado que, en las condiciones de concentración existentes en el fraguado de cementos conteniendo yeso, la formación de sulfoaluminato cálcico hidratado se acelera.

Según Forsen se retarda el fraguado únicamente cuando puede formarse monosulfoaluminato cálcico hidratado. La formación de este compuesto es sólo posible con concentraciones altas de cal en la fase líquida.

Según la teoría de W. Eitel y H. E. Schwiete, completada por Kühn, la velocidad de la reacción entre el cemento y el agua depende de la concentración de los iones calcio en la película coloidal que se ha formado alrededor de cada grano de cemento después de su contacto con agua. La hidrólisis puede progresar posteriormente, si la concentración de calcio desciende, en la película, por debajo de un cierto valor (equilibrio de membrana); esto sucede, si todo el sulfato cálcico se ha transformado en sulfoaluminato cálcico.

Las experiencias sobre equilibrio de J. D'Ans y H. Eick muestran cómo varían considerablemente las concentraciones en presencia de yeso. Así, son equivalentes en cuanto a concentraciones de iones calcio dos soluciones de agua de cal, una de ellas saturada (827 mg./l.) (se supone que la disociación es total) y otra que contiene 1285 mg./l., en presencia simultánea de yeso.

Partiendo de diferentes teorías y de experiencias -

prácticas, no puede aclararse el efecto del yeso por un mecanismo sencillo de reacción; únicamente, se supone que en el proceso del fraguado tienen lugar varias reacciones, simultánea o sucesivamente.

Los resultados obtenidos por Lerch muestran, a título de ejemplo, cómo se complica el mecanismo de la reacción durante el proceso del fraguado. Investigó, en cementos Portland, unos ricos en C_3A y otros pobres en el mismo componente, y con diferentes proporciones de sulfato, la tonalidad térmica en el transcurso del proceso. En la fig. 2 se hallan representadas las diferentes curvas de tonalidad térmica. Se observa en ellas que la extensión de la reacción en cada una de las etapas de la misma es diferente, y que los máximos particulares pueden presentarse en diferentes fases del proceso. Según Lerch, el calor que se desprende inmediatamente después del amasado del cemento es bajo a causa de la alta velocidad de disolución de los aluminatos cálcicos. Se observa que las curvas a trazos de la parte izquierda de la figura representan desprendimiento de calor inmediatamente después del amasado del cemento. La formación de los silicatos cálcicos hidratados marca el final de la reacción ulterior, que está representada por la posterior subida de las curvas trazadas para el desprendimiento de calor. Para pequeñas adiciones de yeso puede disminuir la concentración de SO_3 tan considerablemente que la solubilidad del aluminato aumenta otra vez y conduce a un nuevo desprendimiento de calor. Este desarrollo de calor corresponde al tercer máximo. Este máximo puede ser suprimido por una adición suficientemente alta de yeso.

El sulfato cálcico (yeso) proporciona, fundamentalmente, la cantidad necesaria de sulfato para un transcurso nor-

mal del fraguado, y, simultáneamente, contribuye también, por el desdoblamiento en iones calcio, a la elevación de la concentración de los mismos en la fase líquida, lo cual es de especial importancia para la formación de los silicatos cálcicos hidratados, y para el final de la reacción de endurecimiento del cemento. De acuerdo con esto, es el algez el portador de sulfato y retardador más conveniente. El sulfato cálcico no sólo provee la formación de los sulfoaluminatos, tan importantes en el transcurso de la reacción, sino que también transforma en sulfatos los óxidos alcalinos, existentes en pequeñas cantidades en el cemento. El proceso del fraguado del cemento no es modificado por los sulfatos alcalinos, mientras que es acelerado considerablemente por los óxidos.

El efecto del yeso y de otros retardadores del fraguado es puramente de naturaleza química. El efecto del retardador del fraguado no depende de su velocidad de disolución en el medio en que tiene lugar la reacción; la solubilidad del yeso depende de su grado de hidratación.

DESHIDRATAACION DEL ALGEZ

La deshidratación del yeso ha sido investigada inicialmente por G. Link y H. Jung, F. Kraus y G. Jörns y R. Nacken y K. Fill. En las investigaciones sobre deshidratación, llevadas a cabo en el eudiómetro de tensión, se comprobó el paso de dihidrato a hemihidrato, a 59°. Según las investigaciones de Nacken y Fill es posible, incluso a temperaturas ordinarias, sustraer al yeso toda su agua de hidratación, si la presión parcial de vapor de agua del aire se reduce a un mínimo. Ambos investigadores lo han conseguido en la actualidad con pentóxido de fósforo, en el-

vacío. También Schachtschabel pudo deshidratar yeso hasta 0,73 %, con pentóxido de fósforo, a una temperatura de 45°.

En el antiguo "Kaiser-Wilhelm-Institut", para la investigación de silicatos, se ha calculado por Büssen y Mitarbeitern la deshidratación del yeso, tomando como base medidas roentgenográficas, dilatométricas y dieléctricas. Según Büssen y Mitarbeitern la temperatura de deshidratación del yeso a hemihidrato (primera etapa) y a anhidrita (segunda etapa) no es constante, sino que depende, en gran escala, de la velocidad de calentamiento y de la presión parcial del vapor de agua. Con esta comprobación se han aclarado las indicaciones, llenas de contradicciones, de la literatura más antigua sobre la temperatura de transformación del yeso.

