

611 - 66

IV Asamblea General de la EUROGYPSUM Madrid, octubre 1964

sobre el empleo de distintos compuestos sulfatados en la fabricación del cemento

H. E. SCHWIETE y U. LUDWIG

Comunicación del Instituto de Petrología metalúrgica de la RWTH⁽¹⁾, Aquisgrán

1. - Introducción

En el año 1824 tuvo lugar el descubrimiento del cemento portland por José Apsdin (1). No pudo transcurrir mucho tiempo sin descubrirse también el efecto retardador que se producía en el fraguado al añadir compuestos sulfatados. Ya en el año 1868 Michaelis (2), en su libro "Los morteros hidráulicos", hacía referencia a los contenidos de SO_3 en distintos cementos ingleses, alemanes y franceses que entonces se ofrecían en el mercado, y cuya cantidad oscilaba entre 0 y 3,2 %. Una primera explicación del efecto de estas adiciones, incorporadas al realizar la molienda del clinker, la intentó dar Candlot (3). Este autor suponía que al efectuar el amasado, el yeso se disuelve, y más tarde precipita, extendiéndose en forma de película y recubriendo los gránulos de clinker. Candlot consideraba perjudicial la reacción de estas sales sulfatadas sobre los aluminatos cálcicos del clinker, ya que se formaba una combinación muy hidratada, para la cual estableció la fórmula:



Candlot comprobó, asimismo, que añadiendo al cemento una proporción de yeso inferior al 2 % se obtenía una elevación de resistencia y que solamente empleando mayores proporciones se producían fenómenos de desintegración. La fórmula deducida por Candlot presenta una sorprendente analogía con la de la combinación $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3Ca \cdot SO_4 \cdot 32H_2O$ que, actualmente, designamos con el nombre de "ettringita". A la fórmula de Candlot le falta un poco de $CaSO_4$ y el agua es el doble de la correcta.

De todos modos, es extraordinaria la exactitud conseguida por Candlot en el año 1890, dados los escasos medios de que entonces podía disponer.

También tiene interés la afirmación de Michaelis (4) de que la cal libre del cemento portland al combinarse con el sulfato cálcico añadido, puede dar lugar a la desintegración del cemento, como pudo comprobarlo con experimentos que realizó en el laboratorio. Por esta

⁽¹⁾ RWTH = Rhein-Westphälische Technische Hochschule = Escuela politécnica del país Rin-Westfalia.

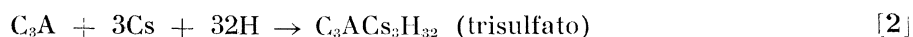
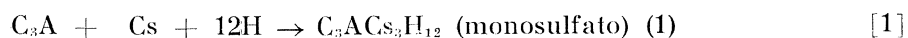
razón, opinaba que convenía añadir al cemento cierta cantidad de puzolana para hacerlo resistente al efecto del agua de mar.

2. - sobre el empleo de diversos compuestos sulfatados en la fabricación del cemento

En los epígrafes que siguen trataremos de las posibles reacciones de los sulfatos con los aluminatos cálcicos y con los ferroaluminatos cálcicos, tanto en los clínkeres como en la parte aluminosa de las escorias siderúrgicas. De aquí deduciremos el efecto retardador de los compuestos sulfatados en el proceso de fraguado. Finalmente, trataremos de las dosificaciones óptimas de sulfato que convendrá emplear en relación con la naturaleza del mismo y con otros parámetros importantes, como son: el tipo de cemento, la finura de molido y la temperatura.

2. 1. Las posibles reacciones de los sulfatos con los constituyentes del clínker y de las escorias siderúrgicas

El aluminato cálcico y el ferroaluminato cálcico, es decir, los cristales mixtos de la serie $C_2F - C_6A_2F^{(1)}$ y los compuestos aluminosos de las escorias siderúrgicas pueden dar lugar, combinados con los sulfatos, a las siguientes reacciones:



La primera ecuación da la reacción del C_3A con el sulfato cálcico y el agua formándose monosulfato. La segunda ecuación da la reacción del C_3A con $3CaSO_4$ y el agua con formación de trisulfato o, modernamente, "ettringita".

Las ecuaciones [3] y [4] indican de qué modo el ion-férrico, Fe^{+++} , y el ion aluminico, Al^{+++} , pueden sustituirse en el monosulfato o en el trisulfato. Además, es posible que en el trisulfato, una parte del sulfato cálcico quede sustituida por el hidróxido cálcico (5). También en el monosulfato se presenta con frecuencia una formación de cristales mixtos comprendida entre C_3ACsH_{12} y C_4AH_{13} (6); es decir, que también aquí el sulfato de calcio puede quedar parcialmente sustituido por hidróxido cálcico.

De modo análogo puede observarse en las escorias siderúrgicas la reacción de la alúmina contenida en la "gehlenita" o en la "melilita" por absorción de sulfato, produciéndose ettrin-

(1) De acuerdo con los símbolos más usados en la bibliografía de la química del cemento utilizaremos en lo sucesivo las siguientes abreviaturas:

C	=	CaO
S	=	SiO ₂
A	=	Al ₂ O ₃
F	=	Fe ₂ O ₃
M	=	MgO
Cs	=	CaSO ₄
H	=	H ₂ O

gita o monosulfato, o también, cristales mixtos en los que una parte de sulfato queda sustituida por hidróxido cálcico (7).

De modo similar reaccionan los minerales del clinker $C_{12}A_7$, CA y CA_2 , que, algunas veces, aunque pocas, se encuentran en él según las normas DIN 1164. Naturalmente —como dijimos ya que ocurre con los ferroaluminatos cálcicos— es necesaria una presencia de cal, para que se formen los sulfoaluminatos cálcicos que contienen gran cantidad de cal.

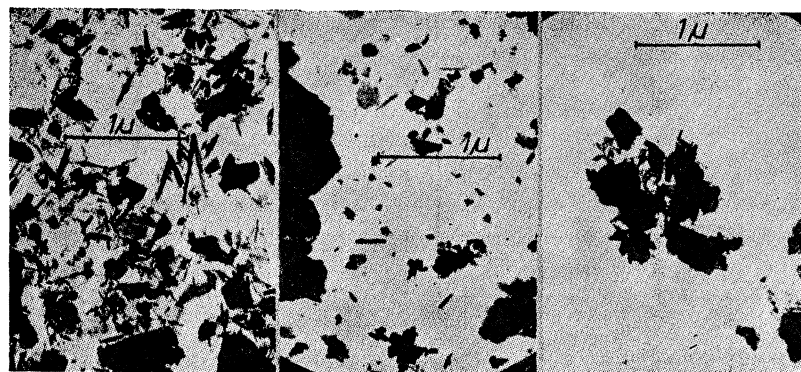
2. 20. Influencia de los compuestos sulfatados sobre el fraguado del cemento

La regulación del fraguado de los distintos cementos por adición de compuestos sulfatados es debida según algunos investigadores al efecto producido sobre la fase en disolución; según otros, se debe a la producción de una película protectora que envuelve a las partículas del clinker, o bien, que envuelve solamente a la porción de C_3A que contienen dichas partículas.

En los epígrafes siguientes nos ocuparemos de ambas teorías.

2. 21. Influencia sobre la composición de la fase en disolución

El efecto de la adición de sulfato sobre el retraso del fraguado lo explicaba Candolt (5), en el año 1890, por una elevación de la concentración de los iones calcio en la disolución con la que se disminuía la solubilidad del aluminato tricálcico. Resulta, por ello, una hidratación retrasada del C_3A y, por lo tanto, también un retraso en las reacciones iniciales. Opinan otros autores, por ejemplo Spohn (9), que la adición de yeso retrasa la hidratación de los silicatos de calcio; según Ward (10), por el contrario, la acelera. La influencia de la adición de yeso en la formación de los silicatos de calcio hidratados fue comprobada por Schwiete y Kurczyk (11), como se puede apreciar en la siguiente figura. En ella se ve que al aumentar la dosificación de yeso, la longitud media de las fases tipo tobermorita decrece desde 5.000 Å hasta menos de 2.000 Å (fig. 1).



0,0 % YESO

0,5 % YESO

1,5 % YESO

LONGITUD MEDIA DE LAS FASES TOBERMORITICAS

5000 Å

2000 Å

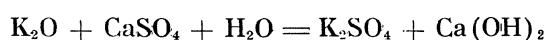
< 2000 Å

DURACION DE LA HIDRACION: 28 DIAS, $t = 30^{\circ} C$, $a/c = 0,5$

Fig. 1.—Estudio óptico-electrónico en el sistema C_3S -yeso-agua.

Según otra teoría —defendida por Hedin (12) y Pontoppidan (13)— el investigador Köhl (14) supone que la formación del gel del silicato cálcico hidratado debe resultar muy favorecida por los iones del aluminato cálcico. Ahora bien, si una parte del aluminato cálcico precipita en la solución, en forma de trisulfato, por la acción de los iones sulfato, nos encontramos con la resultante de un retraso en la formación del gel de los silicatos cálcicos hidratados.

Son todavía más complicadas y oscuras las explicaciones si se tiene en cuenta que en la fase en solución, no solamente hay que contar con el sulfato de calcio y el hidróxido cálcico, sino también con los sulfatos alcalinos y con los hidróxidos. De este modo, Roland (15) atribuía el efecto del yeso a los álcalis, que contiene el cemento y que son los que aceleran el fraguado. Este proceso tiene como base la siguiente ecuación:



de modo que resulta hidróxido cálcico liberado, con lo que se eleva la concentración en cal de la fase líquida.

En esa exposición queda aún por discutir la objeción de Roller (16), quien supone que el yeso forma sulfatos alcalinos al combinarse con los álcalis que contiene el cemento y, con ello, se elimina la producción de ettringita. Por lo tanto, la adición de yeso influirá poco en la formación del sulfoaluminato tricálcico trisulfato.

Nuestra opinión es que la fase en solución tiene, seguramente, una gran importancia, aunque algunas de las reacciones y su interpretación no están debidamente aclaradas.

2. 22. El retraso explicado mediante la formación de una película protectora

En nuestra opinión, la formación de una película protectora de las partículas de clínker o bien solamente del aluminato cálcico de dichas partículas tiene más importancia que el efecto, ya descrito, que correspondería a la fase líquida. En la formación de la película, hay que distinguir entre los investigadores que opinan que la superficie total de la partícula de clínker queda recubierta por la película de yeso y los que creen que es solamente el aluminato tricálcico de dichas partículas el que cae bajo la acción de la envoltura protectora. La primera teoría fue principalmente defendida por Candlot (3) y Schott (17).

Según nuestra manera de enjuiciar las cosas, no tendría ninguna importancia esta protección de la película de sulfato cálcico, precipitado sobre la superficie de las partículas del clínker, ya que los aluminatos cálcicos reaccionarían inmediatamente con el yeso para formar sulfoaluminato cálcico hidratado. Estas nuevas formaciones han sido comprobadas por Schwiete y Niel (18) a los 30 segundos de incorporar el agua al cemento portland, mediante microscopio electrónico.

Se dedujo de estas comprobaciones, que para explicar el efecto protector hay que contar con la formación, no sólo del aluminato tricálcico, sino también con los sulfo-hidratos de esta última sustancia, tanto mono como trisulfato. Schlapper (19) y Kalousek (20) dicen que los aluminatos cálcicos y los sulfatos cálcicos pasan a trisulfato; según Forsén (21), a monosulfato. Para este último investigador el retraso de fraguado debe atribuirse a la propia reacción de combinación.

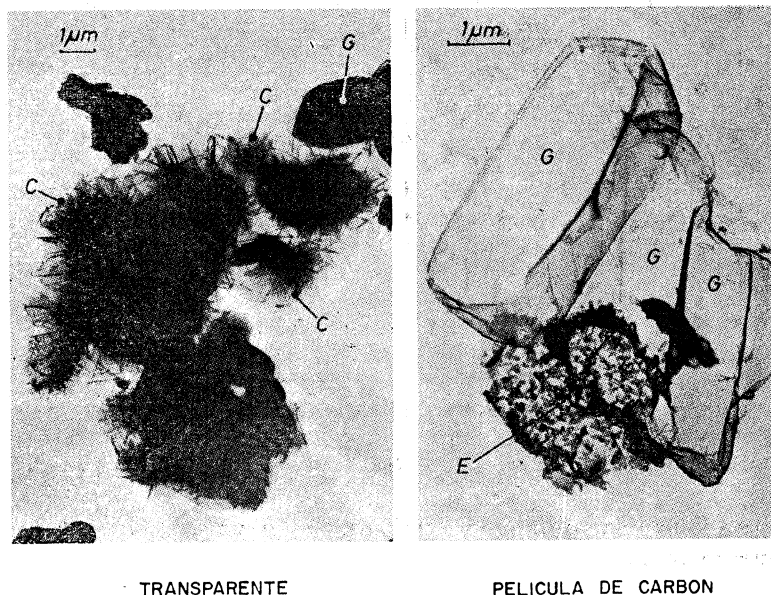
Debe, sin embargo, tenerse en cuenta que, según Forsén, solamente debe contarse con un retraso del fraguado por la adición de yeso cuando se cumplen las condiciones necesarias

para que se formen los monosulfatos, ya que según Forsén el trisulfato cristaliza cuando falta la película envolvente.

Otro camino distinto es el seguido por Eitel y Schwiete (22), quienes intentaron explicar el efecto de película desde el punto de vista de la formación de membranas Donnan de equilibrio. El resultado de esta interpretación fue que el gel de silicato cálcico que rodea a la partícula de cemento funcionaría como pared semipermeable, dejándose atravesar por los iones de calcio procedentes de los hemihidratos e hidratos dobles que previamente se han disuelto con rapidez. Este proceso paraliza, en parte, la continuación de la hidrólisis de los silicatos de calcio. Esta explicación no puede actualmente mantenerse en pie después que Schwiete y Niel [L.c.] han demostrado experimentalmente que las reacciones iniciales en la hidratación de los cementos portland quedan esencialmente determinadas por las reacciones de los silicatos de calcio. Se demostró que en los primeros minutos, después de la incorporación del agua no puede contarse con una formación regular de geles por parte de los silicatos cálcicos.

La teoría de la formación de la película se apoya también sobre nuevas experiencias de algunos investigadores, entre otros Jäger (23). Los autores de este trabajo, siguiendo la orientación de los trabajos termoquímicos de Lerch (24) y de Stein (25), estudiaron el mecanismo de las reacciones entre el C_3A y el yeso. La mezcla ensayada tenía la siguiente composición: 10 g de C_3A (que corresponde a 0,037 moles de C_3A); 6 g de yeso (0,035 moles); 1,43 g de CaO y 87,15 cm^3 de agua destilada (relación agua/conglomerante = 5). La proporción elegida de aluminato tricálcico y yeso, corresponde a la normal en los cementos del mercado. Se vio que la cantidad de yeso empleada fue suficiente para transformar casi todo el C_3A en hidrato del monosulfato. La cantidad de CaO bastó, no sólo para la formación de ettringita, sino también para convertir el resto de C_3A en aluminato tetracálcico hidratado.

