

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

617 - 41 NUEVAS TECNICAS PARA EL ESTUDIO DEL FRAGUADO DE LOS AGLOME-  
RANTES HIDRAULICOS - III Aplicación al Cemento Aluminoso.

por J. Calleja, Doctor en Ciencias.

-----

R E S U M E N

En el presente trabajo se trata de establecer experimentalmente las diferencias entre los cementos aluminosos y los portland - en cuanto a su comportamiento frente a una nueva técnica que ya fué descrita (1) (2), para determinar el tiempo de fraguado (principio, fin e intervalo), basada en las variaciones de resistencia eléctrica de pastas confeccionadas con dichos cementos.

Los resultados experimentales conducen a la conclusión de que esta técnica no puede ser aplicada al cemento aluminoso, al menos en la misma forma en que lo es para el portland, debido a que muy verosimilmente existe una superposición parcial de los procesos de fraguado y endurecimiento en el caso del cemento aluminoso.

-----

En publicaciones anteriores (1) (2) se expusieron los fundamentos, resultados y condiciones de empleo de una técnica para el estudio del fraguado de los aglomerantes, basada en la observación del curso de la resistencia eléctrica de pastas acuosas de consistencia normal, confeccionadas con cementos de tipo portland.

-----

(1) Calleja, J., Ultimos Avances, Nº 25, pág. 17-24; Nº 26, pág. 16-27

(2) Calleja, J., Ultimos Avances, Nº 27, pág. 16-24

En la presente comunicación se exponen los resultados de un estudio encaminado a determinar la aplicabilidad de dicha técnica a los cementos de alto contenido en alúmina (cementos aluminosos o fundidos), notablemente diferentes del portland, tanto desde el punto de vista de las materias primas que intervienen en su fabricación, como en el proceso de ésta, así como también en cuanto al curso de su fraguado y endurecimiento, y a las condiciones de su utilización práctica. (3) (4).

Son varios los casos en que se ha puesto de manifiesto un comportamiento distinto del cemento aluminoso con relación al portland, particularmente en cuanto al fraguado y endurecimiento se refiere.

Shimizu (5) al estudiar la conductividad eléctrica de pastas de cemento en condiciones isotérmicas, encuentra en las curvas conductividad-tiempo dos puntos de inflexión en el caso del cemento aluminoso, mientras que en el caso del cemento portland solo detecta uno.

Michelsen (6) al estudiar las corrientes galvánicas que se crean entre dos metales diferentes introducidos en una pasta de cemento y tratar de aplicar el hecho a la determinación del tiempo de fraguado, halla que el procedimiento no es aplicable a ciertos tipos especiales de cemento, entre ellos el aluminoso, poniendo de manifiesto una falta de concordancia entre las curvas tensión-tiempo y temperatura-tiempo. Los resultados de Michelsen discrepan también de los obtenidos por el método de Vicat.

---

(3) Travers, A., IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada Tomo III, Grupo II Conferencias, pág. 9. Madrid 1934.

(4) High Alumina Cement. Building Research Station Digest Nº 27 Febrero 1951.

(5) Shimizu, Y., Concrete Cements, Mayo 1929, pág. 109

(6) Michelsen, S., Zement, 22, 475 (1933).

Jesser (7) considerando fenómenos electrostáticos que tienen lugar durante el fraguado y endurecimiento de los cementos, halla diferencias notables entre el portland de una parte y el Sorel y aluminoso de otra, en el sentido de que el endurecimiento de estos últimos no es, como el de aquel, un proceso continuo.

Brocard (8) halla asimismo diferencias en el fraguado del cemento aluminoso con relación al portland en cuanto a la acción de la temperatura.

#### TECNICA Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

La técnica utilizada es la misma ya descrita en otro lugar (1), habiéndose trabajado con pastas puras de cemento aluminoso y verificándose el fraguado en condiciones casi adiabáticas.

