

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

611-31 COMO PREVENIR EL FALSO FRAGUADO EN LOS CEMENTOS DE HORNO ALTO.

(Le Ciment de haut-fourneau est-il sujet à fausse prise? Comment la prévenir).

L. Blondiau e Y. Blondiau.

De: "REVUE DES MATERIAUX", nº 465-466, julio-agosto 1954, pág. 193.

- - -

INCONVENIENTES DEBIDOS AL FALSO FRAGUADO.

El empleo de sulfato cálcico, como retardador corriente del fraguado rápido, conduce a la producción de cementos con falso fraguado, fraguado rápido e incluso con fraguado reversible.

Cualquiera de dichas clases de fraguado del cemento impiden su empleo, por los muchos trastornos a que dan lugar. En particular, el fraguado falso es muy perjudicial, y provoca grandes dificultades en la preparación del hormigón, tanto con cementos Portland como metalúrgicos, pues ambos son igualmente sensibles a la acción del sulfato cálcico (ante la dificultad de determinar si hay o no falso fraguado, se han imaginado diversos procedimientos para apreciar la plasticidad de la pasta; Santarelli, ante la imprecisión de los métodos físicos, recurre a un ensayo químico, simple y rápido).

El endurecimiento prematuro del hormigón puede producirse en la hormigonera (en cuyo caso conviene emplear un tiempo mayor de mezcla), durante el transporte (en camiones, tuberías

de las bombas, etc.), durante la colocación en el encofrado, etc., entorpeciendo, en todo momento, la operación. Ahora bien, no se ha de intentar remediar el falso fraguado mediante la adición de agua (su finalidad es redissolver los cristales formados; pero después, por desgracia, la recristalización tiene lugar de forma muy confusa), pues como se ha de hacer, forzosamente, de forma irregular, la resistencia obtenida presentará también irregularidades. El falso fraguado determina otras desventajas: reducción de la adherencia del árido al aglomerante, aumento de la fragilidad y de la tendencia al agrietamiento, disminución de la resistencia a la intemperie (hielo y deshielo), aparición de perturbaciones al emplear agentes aireantes, etc.

A la vista de todos estos inconvenientes se comprende que no se puede emplear una cualquiera de las formas de hidratación del sulfato cálcico. Efectivamente, según la cantidad y estado de hidratación del yeso utilizado, la modificación del fraguado del cemento es diferente. Sobre este particular, podemos citar que mientras que un cemento con 0,5 % (expresado en SO_3) de hemihidrato, presenta un fraguado normal, otro con la misma cantidad de dihidrato tiene un fraguado rápido. Ahora bien, el hemihidrato, mezclado con cemento, se hidrata (simplemente por la humedad que absorbe durante la molturación, almacenamiento, ensacado, transporte, etc.), transformándose en dihidrato, y un cemento, conteniendo 0,5 % de SO_3 al estado de hemihidrato, puede presentar fraguado rápido. El fenómeno inverso se encuentra en cementos que contienen proporciones próximas a 2 % de SO_3 , al estado de hemihidrato; el fraguado, que originalmente era rápido, evoluciona y se transforma en normal.

La acción del yeso sobre el fraguado de cementos metalúrgicos ha sido explicada por Rrsen mediante la formación de

sulfoaluminatos. Si la cantidad de yeso se halla entre 0,5 y 1,7 % (expresado en SO_3) se forma, en la solución rica en cal formada en el curso de la hidratación, gracias a la solubilidad del hemihidrato, monosulfoaluminato tricálcico, que recubre los granos del clínker, impidiendo su disolución y retardando, por lo tanto, la formación de aluminato tricálcico. Si la cantidad de SO_3 (al estado de hemihidrato) fuese grande, se forma trisulfoaluminato tricálcico, el cual cristalizando, no protege los granos de clínker y permite la disolución de los aluminatos y silicatos y su cristalización al estado de hidratos. Debe abandonarse esta última explicación de Forsén, pues la concentración de cal en la solución, en presencia del cemento en hidratación, es demasiado elevada para permitir la formación del trisulfoaluminato tricálcico.