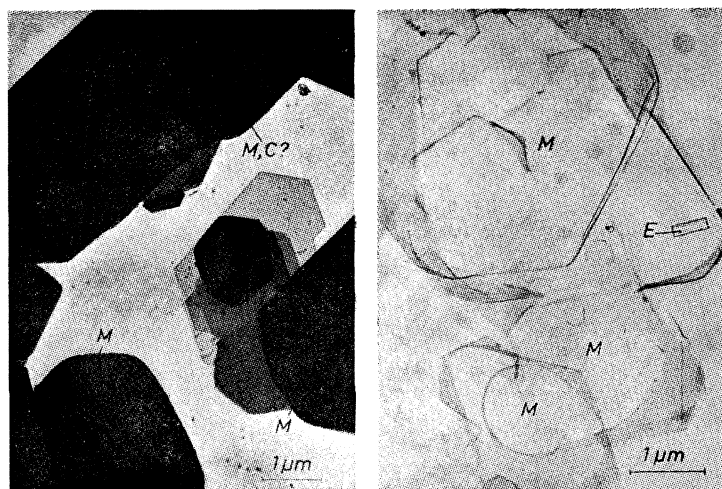
En los ensayos experimentales se estudió químicamente el contenido en CaO y SO_3 de la fase en solución, así como la cal libre en la muestra ensayada empleando el método de Fran-



DURACION DE LA HIDRATACION : 1/2 MINUTO. G = YESO ; C = $Ca(OH)_2$; E = ETRINGITA

Fig. 2.—Estudio óptico-electrónico en el sistema $C_3A - CaSO_4 - CaO - H_2O$.

ke (26) y el modificado por Pressler, Brunauer y Kantro; el SO_3 se determinó químicamente y con espectroscopio infrarrojo. El examen e identificación de las nuevas fases hidratadas formadas se hizo por los métodos rontgenográfico y óptico-electrónico. Los resultados de los ensayos pueden condensarse en lo que sigue a continuación: Inmediatamente después de incorporada el agua a la mezcla seca, el yeso va disolviéndose y se produce entonces una fuerte reacción al combinarse con el SO_3 de la solución, formándose la capa de ettringita que, como se ve en la figura 2, rodea a los granos de C_3A en forma de "erizo". Después de la formación de la capa de ettringita, la reacción se frena sensiblemente, aunque sigue su curso hasta que la concentración de SO_3 es insuficiente para formar más ettringita. En este instante —en nuestro caso, 21 horas después de incorporar el agua a la mezcla— la película de ettringita se desgarrar y se forman espontáneamente aluminato tricálcico-mono-sulfato hidratado y cristales mixtos intermedios entre el monosulfato y el C_4AH_{13} . El proceso sigue hasta que se consume el sulfato de calcio y lo que aún queda de C_3A . Es especialmente interesante la observación que reproduce la figura 3; en esta reacción violenta en que se forma monosulfato y cristales mixtos, se disuelve la ettringita formada y queda consumida. En el microscopio electrónico se observa, a los 30 días después de haber comenzado la hidratación, que aún quedan restos de ettringita, que ya no pueden comprobarse con el método rontgenográfico. Es también interesante observar que después de 60 días de hidratación vuelve a aparecer la ettringita, que se forma a costa de los cristales mixtos constituidos entre el monosulfato y el C_4AH_{13} . Los cristales mixtos son, pues, inestables. Se observó, además, la formación de C_3AH_6 .



TRANSPARENTE

PELICULA DE CARBON

DURACION DE LA HIDRATACION: 30 DIAS M= MONOSULFATO E= ETTRINGITA. C= $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fig. 3.—Estudio óptico-electrónico en el sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$

El mecanismo de la protección por una película envolvente se interpreta actualmente por nosotros, del siguiente modo:

En primer lugar, se forma topoquímicamente una capa de ettringita que, en forma de "erizo", recubre la superficie del gránulo de C_3A .

Con la combinación topoquímica del C_3A , el agua y el yeso se forma en la superficie de la partícula un espacio vacío entre la primera capa de ettringita y la sustancia-madre, espa-

cio que va aumentando como efecto de esta "fase de ettringita". Con esto se produce, inevitablemente, una presión de cristalización a consecuencia de la cual se desgarrará de vez en cuando la capa de ettringita, que recubre la partícula de C_3A . Inmediatamente entran en acción los iones calcio y sulfato para formar nueva masa de ettringita, que cierra las desgarraduras antes formadas. Todo esto dura hasta que el yeso disuelto en la fase líquida de la mezcla resulta insuficiente para la formación de ettringita, y los desgarrones no pueden cubrirse. Entra entonces en acción la reacción fuerte, que se caracteriza por la disminución de la producción de ettringita y por la formación del monosulfato y de los correspondientes cristales mixtos que conduce a que se forme el aluminato tetracálcico hidratado.

La figura 4 indica esquemáticamente las sucesivas fases de la marcha del proceso.

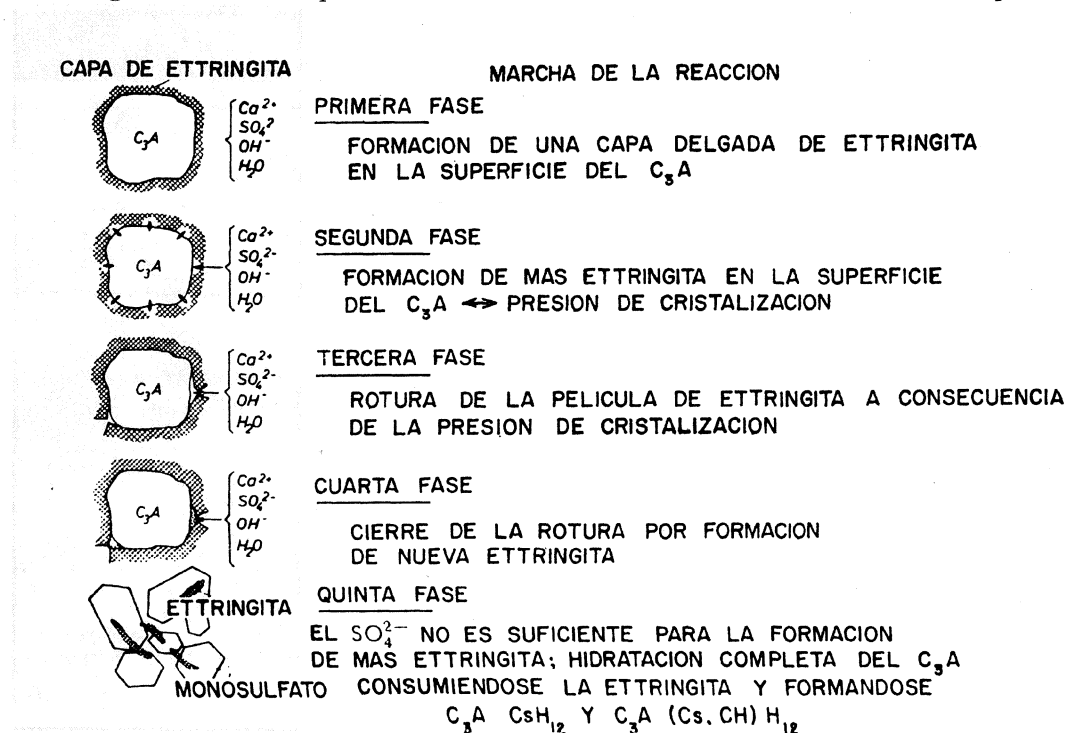


Fig. 4.—Esquema de la protección del C_3A por reacción con el yeso y del cese de esa protección.

Según nuestro actual modo de interpretar el proceso, la adición de yeso influye inicialmente en la velocidad de hidratación del C_3A . Este efecto sobre la velocidad de la reacción pudimos comprobarlo, de un modo inequívoco, en nuestras investigaciones experimentales. Además, podemos asegurar que la formación de la capa de ettringita, con su efecto protector sobre el C_3A , dificulta la reacción de paso del C_3A a C_4AH_{13} por absorción de cal, todo lo cual influye, en definitiva, sobre la hidrólisis y sobre la hidratación del C_3S y del C_2S . Ya en el año 1935, uno de los autores del presente trabajo tuvo ocasión de estudiar el proceso de hidratación del cemento portland y como resumen redactó la tabla 1. La representación del proceso de hidratación que corresponde al estado actual de nuestros conocimientos es la que se da en la tabla 2. En esta tabla se han añadido las formaciones de cristales mixtos de los sulfoaluminatos cálcicos hidratados con los correspondientes aluminatos cálcicos hidratados.

Sabemos, además, que la alúmina puede sustituirse por el óxido de hierro. También se obtuvieron conocimientos sobre la gran serie de cristales mixtos de los hidrogranates. La proporción C/S osciló entre 0,8 y 2,0.

cuenta que las cantidades críticas de yeso o anhidrita dependen de muchos parámetros para que el mecanismo del efecto retardador de los compuestos sulfatados consista en la formación de la película protectora de ettringita de las partículas del clínker o de la fracción de C_3A que entra a formar parte de dichas partículas.

Estos parámetros son: la superficie específica del clínker; la fracción de C_3A que entra en la composición de los cristales del clínker; la cantidad, naturaleza y finura del compuesto sulfatado que se añade y, principalmente, sus condiciones de solubilidad; la temperatura de molienda del clínker; la humedad (vapor de agua) que se incorpora al clínker en la operación de molienda; la temperatura durante el fraguado y endurecido y, por último, la cantidad de agua de amasado que se incorpora a la mezcla.

2. 31. Limitación de los contenidos de sulfato que prescriben las normas

Las normas no señalan limitaciones sobre la clase de sulfato o sus variantes, y solamente establecen limitación en la cantidad admisible. Generalmente, se prescribe el máximo posible. Este máximo admisible de contenido de SO_3 en el cemento portland, el cemento portland férrico y el cemento de trass es, según DIN 1164 y 1167, del 3 % de SO_3 ; para el cemento de alto horno, de 4 %. Por el contrario, para el cemento siderúrgico sobresulfatado, según DIN 4210, el contenido de SO_3 no debe ser inferior al 3 por ciento.

En U.S.A., las prescripciones son distintas. Se basan en las normas de ensayo C-256-51 T con las que se estudió el contenido admisible de SO_3 de los distintos cementos. Para cementos que contienen hasta 8 % de C_3A se fija un contenido de SO_3 igual a 2,5 %; para contenido de C_3A mayor que 8 %, el de SO_3 se fija en 3 %. En Suiza, el 3 % de SO_3 es el máximo admisible.

De estos valores se deduce que el valor límite admitido de SO_3 para cementos portland de finura media, es aproximadamente el 3 %. La norma señala, además, que para cementos de alto horno, y especialmente para el cemento siderúrgico sobresulfatado, se reconoce una mayor tolerancia de contenido de SO_3 , lo cual se tuvo en cuenta. Según nuestra opinión, falta un estudio del límite máximo admisible en el contenido de SO_3 para los cementos de trass, especialmente los de elevado contenido de trass, por ejemplo 40 %. Según los resultados de nuestras experiencias creemos que a este cemento especial le corresponde una mayor tolerancia en el contenido en SO_3 .

Según datos que figuran en el "Manual del cemento" (28), los contenidos de SO_3 que, de un modo efectivo, se han encontrado en los cementos normales alemanes: portland, férrico y de trass, quedan comprendidos entre 1 y 3 %; cementos de alto horno entre 1 y 4 % y siderúrgicos sobresulfatados entre 8 y 9 %. A base de los conocimientos científicos que hoy poseemos y de los valores dados, se deduce que el mecanismo de la reacción de hidratación e hidrólisis de los cementos, según DIN 1164 y 1167 debe ser distinto del de la hidratación de los cementos siderúrgicos sobresulfatados. La diferencia esencial entre la hidratación de las distintas clases de cemento reside en la formación de la ettringita, muy distinta en los cementos comprendidos en las normas DIN 1164 y 1167 que en los cementos sobresulfatados. Mientras que en los cementos normales la formación de la película de ettringita es determinante de la reacción; en los cementos siderúrgicos sobresulfatados, la formación de ettringita tiene lugar sin creación de película y sin efectos disruptivos.

2. 32. Dosificación de sulfato en relación con el tipo de compuesto sulfatado

Ya en su tiempo, Candlot (3) hizo notar que en lo posible no debe rebasarse la cantidad del 2 % de adición de yeso (dihidrato) para evitar efectos ulteriores expansivos. Después fue Brass (29) el que hizo investigaciones más detenidas. Comprobó que en un cemento bien definido, con características de fraguado rápido, la cantidad de yeso necesaria para retrasar el fraguado era tanto mayor cuanto menos finura tenía el yeso y cuanto menor era su solubilidad y su velocidad de disolución. Brass entendía por diversas clases de yeso el propio mineral de yeso, el yeso de moldeo y la anhidrita. Se trata, por lo tanto, de las distintas formas en que se presenta el sulfato cálcico o, como ahora decimos, de los compuestos sulfatados. Como resultado de sus experiencias, se deduce que en el fraguado interviene una reacción de superficie.

Es especialmente notable el hecho de que el tiempo o duración del fraguado de un cemento portland no se retrasa sensiblemente cuando se amasa con agua saturada de yeso en vez de con agua natural. Esto significa que el yeso disuelto en el agua no es suficiente para que se produzca una influencia sensible en el retraso del principio del fraguado. Para producir este último efecto se requiere la presencia de suficiente cantidad de yeso que vaya disolviéndose rápida y sucesivamente en el agua para que se produzca el efecto retardador deseado. Es notable la afirmación de Brass de que una pequeña diferencia en la cantidad del compuesto sulfatado añadido retrasa el comienzo del fraguado, pero es después de pasar por un máximo relativo de obstáculo, salvado el cual se produce el efecto con gran rapidez (a modo de salto) como puede comprobarse con los datos reunidos en la tabla que va a continuación:

Adición	Contenido en SO ₃	Principio del fraguado	
Mineral de yeso	1,5 %	0 horas	5 minutos
	2,0 %	1 hora	58 minutos
Yeso de moldeo	1,0 %	0 horas	2 minutos
	1,25 %	1 hora	50 minutos
Anhidrita	8,0 %	0 horas	3 minutos
	9,0 %	2 horas	45 minutos

Manabe (30) encontró un intervalo más corto para este máximo relativo en sus investigaciones. Al elevar desde 0,70 % hasta 0,79 % el contenido de SO₃ obtuvo un retraso en el principio del fraguado, pasando desde 0 hora 21 minutos hasta 3 horas 15 minutos. Del mismo modo, Schwiete y Niel (31) observaron una fuerte disminución de SO₃ en el principio de la hidratación de un cemento portland que se había amasado con una relación agua-cemento de 0,35. Estos autores determinaron el contenido de SO₃ en distintos sulfatos alcalino y alcalino-térreos valiéndose del análisis por rayos infrarrojos. La figura 5 representa la combinación de SO₃ en la hidratación de una mezcla de yeso y clínker en función del tiempo. Vemos aquí, también, que el contenido de SO₃ en la primera media hora baja desde el 2 % en un 1 %, para quedar después en 1,5 %. Esto indica claramente que debemos contar con un máximo relativo de contenido de SO₃ al hacer la dosificación de sulfato, máximo que debe rebasarse o salvarse para conseguir un fraguado que se ajuste a las normas.