Se emplearon dos muestras diferentes de cemento, procedentes de una misma fábrica, pero tomadas de obras distintas y en distintas épocas.

Se determinó en cada experiencia el curso de la curva resistencia eléctrica-tiempo ( $R - t$ ) así como el de la temperatura-tiempo ( $T - t$ ).

El porcentaje de agua de amasado en la pasta fué en general el preciso para conseguir la consistencia normal según el ensayo clásico, aunque en algunas experiencias se hizo variar la cifra

---

(7) Jesser, L., Zement, 23, 514 (1934); 23, 665 (1934),

(8) Brocard, J., Ann. Inst. Techn. Bât. Trav. Publ., Nº 54, diciembre 1948.

correspondiente con objeto de determinar la influencia de dicha varia  
ción de los resultados.

Estos se exponen en los cuadro 1, 2 y gráficos de las figu-  
ras 2 y 3, correspondientes a las dos series de experiencias llevadas  
a cabo con cada una de las dos muestras ya indicadas.

De la observación de los cuadros y las figuras, y al tratar  
de aplicar al caso del cemento aluminoso las conclusiones encontradas  
para el portland cuando se utiliza la técnica descrita (1), se deduce  
que el principio, fin e intervalo de fragado son distintos en el caso  
del cemento aluminoso, cuando se determinan a partir de las curvas -  
R - t o de las T - t, respectivamente.

Asimismo se observa que, tanto el principio como el final -  
del fraguado según las curvas R - t, vienen adelantados, sobre todo  
el final, con relación a los señalados por las curvas T - t.

El intervalo del fraguado es mucho más amplio en el caso de  
las curvas T - t que en el de las R - t.

Al comparar los valores absolutos de la resistencia elèctri-  
ca encontrada en la pasta del cemento portland, con la hallada en el -  
caso del cemento aluminoso, se ve que esta última es mucho mayor que  
aquella -del orden de diez veces-, así como que su crecimiento a par-  
tir del segundo mínimo de curva R - t es mucho más rápido también en  
el segundo caso.

La elevación de temperatura es asimismo en el caso del alu-  
minoso, superior a la observada en general con los cementos portland.

Las diferencias entre las dos series de experiencias lleva-  
das a cabo con las muestras de una procedencia común son perfectamen-  
te explicables por las distintas condiciones y tiempo de conservación  
de dichas muestras, pues como es sabido, la meteorización y sobre to-

do la temperatura, afectan de modo muy notable al cemento aluminoso durante su periodo de almacenaje. Igualmente tiene una influencia extraordinaria la temperatura del agua de amasado y la del ambiente durante el fraguado (8).

En las experiencias de la primera serie se observan los siguientes hechos; a) una temperatura máxima alcanzada de unos 35°C, siendo la subida de ésta lenta y teniendo lugar en un amplio intervalo de tiempo; b) la resistencia eléctrica inicial de unos 200 ohmios sube a 350 - 1000 ohmios al cabo de 9 horas. El aumento de resistencia eléctrica después del segundo mínimo de las curvas R - t es poco rápido; c) la diferencia en los principios de fraguado según las curvas T - t y R - t, y en los finales, es de 1 hora y 5 horas respectivamente, siendo estas diferencias prácticamente constantes.

Los datos correspondientes a las experiencias de la segunda serie son los siguientes; a) una temperatura máxima alcanzada de unos 45 - 50° C, siendo la subida de ésta rápida y verificándose en un corto intervalo de tiempo; b) la resistencia eléctrica inicial de unos 250 - 300 ohmios sube a 1100 ohmios en todos los casos al cabo de 9 horas. El aumento de resistencia eléctrica después del segundo mínimo de las curvas R - t es muy rápido; c) la diferencia en los principios del fraguado según las curvas T - t y R - t, y en los finales, es de 1 hora y 2½ - 3 horas respectivamente, siendo estas diferencias prácticamente constantes.

