

C_3A y C_3S (14). Comparados con los silicatos los aluminatos son generalmente más reactivos en reactividad y reaccionan muy rápidamente debido a la alta solubilidad de los estados hidratado y no-hidratado. Esta característica llevó a Seligmann y a Greening (15) a concluir que la hidratación inicial implica principalmente al C_3A , ferrito y SO_3 . Las fases de silicato de calcio son relativamente inertes durante este estado inicial, y actúan únicamente como una fuente de $Ca(OH)_2$. La velocidad de reacción del C_3A es fuertemente reducida por la formación de sulfato de aluminio (etringita) (16). Durante la hora siguiente, la velocidad de reacción permanece baja, descendiendo a menos de una caloría/gramo/hora. Después es observado un aumento en la reacción, marcando así el final del segundo estado. Durante el tercer estado, el desarrollo de calor aumenta y alcanza un máximo. Este segundo pico es atribuido a la hidratación del C_3S . Es durante este estado que las características principales de la pasta de cemento endurecida son establecidos (17,18).

Es claro que estas reacciones de hidratación tempranas son muy afectadas por el contenido de SO_3 . En el cemento, si se presenta una cantidad adecuada, el SO_3 tiene una función doble, retarda la hidratación del aluminato y acelera la hidratación de los silicatos (19, 20). Cuando el contenido de SO_3 es bajo, la reacción del aluminato ocurrirá antes que las reacciones normales del silicato (21). Bajo estas circunstancias, la reacción normal del silicato es retardada severamente (19,21). Este es el caso para el cemento que contiene 1.65% de SO_3 . Cuando el contenido de SO_3 es alto, las reacciones de aluminato continuarán mucho después del fraguado (19,21), causándose una continua expansión de la estructura de la pasta que afecta el desarrollo de la resistencia de la pasta.

Influencia del contenido de SO_3 sobre la velocidad de generación de calor de cementos conteniendo el aditivo (temp. 25°C)

Cuando se emplea una dosificación normal de aditivo, se observa un ligero retardo en el tiempo necesario para todos los estados de reacción; comparemos la Figura 2 con la Figura 1. Puede observarse que bajo la presencia del aditivo, la velocidad de la generación de calor en el primer piso es sostenida por un tiempo mayor, indicando que ha ocurrido una mayor reacción entre el C_3A y el yeso. Como un resultado, se desarrolla más calor en las primeras horas comparada con la muestra exenta de aditivo. Resultados similares han sido reportados por los autores (22) con un aditivo reductor de agua a base de lignina. Suzuki y Nishi (23) han observado también resultados similares. Ellos han reportado que los retardantes orgánicos pueden incrementar la reacción del cemento Portland en el primer contacto con el agua. Este desprendimiento de calor temprano es seguido de un retardo de fraguado significativo. Para el cemento que contiene 1.65% de SO_3 , el momento al cual se inicia el tercer estado es demorado de 3 a 9 horas, lo cual ilustra claramente el efecto retardante. El segundo pico de la reacción ocurre después de 28 horas. Un aumento en el contenido de SO_3 modifica las reacciones, inmediata y del tercer estado, con el segundo pico ocurriendo después de 14 horas.

Los datos de la Tabla 3 demuestran la efectividad del aditivo en el

retardo del desarrollo de calor durante las primeras horas para el cemento que contiene 1.65% de SO_3 . Para este cemento la cantidad de calor generado es reducido en un 63% en comparación con la muestra de control. Aumentando el contenido de SO_3 a 3.15%, la reducción correspondiente es únicamente de 16%. Este retardo es la generación de calor en las primeras 24 horas es compensada después, de tal manera que el calor total desarrollado a los 3 días de edad es prácticamente el mismo que la muestra sin aditivo.

