

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

617-32 NUEVAS TECNICAS PARA EL ESTUDIO DEL FRAGUADO DE LOS AGLOME-  
RANTES HIDRAULICOS, Por J. Calleja, Doctor en Ciencias, (Conclusión)

### Resultados

Al tratar de dar cuenta del trabajo experimental realizado, nos limitaremos por el momento a exponer los resultados obtenidos en relación con los momentos de principio y fin del fraguado.

La figura 1 muestra alguno de estos resultados según la técnica que ha sido descrita. La parte superior presenta las curvas temperatura-tiempo (T-t) y la inferior las curvas resistencia-tiempo (R-t) de las correspondientes experiencias, durante el fraguado de diferentes tipos de cemento portland.

Es interesante señalar que las curvas T-t presenten dos puntos bien definidos, los cuales están indicados para cada una en el gráfico. El primero, a la izquierda, es el punto en que la temperatura comienza a crecer de manera lenta pero continuada; el segundo, a la derecha, es aquel en que la temperatura alcanza su valor máximo.

Las curvas R-t presentan también dos puntos bien definidos. El de la izquierda es el punto en que la resistencia comienza a aumentar con más o menos rapidez (curvas 1, 2 y 3). Eventualmente puede corresponder a un mínimo no muy acusado (curvas 4 y 5). El segundo punto, a la derecha, es en todo caso un mínimo bien definido.

Conviene señalar también la correspondencia entre las abscisas de los puntos mencionados en los dos tipos de curvas descritas. Como hecho de apreciación casi general puede decirse que los máximos de las curvas T-t aparecen algo desplazados hacia la derecha con relación a los mínimos de las curvas R-t, si bien presentan siempre -

una perfecta correspondencia.

Los dos puntos señalados de las curvas R-t marcan respectivamente el momento en que el fraguado comienza y termina. Esto se discutirá más adelante con todo detalle.

Las curvas R-t presentan también un máximo cuya posición es variable y parece depender de condiciones experimentales secundarias.

Respecto de la precisión, sensibilidad y reproducibilidad alcanzadas con el método eléctrico para determinar el tiempo de fraguado de un cemento, las figuras 2 y 3 presentan curvas correspondientes a experiencias en condiciones tan comparables como fué posible, con los mismos cementos utilizados para obtener las curvas 1 y 2 de la fig. 1, si bien las condiciones experimentales fueron algo distintas para éstas. Los mismos resultados se obtuvieron en numerosas experiencias realizadas con los cementos que sirvieron para obtener las curvas 4, 5 y algunas otras no registradas en los gráficos.

Las máximas discrepancias que se han registrado con relación al comienzo y final del fraguado están comprendidas en un margen de 15 minutos. Esto sucede para experiencias efectuadas en condiciones comparables y el margen no es excesivo si se consideran las circunstancias experimentales de los ensayos, como se discutirá en breve.

La parte inferior de las figuras 1 y 2 representa la curva para cada uno de los distintos cementos investigados. No solamente en el caso de cementos diferentes, sino también para las distintas variedades de un tipo dado de cemento, las correspondientes curvas difieren notablemente unas de otras, presentando cada una su forma característica que puede ser reproducida con toda facilidad.

## D I S C U S I O N

Se cree conveniente hacer algunas observaciones teóricas acerca de las variaciones experimentadas por la resistencia eléctrica de una pasta de cemento durante el curso de su fraguado. Dejando aparte por el momento las varias teorías expuestas para explicar el proceso fisicoquímico del fraguado de un cemento, admitiremos que en el transcurso del mismo cristalizan productos de hidratación procedentes de otros anhídridos, de menor solubilidad, puesto que una disolución saturada en los primeros resulta sobresaturada con relación a los segundos que además son más estables. A partir de esto, es fácil explicar de modo esquemático la variación de la resistencia eléctrica desde el momento en que se confecciona la pasta hasta que el fraguado termina y la probeta entra en el periodo de endurecimiento, y aún después.