En ambas series de experiencias se observa una coincidencia en el tiempo, de los puntos que marcan el comienzo del fraguado en las curvas T - t y los máximos de las R - t.

En cuanto al distinto porcentaje de agua utilizada en los amasados, su influencia no es muy clara en las experiencias realizadas, al menos con las cifras que se han manejado, como puede apreciarse

se en los cuadros 1 y 2.

## DISCUSION

Al discutir e interpretar los resultados experimentales - que quedan expuestos y compararlos con los obtenidos al estudiar el cemento portland, se parte de la base, ya establecida en otro lugar (1), de que para cualquier tipo de aglomerante hidráulico cuyas reacciones de hidratación son exotérmicas, el comienzo y final del fraguado en condiciones casi adiabáticas vienen dadas por el momento en que la temperatura comienza a elevarse de modo apreciable y el momento en que se alcanza el máximo de temperatura, respectivamente.

Según esto, vista la relación entre las curvas  $T - t$  y  $R - t$  en las figuras 2 y 3, queda manifiesto que, a diferencia de lo que ocurre con el cemento portland, ni el primer mínimo de las curvas  $R - t$  coincide con el comienzo del fraguado ni el segundo con el final del mismo.

Por otra parte, dada la coincidencia entre el comienzo del fraguado según las curvas,  $T - t$  y los máximos de las curvas  $R - t$ , éstas parecen señalar dicho comienzo.

La figura 4 representa la curva  $T - t$  y la  $R - t$  real, en el caso de las experiencias de la segunda serie, así como las curvas  $R - t$  (punteadas) que deberían obtenerse si el cemento aluminoso se comportase como el portland. Se observa que el principio P y el final F del fraguado según la curva  $T - t$  y según las  $R - t$  punteadas, correspondientes al comportamiento del portland, se hallan desplazadas hacia la derecha con relación a los puntos P' y F' de la curva  $R - t$  del aluminoso. Asimismo, el intervalo I es mayor que el I'.

De una manera que bien puede llamarse intuitiva, se acostumbra en general a considerar el fraguado y el endurecimiento de los aglomerantes hidráulicos como fenómenos sucesivos y no simultáneos.

Sin pretender definir de manera total el fraguado y el endurecimiento, puede considerarse al primero como el conjunto de transformaciones fisicoquímicas que el aglomerante experimenta desde que se pone en contacto con el agua de amasado hasta que dichas transformaciones cesan virtualmente, es decir, hasta el momento en que la velocidad con que transcurren es muy pequeña comparada con la desarrollada en instantes inmediatamente anteriores. El endurecimiento sería el conjunto de transformaciones físicas y fisicoquímicas, lentas ya, o diferidas, que el aglomerante experimenta a partir del final del fraguado.

Estas definiciones, convencionales desde luego, concuerdan con el punto de vista intuitivo antes señalado.

El esquema 1 de la figura 4, correspondiente al cemento portland, indica que el comportamiento de éste es perfectamente aplicable suponiendo el fraguado y el endurecimiento como fenómenos sucesivos.

El esquema 2, correspondiente al cemento aluminoso, indica que el comportamiento de éste exige admitir una cierta superposición o simultaneidad de ambos fenómenos, a base de las siguientes consideraciones.

La conductividad y por tanto la resistencia eléctrica del sistema constituido por la pasta de cemento depende de la conductividad iónica de la "disolución", función a su vez de otros factores, entre ellos la temperatura, y de la resistencia de tipo ohmico correspondiente a la fase sólida final, que crece continuamente, como consecuencia del desarrollo del proceso de fraguado, según se señalaba en otro lugar (1).

A partir del comienzo del fraguado, dicho proceso tiende a elevar de modo continuo la resistencia eléctrica de la pasta en evolución, mientras que la temperatura, afectando más a la "disolución" que a la fase sólida, tiende a disminuir aquella (\*). El máximo M de las curvas b marca el equilibrio de ambas tendencias, y a partir de él el predominio de la segunda sobre la primera. Análogamente el mínimo F marca un nuevo equilibrio y a partir de él - el predominio definitivo del primer efecto sobre el segundo, una vez alcanzado el máximo de la curva T - t.

