

## ELECCIÓN DEL TIPO Y DOSIS DE SUPERFLUIDIFICANTE PARA EL DISEÑO DE HORMIGONES DE ALTA PERFORMANCE

*Giaccio, G.<sup>(\*)</sup> y Zerbino, R.<sup>(\*\*)</sup>*

### RESUMEN

En la actualidad la elección de las proporciones y características de los materiales componentes para el diseño de mezclas de hormigón excede ampliamente la definición de las cantidades de áridos, agua y cemento. El tecnólogo dispone de múltiples alternativas que incluyen diversos tipos de cementos, aditivos químicos, incorporación de adiciones minerales, etc. Esto resulta particularmente más complejo en la elaboración y diseño de Hormigones de Alta Performance, donde además de ser indispensable el empleo de superfluidificantes se suman la necesidad de optimizar los contenidos de cemento y de la pasta, como así también la posibilidad de ser combinados con otros aditivos químicos y muchas veces adiciones como la microsílíce. En este trabajo se muestra la aplicación del cono de Marsh para estudiar la fluidez en pastas con el propósito de analizar la respuesta de los principales tipos de superfluidificantes al ser combinados con diferentes ligantes. Se incluyen experiencias con cementos portland de diferente finura, cementos con filler calcáreo y mezclas de cementos con distintos tipos o contenidos de adiciones minerales como puzolanas naturales o microsílíces de diferente procedencia. El procedimiento aparece como un camino a seguir para el ajuste y diseño de este tipo de hormigones.

### INTRODUCCION

Los avances en los procesos de elaboración y en las aplicaciones de morteros y hormigones de cemento portland que se han producido en los últimos años han estado estrechamente relacionados con la introducción de nuevos materiales componentes; entre los que se destacan la incorporación de adiciones minerales como parte del ligante y el desarrollo de nuevos tipos de aditivos químicos. Actualmente no es posible imaginar un hormigón de producción masiva que no utilice aditivos químicos; además, se emplean cada vez con mayor frecuencia mezclas más fluidas, con una gran capacidad de bombeo y facilidad de compactación.

Al mismo tiempo prácticamente la totalidad de los cementos que se fabrican incluyen en mayor o menor medida adiciones minerales como escorias, puzolanas naturales o filler calcáreo. En otros casos se elaboran hormigones incorporando las adiciones como un cuarto

---

(\*) Investigador CIC, LEMIT-UNLP. Profesor Facultad de Ingeniería. UNLP.

(\*\*) Investigador CONICET, LEMIT-UNLP. Profesor Facultad de Ingeniería. UNLP.

componente que se suma a los áridos, el cemento y el agua; el uso de microsilíce es uno de los ejemplos más difundidos. Por lo tanto, y en lo que se refiere al diseño de mezclas, nos encontramos frente a un ligante constituido por un sistema binario o ternario, combinado con uno o más aditivos químicos, lo que plantea el problema de seleccionar o elegir las mejores combinaciones para cada caso.

Entre los avances tecnológicos de mayor impacto arriba citados se destacan los hormigones de alta performance (HAP) así denominados por conjugar buena trabajabilidad, alta resistencia y excelente comportamiento en servicio (durabilidad). Se elaboran utilizando bajas relaciones agua/cemento y aditivos superfluidificantes, estos últimos indispensables para, reduciendo el contenido de agua, mantener una fluidez que garantice la compactación y la consecuente ausencia de defectos.

La necesidad de contar con criterios para el diseño de mezclas resulta muy importante para los HAP donde además del superfluidificante suele incorporarse microsilíce como adición mineral. Una de las etapas más importantes en el diseño de HAP pasa por la elección de la mejor combinación ligante-aditivo que permita una gran reducción de agua sin afectar la trabajabilidad y el comportamiento reológico, posibilitando realizar las tareas de compactación y terminación sin provocar efectos colaterales negativos como demoras en el fraguado, segregación, etc.

La introducción del superfluidificante implica un nuevo componente químico dentro de un complejo sistema de ligantes hidráulicos donde a su vez pueden existir otros agregados químicos (mejoradores de molienda, reductores o aceleradores de fraguado, incorporadores de aire, etc.) Si a esto se suma que las proporciones óptimas de cada aditivo, aún usado en forma aislada, dependen del ligante empleado, es evidente que las dosis recomendadas sólo constituyen una aproximación más o menos grosera.

Ya que la pasta de cemento tiene un peso determinante sobre la consistencia y fluidez del hormigón fresco como así también sobre las propiedades mecánicas y la durabilidad, su optimización puede ser entonces un punto de partida para el diseño de HAP. Ha sido probado que la trabajabilidad del hormigón se encuentra íntimamente relacionada con el volumen y la viscosidad de la pasta. A su vez en la pasta se reúnen los componentes de mayor costo para la elaboración del hormigón y por otro lado, sus características se vinculan en forma directa con algunas problemáticas del material como la pérdida del asentamiento en el tiempo o los problemas de desarrollo excesivo de calor de hidratación. Un procedimiento rápido y sencillo para evaluar las características de cada tipo de pasta (agua+ligantes+aditivos) se basa en la medición del tiempo de pasaje a través de un cono de Marsh.