Inicialmente, al ponerse en contacto los componentes anhídricos del cemento con el agua de amasado, tendrá lugar la disolución o hidrólisis de los más solubles o hidrolizables (alcalis, aluminatos, etc. en el caso del cemento portland). Ello da por resultado una pasta muy poco fluida a causa de la pequeña cantidad de agua normalmente usada en el amasado. No obstante, este agua dará lugar a una "disolución" con una cierta concentración iónica que, en general, estará fijada por la del ión hidroxilo  $\text{OH}^-$ , dado el carácter básico de los componentes del cemento.

La conductividad eléctrica del sistema heterogéneo constituido por la pasta será debida a dos factores. Uno la conductividad iónica de la disolución, la cual, naturalmente, dependerá de la concentración, de la viscosidad, de la temperatura y del tipo de iones presentes en cada momento en la disolución. Este factor es en todo semejante a lo que se entiende por conductividad iónica de una disolución ordinaria.

Otro factor a considerar, que puede ser asimilado a una -

resistencia de tipo óhmico, es el debido al incremento de la cohesión y resistencia mecánica de la probeta a medida que se desarrolla el proceso de fraguado. Es decir, puesto que el sistema es heterogéneo, su conductividad eléctrica en cada momento dependerá de los cambios que experimentan la fase sólida y la fase disolución. Estos cambios están íntimamente ligados, puesto que la concentración de la disolución depende fundamentalmente del agua disponible en cada instante, mientras que la composición y textura de la fase sólida dependen del agua combinada. La suma total de estas dos cantidades de agua es el agua añadida a la mezcla, sin tener en cuenta la pérdida por evaporación. Es evidente que los dos factores que afectan a la conductividad del sistema son inseparables pero, no obstante, debe señalarse su carácter distinto y su existencia real.

Desde el momento en que termina el amasado de la pasta hasta que el fraguado comienza a ser apreciable, la composición y concentración de la "disolución" una vez formada, así como la textura de la fase sólida, apenas varían. De aquí que la conductividad del sistema no se altere y que la resistencia permanezca prácticamente constante hasta el momento en que comienza el proceso del fraguado.

Durante éste, los productos resultantes de la hidratación cristalizan y se separan de la disolución, pasando a ésta nuevos productos anhidros para restablecer el equilibrio. Esto tiene lugar hasta que todos los componentes anhidros han pasado a la disolución y de ella han cristalizado los hidratados correspondientes.

Pero tan pronto como estos comienzan a separarse, la cantidad de agua en forma combinada aumenta, la de la "disolución" disminuye y, paralelamente, la textura de la fase sólida se modifica. En la disolución la concentración y viscosidad aumentan, de forma que la movilidad de los iones se ve disminuida. En la fase sólida aumenta también la rigidez. Es decir, los dos factores que afectan a la conductividad del sistema se modifican durante el proceso de -

fraguado en el sentido de hacer aumentar la resistencia eléctrica - tan pronto como aquél comienza.

Al final del fraguado la pasta comienza a endurecer. La - evaporación y absorción de agua continúan, de modo que a partir de este punto la resistencia óhmica aumenta todavía más, al tiempo que disminuye la conductividad iónica. Como resultado de todo esto debe rá observarse al final del proceso un nuevo aumento de resistencia - aún más apreciable que el primero.

Si se tratara de seguir el curso de este fenómeno mediante curvas resistencia-tiempo, representando la primera en ordenadas y - el segundo en abscisas, estas curvas presentarían la forma indicada en la fig. 4, 1 , pues desde el punto de vista físico es razonable su- poner que la resistencia eléctrica aumentará con el tiempo de manera retardada, puesto que la cantidad de compuestos hidratados que crista- lizan aumenta a medida que el fraguado avanza y esto debe dificultar la cristalización y separación del resto del material, y tanto más - cuanto más próximo esté el final del proceso.

De modo semejante, el aumento de la resistencia eléctrica durante el periodo de endurecimiento debe ser un proceso retardado, al menos hacia el final del mismo, pues el mecanismo fisicoquímico que explica el endurecimiento (evaporación, ordenación cristalina, difusión, etc.), ha de tener un fin y por ello el valor final de -  $dR/dt$  debe ser cero. Según lo anterior, los puntos A y B represen- tan, respectivamente, el comienzo y final del proceso de fraguado.

