

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento

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

(Die Bedeutung der Calciumsulfatformen bei der Abbindezeitregelung des Zementes)

G. Mussgnug.

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

- - -

FORMAS DE ACTUAR LOS DIFERENTES GRADOS DE HIDRATAACION DEL YESO EN LA REGULACION DEL TIEMPO DE FRAGUADO.

La fig. 5 muestra una curva para el estudio del comienzo del endurecimiento de los cementos Portland y de escorias, con diferentes adiciones de dihidrato. Para completar, se ha tomado esta curva en forma general. La curva muestra que por una cierta adición de yeso no se retrasa el principio del endurecimiento, aunque, ocasionalmente, puede ocurrir que se acorte algo, como indica la curva a trazos; existen casos en los que una adición del 1% de dihidrato es ya suficiente para conseguir que este cemento fragüe más despacio.

En la fig. 6 se observa el curso característico de las curvas consideradas para el principio del endurecimiento, con diferentes adiciones de hemihidrato, en ambas clases de cementos (Portland y de escorias). Se observa que solamente con adiciones bajas, es decir, con adiciones de 1 a 2%, el comienzo del endurecimiento es completamente normal y que, con adiciones superiores, en la mayoría de los casos, se presenta fraguado anticipado. Del curso de ambas curvas características se deduce que, en las variaciones del tiempo de fraguado que se atribuyen a la transformación del dihidrato en hemihidrato, como frecuentemente se ha de observar a las altas temperaturas del molino, la adición del yeso no debe aumentarse sino ser

disminuida. En algunas irregularidades en el tiempo de fraguado se recomienda, por lo tanto comprobar, en primer lugar, el contenido en SO_3 en el cemento -y también en el clinker- y poder calcular la adición efectiva del yeso. En el empleo de materiales crudos sulfatados o sulfurados o en el empleo de carbones ricos en azufre, para la cocción del clinker, pueden aparecer ciertas cantidades de SO_3 en el mismo clinker, que deben ser tenidas en cuenta en el contenido bruto de SO_3 del cemento.

La fig. 7 presenta una curva para el estudio del principio del endurecimiento del cemento con diferentes adiciones de anhidrita artificial y natural. La curva a trazos muestra el principio del endurecimiento con diferentes adiciones de anhidrita artificial (soluble); la curva continua, muestra el principio del endurecimiento por adiciones de anhidrita natural. De la figura se deduce que la forma de actuar de la anhidrita artificial es semejante a la del hemihidrato y que también con anhidrita artificial, únicamente con adiciones relativamente bajas, puede obtenerse un principio del endurecimiento de acuerdo con las normas. Con anhidrita natural puede obtenerse -como indica la figura- solamente en casos excepcionales, con una adición que se halla dentro de los límites, un tiempo de fraguado de acuerdo con las normas.

Presenta interés especial, para la industria de cementos de escorias, ver como se comporta, en cuanto a la regulación del tiempo de fraguado, un cemento que se fabricaría empleando escorias de alto horno, unas ricas en alúmina y otras pobres, junto con diferentes formas de sulfato cálcico. La adición de escorias de alto horno ascendió a 60%; el contenido en alúmina en las escorias ricas fue de 15%, y la relación de sílice-cal de 1,49; y en las escorias pobres, un contenido de alúmina de 8,4% y una proporción de sílice-cal

de 1,44. Como comparación, se han representado en la figura 8 las condiciones de fraguado del clinker puro con diferentes adiciones. De la figura se deduce que los cementos con escorias de horno alto se comportan aproximadamente, frente a los distintos grados de hidratación del yeso, como los cementos Portland. Se ha de hacer notar especialmente que los tres cementos investigados fraguaban sumamente despacio cuando se añadía 1% de hemihidrato, mientras que si se añadía la misma cantidad de dihidrato el fraguado se producía rápidamente. De los resultados puede deducirse que, en la regulación del tiempo de fraguado de los cementos de escorias, no corresponde al contenido en alúmina de las escorias la importancia que presenta en el cemento Portland, que, con una proporción alta de aluminato, tiende a un fraguado rápido.

