

INTRODUCCION

En la década pasada, ha sido introducida una nueva categoría de aditivos en la industria del concreto en América conocidos como "superplastificantes" ó "reductores de agua de gran eficiencia". Cuando estos son añadidos a concretos de manejabilidad normal, el revenimiento es aumentado al grado que el concreto "fluye". Sin embargo, este aumento significativo de revenimiento no perdura por un período largo y en un lapso aproximado de 60 minutos el concreto vuelve a su revenimiento original (1-3). Esta última característica es particularmente aparente en concretos a temperaturas arriba de 35°C (4,5)

Algunos investigadores han intentado relacionar el problema de pérdida de revenimiento con el tipo y composición del cemento. Se ha dado atención especial al contenido de C₃A dado que es el componente que reacciona más rápidamente y de allí que pudiera esperarse que tuviera la mayor influencia potencial en la pérdida de revenimiento (6,7). Hay controversias acerca de los resultados debido a que la reacción del C₃A en el cemento depende en alto grado de la cantidad de yeso añadido al cemento para controlar su fraguado. El C₃A y el yeso puede influir en la reacción de hidratación de dos maneras diferentes; directamente por la formación de hidrato sufoaluminato, ó, indirectamente afectando la velocidad de hidratación de las fases de silicato ó la calidad del gel que se forma (8). La influencia del C₃A y el yeso sobre las etapas iniciales de hidratación del cemento y la formación de la estructura son de particular importancia - debido a su efecto significativo sobre la manejabilidad y subsecuentemente, sobre las propiedades del concreto resultante.

Durante las primeras 2 ó 3 horas después del mezclado, las reacciones de hidratación y las formaciones estructurales en las suspensiones de cemento portland son definidas, básicamente por la reacción del aluminato tricálcico (9,10). El C₃A sirve como una base para el desarrollo de una estructura coagulada suelta. Con el tiempo, este proporciona un desarrollo rápido de la estructura cristalina de etringita (10,11), la cual eventualmente cubre por completo el sistema. Esta estructura puede ser destruída, y usualmente es destruída, a través de una acción mecánica. Esto resulta en la formación de pequeños cristales libres de etringita, lo cual determina los requerimientos del agua, los cuales a su vez están relacionados con la "manejabilidad" (11). Las reacciones comparativamente lentas del silicato, las cuales determinan la resistencia de la pasta de cemento en morteros y concreto endurecidos, se desarrollan apoyándose en las reacciones del aluminato.

Parece razonable creer que la extensión de la formación de etringita y su forma cristalina, bajo diferentes condiciones del colado, tuviera un efecto importante en la manejabilidad del concreto y su pérdida con el tiempo. El control de estas reacciones es posible mediante la optimización del yeso, aditivos, y vibración mecánica. Los problemas tecnológicos fundamentales son (1) retardar el estado inicial para preservar la manejabilidad para el colado del concreto y (2) intensificar el proceso de endurecimiento después de su colado.

En el presente trabajo, la velocidad de la generación o desarrollo de calor y el calor total generado durante los primeros tres días de hidratación, con y sin superplastificante, fueron medidos a dos temperaturas; 25 y 40°C. También fué estudiada la optimización de las reacciones iniciales a través de la adición de yeso. Los resultados fueron relacionados con la pérdida de revenimiento del concreto y el desarrollo de resistencia.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Estudios de Hidratación

En este estudio fue empleado un calorímetro de conducción isotérmica, similar al descrito por Monfore y Ost (12), el cual se modificó para permitir la instalación de un baño de temperatura controlada. La transmisión de calor en este método es monitoreado por una termopila, construída con conexiones de un termocople alternado sobre caras opuestas de un disco de plástico (13). La velocidad de la generación de calor es obtenida de las lecturas registradas de la termopila. El calor total desarrollado en cualquier tiempo es simplemente el área bajo la curva de velocidad para el tiempo considerado.

Se usó un cemento tipo I producido comercialmente. El clinker de la misma horneada fué usado también después de ser molido a la misma finura que el cemento comercial. El análisis y la composición químicas del cemento y el clinker asociado están dadas en la Tabla 1.

El cemento y el clinker molido fueron mezclados para preparar muestras de cemento con contenidos variables de SO_3 . El rango de variación fue de 1.65 a 6.15 por ciento. Para producir revolturas de cemento con 1.65 por ciento de SO_3 , fué añadida una gran cantidad de yeso natural (13) al clinker. Las mezclas de cemento con contenido de SO_3 mayor que el del cemento comercial fueron obtenidas con adición de yeso al cemento.

El superplastificante usado es un condensado de naftaleno-formaldeído sulfonatado, producido por Kao Soap Company con el nombre comercial de "reductor de agua Mighty 150". Se empleó una dosificación de 1.2% en peso del cemento, que es la recomendada por el fabricante.

Las pastas con y sin aditivo fueron preparadas con 8 gramos de cemento y 4 gramos de la solución. La generación de calor fué ensayada a dos temperaturas; 25 y 40°C.