En este trabajo se muestran experiencias donde se analiza la respuesta de los principales tipos de superfluidificantes al ser combinados con diferentes ligantes mediante el

empleo del cono de Marsh. Se incluyen cementos portland de diferente finura, cementos con filler calcáreo y mezclas de cementos con distintos tipos o contenidos de adiciones minerales como puzolanas naturales o microsílices de diferente procedencia.

## ANTECEDENTES

A diferencia de lo que ocurre con un hormigón tradicional en los HAP el contenido de agua no es el principal factor que gobierna la trabajabilidad sino la efectividad del superfluidificante. Este aditivo provoca la defloculación y dispersión de las partículas de cemento logrando un máximo aprovechamiento del agua de mezclado. De este modo es posible bajar en gran medida el contenido de agua y lograr mezclas fluidas con razones agua/cemento del orden de 0.30 o incluso menores.

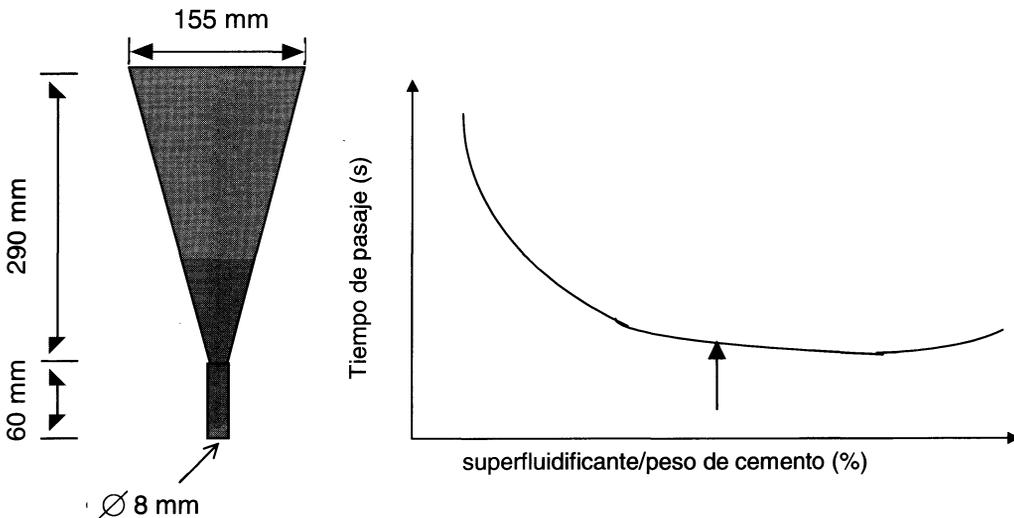
El tiempo de escurrimiento a través de un Cono de Marsh fue utilizado por diversos autores para estudiar la fluidez de pastas de cemento(1)(2). El método también ha sido empleado junto a otros (minislump) para analizar la compatibilidad en el estado fresco entre cementos y aditivos (3). En general los casos de incompatibilidad cemento-aditivo se relacionan con una rápida pérdida de la fluidez del hormigón y fueron observados al utilizar cementos con altos contenidos de  $C_3A$ . Si bien la reducción del asentamiento puede controlarse mediante el uso de dosis repetidas de superfluidificante esto puede resultar peligroso por los efectos colaterales que suelen generarse. Se ha sugerido que el aditivo puede afectar la disponibilidad de iones de calcio y sulfato; al respecto aparecen  $\sigma$  portamientos diversos conforme la forma del sulfato de calcio adicionado al clinker(4)(6). Normalmente no se han observado problemas ante dosis moderadas de aditivos pero si cuando se emplearon contenidos mayores.

Retrasos en el tiempo de fraguado, pérdida del aire incorporado o segregación, son otros inconvenientes a veces encontrados. Se produce segregación cuando la pasta se vuelve tan fluida que no es capaz de mantener en suspensión a los agregados, en algunos casos se encontraron segregaciones de tipo químico, a través de la aparición en la superficie de una capa blanca compuesta principalmente por cal, sulfato de calcio y algún carbonato de calcio. Las reducciones en el espaciamiento de las burbujas de aire incorporado se deben principalmente a la coalescencia de las burbujas más pequeñas. Por su parte el efecto retardador en los superfluidificantes depende principalmente de la finura y composición del cemento, en especial del contenido de  $C_3A$ , (3) como es de esperar resulta afectado por la temperatura y la dosis de aditivo empleada.

A medida que se aumenta la dosis de aditivo en pastas preparadas con la misma relación agua/cemento, se observa una disminución en el tiempo de fluidez. Sin embargo aunque dicha disminución es muy importante al comienzo, existe un punto a partir del cual un incremento en la dosis de superfluidificante no provoca un aumento significativo de la

fluidez (ver Figura 1). Esta dosis o porcentaje de aditivo se define como el “punto de saturación” de la pasta e indica un contenido óptimo o un límite de efectividad para el superfluidificante donde se obtiene la máxima dispersión. Ha sido destacado que utilizando dosis superiores al punto de saturación suelen producirse efectos negativos en el sistema (demoras en el fraguado, tendencia a la segregación, etc). Además, es obvio que implica mayores costos debido a la inclusión de un contenido de aditivo no efectivo.