La inercia a la reacción de la anhidrita natural, que queda patente en la fig. 7, encuentra su clarificación en la baja solubilidad de la anhidrita natural en la fase líquida de la pasta de cemento.

La figura 9 da una idea general sobre la solubilidad de las diferentes formas de sulfato cálcico, agitando con agua polvo de clinker mezclado con yeso. Se comprueba que la anhidrita natural presenta la menor solubilidad, y el hemihidrato, la mayor.

FRAGUADO FALSO.

La información sobre la influencia de las diferentes formas de sulfato cálcico, en la regulación del tiempo de fraguado del cemento, estaría incompleta si no se estudiaran otros fenómenos notables que se presentan, ocasionalmente, en el fraguado del cemento. Nos referimos, especialmente al fraguado "falso" y a la modificación del tiempo de fraguado.

Los cementos presentan -como ya se ha mencionado al principio- el falso fraguado con un doble comienzo de endurecimiento, que frecuentemente se encuentran separados. El primer comienzo de en durecimiento se presenta, en la mayoría de las veces, poco después de la preparación de la pasta de cemento; luego, esta pasta vuelve a ablandarse por completo y pasadas de dos a cuatro horas comienza el cemento a endurecerse definitivamente. El desarrollo de la resis tencia no queda influido de forma apreciable por el fraguado falso; permite, también, emplear tales cementos para preparar hormigón co rrecto, mediante una permanencia larga en el tambor de la hormigone ra. Por el empleo de mezcladoras modernas, para la preparación del hormigón, la duración de la operación se ha rebajado a un minuto, aproximadamente. Esta duración de la mezcla no basta siempre para eliminar cierto endurecimiento, del hormigón fresco, debido al fra gu ado falso del cemento; en tales casos se recomienda elevar, como mínimo, a dos minutos el tiempo de la operación de mezcla.

El fraguado falso aparece únicamente en aquellos cementos en los que el yeso se encuentra en los grados de hidratación más ba jos; sobre todo, si el yeso se ha añadido en cantidad elevada, y se ha transformado, como ocurre a las altas temperaturas del molino, en anhídrita soluble. Este interesante fenómeno del fraguado falso encuentra su aclaración en el hecho de que el hemihidrato (yeso de estuco) fragua muy rápidamente y que la anhídrita artificial duran te el proceso del fraguado, se transforma en hemihidrato y también en yeso de estuco. Esta transformación de la anhídrita artificial y el endurecimiento del yeso de estuco priva al cemento, en el fraga do, de una cierta cantidad de agua, lo que conduce a una cierta con solidación del cemento; a esto hay que añadir la formación de sul fo aluminato cálcico hidratado, a consecuencia de la elevada veloci dad de disolución de los estados más bajos de hidratación del yeso.

El sulfoaluminato cálcico hidratado cristaliza rápidamente y con una elevada cantidad de agua, que, como se sabe, es de 31 Mol. de agua de cristalización, en las condiciones normales de endurecimiento.

La figura 10 presenta un ejemplo de curva de endurecimiento por fraguado falso. En ordenadas se representa la profundidad de penetración de la aguja Vicat en la pasta de cemento (lo que caracteriza el principio del endurecimiento y el final del fraguado según las normas) y en abscisas el tiempo. Las bandas horizontales rayadas caracterizan la zona para el principio del endurecimiento o el final del fraguado, de acuerdo con las normas. Del curso de la curva se infiere que el primer endurecimiento puede hallarse entre dos y diez minutos, y que, a continuación, la aguja de Vicat descendiendo de nuevo a 0, lo que indica que la pasta ha recobrado su primitivo estado de plasticidad. El verdadero endurecimiento se produce aproximadamente al cabo de unas tres horas.

MODIFICACION DEL TIEMPO DE FRAGUADO.