Herch supone que el empleo del hemihidrato no provoca ningún cambio apreciable. Admite que las perturbaciones en el proceso del fraguado, debidas al yeso, no son provocadas por diferencias en las reacciones químicas, sino por el mismo fraguado del yeso, lo cual explicaría la presencia, en la pasta de cemento, de puntos aislados endurecidos, que se ponen de manifiesto con la aguja de Vicat.

DESHIDRATACION DEL YESO EN LA MOLTURACION

El fenómeno del falso fraguado es frecuente en los cementos metalúrgicos, presentándose con más intensidad que en los cementos Portland. Este hecho se explica, sencillamente, por las condiciones de preparación.

Las escorias granuladas de horno alto constituyen un cemento de fraguado lento; el clínker de cemento Portland, -

instantáneo, y su mezcla, incluso con proporciones mínimas de clínker, rápido. Se ha de añadir, pues, sulfato cálcico para regular el fraguado (retarda el fraguado del clínker del cemento Portland, y acelera el del cemento de escorias).

El conjunto escorias-clínker de cemento Portland-yeso se introduce en el molino. Frecuentemente, las escorias se utilizan inmediatamente después de su obtención; otras veces, se han almacenado un cierto tiempo, pero como su enfriamiento es muy lento, lo corriente, en cualquiera de los dos casos, es que la mezcla entre a una temperatura superior a 100°C . Se comprende, pues, que a lo largo de la molienda, el sulfato cálcico, suministrado como dihidrato, puede deshidratarse.

En la tolva del molino la deshidratación es parcial, de forma que en el molino penetra una mezcla de dihidrato y de hemihidrato. En el molino, por tenerse que realizar la molienda de materiales de dureza diferente, se han de cargar los elementos de trituración; una alimentación menor de material provoca una transformación en calor de parte de la potencia suministrada.

En circuito cerrado, gracias a la circulación de aire que existe, la temperatura es menor, pero, al mismo tiempo, puede suceder que ciertos granos pasen varias veces por los elementos de trituración, prolongándose el contacto con superficies a temperatura superior a la necesaria para provocar la deshidratación; este hecho, junto con la pérdida de las proporciones exactas, producida en el separador, y la variación posible de los contenidos de sulfato cálcico en las partes con finuras diferentes, explica el fraguado falso de ciertos cementos metalúrgicos (circuito cerrado).

La molturación enérgica y la importante fragmentación que sufre el yeso en el curso de la operación, uniformizando la absorción de calor por los granos, aceleran la deshidratación y la hacen más completa. Así, en una corriente de aire seco, puede pasarse de dihidrato a anhidrita soluble, a una temperatura de 80-120°C. Esta transformación, según el contenido de sulfato cálcico, puede dar lugar a un comienzo de fragado instantáneo o muy acelerado.

Esta deshidratación provoca otros fenómenos, también de consideración; Los elementos de trituración y los blindajes se recubren de una capa, más o menos espesa, de cemento fuertemente sulfatado; esto impide el trabajo de dichas piezas, disminuye la finura y, al intentar corregirla, reduciendo la alimentación, sube la temperatura, y se ha de parar la operación. Al mismo tiempo, al fijarse el SO_3 en los productos que quedan adheridos a las paredes, disminuye en los productos que se retiran, y, al intentar corregirlo, se producen unas variaciones en dicho contenido.

Vistos todos estos hechos, que provocan una serie de perturbaciones funestas para la calidad del producto, es conveniente evitar el empleo de primeras materias a una temperatura próxima a la de deshidratación. Puede admitirse, entonces, que el yeso penetra en el molino al estado de dihidrato; podemos considerar que el molino está ventilado o no. Aun cuando es té ventilado, lo corriente es que el enfriamiento debido a la ventilación no es suficiente para equilibrar la energía desprendida en la molturación, y se produce una elevación de la temperatura hasta 135°C, provocando una deshidratación total del yeso.