Todo esto habría que referirlo, naturalmente, a condicio- nes ideales. Es decir, sería menester que todo cambio de la resis- tencia eléctrica del sistema fuese debido a un cambio paralelo de sus propiedades fisicoquímicas, excluyendo la influencia de cual- quier otro factor de tipo físico.

De hecho no pueden dejar de considerarse algunas de estas influencias, por ejemplo, la de la temperatura. Durante el fraguado se desprende una cierta cantidad de calor que, a menos de ser absorbido, causará un aumento de la temperatura de la pasta, el cual tenderá a reducir el valor de la resistencia eléctrica, puesto que hará disminuir la viscosidad de la "disolución", aumentando en consecuencia la movilidad iónica.

Por esta razón es conveniente considerar cual sería la forma de las curvas previamente descritas, teniendo en cuenta el inevitable aumento de temperatura. Comenzaremos por estudiar el curso de la temperatura durante el fraguado.

En condiciones adiabáticas, la curva que define la cantidad de calor cedido por un cemento durante su hidratación tiene la forma indicada en la fig. 4, I, y tiende asintóticamente hacia un valor constante con el tiempo. Si las condiciones no son adiabáticas, la curva presentará un máximo (II y III).

Dejando aparte el hecho de que los cementos ceden calor durante meses después de su amasado (si bien la mayor parte es cedido en los primeros periodos), y que la velocidad a la cual se desprende el calor depende de la composición del cemento, hay métodos de medir esta velocidad, relacionándola con otra variable a la que esté ligada y que sea más fácil de medir experimentalmente. Esta variable, en condiciones adiabáticas, es la temperatura de la pasta en cada momento. Las curvas temperatura-tiempo en tales condiciones tienden también asintóticamente hacia un valor constante. Si las condiciones no son adiabáticas, entonces, como en el caso del calor desprendido, la curva de temperatura presentará un máximo.

Los máximos de ambos tipos de curvas tendrán la misma abscisa, la cual se hallará tanto más próxima a la de los puntos -

en que las curvas adiabáticas dejan de crecer rápidamente, cuanto - las condiciones experimentales se aproximen más a las adiabáticas - perfectas. Las curvas de la parte superior de la fig. 4 pueden repre sentar calor desprendido ( $Q-t$ ) o temperatura ( $T-t$ ), según la corres pondiente ordenada.

Las curvas  $Q-t$  que representan la cantidad de calor cedi do en la hidratación, dan una idea del curso de este fenómeno hasta el momento considerado. Es razonable suponer que el fenómeno ha con cluido cuando no se observa desprendimiento apreciable de calor, es decir, cuando se alcanza el final de la rama abrupta de las curvas adiabáticas o el máximo de las casi adiabáticas.

Definiendo como fraguado el conjunto de transformaciones que experimenta un material hidráulico en presencia de agua conve nientemente dosificada, el fin del proceso vendrá dado por el mo - mento en que se alcanza el punto M en las curvas  $Q-t$  o el M' en las  $T-t$ . Análogamente, el comienzo corresponderá al punto en que se ob serva el principio de un crecimiento sostenido aunque lento en di - chas curvas.

Dada la forma de las curvas  $T-t$ , puede preverse la influen cia de la temperatura en las curvas  $R-t$ . Al valor máximo de las pri meras corresponderá muy probablemente un mínimo en las segundas, y la rama descendente b', corresponderá en  $R-t$  una sección ascendente. En cuanto a la sección correspondiente a la a', la cuestión es más compleja. Por una parte, la resistencia tiende a aumentar debido a la progresiva hidratación y cristalización, si bien este aumento es retardado (sección A-B de la curva 1 en la fig. 4). De otro lado, - la resistencia debe disminuir al crecer la temperatura según a'.

Por ello la sección A-B habrá de ser decreciente a partir del momento en que el segundo efecto sobrepase al primero y, en con secuencia, presentará un máximo en dicho instante. Al alcanzarse el

punto M' en T-t, la sección A-B presentará un mínimo y a partir de él habrá una rama ascendente que corresponderá a la sección descendente b'.

Por lo expuesto es fácil apreciar la correspondencia en una misma abscisa del máximo M' de T-t y el mínimo B' de R-t. M' coincidirá también con B. El máximo M de R-t no tiene ningún significado físico particular; indica simplemente el punto en el cual la tendencia de la resistencia a disminuir, como consecuencia de la elevación de temperatura, iguala a su tendencia a aumentar, conforme avanza el proceso del fraguado.