La modificación del tiempo de fraguado es uno de los fenómenos menos gratos en la fabricación del cemento. Debido a este fenómeno, un cemento que originalmente fraguaba de forma normal, después de una conservación, corta o larga, al aire, se transforma, fraguando rápidamente. El fenómeno de la modificación del tiempo de fraguado se basa en la transformación en carbonatos de los óxidos alcalinos (preponderantemente óxido potásico), existentes en pequeñas o grandes cantidades. Puede pues, como ya se sabe, transformarse un cemento que fragua despacio en uno que frague rápidamente, por adición de pequeñas cantidades de carbonato potásico o de carbonato sódico.

La figura 11 muestra cómo, por adición de carbonato sódico, puede acortarse, en un cemento Portland de tipo corriente, el tiempo de fraguado. La adición de retardadores del fraguado se elevó a 3%. De los resultados puede deducirse que, incluso con pequeñas cantidades de carbonatos alcalinos, puede acortarse considerablemente el tiempo de fraguado del cemento.

Por conservación de los cementos al aire, los óxidos alcalinos se transforman, por la acción del anhídrido carbónico del aire, en carbonatos. Como los cementos, antes de su empleo, se almacenan en la obra un cierto tiempo (siendo los sacos de papel porosos al aire), se presenta frecuentemente en la práctica la transformación de los óxidos alcalinos en carbonatos. El peligro de la modificación del tiempo de fraguado puede impedirse si, durante el proceso de la cocción, los álcalis se han transformado en sulfatos. Los sulfatos alcalinos son estables frente al ataque del anhídrido carbónico del aire. Por lo tanto, la temida transformación de los óxidos alcalinos en carbonatos no tiene lugar. Con el empleo de materiales sulfatados o sulfurados (arcilla conteniendo sulfatos, escorias de alto horno) es posible, sin más, la transformación de los óxidos alcalinos en sulfatos, con la correspondiente acción en horno (atmósfera oxidante del horno, temperatura de cocción por debajo de 1500°C). Con el empleo de materiales pobres en azufre, pueden, en todo caso, transformarse los óxidos alcalinos en sulfatos, durante el proceso de cocción, por adiciones sulfatadas al material bruto. Las adiciones sulfatadas más baratas y cómodas son el yeso y la anhidrita. Ambos se disocian, en la mezcla con el polvo de cemento Portland, en cantidad considerable, a la temperatura de cocción de los cementos. El SO_2 y el SO_3 , que quedan libres, se unen con los óxidos alcalinos formando sulfatos alcalinos. Por observación cuidadosa de la adición de yeso o de anhidrita no existe ningún peligro

de que se produzca un enriquecimiento desagradable de sulfato cálcico en el clinker.

Los cementos que contienen carbonatos alcalinos no pueden transformarse, por mayores adiciones de yeso y hemihidrato, en cementos que fraguen lentamente.

La figura 12 muestra el comienzo de endurecimiento de un cemento Portland corriente, al que se ha añadido 0,5% de carbonato potásico, con adiciones diferentes de dihidrato y de hemihidrato. De la figura se deduce que, incluso con una adición de 10%, el cemento Portland no tiene ningún principio de endurecimiento de acuerdo con las normas.

La tendencia a la modificación de un cemento puede demostrarse fácilmente, si el cemento permanece extendido en una fina capa, un cierto tiempo (en general, 24 horas), al aire, y antes y después de dicha conservación se prueba el tiempo de fraguado.

La figura 13 presenta el comienzo de endurecimiento de un cemento que no ofrece tendencia a modificarse. Se ve que, por conservación, el tiempo de fraguado no se acorta, sino que -como es el caso general- se alarga. Los ensayos de conservación fueron realizados con diferentes adiciones de dihidrato, hemihidrato, anhídrita artificial y natural. También en estos ensayos se dedujo el curso de las curvas de endurecimiento, con diferentes adiciones y formas de sulfato cálcico, como ya hemos indicado en otro lugar.

La figura 14 muestra el principio de endurecimiento de un cemento Portland corriente, cuyo tiempo de fraguado varió considerablemente por conservación al aire; se trata también, en este caso, de un cemento modificable. Como puede deducirse de la figura 14, el cemento que no se ha expuesto al aire, con la adición correspondien

te de dihidrato, hemihidrato, anhidrita artificial y natural, tiene un comienzo de endurecimiento completamente normal; mientras que el cemento, después de la conservación al aire, -como indica la figura inferior- tiene un tiempo de fraguado, considerablemente acortado, y en parte presenta un fraguado rápido.