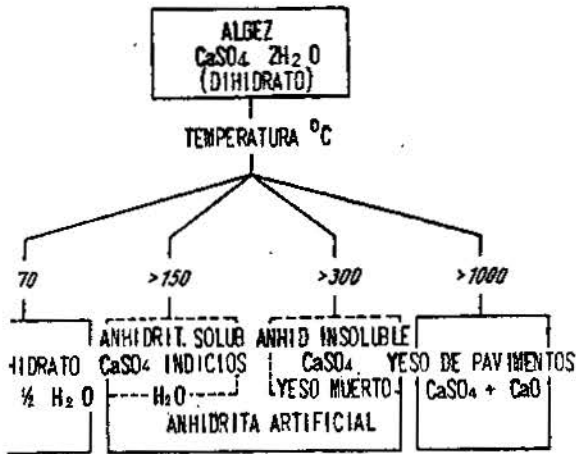
Los resultados de los ensayos del autor sobre deshidratación en condiciones normales, en estufa, a diferentes temperaturas, aparecen en la fig. 3. Las dos curvas de la derecha de la figura representan la deshidratación del yeso con un calentamiento de una o dos horas, respectivamente, mientras que la curva de la izquierda representa la deshidratación del yeso hasta peso constante. Se ve también que, en condiciones normales, en la estufa, por un calentamiento más largo, el dihidrato se transforma ya en hemihidrato a una temperatura de 70°C, y que por un calentamiento suficientemente largo se deshidrata el yeso hasta 95 %, a una temperatura de 100°C. En la práctica debían mantenerse estas condiciones; de esta forma, la reducción del agua de hidratación marcha, en general, más rápida que en las condiciones normales en que se efectúa en un secadero. Diferentes componentes del cemento, en particular la cal libre, toman ávidamente el agua; en la molienda del cemento, la presión de vapor de agua en

el molino permanece frecuentemente inferior a la presión del vapor de agua del yeso. A esto hay que añadir el íntimo contacto de las partículas de yeso con las de cemento y la distribución de aquél en la molienda. Todos estos factores favorecen, naturalmente, de forma considerable la cesión del agua del algez.

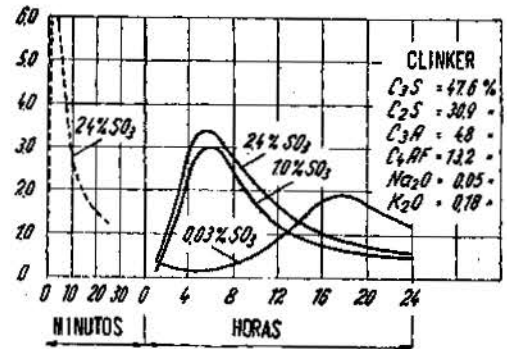
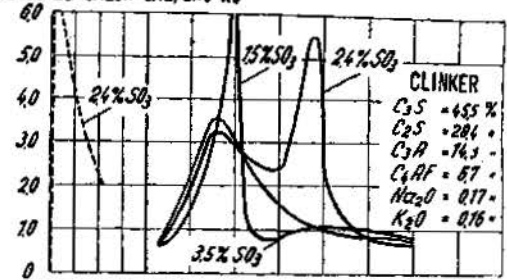
HIDRATACION DEL HEMIHIDRATO Y DE LA ANHIDRITA ARTIFICIAL

Los procesos de deshidratación, en determinadas condiciones, son reversibles. Por lo tanto, es de interés práctico la absorción de agua por el hemihidrato y por la anhidrita artificial, en condiciones normales. El cemento, dispuesto para el transporte, se almacena antes de su empleo, normalmente durante un cierto tiempo. En la práctica se da también una posible hidratación parcial del yeso. La fig. 4 muestra la absorción de agua de ambos estados de hidratación, durante un intervalo de 24 horas y de un mes, por permanencia al aire a la temperatura ambiente, con una humedad relativa del aire de 50-60 %. Para crear la mayor superficie posible, se mezclaron ambas clases de yeso con polvo de cuarzo, finamente molido. El agua adherida mecánicamente se separa por secado conveniente a 30°C. Se observa que el hemihidrato toma poco agua, de forma que podemos decir que la transformación del hemihidrato en el dihidrato no tiene lugar; por el contrario, la anhidrita artificial, en muy pocas horas, en las condiciones mencionadas, se transforma prácticamente en hemihidrato. S.F.S. (Continuará)

- - -



DESPRENDIMIENTO DE CALOR CAL/GR. h.



1	2
3	4

- f. 1.—Transformación del algez a diferentes temperaturas, en condiciones normales.
- g. 2.—Desprendimiento de calor durante el endurecimiento del cemento Portland con distintos contenidos de SO_3 y C_3A .
- g. 3.—Deshidratación del yeso a diferentes temperaturas, en condiciones normales.
- g. 4.—Hidratación del hemihidrato y de la anhidrita artificial, en condiciones normales.