Influencia del contenido de SO_3 sobre la velocidad de generación de calor (temp 40°C)

Un aumento en la temperatura de curado acelera las reacciones inmediatas y del tercer estado en todas las mezclas de cemento; comparemos la figura 3 con la figura 1. Para el cemento que contiene 2.15% de SO_3 , la reacción del aluminato (17,21), la cual se realiza cuando la concentración de la solución de SO_3 es disminuida, ocurre aparentemente en el pico o cerca del pico de la reacción de la hidratación del silicato. La velocidad de la generación de calor alcanzada es de 7 Cal/gr/hr. Con el contenido mayor de SO_3 la reacción del aluminato es modificada y retardada considerablemente, y aparece después del pico de la reacción del silicato como una pequeña joroba en los estados posteriores de la curva de generación de calor. Este comportamiento en la velocidad de la generación de calor demuestra que aumentando la temperatura, aumenta la velocidad de reacción de los productos con SO_3 . Lawrence (24) investigó la velocidad de la combinación de iones de sulfato, usando varios cementos, en el rango de temperatura de 15 a 45°C. El concluyó que la velocidad de combinación fue duplicada elevando la temperatura en 13°C. El trabajo de Feldman y Ramachandran (25) sobre la influencia del yeso en la hidratación de C_3A demostró que un incremento en la temperatura en el rango de 2 a 52°C resultó en un incremento en la velocidad de formación de hidrosulfo de aluminato. Kalowser y Adams (26) reportaron que aumentando la temperatura de 25 a 50°C la cantidad máxima de trisulfato ocurrió entre 3 y 4 horas. Esto indicaría que el contenido óptimo de SO_3 es más alto a mayor temperatura de curado que a temperaturas normales. De hecho, los resultados de este trabajo demostraron este punto. El SO_3 requerido para el retardo adecuado (27) es aumentado al aumentar la temperatura de curado. (El contenido óptimo de SO_3 en este estudio es definido usando el concepto Lerch (27)).

Los resultados en la Tabla 4 y en la Figura 4 revelan el aumento constante en la generación de calor del cemento con edad hasta de 3 días y la fuerte influencia de la temperatura en la aceleración de la velocidad de reacción. La comparación de los datos obtenidos en la generación de calor a 25 y 40°C indican que la cantidad de calor desarrollado en el cemento comercial después de 12 horas es igual a 29.2 y 53.7 Cal/gr respectivamente, una diferencia de 85%. Optimizando el contenido de SO_3 del cemento modificó grandemente la generación de calor resultando una diferencia de únicamente 61%. Esta diferencia es reducida a medida que el tiempo de curado aumenta, indicando que el efecto de la temperatura no persiste a edades mayores. De hecho, los resultados de generación de calor reportados por Carlson y Forhrich (28) y 90 días indican igual cantidad de calor a una edad mayor.

Influencia del contenido de SO_3 en la velocidad de generación de calor de cementos conteniendo aditivos (Temp. $40^\circ C$)

Cuando se usa una dosificación normal de aditivo, se observó otra vez un pequeño retardo en el tiempo requerido en todos los estados de reacción; comparar Figura 5 con Figura 3. Un aumento en la generación de calor durante la reacción inmediata es también notado, el cual es similar al aumento en reactividad observado antes a la temperatura de curado de $25^\circ C$. Esta reactividad mejorada, entre el C_3A y el yeso, puede ser referida al efecto de absorción/dispersión del aditivo, el cual siempre conduce al nacimiento de nuevas superficies y por lo tanto se manifiesta en un incremento de la velocidad de las reacciones iniciales. En principio, esto es similar a lo encontrado en plastificantes normales (25). Ajustando el contenido de SO_3 de la revoltura resultó en una modificación de las reacciones inmediata y del tercer estado.

El efecto de incrementar (a temperatura de 25 a $40^\circ C$) es reducir el periodo de inducción y el de aumentar la velocidad de generación de calor. Tal como se ve en la Figura 5 este efecto se manifiesta en un desplazamiento del segundo pico hacia tiempo cero con un aumento concomitante a la altura del pico.

Los datos en la Tabla 4 demuestran el gran aumento en la generación de calor durante los estados iniciales de reacción producidos por el incremento de temperatura. Este aumento es más pronunciado, comparado con la muestra sin aditivo. Por ejemplo, la comparación de los datos obtenidos sobre la generación de calor a 25 y a $40^\circ C$ indican que la cantidad de calor generado por el cemento comercial después de 12 horas es igual a 20.8 y 45.8 Cal/gr. respectivamente, una diferencia de 120%. Este porcentaje es reducido significativamente a una edad de 3 días.