COMENTARIOS AL PROBLEMA DEL PRINCIPIO DE ENDURECIMIENTO.

Los ensayos sobre fraguado -ya mencionado anteriormente- se han desarrollado de acuerdo con las normas, es decir, la adición de agua se calcula en cada caso para que se produzca el endurecimiento de acuerdo con las normas; después, el cemento y el agua de amasado se llevan a la temperatura ambiente y se comprueba el principio del endurecimiento mediante la aguja de Vicat. Los resultados de la llamada "prueba del lapicero" (Bleistiftprobe), que es usual en la construcción, no están, frecuentemente, de acuerdo con los resultados obtenidos por el empleo de la aguja de Vicat. Se debe a que, en primer lugar, aquel método deja un campo demasiado extenso al juicio subjetivo del experimentador y porque, además, está expuesto a numerosas faltas.

Ambos métodos (aguja de Vicat y prueba del lapicero) señalan un principio, más o menos arbitrario, en el proceso de endurecimiento del cemento; arbitrario, en cuanto a que con un cemento que tenga un principio de endurecimiento de 40 a 50 minutos, puede prepararse un hormigón completamente satisfactorio. Desde el punto de vista del técnico en hormigón, es interesante el problema de cómo se comporta un cemento frente al endurecimiento, conforme con las normas. Sabido es que existe entre el momento de la preparación y el del comienzo del endurecimiento un gran número de variables. Hay, por ejemplo, casos en los cuales la probeta, en las proximidades del mo

mento en que se produce el endurecimiento según las normas, permanece completamente blanda, sin que aparezca el menor endurecimiento, mientras que en otros casos la pasta de cemento, inmediatamente después de la preparación, se endurece más o menos, sin que se produzca el principio del endurecimiento de acuerdo con las normas. Para la más exacta caracterización de este endurecimiento que -como más tarde veremos- se ha atribuido a los grados más bajos de hidratación del yeso, se ha sustituido, por vía de ensayo, la aguja de Vicat por la sonda de Vicat de 3 mm. de diámetro (con una sección transversal de $7,07 \text{ mm}^2$., mientras que la aguja de Vicat tiene 1 mm^2 .). Los resultados quedan indicados en las figuras 15 y 16.

La figura 15 muestra, en primer lugar, los resultados obtenidos con un cemento Portland corriente, con diferentes adiciones de dihidrato, con empleo de la sonda de Vicat de 3 mm. de diámetro (cuadro central de la figura 15). Como comparación se han indicado los resultados obtenidos con la aguja de Vicat y la sonda de Vicat de 10 mm. de diámetro, que prescriben las normas para el cálculo exacto de la adición necesaria de agua para la prueba del tiempo de fraguado. De la figura se deduce que, en los casos considerados, la sonda de Vicat de 3 mm. de diámetro atraviesa, sin dificultad, la pasta de cemento hasta las $2\frac{1}{2}$ horas; un endurecimiento especial de la pasta no se presenta hasta ese momento.

Por el contrario, la situación es diferente en aquellos cementos en los que el yeso se halla como hemihidrato, según se infiere de la figura 16. Tales cementos muestran, con una adición de 3 a 4% de hemihidrato, en la aplicación de la sonda de Vicat de 3 mm. de diámetro, un endurecimiento prematuro, en los casos extremos, de 15 a 20 minutos (cuadro central de la figura 16); mientras que la aguja de Vicat dió unos resultados, para el principio del endurecimien

to, de 50 minutos a 4 horas (cuadro inferior de la figura 16). Con la sonda de Vicat de 10 mm. de diámetro no puede seguirse el proceso de forma tan precisa como con el de 3 mm. (cuadro superior de la figura 16).

Ambos ejemplos muestran que la aplicación de la sonda de Vicat de 3 mm. de diámetro representa un medio eficaz de ayuda para calcular numéricamente cuándo se producirá un cierto endurecimiento, antes del principio de endurecimiento conforme con las normas.