Debe considerarse también la posibilidad de que, debido a circunstancias desfavorables, los dos puntos A y B' que caracterizan el fenómeno, queden enmascarados. Tal podría suceder, por ejemplo, si la influencia de la temperatura creciente, tendiendo a rebajar la resistencia, dejase sentir sus efectos ya desde el punto A. En tal caso el efecto podría ser una prolongación del tramo inicial de la curva R-t. También podría suceder que la rama ascendente A-M fuese descendente, no presentándose el máximo M. Otra posibilidad es la de obtener una curva como la 4 en la fig. 4.

Por todo ello pueden surgir errores al tomar el punto A' por el A. Tampoco sería fácil determinar en la curva experimental la posición del mínimo B, especialmente en el caso de la curva punteada 5. Sin embargo, tales casos no se darán con frecuencia pues, como queda indicado, exigen circunstancias desfavorablemente concurrentes.

Hasta aquí se ha considerado la influencia de la temperatura en las curvas R-t para condiciones ordinarias, sin adoptar precauciones especiales. Por supuesto que si las experiencias se efectúan en condiciones isotérmicas utilizando pequeñas cantidades de pasta a fin de absorber fácil y totalmente el calor desprendido, entonces

se elimina la influencia de la temperatura y las curvas obtenidas serán del tipo de la 1 en la fig. 4.

De acuerdo con cuanto queda expuesto en estas consideraciones teóricas, en el caso de un proceso complejo, exotérmico en conjunto, es razonable suponer, al menos desde un punto de vista práctico, que comienza cuando la temperatura empieza a crecer de modo continuo, y también que concluye cuando se alcanza el máximo de temperatura (o la zona de constancia en condiciones adiabáticas).

Teniendo esto en cuenta, y en vista de la correspondencia entre las curvas T-t y R-t, parece justificado admitir que el principio y fin de fraguado, en unas ciertas condiciones de trabajo, están definidos por las abscisas de los puntos de las curvas R-t ya mencionados.

En cuanto al desplazamiento de los máximos de T-t con respecto a los mínimos de R-t, es lógico si se tiene en cuenta que el método utilizado para medir la resistencia hace posible registrar cambios instantáneos, lo que no sucede con el método empleado para medir la temperatura, ya que éste exige un cierto tiempo para que se establezca el equilibrio térmico entre el sistema en evolución y el artificio para la medida. A este respecto, las curvas R-t son más precisas que las T-t al menos en nuestro caso particular.

En relación con la precisión del método, el campo de variación observado en el comienzo y final del fraguado no es grande si se consideran las múltiples variables experimentales que pueden influir en los resultados, y que van desde la cantidad de pasta utilizada, hasta la naturaleza de las placas metálicas que sirven de electrodos, pasando por la frecuencia de la corriente de alimentación, del puente de medida, al carácter adiabático o no de las experiencias, etc. Y esto sin contar con otras circunstancias no tan fáciles de controlar, tales como el lugar y época del año en que se amasan las pas-

tas, lo que influye en la temperatura del agua de amasado, condiciones de humedad ambiente, etc. Finalmente, el trabajo que recibe la pasta durante el amasado, o, si se prefiere, la práctica del amasador, ya que por el momento no hay norma por la que el amasado esté libre de la influencia del factor personal.

De aquí que no se deba hablar de manera abstracta de principio y fin del fraguado de un aglomerante, sino que sea más correcto referir tales instantes del fenómeno a ciertas condiciones experimentales, muchas de las cuales no son fáciles de definir y controlar, pero que no dejan por ello de influir en los resultados. Así se explicaría el que un mismo cemento dé resultados distintos en circunstancias, que, sólo a primera vista, parecen idénticas.

Por tanto, todas estas variables, las controlables y las que no lo son, explican la dispersión, muy pequeña en todo caso, de los resultados obtenidos en cualquier clase de cemento. Esto da también alguna idea acerca de la sensibilidad del método, tanto más cuanto que, por lo expuesto, pudiera suceder que otro método pareciera más exacto justamente por ser menos sensible.