Los resultados consignados se explican claramente por las investigaciones de Schwiete, Ludwig y Jäger [l.c.]. De ellas se deduce, concretamente, que una misma cantidad de iones

Ca⁺⁺ y SO₄⁻⁻ pasan a la solución y deben seguir suministrándose hasta que se forme la película protectora sobre las partículas de C₃A y, con ello, quede frenada la hidratación de dicho C₃A.

La influencia del yeso sobre clínteres con diversos contenidos de aluminato fue estudiada, entre otros, por Kuhs (32). Halló, en sus investigaciones, lo mismo que Brass en cuanto al máximo de curva representado en la figura 6. En distintos clínteres industriales dedujo, para 20° C de temperatura, que la adición necesaria de yeso era solamente de 1 % para un clínter que contenía 6,2 % de C₃A, mientras que para otros clínteres que contenían 13,2 % de C₃A la adición necesaria de yeso era, como mínimo, el 2 %. Al elevar aún más la dosificación de yeso en dichos clínteres, no se observaron variaciones esenciales en los tiempos de fraguado.

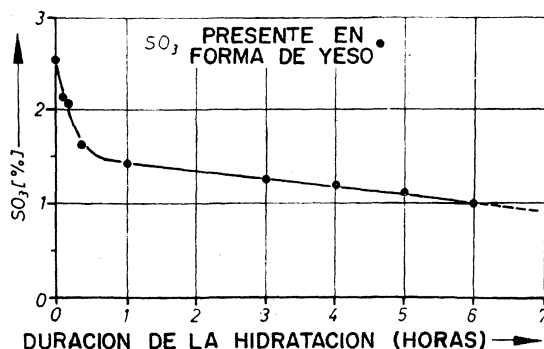


Fig. 5.—Combinación del SO₃ en la hidratación de la mezcla clínter-yeso.

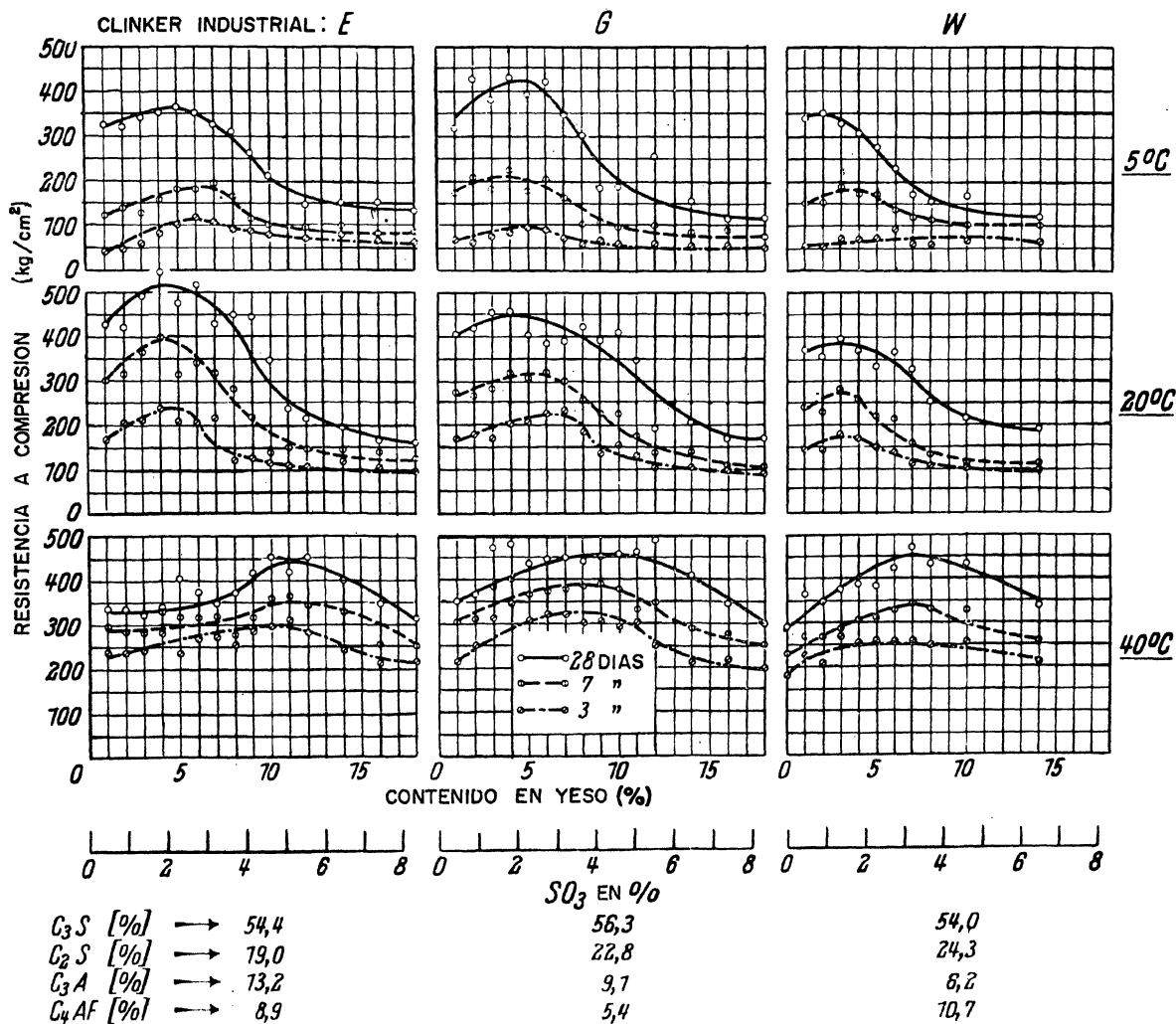


Fig. 6.—Fraguado de distintos clínteres industriales en relación con las adiciones de yeso, contenido de C₃A y temperatura, según Kuhs.

Sobre la influencia que tiene el empleo de más cantidad de yeso en la resistencia y estabilidad de volumen, trataremos en epígrafes posteriores.

De la gran influencia del tipo de sulfato, podemos ofrecer un caso de comprobación efectuado hacia la mitad del año 1950. Una fábrica nos envió una muestra de cemento para que indagásemos a qué causa se debía que el cemento tuviera fraguado rápido, a pesar de que su contenido en SO_3 era un poco superior al 2%. Mediante ensayos rontgenográficos pudimos comprobar con toda seguridad que el compuesto sulfatado que se había añadido era, principalmente, anhidrita. La falta pudo corregirse fácilmente con una adición suplementaria del 1% de yeso.

La influencia de los distintos compuestos sulfatados sobre cementos siderúrgicos con sólo 30 partes de clinker, ha sido estudiada por Schwiete y Dölbor (33) en su trabajo sobre "Influencia de las condiciones de enfriamiento y composición química sobre las propiedades hi-

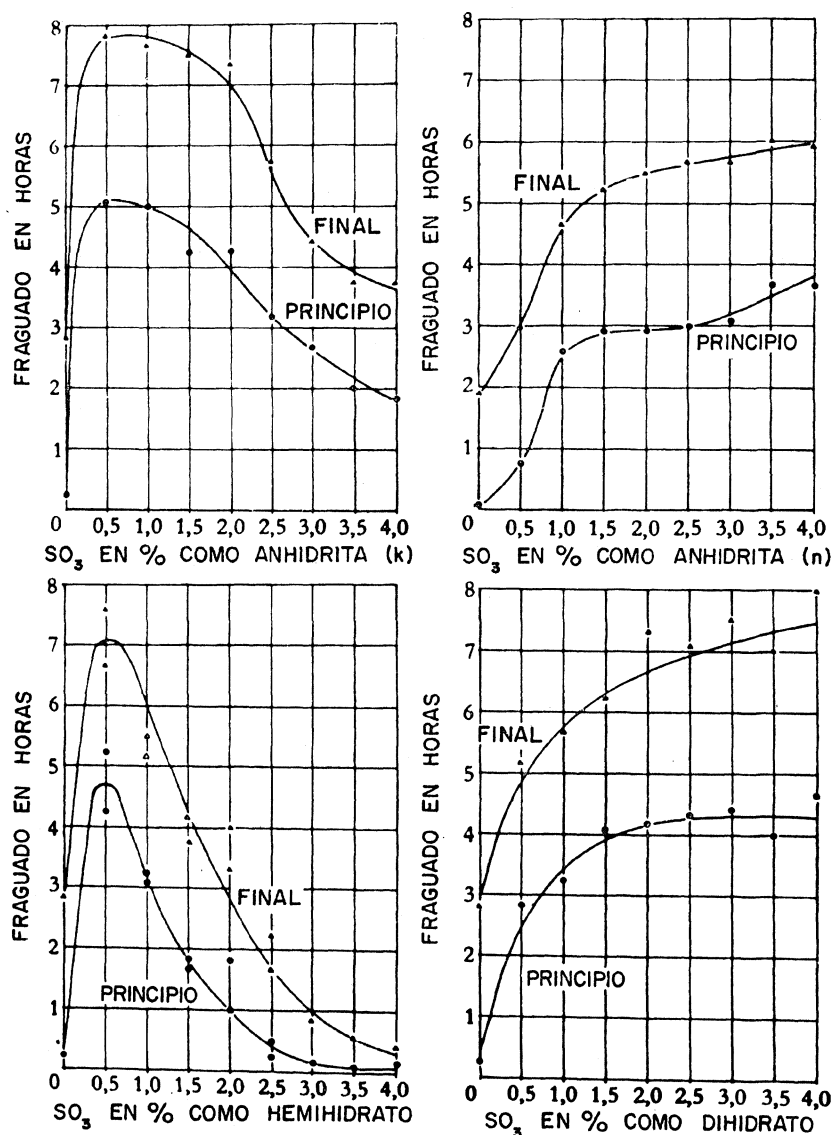


Fig. 7.—Influencia de distintos compuestos sulfatados en el fraguado de un cemento de alto horno, pobre en clinker.

dráulicas de las escorias de hematites”. Los autores en sus experiencias pudieron comparar los efectos de las anhidritas naturales y artificiales, los del hemihidrato y el dihidrato, sobre el fraguado de cementos de alto horno pobres en clínker, ya que sólo contenían 30 % de este material. Los resultados se dan en la figura 7. En esta figura se ve que la curva tiene un máximo local que debe salvarse para conseguir un fraguado normal de los cementos ensayados.

Los valores son: para la anhidrita artificial, el 0,5 % SO_3 ; para la natural, el 1 % SO_3 ; para el hemihidrato y el dihidrato, el 0,5 % SO_3 . Vemos, pues, que, como consecuencia de estas investigaciones, la curva de SO_3 en los cementos siderúrgicos que tienen poca cantidad de clínker se desplaza hacia la de los cementos de fraguado normal, como corresponde al menor contenido de SO_3 . Respecto a la magnitud de los valores encontrados, los resultados de las investigaciones de Schwiete y Dölbör relativas al empleo de la anhidrita natural y de los dihidratos son comparables a los obtenidos por Brass, si se tiene en cuenta que los ensayos de Schwiete y Dölbör se hicieron sobre cemento que sólo contenía un 30 % de clínker. También se observó que es necesaria mayor cantidad de SO_3 cuando se emplea la anhidrita natural. La diferencia entre las cantidades necesarias se explica por la distinta solubilidad de ambas variantes de sulfato cálcico. Además, podemos observar en la figura el gran acortamiento de la duración del fraguado, cuando el hemihidrato se incorpora en proporción de 0,5 % SO_3 . Esto es una consecuencia de la formación rápida de yeso, con el consiguiente aumento de la consistencia de la pasta.

Nos ocuparemos ahora de los estudios de Berger (34) y otros investigadores que comprobaron que el efecto del yeso es muy distinto cuando se muelen juntos el yeso y el clínker que cuando se muelen separados y se mezclan después. Para esta observación se precisan, en nuestra opinión, dos aclaraciones previas:

1. La molienda del yeso hecha por separado no es suficientemente fina.
2. El yeso molido junto con el clínker se deshidrata para convertirse en hemihidrato.

Para el caso 1 debe tenerse en cuenta que la molienda gruesa hace disminuir la solubilidad. Para el caso 2 se forma, por el contrario, una solución saturada de iones de sulfato, en la que el yeso cristaliza y produce así un rápido aumento de la consistencia de la pasta. Schwiete y Niel (18) determinaron el valor del máximo para el contenido de hemihidrato de un cemento portland, que no debe ser rebasado si se quiere evitar el falso fraguado. Las investigaciones hechas sobre cementos de laboratorio e industriales dieron, como resultado, que los contenidos de hemihidrato que exceden de 2,7 % conducen a fraguados falsos.

Si comparamos estos valores hallados experimentalmente con los que se deducen de las investigaciones de Schwiete y Dölbör [l.c.], vemos una buena coincidencia en lo que se refiere al efecto de un contenido alto en hemihidrato. Debemos añadir que Schwiete y Niel determinaron los contenidos de hemihidrato por análisis con rayos infrarrojos.

Finalmente, hemos de señalar que tanto el clínker como las arenas siderúrgicas siempre contienen cierta cantidad de SO_3 . Mussgnung (35) demostró que esas pequeñas cantidades de sulfato contenidas en el clínker, no producen efectos de ningún género. Esto es debido a que el sulfato cálcico está, en su mayor parte, encerrado dentro de las partículas del cemento y, por lo tanto, sólo una mínima parte de sulfato podrá intervenir en las reacciones.