Los ensayos sobre fraguados, realizados en conexión con el trabajo complementario existente, con altas adiciones de agua, tiempo reducido de agitación y una temperatura de 30°C, no dieron por resultado ningún punto de vista nuevo; puede renunciarse a la interpretación de estos resultados. Se ha de notar, además, que para estos ensayos se emplearon cementos con la exacta adición de yeso y un endurecimiento completamente de acuerdo con las normas (en ocasiones sucede que cementos con bajas adiciones de yeso fraguan despacio a la temperatura ambiente, mientras que a 30°C fraguan rápidamente).

CONCLUSIONES PRACTICAS FINALES.

1. De las diferentes formas de sulfato cálcico es el algez, es decir, el dihidrato, el más seguro y auténtico retardador del fraguado. El algez cede, ya a temperaturas relativamente bajas, una parte de su agua de cristalización y forma, en primer lugar, hemihidrato; a temperaturas superiores, se deshidrata completamente y se forma anhidrita artificial (soluble). Los grados de hidratación más bajos del yeso pueden influir considerablemente sobre el principio del endurecimiento. Para evitar las perturbaciones en el fraguado se recomienda mantener las temperaturas del molino por debajo de 70°C. Un descenso de la temperatura de molienda

puede alcanzarse:

- a) por empleo de un clinker suficientemente enfriado.
 - b) por buena ventilación del molino (se requiere como mínimo una cantidad de aire de $1.000 \text{ m}^3/\text{Tn.}$ de material que pasa por el molino).
 - c) por riego del molino con agua.
 - d) por separación por aire.
2. Con hemihidrato y anhídrita artificial puede regularse el tiempo de fraguado en todos los casos. La adición se ha de hallar, para determinados cementos, entre ciertos límites. Con una adición de 3% puede presentarse ya el peligro de que el cemento presente fraguado falso o de que fragüe rápidamente.
3. La anhídrita natural es, de las diferentes formas de sulfato cálcico, el peor retardador del fraguado. Sólo en casos excepcionales puede tomarse en consideración para la regulación del tiempo de fraguado.
4. El fraguado falso, ocasionalmente también fraguado rápido, aparece si, en el cemento, el yeso se encuentra como hemihidrato o como anhídrita artificial. Estos fenómenos se presentan sólo con adiciones altas. Cementos con una adición de 1-2% de hemihidrato o de anhídrita artificial tienen, la mayoría de las veces, un principio de endurecimiento más largo que los mismos cementos con adiciones de dihidrato. En las modificaciones del fraguado, que se producen por transformación de dihidrato en hemihidrato o anhídrita artificial -como ocurre, en general, a las altas temperaturas del molino- la adición de yeso no se ha de aumentar, sino disminuir.

5. Cementos, en los cuales el yeso existe como hemihidrato o anhídrido artificial, tienden fácilmente a presentar modificaciones como aquéllos en los que existe como dihidrato.
6. La transformación del dihidrato en los menores grados de hidratación no es la única causa de la variación del tiempo de fraguado; este fenómeno es debido, más bien, a la transformación que tiene lugar de los óxidos alcalinos, existentes en pequeñas cantidades en los cementos, en carbonatos. El peligro de la variación del tiempo de fraguado puede eliminarse, si en el proceso de cocción se transforman los óxidos alcalinos en sulfatos. Los sulfatos alcalinos son estables frente al ataque del anhídrido carbónico. S.F.S.