Quando el molino no está ventilado, el desprendimiento de agua crea, en el molino, una atmósfera saturada de vapor: en efecto, si se calcula la cantidad de vapor que se encuentra en el volumen libre de un molino, se constata que sobrepasa la cantidad correspondiente a la tensión de vapor saturado a 107°C . Así pues, teniendo en cuenta, por una parte, la dificultad de molturación de las escorias granuladas corrientemente empleadas, y por otra parte, del hecho de que más del 95 % del trabajo de las piezas de trituración se transforma en calor, se concibe que esta temperatura se sobrepase rápidamente. Por lo tanto, como señala Chassevent, a 107°C , el yeso se encuentra en equilibrio con el hemihidrato. A esta temperatura, la tensión de vapor del yeso es igual a la del hemihidrato, y estos dos cuerpos pueden existir en proporciones cualesquiera, en una atmósfera saturada de vapor de agua, sin que haya deshidratación del yeso. La temperatura de 107°C es una temperatura de equilibrio entre el hemihidrato y el yeso, y no la temperatura de deshidratación de éste, como se ha indicado muchas veces. Por lo tanto, como no se eleve la temperatura, convenientemente, por encima de la de equilibrio, no comienza la deshidratación. Experimentalmente se ha comprobado que

- a) a 108°C , la deshidratación es muy lenta.
- b) hasta 160°C , la deshidratación es, al principio, muy rápida, pero se detiene cuando todo el yeso se ha transformado, prácticamente, en hemihidrato.
- c) de 160°C a 200°C , se obtiene una mezcla de hemihidrato y anhídrita.
- d) por encima de 200°C , se llega rápidamente al sulfato anhidro.

Conviene, pues, añadir agua; su evaporación absorbe una cierta cantidad de calor y el vapor formado impide la deshidratación del yeso; también pueden evitarse, o por lo menos retardarse, los fenómenos del fraguado rápido, por exceso de hemihidrato, y del falso fraguado.

Las curvas de deshidratación quedan afectadas por la presencia de débiles cantidades (0,1 a 0,2 %) de sales minerales (cloruro cálcico y cloruro sódico).

El sulfato cálcico, según la temperatura del molino y su estado de saturación en vapor de agua, puede encontrarse en diversos estados, es decir, formando una mezcla de diversos estados: dihidrato (yeso), α hemihidrato, β hemihidrato, anhidrita soluble β y anhidrita insoluble. Estas formas tienen distintas solubilidades y determinan diferencias de proporciones de agua para obtener una pasta de consistencia normal. Riddell, señala que si el sulfato cálcico está al estado de β hemihidrato; esta proporción de agua es $2\frac{1}{2}$ veces la necesaria - cuando se halla como α hemihidrato. La velocidad de hidratación del β hemihidrato es dos o tres veces más elevada que la del α hemihidrato.

MEDIDAS PREVENTIVAS

La fabricación del cemento de alto horno dispone, para evitar el falso fraguado, de un medio raramente aplicable al cemento Portland: sulfato cálcico de solubilidad estabilizada. El empleo de yeso, tratado térmicamente de forma apropiada para alcanzar una solubilidad débil y estable, libra a la fabricación de los cementos metalúrgicos de estas dificultades. La acción del sulfato cálcico de solubilidad débil y estable -

se explica por su solubilidad y por el desprendimiento, lento y débil, de su calor de hidratación (10,85 cal./g. en 31 h.). A las temperaturas utilizadas para el amasado (inferiores a 40°C), la solución saturada de este sulfato, con débil solubilidad, es tá sobresaturada con respecto al dihidrato, pero es, sin embargo, estable y no deja precipitar el dihidrato más que después de un largo lapso de tiempo.

Se ha establecido un paralelo entre esta acción del sulfato de solubilidad estable y la del hemihidrato, de solubilidad relativamente elevada, y de un desprendimiento de calor de hidratación elevado y rápido (26,3 cal./g. en 3 h.); a este último se puede atribuir el fraguado rápido, provocado por la cristalización en masa del hemihidrato al estado de dihidrato.

Aunque el empleo de sulfato cálcico de solubilidad estabilizada lleva consigo unos gastos suplementarios, se compensa fácilmente por:

- a) una economía de fuerza motriz en la molturación.
- b) la liberación de la preocupación del falso fraguado.
- c) la calidad superior y regular.

Sin embargo, en el caso del cemento Portland, la solubilidad de tal sulfato es insuficiente para retardar la solubilidad de los aluminatos y su precipitación al estado de aluminatos hidratados; en este caso, su empleo no fué satisfactorio, vistas las irregularidades constatadas en el fraguado, tanto en cemento como en hormigón. S. F. S.

- - -