Entre los principales factores que modifican la viscosidad, el punto de saturación y otras propiedades de las mezclas que utilizan cemento y superfluidificantes aparecen la relación agua/ligante de la pasta, la finura del cemento, la cantidad y reactividad del  $C_3A$ , el contenido y velocidad de disolución de los sulfatos y el sistema de mezclado.



**Figura 1.** Esquema del cono de Marsh (izquierda). Variación del tiempo de fluidez con la dosis de aditivo, definición del “punto de saturación” (derecha).

Un estudio relacionado con el empleo del Cono de Marsh fue realizado por Torrales Carbonari (7) comparando diferentes tipos de aditivos superfluidificantes en pastas de cemento con agregado de algunas adiciones minerales. Considerando la variación de la fluidez durante los primeros 90 minutos posteriores al mezclado se midieron algunas pérdidas de trabajabilidad al emplear un superplastificante de base melamínica, mientras que con un superplastificante naftalénico o con un copolímero no aparecieron mayores efectos. Se observó que la dosis correspondiente al punto de saturación fue menor para el copolímero que para los otros superfluidificantes, también se notó que el tiempo de escurrimiento en el punto de saturación fue mayor en el caso del superfluidificante de base melamínica. Respecto a la secuencia de introducción de los componentes de la

pasta recomienda una adición fraccionada del superfluidificante; es posible que esto sea más relevante cuando el contenido de  $C_3A$  del cemento resulta relativamente elevado (el estudio se realizó sobre un cemento con 9 %  $C_3A$ ).

Es importante destacar que la variación del tiempo de escurrimiento con la dosis de aditivo resulta poco notoria para pastas con relaciones agua/cemento mayores de 0.40, dificultando la definición de un punto de saturación. Esto implica que mientras el método resulta directamente aplicable para el diseño de HAP puede perder interés para morteros y hormigones de mayor relación agua/cemento.

Finalmente se observó que la finura del cemento afecta el punto de saturación y el tiempo de escurrimiento, como también la cantidad y tipo de adición mineral, en este último caso para contenidos elevados aumenta mucho la viscosidad pero con contenidos bajos de adición puede existir un efecto favorable gracias a la mejor dispersión de las partículas. Para contenidos de aditivo (expresado como contenido sólido) por encima del 1% del peso de cemento se encontraron problemas de formación de burbujas y segregación. La aplicación del Cono de Marsh para el ajuste de las proporciones de la pasta se ha propuesto como punto de partida para el diseño de HAP(8). Más que el valor absoluto del tiempo de escurrimiento se tuvo en cuenta la forma que adoptaron las curvas para definir el punto de saturación. Las relaciones aditivo/cemento y adición mineral/cemento se eligieron a partir de los ensayos sobre pastas, los que fueron representativos de la trabajabilidad de cada hormigón. Por otro lado varios autores indican que el estudio de la fluidez mediante el Cono de Marsh permite analizar el efecto de la presencia de filler no reactivo y materiales finos en general hasta 2 mm(7).

Estudios de la reología del hormigón fresco mostraron que la variación en la dosis de superfluidificante no afecta mayormente la viscosidad plástica pero si se modifica el esfuerzo cortante umbral(9). También se verificó un comportamiento similar entre la fluidez medida mediante el cono de Marsh y los esfuerzos cortantes correspondientes a un modelo de fluido de Bingham(10). En el mismo trabajo se encontró que aunque el punto de saturación depende del tipo de superfluidificante utilizado, no se modificó por cambios en la temperatura de las pastas entre 5 y 45 °C. El superfluidificante se adsorbe sobre el cemento y la cantidad adsorbida depende directamente, para un mismo tipo de cemento y relación agua/cemento, de la superficie expuesta. Comparando diferentes aditivos y coincidiendo con otros estudios(7), se encontró que el punto de saturación para el superfluidificante del tipo copolímero de vinil acetato era tres veces menor que para los de los tipos policondensados de naftaleno o melamina sulfonados. En estas experiencias no se apreciaron grandes diferencias respecto de la pérdida de fluidez en el tiempo.

## EXPERIENCIAS

El programa experimental comprendió dos etapas, en la primera se determinaron los puntos de saturación para tres cementos elaborados a partir del mismo clínquer (variando la finura y uno de ellos con agregado de filler calcáreo) al ser combinados con 5 aditivos diferentes; luego se repitieron algunas pastas combinando distintos cementos con tres de los aditivos en dosis variables, por debajo y por encima del punto de saturación, y con el objeto de analizar la modificación de la fluidez durante las primeras horas posteriores al mezclado.

La segunda etapa tuvo por objetivo estudiar el efecto de la incorporación de adiciones minerales sobre el punto de saturación. Se emplearon dos cementos de diferente finura combinados con diferentes contenidos y tamaño de partículas de una puzolana natural o con 4 microsílices de distinta procedencia. Se utilizaron tres tipos de superfluidificantes y también se evaluó su uso combinado con un aditivo plastificante convencional. Para cada combinación ligante-aditivo se determinaron las curvas tiempo de escurrimiento – dosis de aditivo y el correspondiente punto de saturación. Finalmente, y profundizando los estudios de la etapa anterior, se observó la variación de la fluidez durante las horas posteriores al mezclado para distintos contenidos de aditivo, en pastas elaboradas con diferentes superfluidificantes y con la inclusión de puzolanas o microsílíce.