- - -

IMPORTANCIA DE LAS MODIFICACIONES DEL SULFATO CALCICO SOBRE EL TIEMPO DE FRAGUADO DEL CEMENTO (Conclusión)

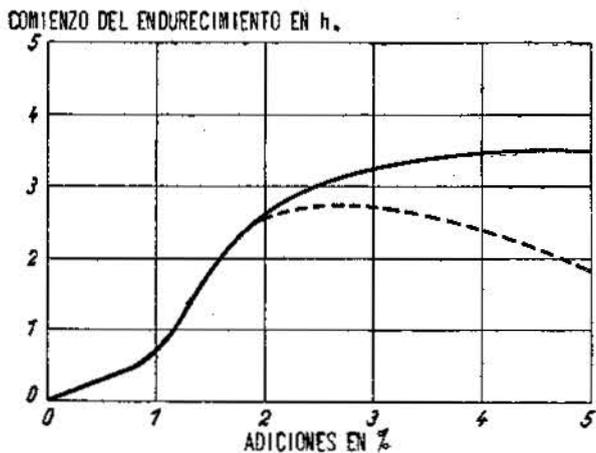


Fig. 5.—Comienzo del endurecimiento con diferentes adiciones de dihidrato.

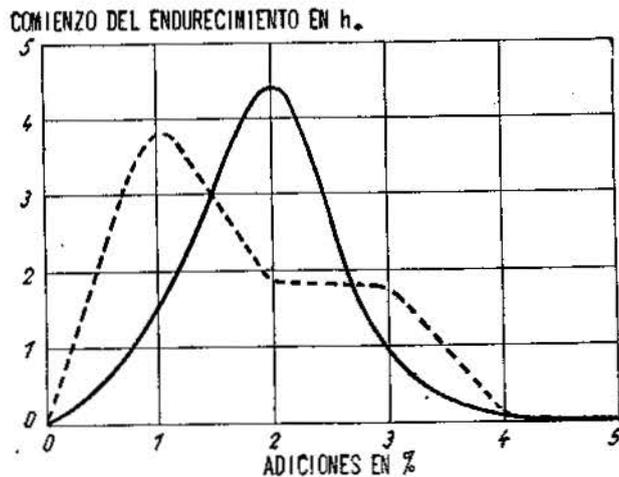


Fig. 6.—Comienzo del endurecimiento con diferentes adiciones de hemihidrato

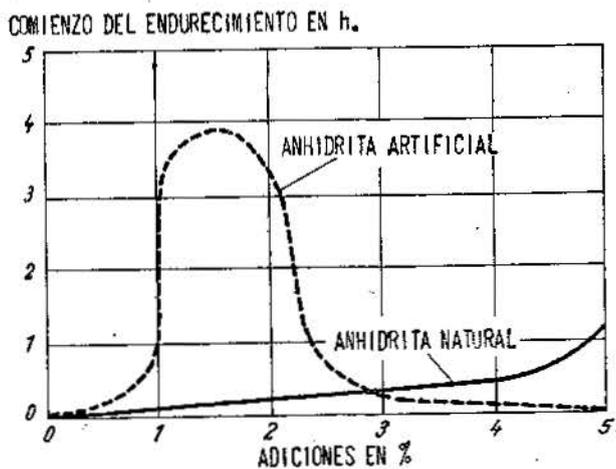
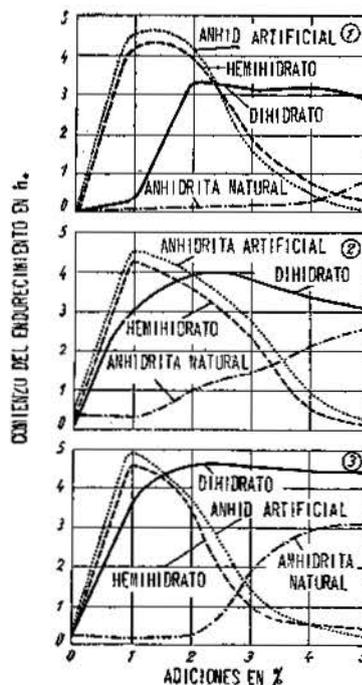


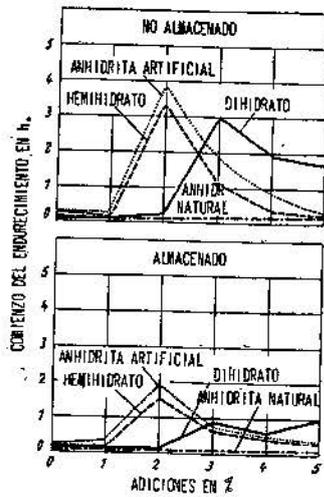
Fig. 7.—Comienzo del endurecimiento con diferentes adiciones de anhídrita, artificial y natural.