El distinto comportamiento de los cementos siderúrgicos sobresulfatados respecto a las diversas adiciones de compuestos sulfatados se ha tenido en cuenta en la norma DIN 4210, según la cual la adición mínima de SO_3 no debe ser nunca inferior al 3 %. Según Keil y Gille (36) se precisan cantidades del 12 a 18 % de yeso para que puedan desarrollarse las propiedades hidráulicas de las escorias de alto horno. Según nuestras experiencias, es interesante

señalar que el comienzo del fraguado en los cementos siderúrgicos sobresulfatados —que a menudo llega a ser de una hora— es consecuencia de que, empleando anhidrita, ésta se disuelve y en la fase en solución contribuye a la formación de cristales de yeso; a la presencia de estos cristales se debe el comienzo de fraguado de los cementos siderúrgicos. La marcha de la reacción está representada claramente en las figuras 8 a 11. En dichas figuras se observa que un cuarto de hora después del amasado del cemento siderúrgico sobresulfatado se forman agujas largas de yeso, y que tiene que pasar 1 hora para que comience la formación de ettringita sobre la superficie de los granos de la arena de escorias. Al cabo de 2 horas de

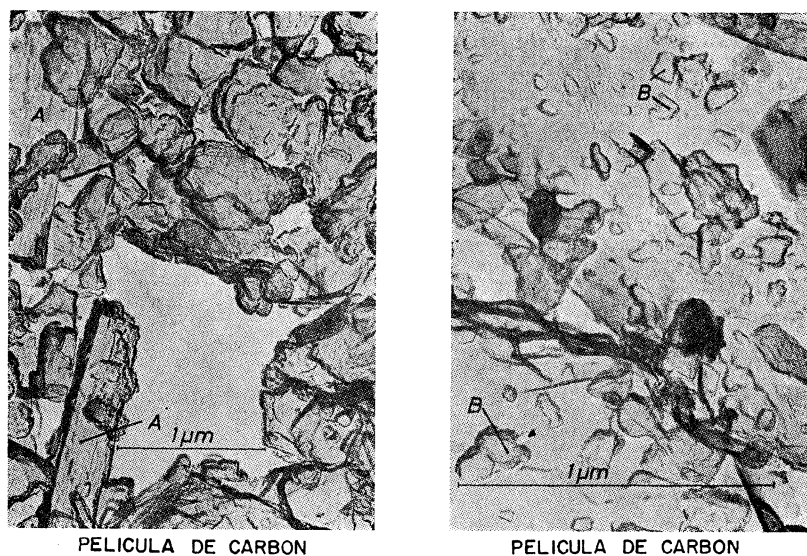


Fig. 8.—Observaciones óptico-electrónicas de cemento siderúrgico sobresulfatado (SHZ 375).

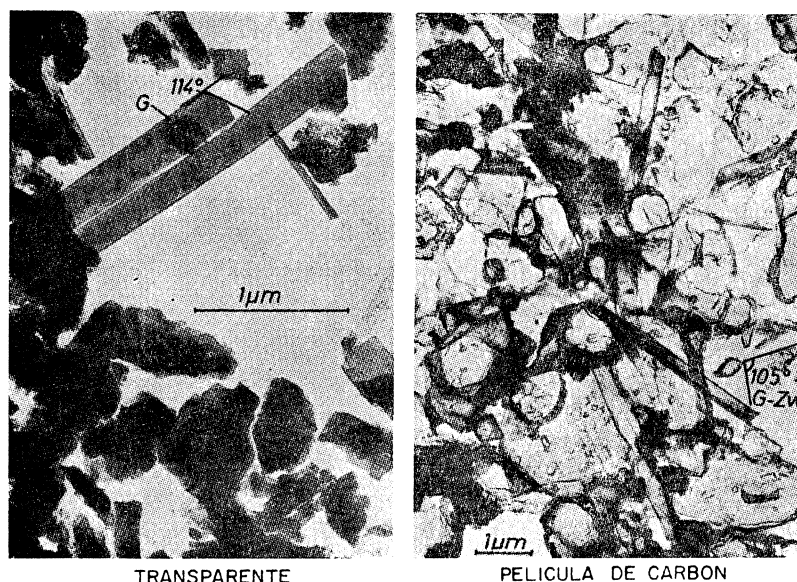
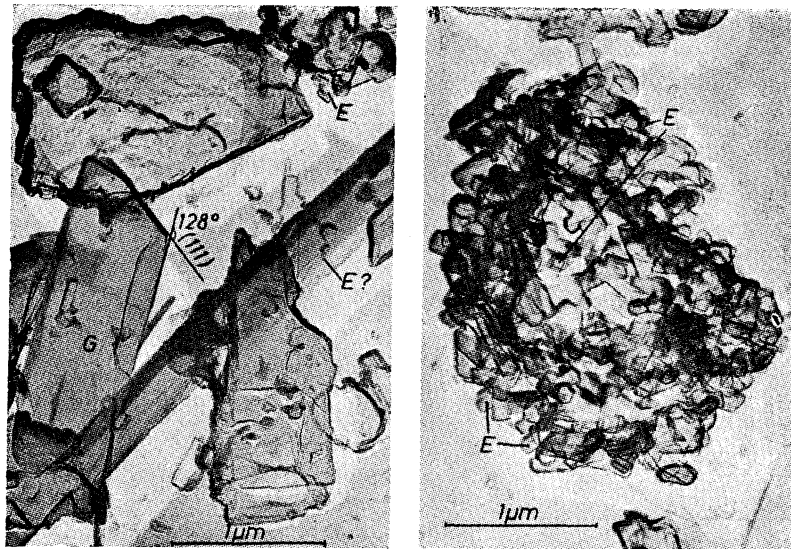


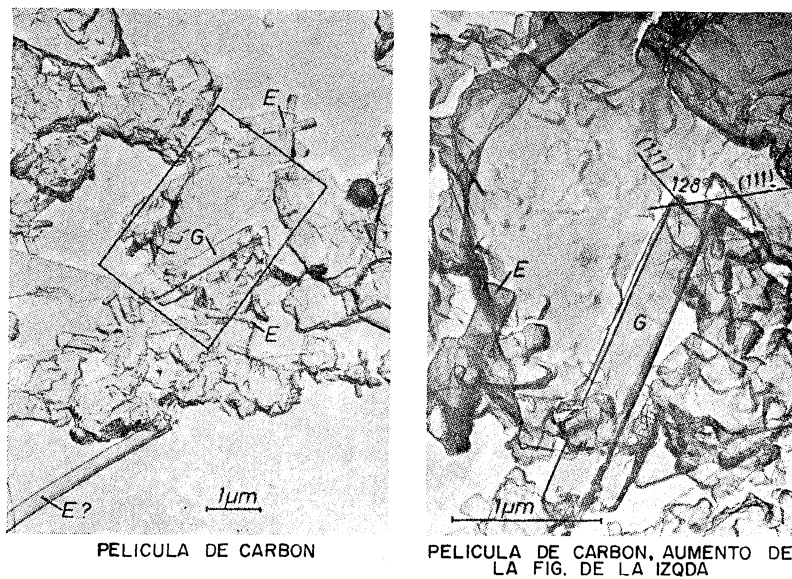
Fig. 9.—Estudios óptico-electrónicos del SHZ 375 en el mortero hidráulico. Duración de la hidratación: 1/4 de hora.



PELICULA DE CARBON

PELICULA DE CARBON

Fig. 10.—Estudios óptico-electrónicos del SHZ 375 hidratado en el mortero. Duración de la hidratación: 1 hora.



PELICULA DE CARBON

PELICULA DE CARBON, AUMENTO DE LA FIG. DE LA IZQDA

Fig. 11.—Estudios óptico-electrónicos en el SHZ 375 hidratado en el mortero. Duración de la hidratación: 2 horas.

hidratación, se ve más clara aún la formación de los cristales de ettringita. Este ejemplo nos demuestra, con claridad, que la adición de yeso en la fabricación de este cemento siderúrgico sobresulfatado lo transforma en cemento de fraguado lento, mientras que si en vez del yeso se añade anhidrita, debe contarse con que se adelantará el comienzo del fraguado.

La terminación del fraguado debe atribuirse seguramente a la formación de gran masa de ettringita. Se reconoce también en el desarrollo de este proceso, la gran diferencia existente entre los cementos normales de DIN 1164 y los cementos siderúrgicos sobresulfatados de

DIN 4120. En los primeros, como vimos en el ejemplo, se observa la formación de ettringita, poco tiempo después del amasado, mientras que en los cementos sobresulfatados se produce en primer lugar una separación de dihidrato, y solamente después de transcurrida 1 hora puede comprobarse la formación de la ettringita. De los resultados experimentales se deduce que durante la primera media hora no se produce ninguna formación de ettringita. De la marcha de la hidratación se deduce también que la velocidad de reacción está determinada por la disolución de la alúmina contenida en los granos de escoria de alto horno vitrificada.

2. 33. Dosificación del sulfato en relación con la composición del clinker y, especialmente, con su contenido en C_3A

Si aceptamos, como base, que es correcta la teoría de la película, según la cual el C_3A queda recubierto por una capa de ettringita, que es la que frena la velocidad de hidratación, no cabe duda que el contenido de C_3A en el clinker tiene una influencia decisiva en la cantidad de compuesto sulfatado que debe añadirse. Por lo tanto, la adición de sulfato está en relación directa con el contenido en C_3A del clinker.

Esta influencia sobre el fraguado del contenido de C_3A en los cementos, fue primeramente estudiada por Schwiete y Ludwig (37) y más tarde por Schwiete Jung y Ludwig (38). La figura 12 indica en qué medida queda desplazado el comienzo del fraguado en función del contenido en C_3A del clinker. El contenido inicial de C_3A era de 9,5 %; mediante adiciones graduales de C_3A fabricado en el laboratorio fue elevada esa cantidad al 13 y al 17 %. En la parte izquierda de la figura se dan los resultados de fraguado a 20° C de temperatura; y en la parte de la derecha, a 30° C. Se observa, pues, claramente la influencia del C_3A sobre la duración de los fraguados, tanto a temperatura normal como a temperatura más elevada. Esta última suele también darse en climas templados; pero en los cálidos es frecuente el hormigonado a esa temperatura, sobre todo en la construcción de pavimentos. La figura 12 nos

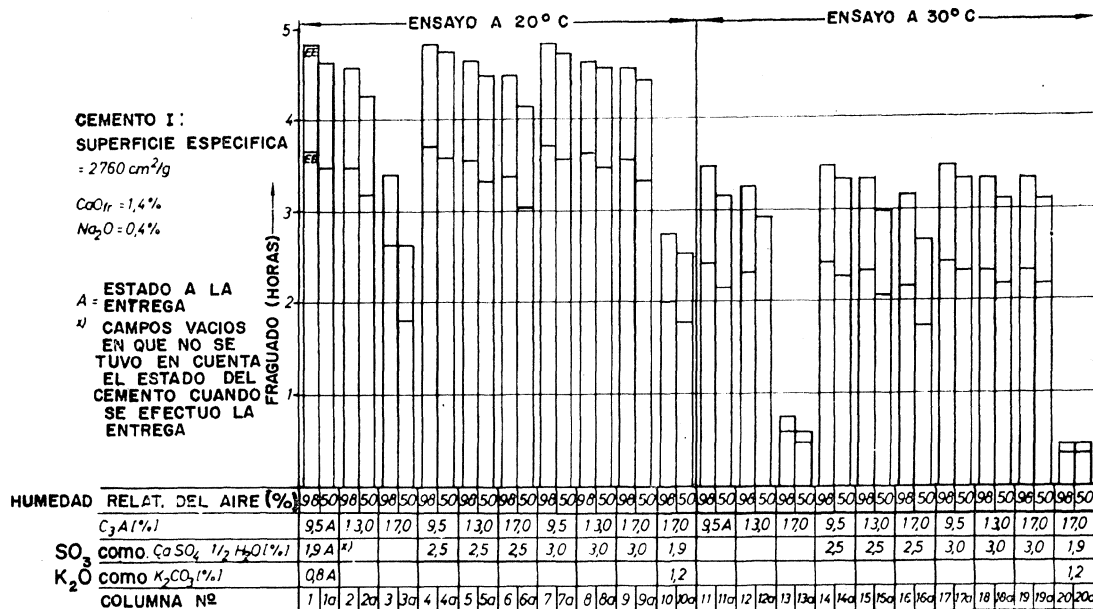


Fig. 12.—Fraguado del cemento portland PZ 1 en relación con el contenido de C_3A , SO_3 y adición de K_2CO_3 , con la temperatura y con la humedad relativa del aire.

enseña, asimismo, que el acortamiento de la duración del fraguado puede conseguirse y compensarse aumentando la cantidad de SO_3 . Todo esto forma parte del comportamiento general del cemento a temperaturas elevadas, cuestión de la que nos ocuparemos más detenidamente en el epígrafe posterior. La figura indica, además, la influencia en el fraguado de un contenido elevado de K_2O , lo que se realizó añadiendo carbonato potásico. Aquí resultó que una elevación de K_2O desde 0,8 hasta 1,2 % condujo a un nuevo acortamiento del tiempo de fraguado. En la parte derecha de la figura, se comprueba también una nueva disminución del tiempo de fraguado por elevación de la temperatura.

La figura 13 muestra la influencia del contenido de cal libre del cemento. Se ve claramente que disminuye la duración del fraguado cuando el contenido en cal libre se eleva desde 1,4 hasta el 3 %, y esto lo mismo a 20 que a 30° C de temperatura. En ambos casos, el acortamiento del fraguado es aproximadamente de 1 hora; sin embargo, el final del fraguado a 20° C se produjo al cabo de 4 a 5 horas; a 30° C duró de 2 a 3 horas. También se han indicado en esta figura las influencias de los álcalis sobre los tiempos de fraguado.