Efecto de las reacciones iniciales de hidratación sobre la manejabilidad (revenimiento) del concreto.

La mayoría de los aditivos normales reductores de agua y los superplastificantes son también retardantes ya que aumentan el tiempo requerido para alcanzar el límite de vibración (30). Es normalmente asumido que estos aditivos también reducen o posponen la pérdida de revenimiento. Desafortunadamente, esto no es el caso (30, 31).

La pérdida de revenimiento del concreto puede ser correlacionada, en parte, con la extensión de la hidratación durante el período plástico. El período plástico, es importante diferencia las reacciones rápidas iniciales, las cuales ocurren en los primeros 30 minutos cuando el agua es añadida al cemento y el período llamado latente, de baja actividad. Los resultados de este trabajo demuestran que ocurre un aumento en la reactividad, en la reacción inmediata, aun cuando la presencia del aditivo extendió el tiempo de fraguado. Dado que la generación de calor es una medida de la reacción total, entonces es razonable pensar que la revoltura que tiene la mayor generación de calor, a cualquier tiempo dado, mostraría la mayor pérdida de manejabilidad. Los datos sobre la gene-

ración de calor del cemento y sobre el revenimiento del concreto durante las primeras 2 horas estan dados en la Tabla 5 y 6.

La mayor parte del calor generado durante las primeras 2 horas es probablemente atribuible a la formación de etringita del C_3A y SO_3 . Una optimización de esta reacción a través de la adición de yeso a las 2 temperaturas especificadas dió por resultado la modificación de esta reacción inmediata. Los resultados a 25 y $40^\circ C$ son mostrados en las Figuras 6 y 7 respectivamente.

Cuando se añade una dosificación normal de aditivo al agua de mezclado del concreto, se han reconocido dos efectos marcados: (1) un aumento inmediato y significativo en la manejabilidad de la revoltura de concreto, debido a la acción fluidificante del aditivo y (2) una pérdida rápida de esta manejabilidad adicional con el tiempo, mientras el concreto está todavía plástico. El efecto fué particularmente obvio para el concreto mezclado a $40^\circ C$. Optimizando el contenido de SO_3 de la revoltura de concreto, a las 2 temperaturas especificadas, resultó en una prolongación significativa en la manejabilidad aumentada obtenida por el uso del aditivo. Por ejemplo, en la Figura 8, se ve claro que después de 30 minutos y hasta 75 minutos, a ambas temperaturas, las revolturas que contienen el aditivo y el contenido ajustado de SO_3 retuvieron una misma o una mayor manejabilidad que las revolturas conteniendo los niveles no ajustados de SO_3 durante 20 minutos más.

Los dos efectos del aditivo sobre el revenimiento son claramente revelados a través de su acción sobre la cinética de la generación de calor, mostrado en la Figura 9. Al empezar la hidratación, el aditivo produce una reducción en la generación de calor, por ejemplo un retardo en el proceso de hidratación. Con el tiempo, debido a la dispersión de las partículas de cemento las cuales exponen superficies adicionales de los granos de cemento, el proceso de hidratación se acelera y ocurre un aumento en la generación de calor. Optimizando el contenido de SO_3 de la revoltura se retarda grandemente la hidratación y se extiende esta transición sobre un período mayor de tiempo. Este fenómeno es más pronunciado para el cemento curado a $25^\circ C$.

Los resultados de la generación de calor y la pérdida de revenimiento durante las primeras 2 horas demuestran la importancia de las reacciones de hidratación y la formación de la estructura durante este período. Los procesos pueden ser identificados en dos fases.

FASE I: Una reacción inmediata rápida resultando en la formación de una estructura coagulada de partículas de cemento primario y los productos de la hidratación de estas reacciones iniciales.

FASE II: La aparición de una estructura cristalina de etringita como el producto de la reacción del C_3A y el yeso. Esta estructura aparece para causar un fenómeno negativo; un alto requerimiento de agua debido a la cantidad de agua libre retenida en la estructura de etringita, por ejemplo una aparente pérdida de manejabilidad.