Puede afirmarse que, en condiciones lo más comparables posible, el método descrito parece más preciso y sensible que cuantos se han utilizado hasta el presente para determinar el principio y el fin del fraguado. Esto lo confirman las curvas 6 y 7 de la fig. 2, determinadas simultáneamente, incluso en condiciones no adiabáticas.

Respecto de la reproducibilidad, algo puede deducirse de lo dicho acerca de precisión y sensibilidad. Tal vez ambas perjudiquen a aquella, al ser imposible fijar todas las variables para conseguir experiencias en idénticas condiciones. Pero ello no sería un argumento en contra de la reproducibilidad, sino que más bien confirmaría la dificultad de repetir experiencias exactamente en las mismas condiciones. Esto podría decirse de cualquier otro método, -

### CONCLUSIONES

Tanto a partir de las consideraciones teóricas como de los resultados experimentales obtenidos hasta ahora, resulta evidente que es amplio al campo de aplicación de la nueva técnica. Sin perjuicio de los resultados que vayan consiguiéndose, los ya logrados permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. Los métodos clásicos para observar el proceso de fraguado de los aglomerantes hidráulicos se manifiestan insuficientemente en cuanto a datos suministrados y a exactitud de los mismos.

2. Por ello valía la pena intentar nuevas técnicas para el estudio, no solo del fraguado, sino también del endurecimiento de aglomerantes, basadas en la variación con el tiempo de magnitudes de carácter eléctrico.

3. Entre ellas se ha considerado en primer lugar la resistencia eléctrica. Las previsiones teóricas y los resultados experimentales de que se da cuenta, ponen de manifiesto que los momentos en que el fraguado comienza y termina quedan indicados en las curvas R-t por puntos bien definidos.

4. Las curvas R-t presentan una perfecta correspondencia con las T-t.

5. Los resultados obtenidos con el método propuesto concuerdan bien en general con los que dan los métodos clásicos. El nuevo método se manifiesta superior a aquellos en precisión, sensibilidad y reproducibilidad, así como en cuanto a posibilidad de nuevas aplicaciones, no sólo como técnica de trabajo en el campo de la investigación, sino también como posible método standard para ensayos de rutina.