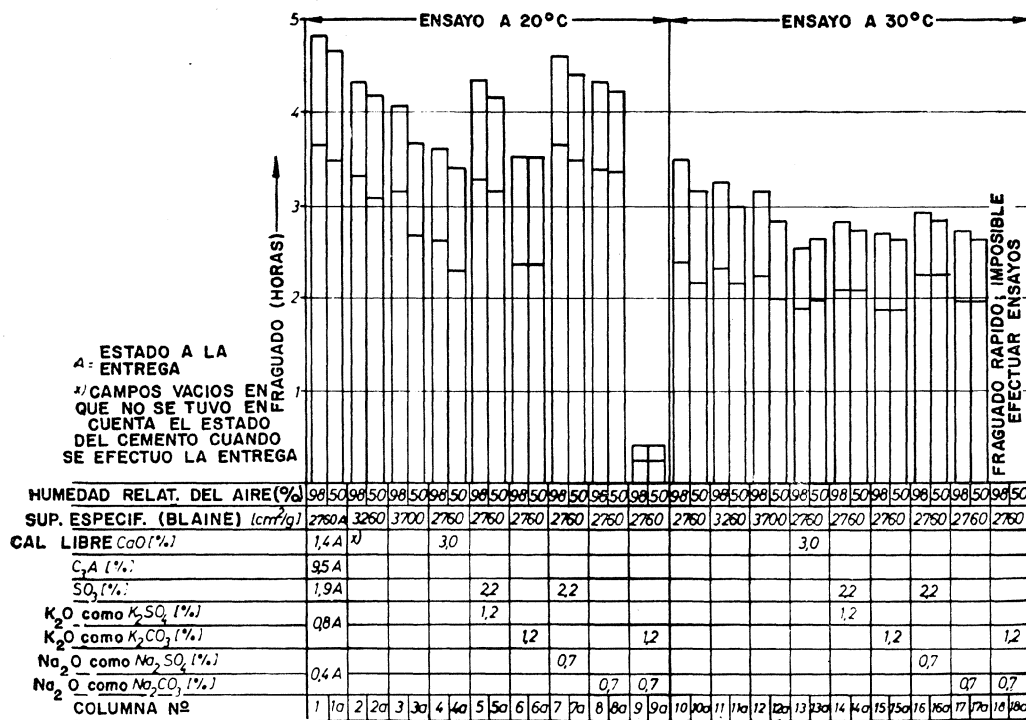


Fig. 13.—Fraguado del cemento portland PZ 1 en relación con la superficie específica, con el contenido de CaO, con las adiciones de sulfatos y carbonatos alcalinos, con la temperatura de ensayo y con la humedad relativa del aire.

Vemos así que el efecto de los sulfatos alcalinos es más débil que el de los carbonatos alcalinos. En nuestros ensayos se logró la influencia más acusada utilizando una mezcla de carbonato potásico y carbonato sódico, con un contenido total de álcalis de 1,9 %; así se consiguió que el final del fraguado se lograra antes de transcurrir media hora. Este procedimiento de acortar la duración del fraguado es conocido desde hace mucho tiempo. De nuevo adquiere especial importancia cuando, en la calcinación del clinker, se introduce en el horno el polvo de los gases de escape. Finalmente, indicaremos que, entre otros, también Kuhn

[l.c.] estudió la relación que existe entre la adición de yeso y el contenido de C_3A en el clinker, en el sentido que se indicó al principio de este capítulo. De la figura 14 se deduce que Kuhs recomienda una adición de yeso que sea igual al 65-85 % de la cantidad de yeso que sería necesaria para la formación del monosulfato.

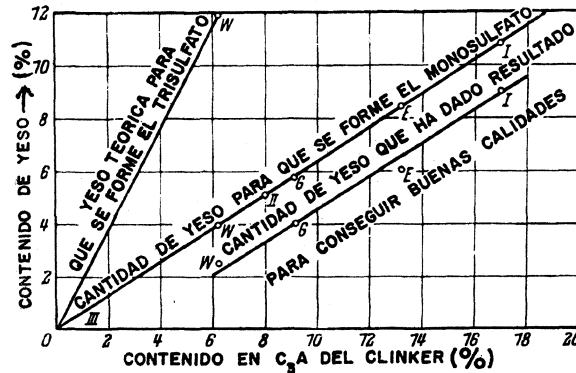


Fig. 14.—Relación entre el contenido de yeso y el contenido de C_3A del clinker deducida teóricamente y con ensayos, según Kuhs.

2. 34. Dosificación de sulfato en relación con la finura de molido

Suponiendo correcta la teoría de la película, tal como queda descrita en los epígrafes anteriores, seguramente existe alguna influencia sobre el fraguado debida a la superficie y tamaño de las partículas. En el trabajo, ya varias veces citado, de Schwiete, Jung y Ludwig, se comprobó esta influencia, como queda reflejado en la figura 13. Al elevar la superficie específica de los cementos desde 2.760 cm^2/g , hasta 3.700 cm^2/g según Blaine se encontró que el comienzo del fraguado se anticipó media hora dentro del tiempo normal de 3 horas que señalan las normas, lo cual debe atribuirse también al pequeño contenido de C_3A (que era solamente de 9,5 %) y a la suficiente cantidad de SO_3 (que era de 1,9 %). Aparece más claramente la influencia de la finura de molido cuando se comparan los cementos II y V, de los que el cemento II tiene una superficie específica de 2.820 y el V, un cemento portland 475, que tiene de superficie específica 4.720 cm^2/g . El contenido en SiO_3 de ambos cementos está comprendido entre 2,6 y 2,7 % y el contenido en C_3A , entre 11,6 y 11,4 %. Estos cementos son, pues, perfectamente comparables. Aquí se ve claramente una aceleración del proceso de fraguado de, aproximadamente, 100 %: el cemento II termina su fraguado entre 4 y 4½ horas; el cemento V, en poco más de 2 horas.

2. 35. La dosificación de sulfato en relación con la temperatura durante el fraguado y endurecido del cemento

La influencia de la temperatura sobre el fraguado y endurecido de las distintas clases de clinker, en relación con la dosificación de yeso, está representada en la figura 7, debida a Kuhs (32). En ella se han representado, primeramente, los contenidos en tanto por ciento de yeso; en segundo lugar, los contenidos en tanto por ciento de SO_3 . También se pueden ver en la figura los análisis potenciales de las tres clases de clinker estudiadas. El contenido en C_3A es, respectivamente, 13,2; 9,1 y 6,2 %. Tiene interés la observación de Kuhs, el cual dice que el cemento E con el máximo contenido de C_3A (el 13,2 %) a 5° C de temperatura y con un contenido de yeso de 2 % no presenta aún fraguado normal, mientras que tanto a 20° C como a 40° C su fraguado se ajusta a las condiciones señaladas en las normas.

Esto significa que para conseguir un fraguado normal a 5° C sería preciso incorporarle más yeso (o sea, más SO₃) que cuando la temperatura era de 20 ó de 40° C. Esto lo atribuye Kuhs a la menor solubilidad del yeso a 5° C.

En el clínker con 9,1 % de C₃A basta una adición del 1 % de yeso para conseguir un fraguado normal, especialmente a 5° C y a 40° C, mientras que a 20° C tanto el comienzo como el final del fraguado caen justamente en los límites que señalan las normas. Con un contenido potencial de C₃A de 6,2 %; lo mismo a 5° C como a 20° C solamente es necesario una adición de 1 % de yeso para conseguir un fraguado normal.

Experiencias muy completas sobre la influencia de temperaturas elevadas sobre el fraguado de los cementos con diversos contenidos de C₃A y SO₃ fueron hechas por los ya citados Schwiete, Jung y Ludwig (38). La ya discutida figura 12 nos indica la influencia de una elevación de temperatura de 20° C a 30° C. Aquí se pone de manifiesto la sensibilidad de los cementos con elevado contenido de C₃A. Se ve también que la influencia (sobre el fraguado) de elevados contenidos de C₃A puede corregirse empleando grandes dosis de SO₃ (por ejemplo, 2,5 a 3,0 %) para conseguir un fraguado normal. La influencia de las temperaturas elevadas sobre el fraguado quedó también claramente comprobada para los cementos industriales, como se puede ver en la figura 15.

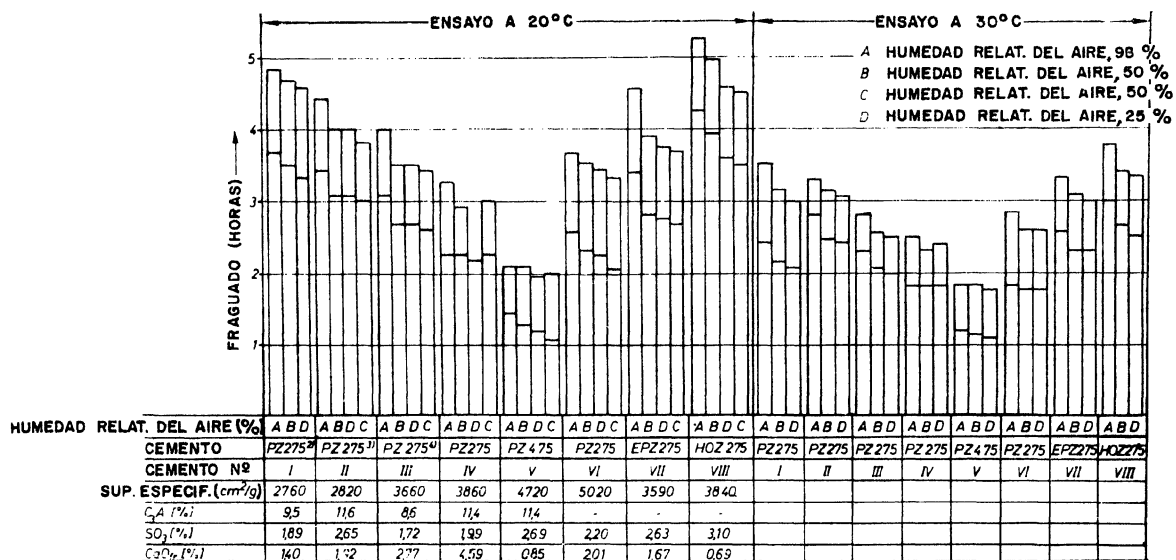


Fig. 15.—Fraguado de distintos cementos industriales en relación con la temperatura y la humedad relativa del aire.

Tiene especial importancia el fraguado lento de los cementos cuando se aplican a la construcción de firmes o pavimentos de hormigón compuestos de dos capas. Se exige en ellos que en la capa inferior no esté aún del todo endurecida al extender la capa superior, ya que, en caso contrario, no existe suficiente garantía de la adherencia entre ambas capas.

En un caso que fracasó, los autores de este trabajo pudieron comprobar, en un cemento con elevado contenido de C₃A y de álcalis, que a 30° C de temperatura el fraguado empezaba mucho antes de 1 hora y que el endurecido era tan rápido, que no era posible conseguir la adherencia de las dos capas del pavimento.

Mediante adición de yeso (o sea, aumento del contenido de SO₃) pudo conseguirse, a 30° C de temperatura, un retraso del fraguado.

Estos últimos resultados están en oposición con los obtenidos por Kuhs, quien, a la temperatura de 40° C, y operando sobre clínkeres industriales, no pudo observar ninguna influencia sobre el comienzo del fraguado, a pesar de añadirles suficiente cantidad de yeso. Es lástima que Kuhs no dé para esos cementos el contenido de álcalis y, por lo tanto, no sea posible efectuar una comparación correcta.

Por el contrario, experiencias anteriores de Schwiete (39), realizadas en el año 1937, coinciden sensiblemente con las posteriormente llevadas a cabo por los autores en unión de Jung. La figura 16 muestra las relaciones en el fraguado en función con la edad del cemento, temperatura de fraguado y finura del molido. Estas experiencias ponen de manifiesto que es muy importante el efecto de la elevación de temperatura de 20° C a 30° C. Se observa que el cemento número I con máximo contenido de SO₃ (2,5 %) muestra la mínima sensibilidad al efecto de la temperatura más elevada. Se deduce, además de las experiencias de Schwiete, que los cementos conservados durante más de 126 días en un depósito cerrado al acceso del aire son menos sensibles a los efectos de las altas temperaturas. Por lo demás, de la citada figura no puede deducirse ninguna influencia acerca del tiempo que precede a la conservación de las probetas de ensayo.

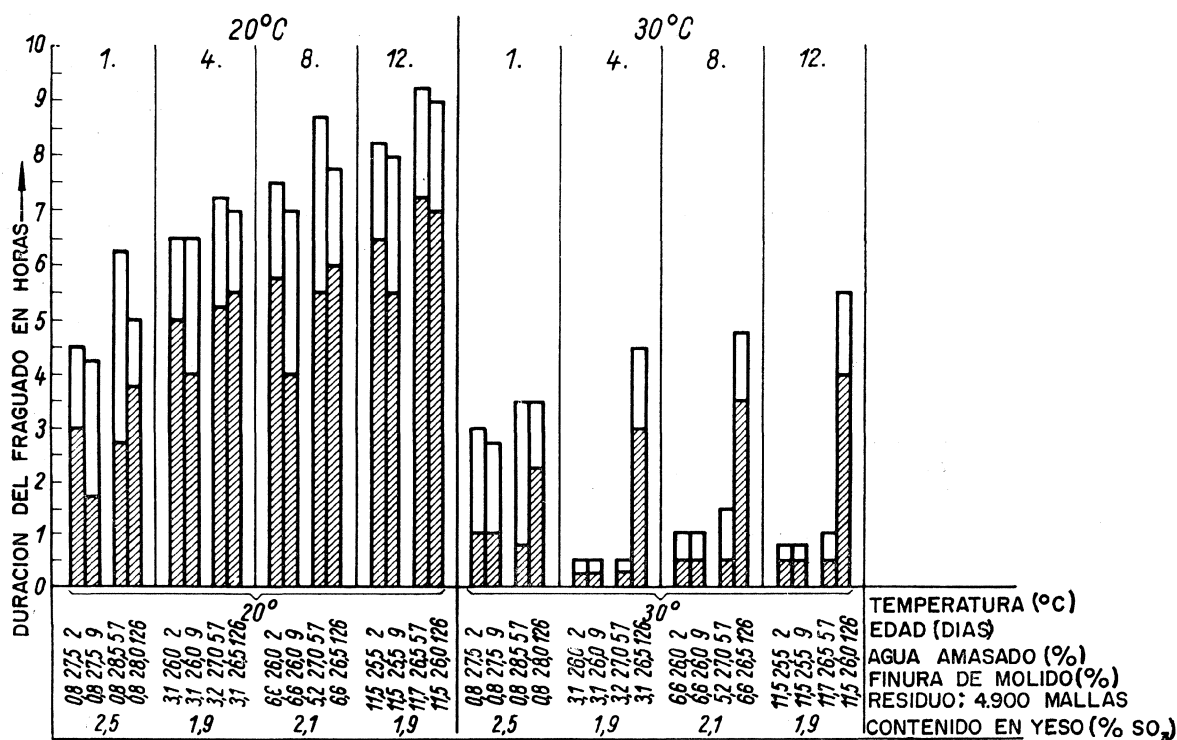


Fig. 16.—El fraguado en relación con la edad del cemento. Temperaturas de fraguado de 20 y 30° C.

2. 36. Influencia de la dosificación de sulfato sobre la estabilidad de volumen y desarrollo de resistencias

En los epígrafes anteriores hemos estudiado los límites superior e inferior de la dosificación de sulfato en relación con su influencia sobre el fraguado y el endurecido del cemento, así

como sobre el retraso o adelanto del comienzo del fraguado y la duración de este último. En este epígrafe nos ocuparemos exclusivamente del límite superior de dicha dosificación en relación con la estabilidad de volumen y la resistencia mecánica.