### Aditivos

Los aditivos superfluidificantes son principalmente polímeros de síntesis que pueden presentarse bajo diferentes estructuras moleculares. Su eficacia depende directamente de su adsorción sobre las partículas del ligante. Esta adsorción confiere una alta carga superficial a las partículas que generan importantes fuerzas de repulsión y la consiguiente defloculación y dispersión de las mismas.

La capacidad de fijación de las macromoléculas, que puede hacerse como monocapas o en forma de bucles, depende obviamente de las características del aditivo, su peso molecular, grado de sulfonato, etc.<sup>(11)</sup> Existen otros factores que definen su eficacia como la dosis utilizada y el modo de incorporación, la finura del cemento y sus contenidos de  $C_3A$  y  $K_2O$  y la forma del sulfato de calcio, entre otros<sup>(6)</sup>. Los superfluidificantes también afectan la morfología de los productos de hidratación, en particular de la etringita que, en muchas ocasiones, en lugar de agujas forma cristales muy pequeños casi cúbicos.

Actualmente los principales tipos de superfluidificantes pueden agruparse en:

- policondensados de naftaleno sulfonado y de formaldehído, (en este trabajo "Sn"),
- policondensados de melamina sulfonado y de formaldehído, ("Sm"),
- copolímeros de vinil acetato ("Co").

En los dos primeros el grupo sulfónico  $SO_3^-$  le confiere al adsorberse sobre las partículas del ligante un carácter electrostático negativo que provoca un mecanismo de repulsión eléctrica entre partículas en las que se ha adsorbido una capa de moléculas de superfluidificante. En los del tercer tipo existe la presencia de un grupo  $COO^-$  ligado a un grupo neutro; poseen mayor volumen, el efecto electrostático es menor y predomina un mecanismo de impedimento estérico que es el que evita el acercamiento de las partículas(12).

Los aditivos superfluidificantes se comercializan diluidos, los contenidos de material sólido para los dos primeros tipos suelen ser cercanos al 40 % mientras que en los copolímeros próximos al 30 %.

Por su parte la mayoría de los plastificantes convencionales se obtienen a partir de lignosulfonatos. Su costo es menor, pero si se utilizan en dosis elevadas suelen traer efectos colaterales negativos como una excesiva incorporación de aire, caída de la resistencia y principalmente retrasos en el proceso de fraguado. Existen antecedentes de otros superfluidificantes de menor costo fabricados a partir de lignosulfonatos a los que se les ha reducido el contenido de azúcar y luego combinado con superfluidificantes de base naftalénica. Además de la ventaja económica existe una segunda ventaja técnica que aprovecha parte del efecto retardador de los azúcares para contrarrestar la pérdida de trabajabilidad durante las primeras horas.

**Tabla 1:** Características de los aditivos químicos utilizados

Ident.	Descripción	Contenido sólido (%)	PH	Densidad	Dosis (% en peso de cemento)		
					Líquida sugerida	Equival. en % sólido	
Etapa 1	Sn1	Superfluidificante, condensados de formaldehído naftaleno sulfonados.	38.3	10.5	1.20	0.8 a 2.0	0.3 a 0.8
	Sn1-r	Superfluidicante/retardador, condensados de formaldehído naftaleno sulfonados.	40.3	7.0	1.23	0.4 a 1.5	0.15 a 0.6
	Co1	Superfluidificante Reductor de agua de medio rango.	29.8	8.1	1.08	0.2 a 1.0	0.06 a 0.3
	Sm1	Superfluidificante, condensados de formaldehído melamina sulfonados	32.8	6.8	1.20	0.4 a 1.9	0.12 a 0.6
	R1	Retardador-plastificante, lignosulfonatos y compuestos carboxilados	50.8	7.45	1.22	0.2	0.1
Etapa 2	Sn2	Superfluidificante, condensados de formaldehído naftaleno sulfonados	35.4	9.0	1.20	0.8 a 2.0	0.3 a 0.8
	Co2	Superfluidificante, copolímero de vinil acetado	29.7	6.0	1.14	0.5 a 1.8	0.15 a 0.55
	Sm2	Superfluidificante, condensados de formaldehído melamina sulfonados	35.3	9.4	1.24	0.8 a 2.0	0.3 a 0.8
	P2	Plastificante, lignosulfonato de calcio	39.0	7.0	1.18	0.2 a 0.5	0.08 a 0.2

En estas experiencias se emplearon aditivos superfluidificantes de dos marcas diferentes (etapa 1 y etapa 2) cuya descripción y forma de identificación adoptada para el

resto del trabajo se indican en la Tabla 1. Los mismos están encuadrados dentro de la norma ASTM C-494 como tipo F(13), es decir aditivos químicos reductores de agua de alto rango. Además se utilizaron en ambas etapas un aditivo plastificante ("P") o un retardador-plastificante ("R") con el fin de analizar su uso en conjunto con los superfluidificantes, ya que en la práctica muchas veces se plantea el uso de tales combinaciones. Por último en la etapa 1 se analizó el comportamiento de un aditivo formulado a partir del mismo tipo de superfluidificante de base naftalénica con el agregado de un retardador del fraguado ("Sn-r").