6. En todo caso el procedimiento permite ser aplicado en forma automática para registrar gráficamente las curvas R-t.

Ac

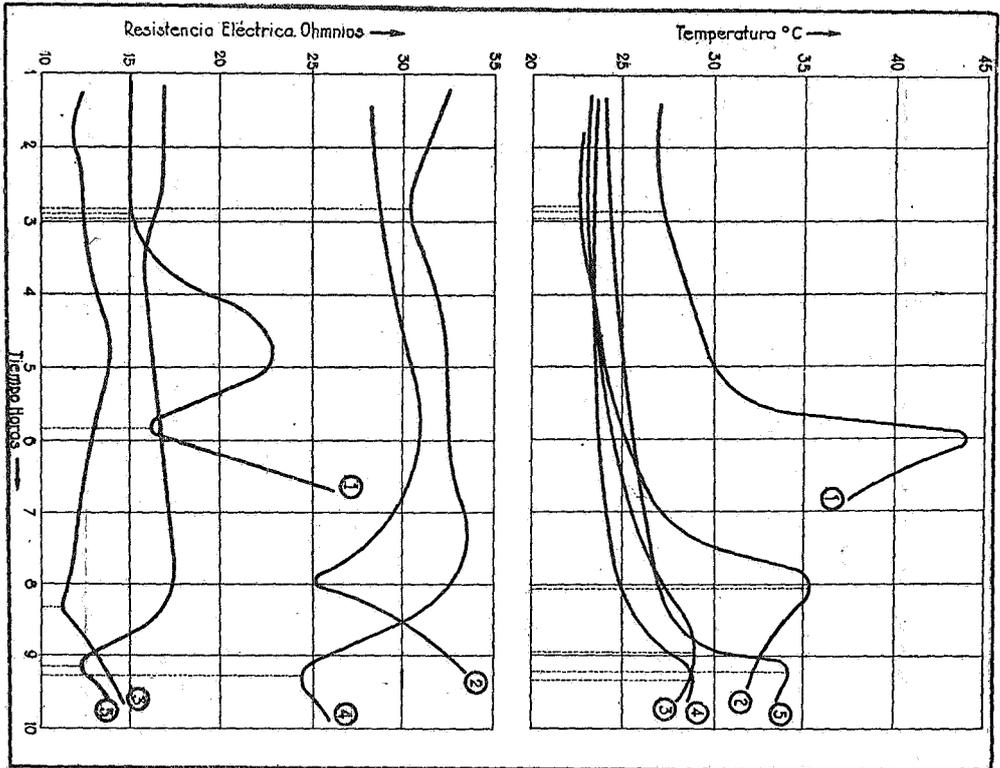


Fig. 1.

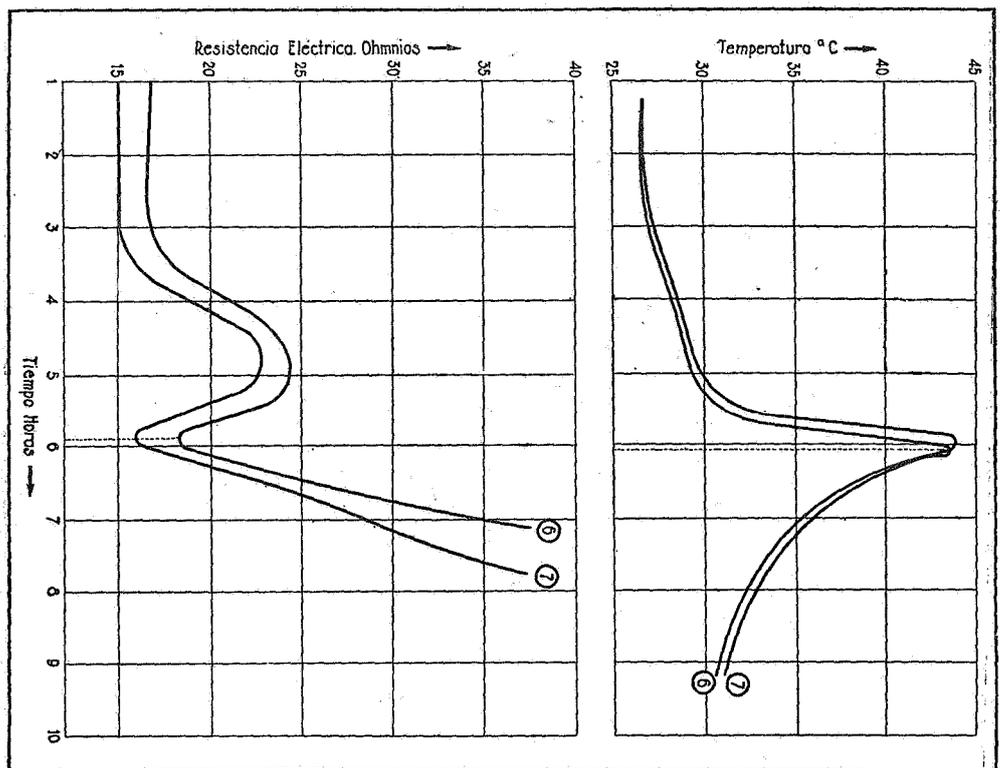


Fig. 2.