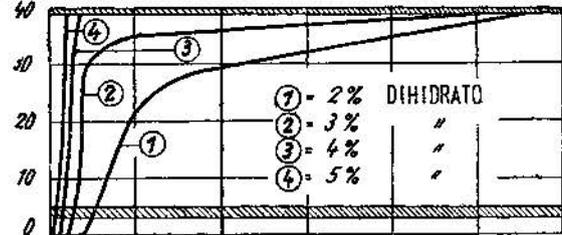
8

- ① CEMENTO PORTLAND
- ② CEMENTO DE ESCORIAS DE HORNO ALTO RICAS EN ALUMINA
- ③ CEMENTO DE ESCORIAS DE HORNO ALTO POBRES EN ALUMINA

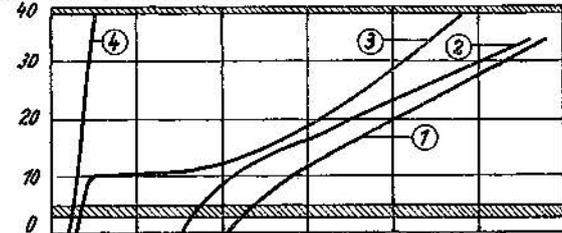
Fig. 8.—Comienzo del endurecimiento de un cemento de escorias de horno alto, ricas y pobres en alúmina, con diferentes adiciones de dihidrato, hemihidrato y anhídrita, artificial y natural.



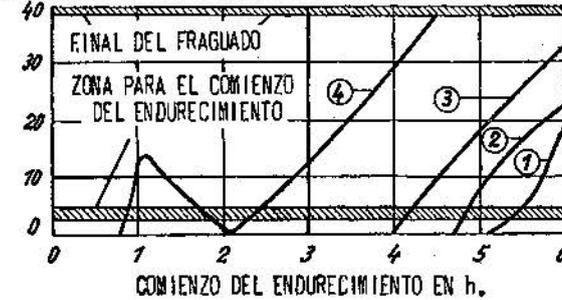
PENETRACION DE LA SONDA DE VICAT DE 10 mm. $\phi = 78.50 \text{ mm}^2$



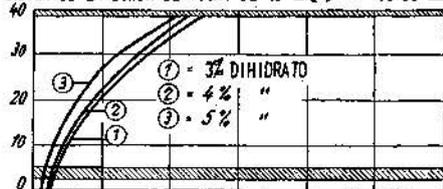
PENETRACION DE LA SONDA DE VICAT DE 3 mm. $\phi = 7.07 \text{ mm}^2$



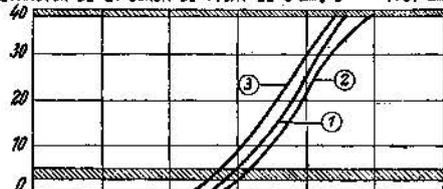
PENETRACION DE LA AGUJA DE VICAT DE 1,13 mm. $\phi = 1,0 \text{ mm}^2$



PENETRACION DE LA SONDA DE VICAT DE 10 mm. $\phi = 78.50 \text{ mm}^2$



PENETRACION DE LA SONDA DE VICAT DE 3 mm. $\phi = 7.07 \text{ mm}^2$



PENETRACION DE LA AGUJA DE VICAT DE 1,13 mm. $\phi = 1,0 \text{ mm}^2$



Fig. 14.—Comienzo del endurecimiento de un cemento, no almacenado y almacenado, para diferentes adiciones de dihidrato, hemihidrato y anhídrita, artificial y natural (modificable).

Fig. 15.—Comportamiento de un cemento corriente antes del comienzo del endurecimiento. Retardador del fraguado: Dihidrato.

Fig. 16.—Comportamiento de un cemento corriente antes del comienzo del endurecimiento. Retardador del fraguado: Hemihidrato.