## Cementos y adiciones

En la etapa 1 se compara la respuesta de pastas elaboradas con tres cementos especialmente obtenidos a partir de un único clínquer. Dos de ellos con una superficie específica similar, el primero se utiliza como referencia de un "cemento normal" (N1) y no contiene adiciones minerales, mientras que el segundo (F) posee cerca de 10 % de filler calcáreo incorporado durante la molienda. El tercer cemento cumple los requerimientos establecidos para el tipo de alta resistencia inicial y fue obtenido a partir del mismo clínquer, sin el agregado de adiciones, incrementando la superficie específica (A).

**Tabla 2.a.:** Características de los cementos utilizados.

Identificación		N1	F	A	N2
Retenido tamiz 75 micrones	(%)	3.1	4.6	0.8	1.8
Superficie específica Blaine	(cm <sup>2</sup> /g)	3270	3490	4680	2810
Pasta de Consistencia Normal	(%)	24.3	24.2	25.5	-
Tiempo de Fraguado	Inicial (hs:min)	3:05	3:10	2:05	3:40
	Final (hs:min)	4:05	4:15	3:15	5:35
Resistencia a compresión	1 día (MPa)	11.8	12.9	22.9	-
	7 días (MPa)	34.4	36.0	49.9	29.7
	28 días (MPa)	43.9	45.4	60.8	42.1
Expansión en Autoclave	(%)	0.02	0.03	0.01	0.02
Pérdida Por Calcinación	(%)	1.43	5.36	1.00	1.63
Trióxido de Azufre	(%)	2.70	2.82	2.65	1.88
Residuo Insoluble	(%)	0.31	1.30	0.20	0.74

En la segunda etapa se utilizaron dos cementos para la elaboración de las pastas: otro cemento portland normal (identificado como N2) y una segunda partida del cemento portland de alta resistencia inicial (A). Como adiciones minerales se emplearon: una puzolana

natural molida hasta dos grados de finura diferentes (e,f), y cuatro microsílces condensadas de diferentes procedencias (a,b,c,d). La finura de la microsílce se midió mediante el método de adsorción de nitrógeno mientras que en el caso de la puzolana se determinó la superficie específica utilizando permeametría Blaine. Las características de los cementos y las adiciones se presentan en las Tablas 2.a y 2.b respectivamente.

**Tabla 2.b.:** Características de las adiciones minerales utilizadas.

Tipo de adición	Identificación	Superficie Específica (cm <sup>2</sup> /g)
Puzolana Gruesa	e	600
Puzolana Fina	f	1000
Microsílce a	a	14200
Microsílce b	b	22800
Microsílce c	c	19500
Microsílce d	d	19600

### Metodología de ensayo

La determinación del punto de saturación para cada combinación aditivo – ligante se basa en la evaluación de la fluidez de pastas preparadas con diferentes dosis de aditivos. El método empleado consiste en llenar un cono de Marsh con 800 ml de pasta y medir el tiempo que tardan en escurrir 200 ml a través de una boquilla de 8 mm de diámetro y 60 mm de longitud. (Esquema Figura 1). En cada serie de pastas se mantiene constante la razón agua/cemento. El aditivo se calcula como porcentaje sólido, esto es, se descuenta del agua de amasado el aporte de agua del aditivo y la dosis representa entonces sólo el contenido de la materia activa.

Una vez realizadas las determinaciones en las diferentes pastas se representa la curva tiempo de escurrimiento - dosis de aditivo para cada conjunto de materiales y se define como “punto de saturación” a aquella dosis a partir de la cual un aumento en la cantidad de aditivo no provoca una mejora significativa de la fluidez.

Se prepararon 2 litros de pasta utilizando una mezcladora normalizada de dos velocidades, mezclando durante 2 y ½ minutos a velocidad baja y 2 y ½ minutos a velocidad alta. Un tercio de la dosis de aditivo fue incorporada junto con el agua de amasado y el ligante, y un minuto después los 2/3 de aditivo restantes. Entonces se realizaron tres determinaciones del tiempo de pasaje y cada punto corresponde al promedio de ellas.

En ambas etapas, luego de determinar las curvas fluidez - % de aditivo y, a partir de las mismas, los puntos de saturación de las diferentes combinaciones, se repitieron algunas

pastas con el propósito de analizar la variación de la fluidez durante los minutos posteriores al contacto del cemento con el agua y comparar la respuesta de distintos aditivos. La metodología de elaboración y ensayo de las pastas fue similar a la antes empleada. Luego de medir la fluidez inicial, se dejó reposar la pasta dentro de un recipiente plástico con tapa hermética y se determinó el tiempo de escurrimiento cada aproximadamente 30 minutos durante las primeras horas. Previo a cada medición se realizó la homogeneización y mezclado a velocidad rápida durante 30 segundos.