Estudios de pérdida de revenimiento

Para cada temperatura especificada, las revolturas de concreto con y sin aditivo fueron designadas como: IM-25, IM-40, I-25 e I-40, respectivamente. Las revolturas con contenidos ajustados de SO_3 fueron designadas como: IMO-25,

IM-40, IO-25 e IO-40. El cemento comercial (revoltura I-25) contenía prácticamente el contenido óptimo de SO_3 para esa temperatura, con el resultado de que únicamente tres revolturas de concreto necesitaron ser coladas a esa temperatura. La Tabla 2 da un resumen de las revolturas de concreto. También da el nivel de SO_3 y el contenido óptimo de SO_3 del cemento a cada temperatura especificada.

Los proporcionamientos de concreto fueron seleccionados de acuerdo a: "Práctica recomendada para la selección de proporcionamientos de concreto de peso normal" (A.C.I. 211-1-70). Los agregados fueron obtenidos de una grava heterogénea de río local, la cual consiste principalmente de cuarzita y caliza. El proporcionamiento empleado para todas las revolturas fue el siguiente: Cemento 340 kg/m^3 , Agregado grueso de 13 mm 873 kg/m^3 y Agregado fino 958 kg/m^3 . La relación agua-cemento fué conservada constante para todas las revolturas y fué igual a 0.58.

Se hicieron aproximadamente 0.06 m^3 de concreto en una revolvedora de tambor inclinado de acuerdo con ASTM C-192. La revolvedora y todos los ingredientes de la revoltura se mantuvieron al menos durante 24 horas antes del mezclado a la temperatura especificada de ensaye en un cuarto con temperatura controlado tipo Webber. La boca de la revolvedora fué cubierta con una tapa hermética durante el mezclado y los períodos de reposo para evitar la evaporación. El mezclado fue iniciado con un período de 3 minutos de mezclado tipo caído libre, seguido por un reposo de 5 minutos. El reposo fué seguido por un mezclado final de 2 minutos, después del cual se realizó el primer ensaye de revenimiento. El revenimiento se volvió a medir cada 10 minutos desde el mezclado inicial, después cada 15 minutos hasta que se terminó el ensaye a las 2 horas. El concreto fué remezclado durante un minuto antes de la medición del revenimiento a cada intervalo. El concreto empleado para determinar el revenimiento fué reincorporado a la revolvedora.

Al final del mezclado, se obtuvieron nueve cilindros de 152 X 304 mm. (6" X 12") de cada una de las siete revolturas de concreto. Los especímenes fueron curados durante 24 horas en el cuarto Webber, a la temperatura especificada. Se tomaron las precauciones necesarias para evitar la evaporación de los especímenes durante este período. Los especímenes fueron sacados del molde y tres fueron ensayados a compresión los sesis cilindros restantes fueron transferidos a un cuarto húmedo a 22°C. De este grupo de especímenes, se ensayaron a compresión y 3 a 28 días.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Influencia del contenido de SO_3 en la velocidad de la generación (25°C)
Los resultados del calorímetro de conducción para las primeras 36 horas de reacción de cada revoltura se muestran en la Figura 1.

Tan pronto como se realiza el contacto entre el cemento y el agua, la velocidad a la cual el calor es generado aumenta rápidamente y alcanza un pico agudo. Este pico ha sido atribuído a la reacción rápida de los componentes --

C₃A y C₃S (14). Comparados con los silicatos los aluminatos son generalmente altos 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 C₃A, ferrito y SO₃. 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 C₃A es fuertemente reducida por la formación de sulfato-aluminato cálcico (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 C₃S. 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 SO₃. En el cemento, si se presenta una cantidad adecuada, el SO₃ tiene una función doble, retarda la hidratación del aluminato y acelera la hidratación de los silicatos (19, 20). Cuando el contenido de SO₃ 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 SO₃. Cuando el contenido de SO₃ 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 SO₃ 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; comparar Figura 2 con 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 C₃A 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 SO₃, 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 SO₃ 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 SO₃. Para este cemento la cantidad de calor generado es reducido en un 63% en comparación con la muestra de control. Aumentando el contenido de SO₃ 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 SO₃ 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; comparar figura 3 con figura 1. Para el cemento que contiene 2.15% de SO₃, la reacción del aluminato (17,21), la cual se realiza cuando la concentración de la solución de SO₃ es disminuida, ocurre aparentemente en el pico ó 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 SO₃ 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 compartamiento en la velocidad de la generación de calor demuestra que aumentando la temperatura, aumenta la velocidad de reacción de los productos con SO₃. 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 fué duplicada elevando la temperatura en 13°C. El trabajo de Feldman y Ramachandran (25) sobre la influencia del yeso en la hidratación de C₃A 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 SO₃ es más alto a mayor temperatura de curado que a temperaturas normales. De hecho, los resultados de este trabajo demostraron este punto. El SO₃ requerido para el retardo adecuado (27) es aumentado al aumentar la temperatura de curado. (El contenido óptimo de SO₃ 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 SO₃ 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.