La adición del aditivo al agua de mezclado parece afectar un número de aspectos del proceso de hidratación y la formación de la estructura. Al ser absorbidos el aditivo en las partículas de cemento (29), inhibe la reacción del cemento con el agua, con el resultado que retarda la formación de material cristalino nuevo. Consiguientemente, la Fase I se vuelve apreciablemente prolongada. Sin embargo, como la segunda fase comienza la formación continua de la estructura fina de etringita común a las revolturas con aditivo (32), rápidamente observa el agua de la mezcla dando por resultado una mayor pérdida de manejabilidad comparada con las mezclas que no contienen el aditivo. La cantidad y el tamaño de la etringita cristalina formada, bajo diferentes condiciones, depende de la cantidad de yeso presente en el sistema (11). Los resultados de este trabajo demuestran que optimizado el contenido de SO_3 del cemento se modifican las reacciones de hidratación y la formación de la estructura con el resultado que la pérdida de revenimiento es marcadamente mejorada.

Efecto de la optimización del contenido de SO_3 sobre la resistencia del concreto.

La relación entre la temperatura del curado temprano y la resistencia a la compresión del concreto hasta 28 días es presentada en la Tabla 7. A las temperaturas especificadas, la resistencia a la compresión es más alta para las revolturas ajustadas. El efecto del contenido óptimo de SO_3 es más pronunciado a la edad de 28 días (1 día a la temperatura especificada y 27 días de curado normal) que a la edad de 1 día. Reinsdorf (33) fué quizás el primer investigador en realizar una investigación intensiva sobre los requerimientos de yeso de cementos usados en concretos con curado acelerado. Sus resultados muestran que un aumento en la temperatura de curado aumentan los requerimientos de yeso de un cemento. Los resultados confirman esto.

El aumento en la resistencia a la compresión del concreto a los 28 días, con 1 día curado acelerado más 27 días de curado normal, es cerca de 9% cuando el contenido de SO_3 del cemento es aumentado de 2.15 a 5.65%. Es interesante hacer notar que esta resistencia es casi la misma que la resistencia del concreto curado a 25°C. Podría argumentarse que la falla del concreto calentado para alcanzar una resistencia a la compresión a edades mayores igual a la del concreto curado a 20°C podría atribuirse a una deficiencia del SO_3 en el cemento. Bajo la presencia del aditivo, el aumento en la resistencia a la compresión del concreto para mezcla ajustada es más pronunciados alcanzando 12%.

CONCLUSIONES

(1) Con el cemento y el aditivo usados en este estudio ha sido demostrado, usando el criterio de Lerch (27), que hay un rango óptimo en el contenido de SO_3 para manejabilidad y resistencia. Para pastas de cemento curados a 25°C el contenido óptimo de SO_3 con el aditivo parece ser 1% más alto (3.15%) que el correspondiente al cemento comercial (2.15%). A 40°C el rango óptimo es 3.5% más alto (5.65%).

(2) Los concretos que poseen estos contenidos incrementados de SO_3 mostraron una significativa retención de la manejabilidad a ambas temperaturas. Después de 30 minutos y hasta 75 minutos después del mezclado, las revolturas ajustadas retuvieron durante 20 minutos más misma o más alta manejabilidad que las revolturas conteniendo cementos no ajustados. Las anteriores también dieron resistencia a la compresión a los 28 días de edad 12% más altos que las de las revolturas de control conteniendo los cementos no-ajustados.

(3) En base a (1) y (2) se considera provechoso seguir estudiando la posibilidad comercial de ajustar los contenidos de SO_3 de los cementos que van a usarse con aditivos superplastificantes. Una preocupación a ser resuelta podría ser la durabilidad potencial de los concretos conteniendo los cementos ajustados en el caso de congelamiento y deshielo y en suelos conteniendo sulfatos.

RECONOCIMIENTOS

Los autores están muy agradecidos por el apoyo financiero otorgado por la National Research Council of Canada (NSERC) y la Universidad de Calgary.