## ANALISIS DE RESULTADOS

### Primera etapa

Como fuera expuesto en la primera etapa se utilizaron tres cementos obtenidos a partir del mismo clínquer. Comparando los dos primeros (de superficie específica similar) uno sin adiciones (N1) y otro con cerca de un 10 % de filler calcáreo (F), es posible analizar el efecto de la presencia del filler. Comparando el tercer cemento que responde a las características del tipo de Alta Resistencia Inicial (A) con respecto al cemento normal (N1) se puede observar el efecto de un fuerte incremento de la finura del ligante.

Con cada uno de los 3 cementos se obtuvieron las curvas tiempo de escurrimiento dosis de aditivo y los puntos de saturación, para 5 aditivos diferentes: cuatro superfluidificantes (Sn1, Sn1-r, Sm1 y Co1) y un aditivo retardador-plastificante (R1). Los resultados se presentan en la Figura 2.

En la Figura 2 se observa con claridad que para cada aditivo los puntos de saturación son similares para los cementos N1 y F, de finura similar, y se incrementan para el cemento A lo que se justifica considerando la mayor capacidad de retención y fijación a consecuencia del incremento de la superficie específica de este último.

Para los mismos porcentajes de superfluidificante, en casi todos los puntos, el cemento Fillerizado tiende a mostrar tiempos de fluidez ligeramente menores que el cemento normal, pero para las dosis correspondientes al punto de saturación los tiempos son similares, y por encima de este punto las curvas se superponen. Las curvas de los tres cementos resultan prácticamente coincidentes cuando se realizan las pastas incorporando el aditivo retardador de fraguado, aunque la capacidad de fijación de este aditivo parece ser algo mayor con el cemento más fino.

En la Tabla 3 se sintetizan los datos correspondientes a materiales empleados junto con el tiempo de escurrimiento y la dosis de aditivo correspondientes al punto de saturación, determinados a partir de las curvas obtenidas para cada una de las series de pastas elaboradas.

Al comparar los diferentes tipos de superfluidificantes (Figura 2, Tabla 3) se encontró que en el punto de saturación la mayor fluidez se obtuvo con Co1y con Sn1, pero la dosis

requerida en el primero fue menor, lo que es coherente con los resultados de otros autores. También surge que con el superfluidificante de base melamínica la fluidez fue algo menor.

Las dosis de los diferentes aditivos superfluidificantes en el punto de saturación se encuentran o exceden ligeramente los rangos recomendados por el fabricante (comparar con Tabla 1), no es tal el caso del aditivo plastificante-retardador, donde seguramente el límite en la dosis deriva de sus efectos sobre el tiempo de fraguado.

Luego de determinar los valores del punto de saturación se estudió la variación de la fluidez a partir del momento del mezclado para cada cemento combinado con los aditivos Sn1, Sn1-r y Co1 utilizando dosis mayores y menores que la correspondiente al punto de saturación.