Considerando ahora la curva a del cemento aluminoso, ya antes de presentarse el comienzo de fraguado dado por el punto P de la curva T - t, aparece un mínimo P' en la curva R - t, a partir del cual crece la resistencia eléctrica. Tal crecimiento hay que atribuirlo a un cambio en la fase sólida en el sentido de un aumento de rigidez.

En M' comienza a elevarse muy notablemente la temperatura y entonces el efecto de ésta es superior, durante un cierto tiempo, al efecto contrario causado por el aumento de rigidez de la fase sólida, disminuyendo la resistencia eléctrica hasta alcanzar F'. En consecuencia, M' señalaría en la curva R - t el comienzo del fraguado del cemento aluminoso.

---

(\*) Por otra parte si la pasta se comportase como un sólido semiconductor (8), también el aumento de temperatura causaría en ella una disminución de resistencia eléctrica, aunque tal efecto sería sensible sólo a temperaturas mucho más elevadas que las consideradas aquí.

En  $F'$  en que, como se ve, no se ha alcanzado aún el máximo de la curva  $T - t$ , vuelve a ser más notable el efecto de los cambios que tienen lugar en la fase sólida, prevaleciendo éste en adelante, de una manera tan definitiva ya, que el máximo  $F$  de  $T - t$  no se refleja en forma de ningún cambio, en la marcha continuamente creciente de la última rama de la curva  $R - t$ .

En definitiva, al no señalar  $F'$  el final del fraguado, éste queda sin acusarse en las curvas  $R - t$  correspondientes al cemento aluminoso.

Que la primera rama ascendente  $P'M'$  es debida a una modificación de la fase sólida, más bien que a una disminución de la concentración iónica de la "disolución", como explicación alternativa, parece evidente puesto que la temperatura aumenta la solubilidad de los componentes del cemento (8) y también la movilidad iónica de la disolución obtenida y, por ello, de no existir una modificación de la fase sólida, operante en sentido contrario, la rama  $M'F'$  debería también descender durante un intervalo más amplio, correspondiente al intervalo creciente  $P - F$  de la curva  $T - t$ .

Como quedó indicado en (1), el punto  $F'$  de  $R - t$  se adelanta algo con relación al  $F$  de  $T - t$ , debido a la inercia inherente al método utilizado en nuestro caso para obtener la curva  $T - t$ , pero esto, evidentemente, no explica el retraso tan grande observado con el cemento aluminoso.

El hecho de que el valor absoluto de la resistencia eléctrica de la pasta de cemento aluminoso sea mucho mayor que el que corresponde a la pasta de cemento portland, nada tiene de particular si se considera que el cemento aluminoso en general, por las materias primas empleadas en su obtención y por su constitución, apenas contiene

álcalis ni libera cal al fraguar (9) (10), por lo que la concentración iónica en la fase disolución es, respecto de estos componentes, mucho menor que en el portland, y, en consecuencia, es menor también la conductividad de aquella.

De lo dicho resulta que en el caso del cemento aluminoso - las curvas T - t son mucho más valiosas que las R - t, al menos en lo que respecta a la determinación del final del fraguado. Esta circunstancia se da también con cualquiera de los métodos utilizados para dicho objeto, en particular con los basados en la evolución de las propiedades mecánicas de la pasta, y de modo muy especial con el dé - Vicat, método que sin embargo se ha utilizado y se sigue utilizando - en el presente para el cemento aluminoso.

En efecto, el ensayo de Vicat da para el final del fraguado del cemento aluminoso, un punto que corresponde al intervalo P - F - de la curva T - t, próximo a P.