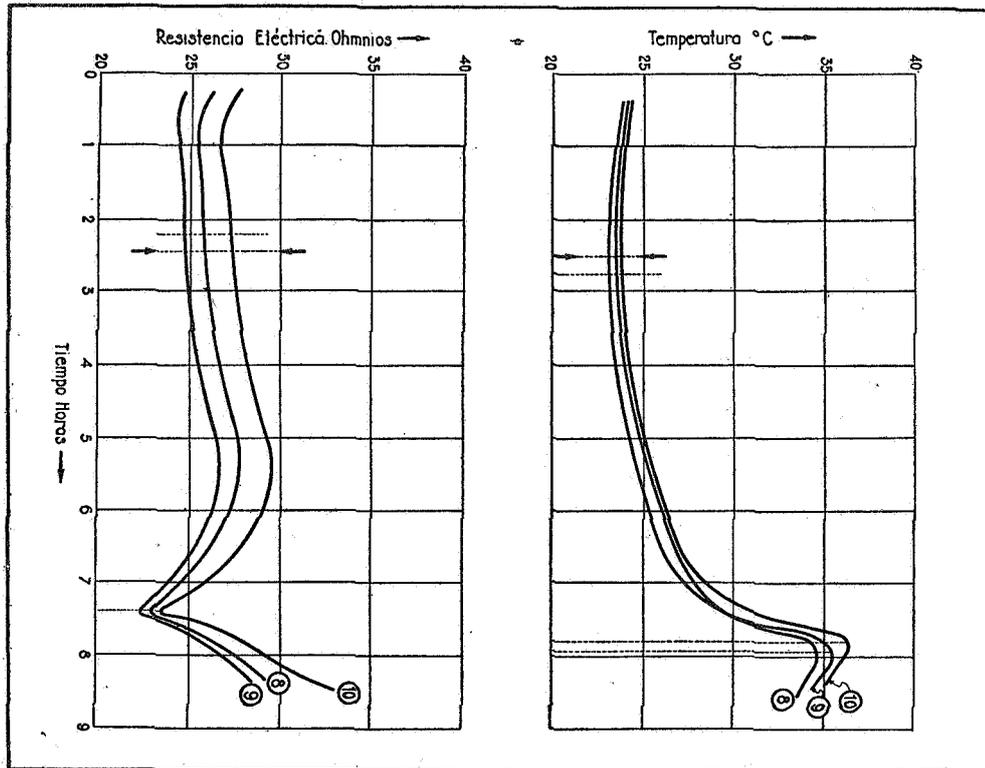


Fig. 3.

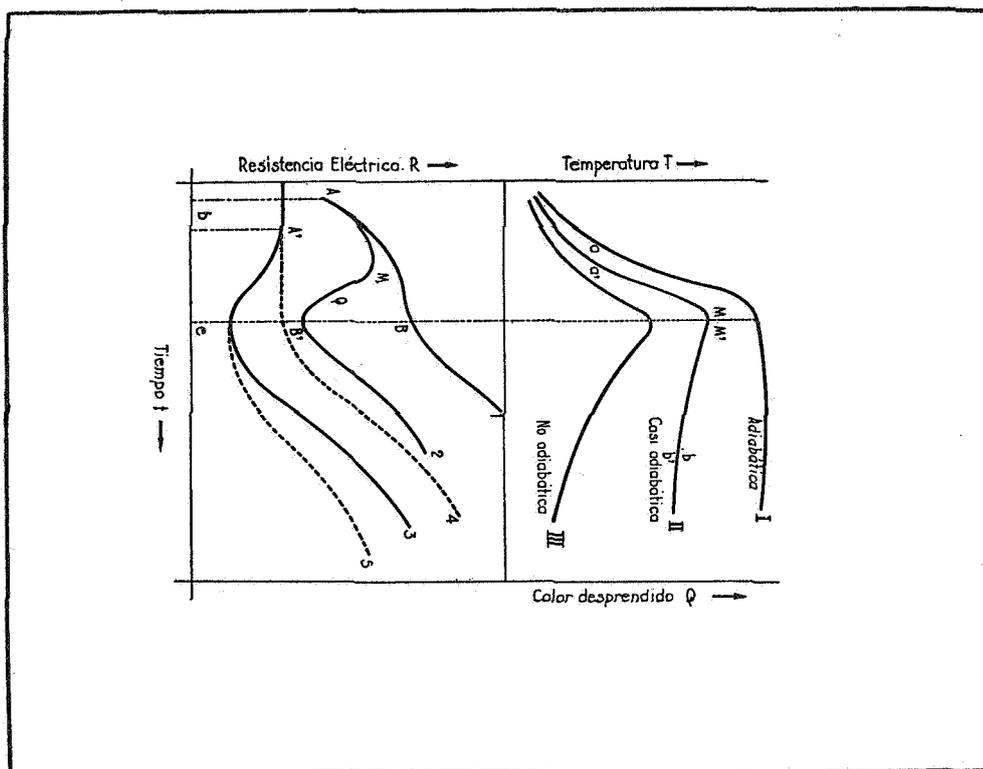


Fig. 4.