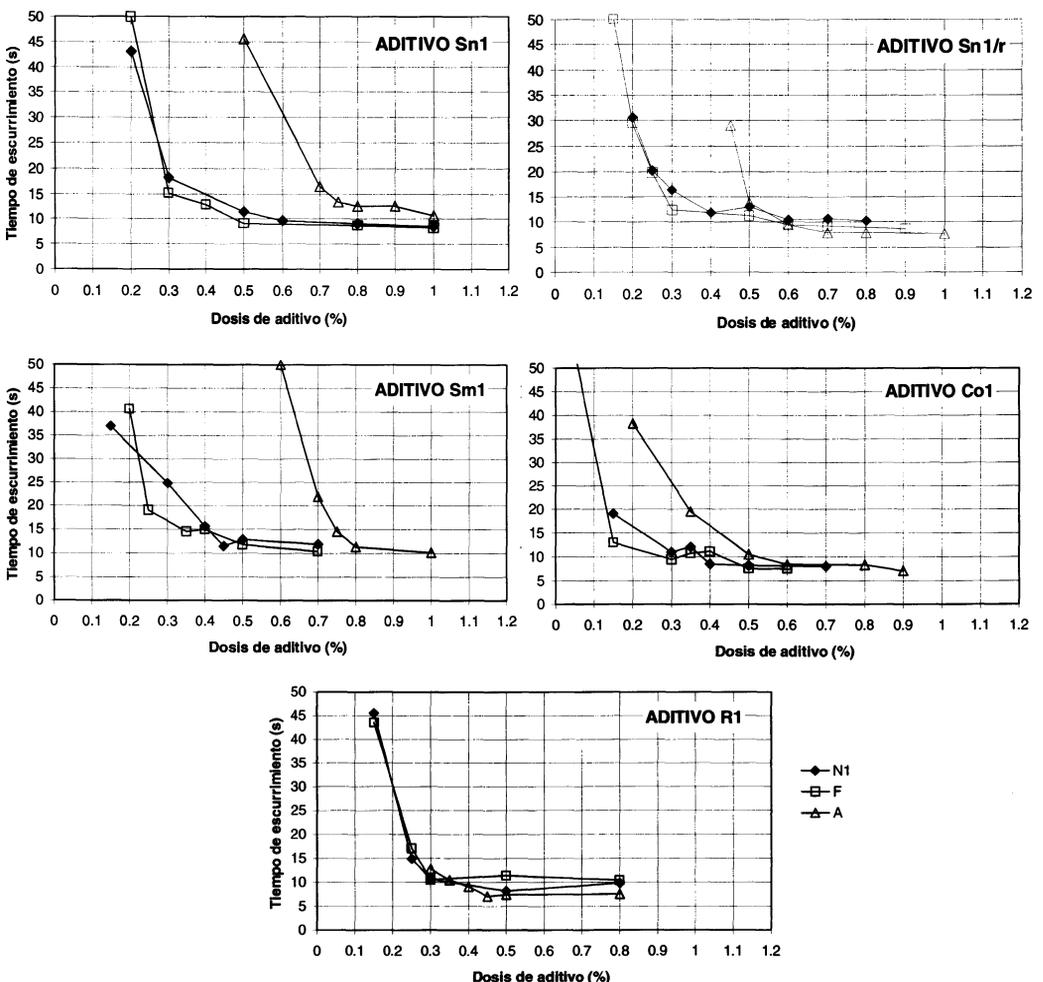


Figura 2. Curvas tiempo de escurrimiento – dosis de aditivo.

**Tabla 3:** Series de Pastas elaboradas

	Series	Aditivo	Ligante		Punto de saturación	
			Cemento	Reemplazo adición mineral	Dosis (% sólido)	Tiempo (seg)
Etapa 1	Sn1-N	Sn1	N1	Ninguno	0.60	9.5
	Sn1-F		F		0.50	9
	Sn1-A		A		0.80	12
	Sn1/r-N	Sn1/r	N1	Ninguno	0.40	12
	Sn1/r-F		F		0.40	12
	Sn1/r-A		A		0.70	8
	Sm1-N	Sm1	N1	Ninguno	0.45	12
	Sm1-F		F		0.40	12
	Sm1-A		A		0.80	11
	Co1-N	Co1	N1	Ninguno	0.40	8
	Co1-F		F		0.30	9
	Co1-A		A		0.60	9
	R1-N	R1	N1	Ninguno	0.30	11
	R1-F		F		0.30	11
	R1-A		A		0.45	7
Etapa 2	Sn2-N	Sn2	N2	Ninguno	0.25	8.5
	Sn2-Ne10			10% Puzolana e	0.25	14.5
	Sn2-Ne20			20% Puzolana e	0.40	23.5
	Sn2-Nf10			10% Puzolana f	0.40	13.5
	Sn2-Nf20			20% Puzolana f	0.40	24
	Sn2-Na			10% Microsilíce a	0.375	16.5
	Sn2-Nb			10% Microsilíce b	0.75	22.5
	Sn2-Nc			10% Microsilíce c	0.50	18.5
	Sn2-Nd			10% Microsilíce d	0.55	7.5
	Sn2-A			Ninguno	0.35	14
	Sn2-Aa			10% Microsilíce a	0.5	22.5
	Sn2-Ab			10% Microsilíce b	<1	>23
	Sn2-Ac			10% Microsilíce c	<0.75	>18
	Sn2-Ad	10% Microsilíce d	0.875	8		
	Sm2-N	Sm2	N2	Ninguno	0.25	10
	Sm2-Nb			10% Microsilíce b	0.5	44.5
	Sm2-Nc			10% Microsilíce c	0.45	28
	Sm2-A			Ninguno	0.5	20
	Co2-N	Co2	N2	Ninguno	0.10	7.5
	Co2-Nb			10% Microsilíce b	0.25	27
	Co2-Nc			10% Microsilíce c	0.25	22.5
	Co2-Nd			10% Microsilíce d	0.35	13
	Co2-A		Ninguno	0.20	16	
Co2-Ad	10% Microsilíce d		0.375	9		
P2-N	P2	N2	Ninguno	0.25	13.5	
P2Sn2-N	P2 + Sn2			0.1	10	
P2Co2-N	P2 + Co2			0.05	9.5	
P2Sm2-N	P2 + Sm2			0.15	10.5	

Se observó que para contenidos iguales o superiores a dicho punto se mantuvo la fluidez durante más de dos horas. Cuando se utilizaron porcentajes de Sn1 o Sn1-r cercanos al 60 % del punto de saturación se encontró en general una pérdida de fluidez más o menos importante a lo largo de la primera hora. Este comportamiento no se observó con el copolímero (Co1) donde se mantuvo la fluidez durante más de dos horas para dosis comprendidas entre el 50 y el 100 % del punto de saturación, siendo la variación en los tiempos de pasaje de  $\pm 3$  segundos.

A modo de ejemplo en la Figura 3 se ha representado la variación de la fluidez con respecto al tiempo de escurrimiento inicial de los cementos N1 y F cuando fueron combinados con los aditivos Sn1 y Sn1-r. Cabe recordar que una fuerte caída de la fluidez durante la primera hora se puede deber a una situación de incompatibilidad ligante-aditivo o al uso de una dosis insuficiente.