La figura 17, debida a Kuhs, representa la influencia sobre la resistencia a compresión de los yesos añadidos a los clínkeres industriales. Los resultados dan curvas de aspecto análogo cuando se trata de prismas de mortero endurecidos a temperaturas de 5° C y de 20° C. El máximo de resistencia a compresión es: para los clínkeres más ricos en C_3A , el 2%; para los más pobres en C_3A , el 1% de SO_3 . Los efectos son muy distintos a 40° C de temperatura; para los clínkeres más ricos en C_3A , el máximo de resistencia se obtiene con 4,6%; para los más pobres en C_3A , con 3,5% de SO_3 .

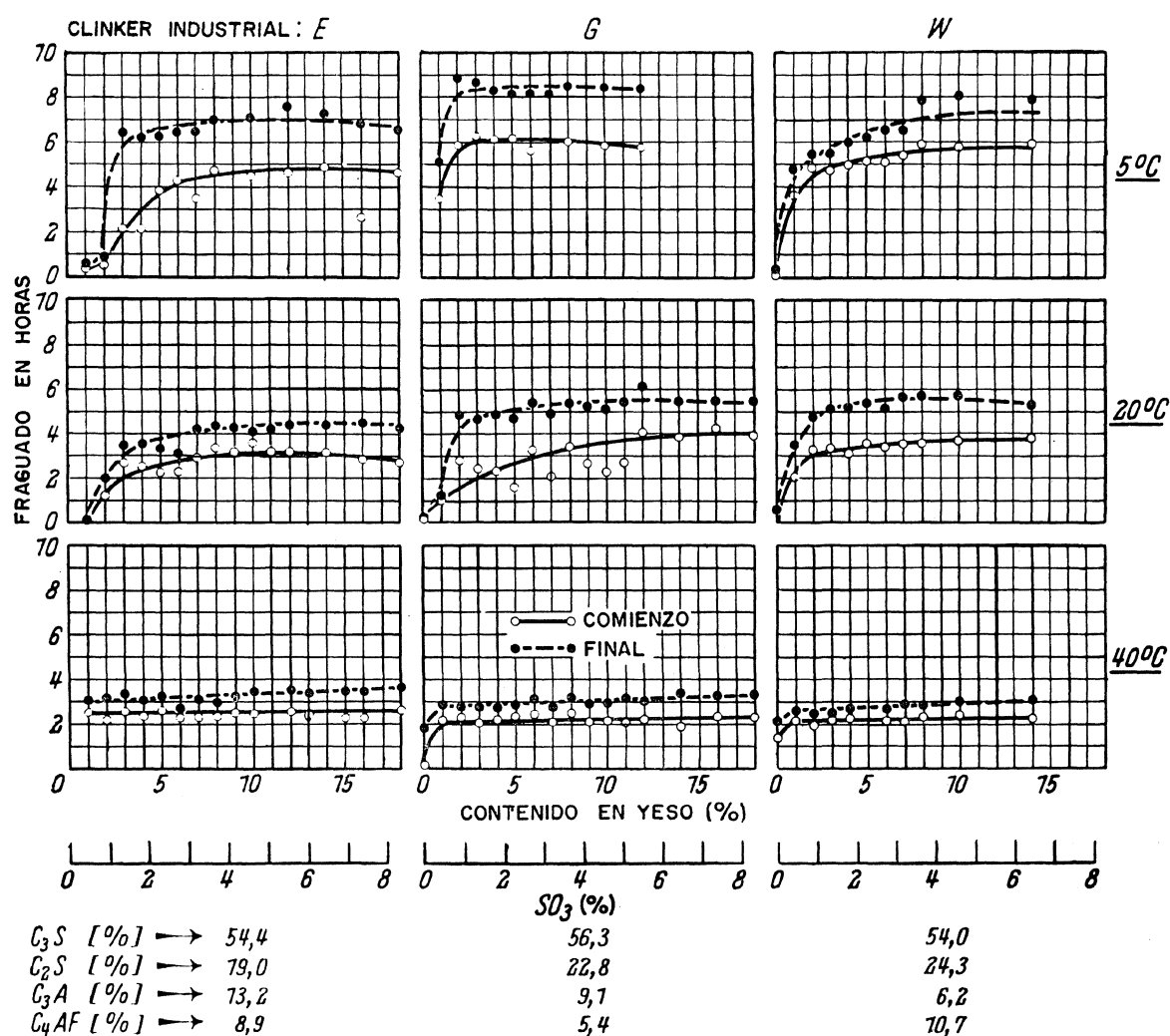


Fig. 17.—Resistencias a compresión de diversos clínkeres industriales en relación con el contenido de yeso y con la temperatura, según Kuhs.

La influencia del contenido de yeso sobre la resistencia a compresión de los cementos de alto horno pobres en clínker se da en la figura 18, tomada del trabajo ya citado en Schwiete y Dölbör (33). Se deduce claramente de esta figura que las resistencias alcanzadas, gracias a la adición de anhidrita (con un contenido de 2 a 4% de SO_3), se influyen favorablemente. Con cantidades aún mayores de anhidrita se mejoran, especialmente, las resistencias inicia-

les. Son muy distintos los efectos que producen las adiciones de hemihidrato y dihidrato. Los mejores resultados se obtuvieron, en este caso, con contenidos en SO_3 de 0,5 %, aunque hay que advertir que empleando el hemihidrato no pudo observarse mejora en el cemento si no se le añadía más SO_3 suplementario con otros compuestos sulfatados.

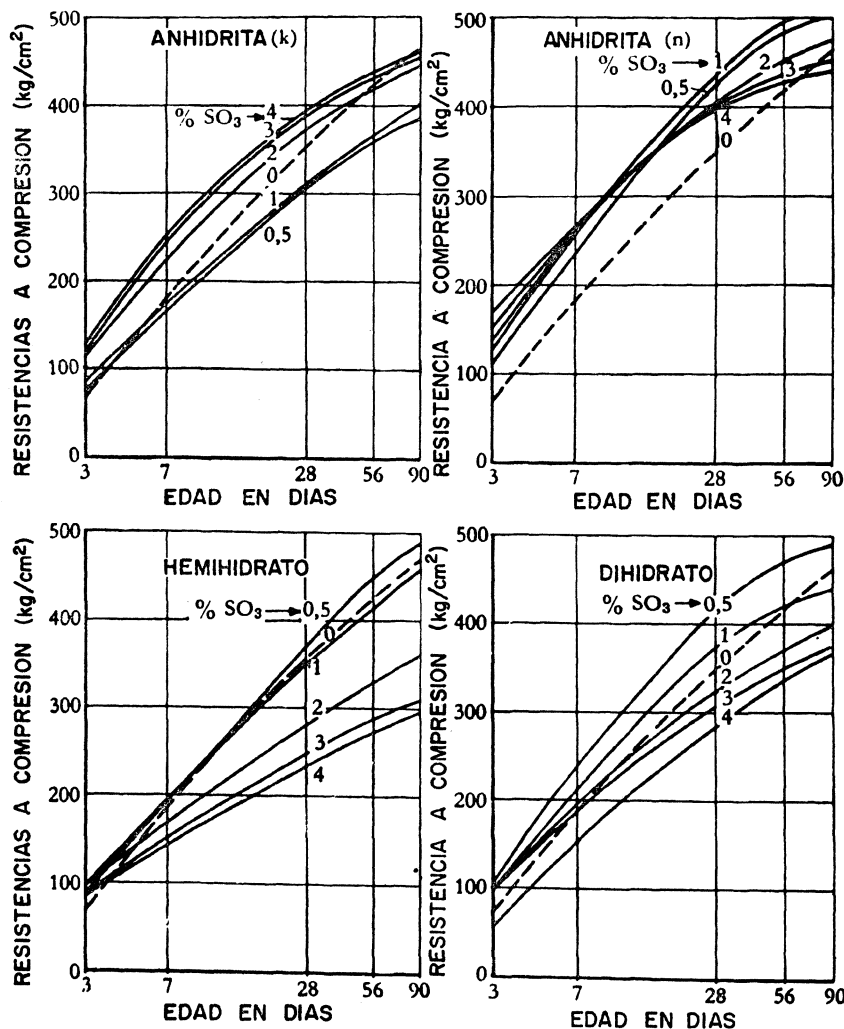


Fig. 18.—Influencia de distintos componentes sulfatados y su dosificación sobre el desarrollo de la resistencia en un cemento de alto horno, pobre en clinker.

Fue muy instructivo para los autores el siguiente caso práctico: un cemento de alto horno, pobre en clinker, alcanzó, en 7 días, una resistencia de 60 kg/cm²; a los 28 días, una resistencia de 200 a 300 kg/cm². Los autores de este trabajo pudieron comprobar que a este cemento se le había añadido demasiada anhídrita y explicaron que el escaso desarrollo de la resistencia inicial era debido a la capa protectora de ettringita que envolvía a las partículas de clinker y de arena de escoria. A base de ciertas consideraciones pudo conseguirse una mejora en el desarrollo de la resistencia del cemento, el cual se hizo más comparable con el contenido de sulfato. Este éxito fue el punto de partida de algunos ensayos, que el autor realizó en unión de Otto (40), cuyo resultado fue que el desarrollo de la resistencia del cemento de

alto horno, con 15 a 25 partes de clinker, mejoraba sensiblemente sustituyendo parte de la arena de escoria por tierra de Moler, como se ve en la figura 19.

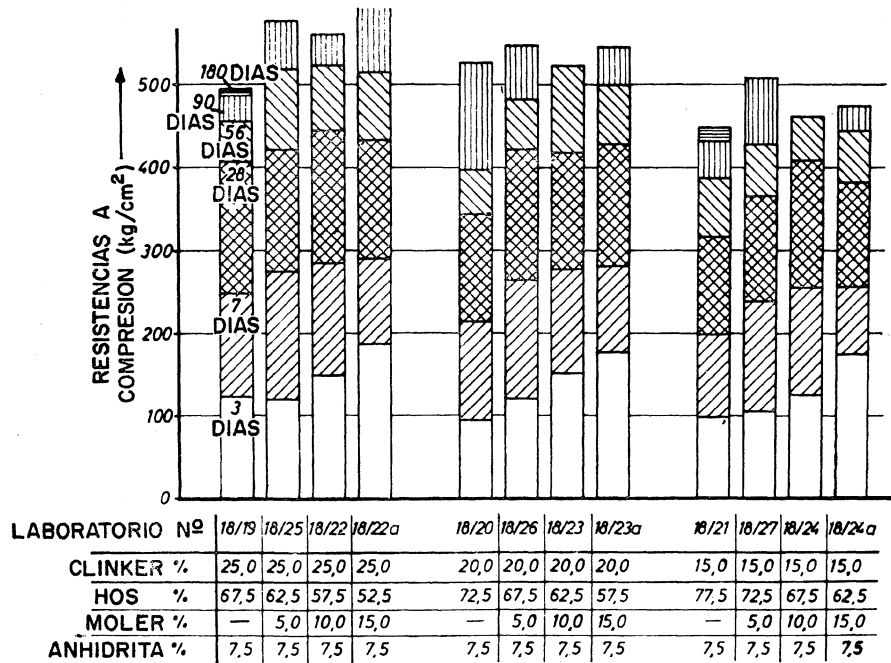


Fig. 19.—Influencia de la tierra de Moler sobre cementos de alto horno, pobres en clinker (resistencias a compresión, según Cem-Rilem, material de la fábrica 0).

En estos ensayos se pudo observar también que esa clase de cementos con adición de tierra de Moler soportan bien un exceso de dosificación de anhídrita, mientras que sin esa adición se producen claramente efectos expansivos. El ensayo, cuyo resultado indica la figura 20, se realizó sobre unas sencillas agujas de Le Chatelier.

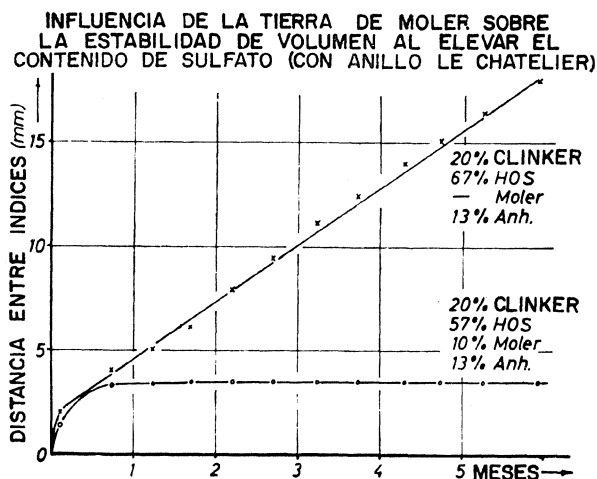


Fig. 20.—Influencia de la tierra de Moler en cementos de alto horno, pobres en clinker.

Finalmente, recordaremos los ensayos de Schwiete, Kühle y Ludwig (41), que estudiaron la influencia de la adición de SO_3 en forma de anhídrita y de dihidratos en relación con el tamaño de grano del producto añadido, ensayos que se realizaron con un cemento portland ordinario y otro portland, pero pobre en C_3A . En las siguientes figuras se da un resumen de estos ensayos. De la figura 21 se deduce que: las resistencias del cemento portland "A" disminuyen considerablemente cuando la incorporación del yeso (dihidrato) se hace en dosis sucesivas, comenzando con 2,2 % de SO_3 y llegando a 3 y 4 % SO_3 al principio del endurecido y hasta el 6 % SO_3 al final del ensayo. Es interesante el hecho de que ese mismo cemento se muestre mucho más insensible cuando se le añade anhídrita (en vez de yeso), es decir, solamente a partir de la incorporación de un 6 % de SO_3 se observa una fuerte caída en la resistencia al añadir pequeñas fracciones con tamaños comprendidos entre 0 a 60 μm , como se ve en la figura 22.