En los últimos tiempos parece que han surgido en ciertos países dificultades en cuanto al empleo de los cementos aluminosos o fundidos, tal vez por falta de conocimientos suficientes acerca de las condiciones óptimas de su empleo, distintas desde luego a las del portland (3) (4), como se pone de manifiesto al comparar las curvas T - t y R - t de ambos tipos de cemento, al menos en cuanto al fraguado se refiere.

Estos hechos abren camino a nuevas investigaciones sobre el tema.

---

(9) Lea, F. M., y Desch, C. H., Química del Cemento y del Hormigón Marín, 1941. Barcelona

(10) De la Leguera G. D., Rengade, E., Cemento y Hormigón, 1,621 (1930).

### CONCLUSIONES

- 1 - Hechos experimentales confirmados no permiten aplicar al caso del cemento aluminoso las conclusiones a que se llegó en la utilización de una nueva técnica basada en la variación de la resistencia eléctrica de la pasta, para determinar el comienzo y final del fraguado del cemento portland.
- 2 - En el caso del cemento aluminoso, el comienzo del fraguado parece venir dado por el máximo de las curvas R - t, coincidente en el tiempo con el punto de la curva T - t, a partir del cual se eleva rápidamente la temperatura.
- 3 - En el caso del cemento aluminoso el segundo mínimo bien acusado de las curvas R - t no coincide en el tiempo con el máximo de las curvas T - t y, en consecuencia, no indica el final del fraguado.
- 4 - El final del fraguado no se señala en la curva R - t por ningún punto característico en el caso del cemento aluminoso.
- 5 - La explicación de estos hechos parece radicar en una superposición de los fenómenos de fraguado y endurecimiento que en el cemento aluminoso no serían sucesivos sino parcialmente simultáneos.
- 6 - Las diferencias entre los resultados de las series de experiencias con un cemento de la misma procedencia y distinta historia pone una vez más de manifiesto la gran influencia de las condiciones de conservación en el comportamiento del cemento aluminoso.

Cuadro I

Tiempos de Fraguado

Nº de la experiencia	% de agua en la pasta	<u>Según las curvas R - t</u>			<u>Según las curvas I - t</u>			Máximo de las curvas R - t
		Principio horas minutos	Fin horas minutos	Intervalo horas minutos	Principio	Fin	Intervalo	
1	25	0 45	2 35	1 50				
2	26	0 52	2 52	2 00	entre 1 h. 40 m. y 2 h. 10 m.	entre 7 h. 30 m. y 9 h.	de 5 h. 30 m. a 7 h. 30 m.	entre 1 h. 40 m. y 2 h. 10 m.
3	27	1 00	3 05	2 05				
4	N 27,5	1 00	2 50	1 50				
5	N 27,5	0 52	2 50	1 58				
6	28	1 00	3 12	2 12				
7	30	1 00	3 15	2 15				

## Cuadro II

Tiempos de Fraguado

Nº de la experiencia	% de agua en la pasta	<u>Según las curvas R - t</u>			<u>Según las curvas T - t</u>			Máximo de las curvas R - t horas minutos
		Principio horas minutos	Fin horas minutos	Intervalo horas minutos	Principio horas minutos	Fin horas minutos	Intervalo horas minutos	
1	22	4,30	5,55	1,25	5,15	8,20	3,05	5,20
2	22	4,00	5,40	1,40	4,55	7,30	3,35	4,55
3	23	4,15	5,40	1,25	5,30	8,50	3,20	5,10
4	23	4,45	5,45	1,00	5,15	--	--	5,15
5	23	4,30	5,45	1,15	5,20	8,00	2,40	5,20
6	24	4,15	5,50	1,30	5,00	8,05	3,05	5,05
7	24	4,15	5,40	1,25	5,15	8,15	3,00	5,00
8	25	4,30	6,10	1,40	5,30	8,45	3,15	5,30
9	25	4,45	6,00	1,15	5,30	--	--	5,30

- 25 -