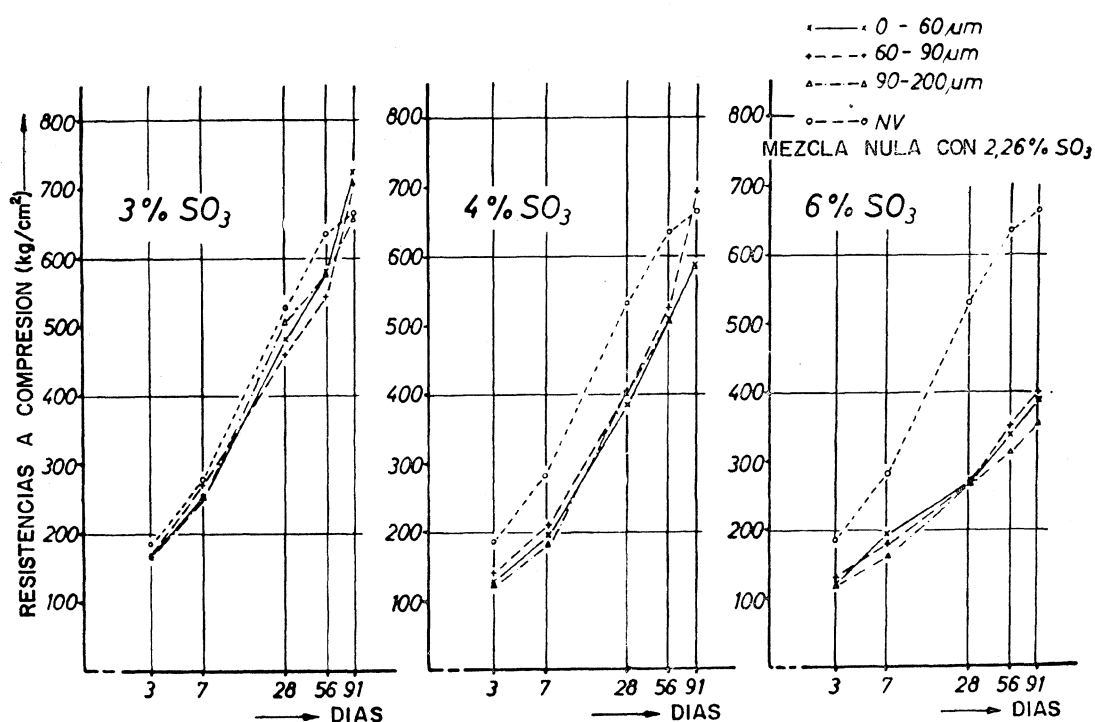


Fig. 21.—Relación entre las resistencias a la compresión, la granulometría y el contenido de SO_3 de la adición (mortero Cem-Rilem, PZ "A" + yeso).

Un resultado análogo se obtiene comparando las dilataciones lineales que se producen en un mismo cemento al añadirle yeso o anhídrita. La figura 23 indica que la variación de longitud es menor cuando se añade anhídrita que cuando se emplea el dihidrato. De aquí se deduce que algunos clinkerés deberían molerse, preferentemente, con anhídrita para conseguir mejores resistencias.

Es también interesante el comportamiento del cemento "B", pobre en C_3A , en relación con la adición de yeso o de anhídrita. De la figura 24 se desprende que este cemento es mucho más compatible con la anhídrita respecto a la resistencia, esto es: que puede añadirse un 4 % SO_3 sin perjudicar a su resistencia si la adición es anhídrita; ahora bien, si ese 4 % SO_3 se incorpora en forma de yeso, se observa ya a partir del 3 % una caída sensible de resistencia. Todo ello queda bien reflejado en la figura 25.

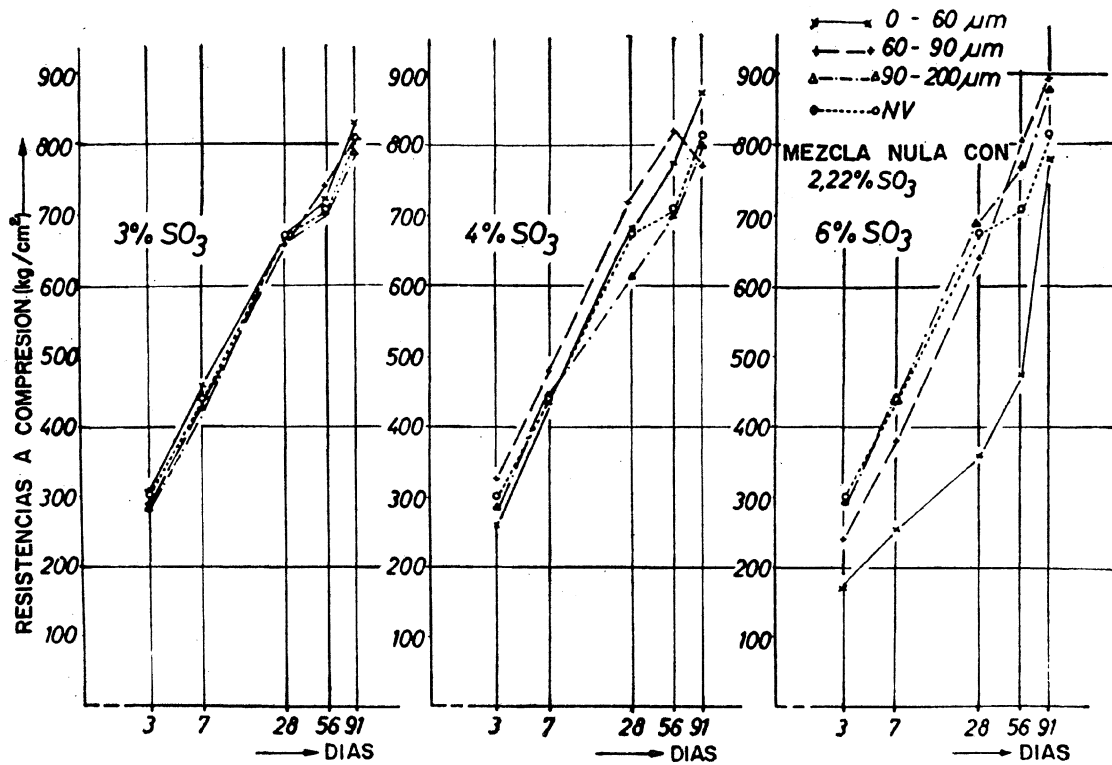


Fig. 22.—Relación entre la resistencia a compresión, la granulometría y el contenido de SO_3 de la adición (mortero Cem-Rilem, PZ "A" + anhídrita).

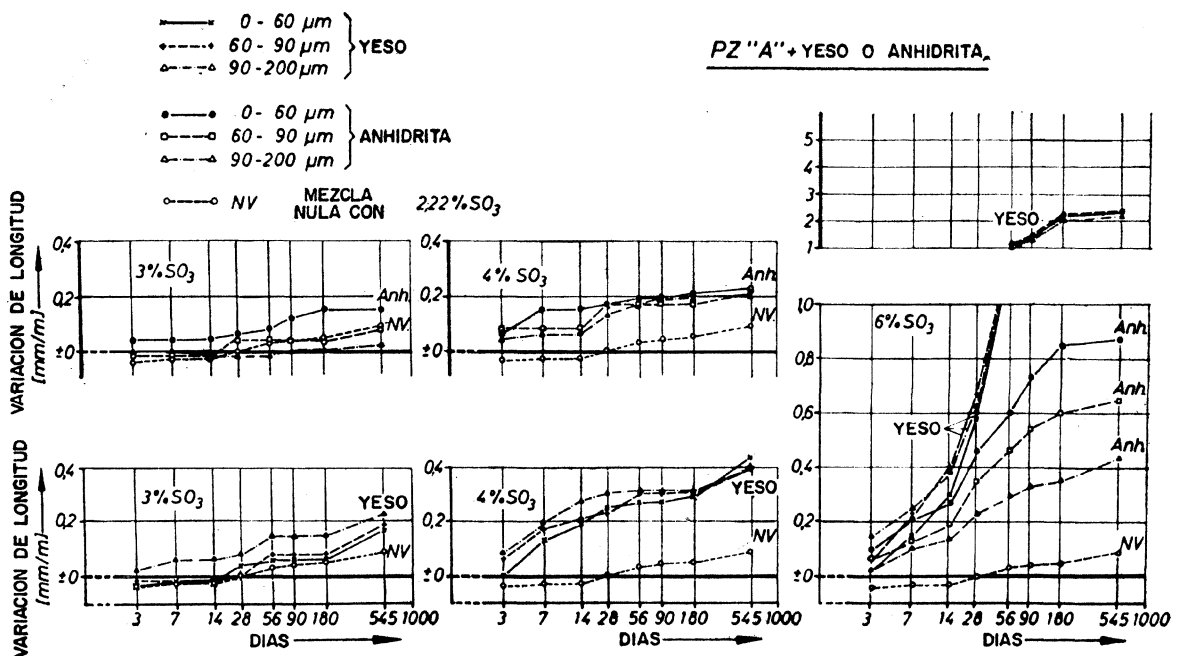


Fig. 23.—Relación entre las variaciones de longitud, la granulometría y la adición de SO_3 (Mortero Cem-Rilem + PZ "A").

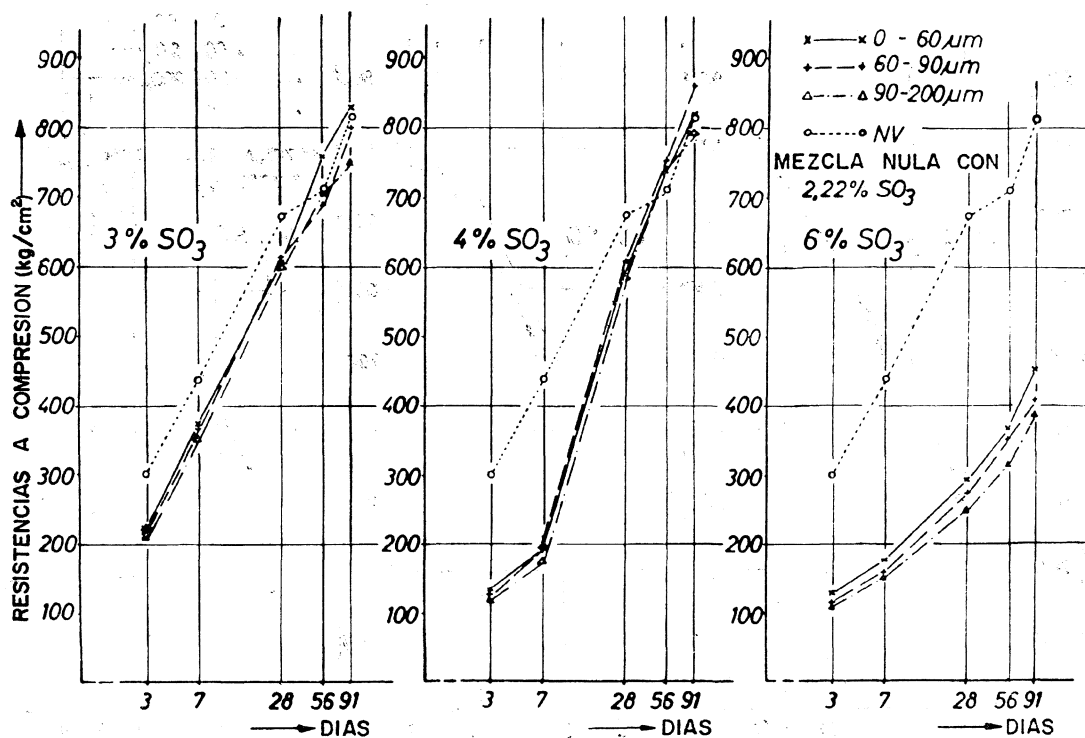


Fig. 24.—Relación entre la resistencia a compresión, la granulometría y la adición de SO₃ (mortero Cem-Rilem + PZ "B" + anhidrita).

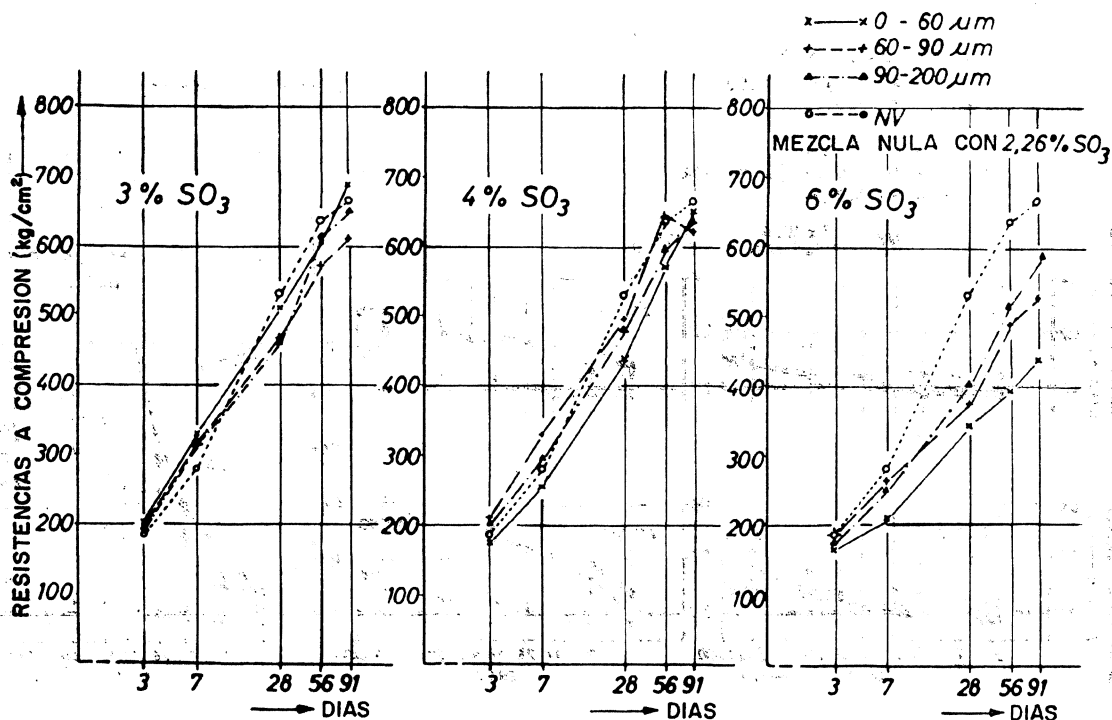


Fig. 25.—Relación entre la resistencia a compresión, la granulometría y la adición de SO₃ (mortero Cem-Rilem + PZ "B" + yeso).

Cuando se añade más del 4 % SO_3 , pero en forma de anhidrita, se observa que la caída de resistencia es menor que cuando se emplea el yeso. Estos ensayos indican claramente que es importante tener mucho cuidado con la dosificación del SO_3 y que, sobre todo, para la fijación del límite superior de la dosificación tiene también importancia la variante de sulfato cálcico que se elija.

Von Elsner (42) hace la suposición personal de que la ettringita que se forma al comienzo de la hidratación —sobre todo tratándose de cementos siderúrgicos— se combina con el hidróxido cálcico, que se segrega del clinker en el proceso del fraguado, formándose combinaciones del C_4AH_{13} con el yeso y separándose el agua. El yeso que queda libre al desarrollarse esta reacción se combina con la escoria, y esto favorece el endurecimiento del cemento. Los autores de este trabajo, fundados en sus experiencias, no pueden compartir estas opiniones de von Elsner.

Finalmente, completaremos nuestro estudio sobre la influencia de la dosificación de sulfato en el desarrollo de la resistencia de los cementos, fijándonos en los cementos para los que rige la norma DIN 1164 y analizando un esquema del correspondiente proceso. En la figura 26 representan: las ordenadas, resistencias; las abscisas, tiempo; la curva principal, el desarrollo de la resistencia cuando se forman las fases de CSH y CAFH. Se han dibujado también dos curvas que representan la disminución de resistencia al formarse la ettringita en presencia del C_3A o de la alúmina activa que procede de la arena de escoria del cemento al que es aplicable

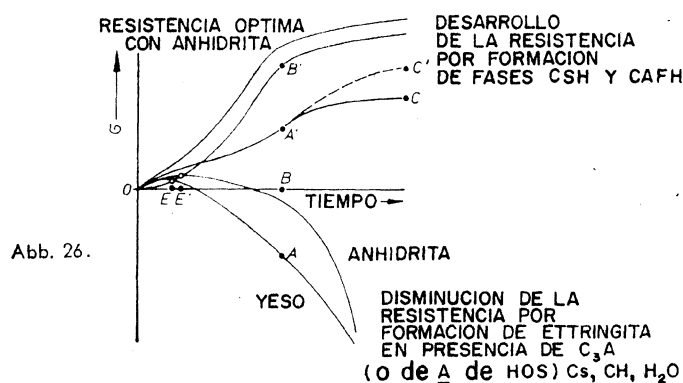


Fig. 26.—Análisis esquemático del desarrollo de la resistencia de los cementos según DIN 1164, en relación con la adición de SO_3 .

la norma DIN 1164, sin olvidar que en el proceso intervienen también el sulfato cálcico, el hidróxido cálcico y el agua. Según los resultados de nuestros ensayos, la curva de caída de la resistencia, debida a la formación de ettringita en presencia del yeso, es más pendiente que cuando se emplea anhidrita; es decir: los cementos DIN 1164 son más insensibles a un exceso de dosificación de SO_3 en forma de anhidrita que en forma de dihidrato. Si suponemos que al cabo del tiempo, t , se ha consumido ya todo el yeso, queda excluida toda formación ulterior de ettringita, que sería perjudicial para la resistencia.

La disminución de resistencia queda señalada con el segmento AB que, en la parte superior de la figura se ha llevado a A' B'. El desarrollo ulterior de la resistencia queda representado por los segmentos A'C' y A' C'. Según nuestras observaciones es de esperar una posterior recuperación de las resistencias; sin embargo, esto ocurrirá solamente si no se rebasa un cierto valor crítico en la regresión. Aunque cuando en la figura no se ha representado la disminu-

ción de resistencia en el tiempo t , si se utiliza la anhidrita se ve, por la marcha gráfica de la curva, que, en este caso, la disminución de resistencia hubiese sido esencialmente menor (comparada con el yeso). Las resistencias óptimas se consiguen empleando anhidrita, y esto ocurre en el tiempo E' , precisamente cuando ha terminado la primera fase de producción de ettringita, como hemos tenido ocasión de comprobar en unión de Jäger. Con el empleo de yeso (en lugar de anhidrita), las resistencias óptimas quedarían comprendidas entre las dos curvas: la que corresponde a la anhidrita y la que corresponde a la formación de las fases CSH y CAFH.

El efecto más favorable de la anhidrita —si se la compara con el yeso— debe atribuirse a las distintas solubilidades que tienen ambos sulfatos cálcicos. Además, creemos que es importante señalar que el desarrollo de la resistencia, debido a la hidratación e hidrólisis, es una consecuencia del aumento de volumen específico que experimenta el cemento anhidro, y que al utilizar la anhidrita (que tiene un volumen específico más elevado que el yeso) se consigue un suplemento de ese aumento de volumen que contribuye a la elevación de la resistencia en mayor proporción que si se emplea el dihidrato.

3. - resumen

3.1. Partiendo de los conocimientos debidos a Candlot y Michaelis se han expuesto, en primer lugar, las posibles reacciones de los sulfatos cálcicos con los componentes del clínker, y respectivamente, con las arenas de escorias siderúrgicas, en las disoluciones acuosas. En parte, se dan estas reacciones condensadas en fórmulas.

3.2. La influencia de los sulfatos de calcio sobre el fraguado de los cementos se examina desde dos puntos de vista distintos: el de la fase líquida o de disolución, y el de la formación de la película protectora. Con ayuda de fotografías hechas con el microscopio electrónico, y valiéndonos de representaciones esquemáticas, se explica la formación de las capas de ettringita sobre las partículas del C_3A , así como el mecanismo de esa reacción que trae, como consecuencia, el retraso en la hidratación del C_3A .

3.3. La limitación de los contenidos en sulfato que prescriben las normas quedó expuesta y discutida en su lugar.

3.4. A la luz de numerosas experiencias, se trató de la influencia de las diversas clases de sulfatos sobre el fraguado de los distintos cementos. Se insistió en el efecto desfavorable del contenido excesivo de hemihidrato en el cemento, pues hay que contar siempre con cierta deshidratación del dihidrato a consecuencia de la temperatura relativamente alta a que tiene lugar la molturación. Se fijaron los contenidos mínimos de yeso para los clínkeres con distinto contenido en C_3A . También se discutió la influencia de los distintos sulfatos sobre el fraguado de los cementos de alto horno, e hicimos observar la favorable influencia que tiene en ellos el empleo de la anhidrita natural.

3.5. Al estudiar el fraguado de los cementos siderúrgicos sobresulfatados, señalamos, como causa primera del fraguado inicial, la formación de agujas de yeso procedentes de la anhidrita. Dijimos también que la primera formación de la capa protectora de ettringita pudo observarse en el microscopio electrónico al cabo de 1 hora. De la marcha de la hidratación se dedujo que la velocidad de reacción viene determinada por la de disolución de la alúmina contenida en la escoria de alto horno que, como se sabe, está previamente vitrificada y granulada.

3.6. Se discutió detalladamente la influencia del contenido de C_3A de los cementos portland sobre las dosificaciones necesarias de sulfato. Hicimos ver, especialmente, que la influencia supletoria de la elevación de temperatura de $20^{\circ}C$ a $30^{\circ}C$ podía moderarse elevando la dosificación de sulfato.

3.7. Algunos ejemplos mostraron que es conveniente, y a veces necesario, corregir el acortamiento del fraguado en cementos de molturación fina elevando la dosis de sulfato.

3.8. La influencia de la dosificación de sulfato sobre el desarrollo de la resistencia y de la estabilidad de volumen, en los distintos cementos sujetos a normas, fue expuesta y discutida ampliamente. Se trató de la influencia favorable del empleo de anhídrita, aunque es probable que esto no sea aplicable a todos los cementos portland. Se vio que las ventajas de la anhídrita eran: su menor sensibilidad a la dosificación en relación con el desarrollo de la resistencia y de la estabilidad de volumen, y que la dosificación óptima da mejor desarrollo de resistencia que el que puede obtenerse con el dihidrato.

Los autores son de la opinión que el empleo de anhídrita en los cementos normales debe ser objeto de especial atención y que con mezclas apropiadas de dihidrato y anhídrita, como a veces se ofrecen en la Naturaleza, pueden conseguirse mejoras de calidad, incluso para los cementos normales, ricos en clinker.

Traducido literalmente por R. Dublang

bibliografía

1. J. ASPDIN: Referencia en *Deutscher Zement*, Editorial. Wiesbaden, 1952.
2. W. MICHAELIS: Véase 1.
3. E. CANDLOT: Memoria que trata de las propiedades de los cementos. Sociedad de Fomento. Julio 1890.
4. W. MICHAELIS: Rev. *Tonindustrie-Zeitung*, 16 (1892).
5. H. G. MIDGLEY y D. ROSAMAN: "La composición de la ettringita en el cemento portland fraguado". *Química del Cemento*. Symposium Washington, 1960, págs. 259-262.
6. G. L. KALOUSEK: Tesis, Universidad de Maryland, 41.
7. H. E. SCHWIETE, U. LUDWIG y K. E. WÜRTH: *Estudios sobre la hidratación de mezclas sintéticas de Äkermanita-Gehlenita en cristales y vidrios*. Aquisgrán, 1963. Publicación en preparación.
8. E. CANDLOT: *Bull. Soc. Fom. Ind. Nacional* (1890)
9. E. SPOHN: *Límite de cal del cemento portland y propiedades técnicas de sus minerales de clinker*. Berlín, 1932.
10. G. WARD: *Portland Cem. Assoc. Fellowship Res. Rep.* Abril 1944.
11. H. E. SCHWIETE y H. G. KURCZYK: "Estudios microscópico-electrónicos y termoquímicos sobre la hidratación del silicato tricálcico $3CaO \cdot SiO_2$ y del bicálcico $2CaO \cdot SiO_2$ y la influencia del cloruro cálcico y del yeso sobre el proceso de hidratación". Disertación, Aquisgrán, 1960. *Ton-Industrie Zeitung*, 84 (1960), págs. 585-598.
12. R. HEDIN: *Memoria del Inst. de Investigs. del Cemento y Hormigón de Suecia*, 3 (1945).
13. C. PONTOPPIDAN: *II Symposium Química Cemento*. Estocolmo, 1938, pág. 366.
14. H. KÜHL: *Química del cemento*, tomo III. Edit. "VEB Technik", Berlín, 1961, pág. 314.
15. P. ROHLAND: *Revista de Química aplicada*, 16 (1903), pág. 622. *Revista Koll.* 4 (1909), pág. 233 y 8 (1911), pág. 251.

16. P. S. ROLLER: "El fraguado del cemento portland". *Ind. Eng. Chem.*, 26 (1934), págs. 669-672 y 1077-1083.
17. F. SCHOTT: *Protocolo del cemento 1878, por L. Forsén. Protocolo del cemento*, 1 (1938), pág. 7.
18. H. E. SCHWIETE y E. NIËL: *Estudios sobre las reacciones del sistema clinker-sulfato-agua en los primeros minutos después de amasado*. Informe del país Norte-westfalia-Rhin. Edit. "Deutscher Verlag". Colonia-Opladen (en prensa).
19. P. SCHLÄPFER: *II Symposium Química Cemento*. Estocolmo, 1938, pág. 280.
20. G. L. KALOUSEK: *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 46 (1946).
21. L. FORSÉN: *II Symposium Química Cemento*. Estocolmo, 1938.
22. W. EITEL y H. E. SCHWIETE: "Equilibrio en fases coloidales límite en sistemas acuosos de silicatos". *Rev. Naturwissenschaften*, 22 (1934), pág. 405.
23. H. E. SCHWIETE, U. LUDWIG y P. JÄGER: "Estudios en el sistema $C_3A-CsSO_4-CaO-H_2O$ ". *Rev. Zement-Kalk-Gips*, 17 (1964), pág. 405.
24. W. LERCH: "Influencia del yeso sobre la hidratación y propiedades del cemento portland". *Proc. Am. Soc. Test. Mat.*, 46 (1946), pág. 1252.
25. H. N. STEIN: "Algunas características de la hidratación del C_3A en presencia de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ". *Silicates Industriels*, 1963, págs. 141-145.
26. B. FRANKE: "Sobre la determinación de pesos de iones según el método de dialisis". *Rev. Zeitschrift für anorg. Allgem. Chemie*, 247 (1941), pág. 190.
27. E. E. PRESSLER, ST. BRUNAUER y C. L. KANTRO: "Investigación del método kranke de determinación de óxido e hidróxido cálcicos libres". *Anal. Chem.*, 28 (1956), pág. 896.
28. F. KEIL: *Rev. Zement-Industrie, Zement-Taschenbuch (Manual del cemento)*, 1964-5. Edit. "Bauverlag", Wiesbaden, pág. 59.
29. W. H. BRASS: *Disertación Munich* (1932).
30. T. MANABE y N. KAWADA: "Determinación del sulfoaluminato cálcico en pastas de cemento empleando azufre radiactivo". *Rev. Zement-Kalk-Gips*, 13 (1960), págs. 164-167.
31. H. E. SCHWIETE y E. NIËL: "La determinación de los distintos sulfatos en los cementos durante el fraguado". *Rev. Zement-Kalk-Gips*. Publicación en preparación.
32. R. KUHS: *Influencia del yeso sobre los clinker con distintos contenidos de aluminato*. Industria del cemento, cuad. 22 (1958). Editado por "Verein Deutscher Zementfabrikanten". Düsseldorf.
33. H. E. SCHWIETE y F. DÖLBOR: "Influencia de las condiciones de enfriamiento y de la composición química sobre las propiedades hidráulicas de las escorias de hematites". Memoria del país NRW, núm. 1.186, 1963.
34. E. E. BERGER: *Bur. of Mines. Tech. Paper* (1929), 451.
35. G. MUSSGENUG: "El contenido en SO_3 de los clinker de cemento portland". *Rev. Zement*, 25 (1936), págs. 268-272.
36. F. KEIL y F. GILLE: "Propiedades de las escorias granuladas de alto horno y de los vidrios básicos artificiales". *Zement-Industrie*, cuad. 15 (1954).
37. H. E. SCHWIETE y U. LUDWIG: "Los cementos normales en el mortero y el hormigón", *Revista científica de la Politécnica de la Construcción*. Leipzig, cuad. 12 (1963), pág. 23.
38. H. E. SCHWIETE, F. JUNG y U. LUDWIG: "Influencia de adiciones sobre el fraguado de los cementos con distintos grados de humedad del aire y temperaturas de trabajo". *Sociedad investig. carreteras*, 1964 (no publicado).
39. H. E. SCHWIETE: *Investigación inédita*, 1937.
40. H. E. SCHWIETE, U. LUDWIG y P. OTTO: "Influencia de la tierra de Moler sobre las propiedades tecnológicas de los cementos de alto horno, pobres en clinker". Memoria de NRW, Editorial Wert-deutscher Verlag. Colonia-Opladen (en prensa).
41. H. E. SCHWIETE, K. H. KÜHLE y U. LUDWIG: *Inluencia de distintas adiciones de sulfato con distintos tamaños de grano sobre el comportamiento de los cementos sujetos a DIN 1164* (sin publicar, 1963).
42. H. VON ELSNER: "Modificaciones dobles con sulfatos en el endurecimiento de los cementos". *Revista Zement-Kalk-Gips*, 17 (1964), págs. 206-209.