## Segunda etapa

Durante la segunda etapa se estudió el efecto que aparece sobre el punto de saturación cuando se realiza el reemplazo de cemento por adiciones minerales activas. Se utilizaron diferentes tipos de aditivos superfluidificantes de base naftalénica y melamínica y un copolímero (Sn2, Sm2, Co2). También se realizaron combinaciones de estos aditivos con un plastificante convencional (P1). Se elaboraron pastas incluyendo 10 o 20 % de una puzolana natural molida a dos finuras distintas (e, f), una similar ( $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) y otra mayor ( $1000 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) a la del cemento. Además se prepararon pastas reemplazando 10 % de cemento por 4 microsílices de distinta procedencia (a, b, c, d). Se realizaron combinaciones con dos tipos de cemento: una segunda partida de cemento portland normal "N2" y el cemento de alta resistencia inicial "A".

Se obtuvieron las curvas tiempo de escurrimiento – dosis de aditivo y se determinaron los puntos de saturación para diferentes combinaciones de ligantes y aditivos. (Figuras 4 a 7).

En la Tabla 3 también se indican para cada serie de las pastas de la segunda etapa los materiales empleados y los valores del tiempo de escurrimiento y de la dosis de aditivo correspondientes al punto de saturación.

En la Figura 4 se puede apreciar en forma general el efecto del tamaño de partículas sobre el punto de saturación. Se observan los cambios para los cementos de distinta finura y los producidos por el reemplazo de cemento por 10 % de puzolana o de microsílíce. Se verifica que la incorporación de partículas más finas aumenta la dosis del punto de saturación y el tiempo de pasaje.

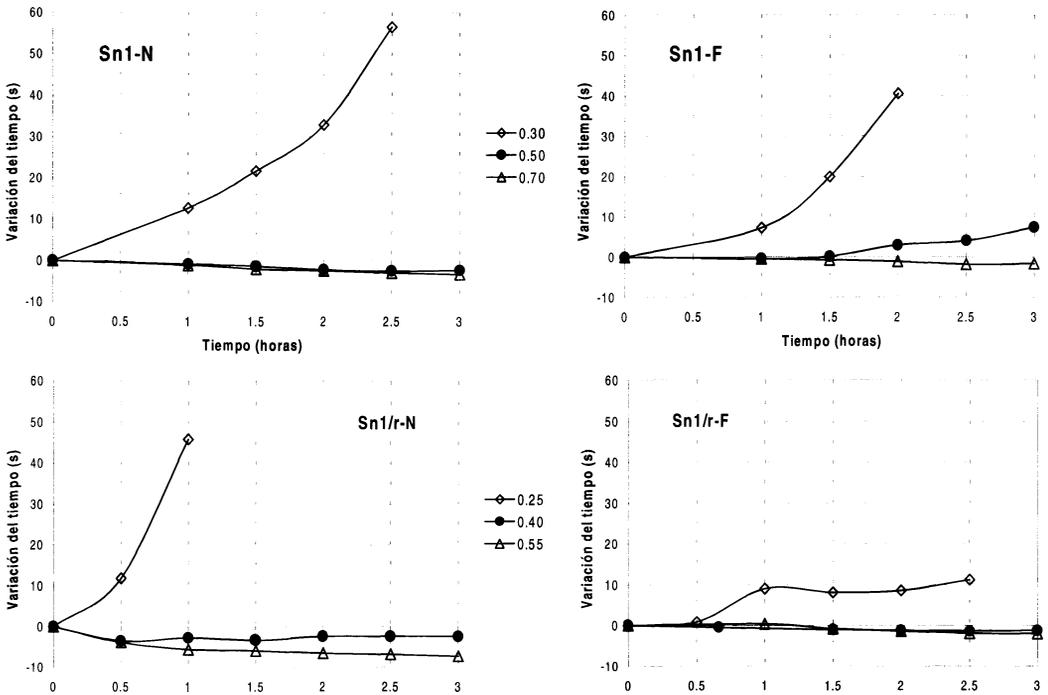


Figura 3. Variación de la fluidez en el tiempo. Cementos: N1 y F; Aditivos: Sn1 y Sn1-r.

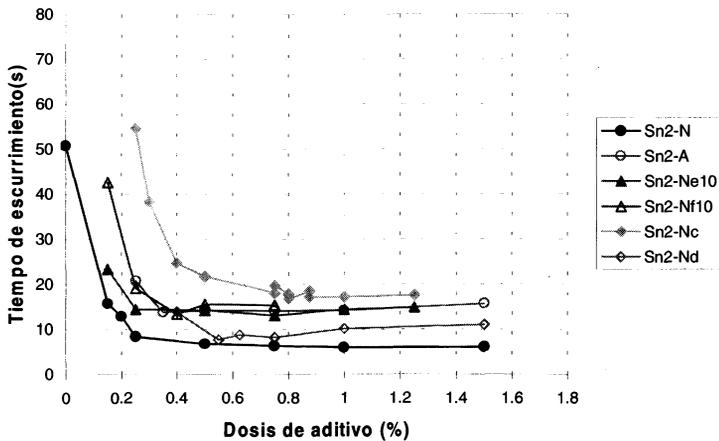
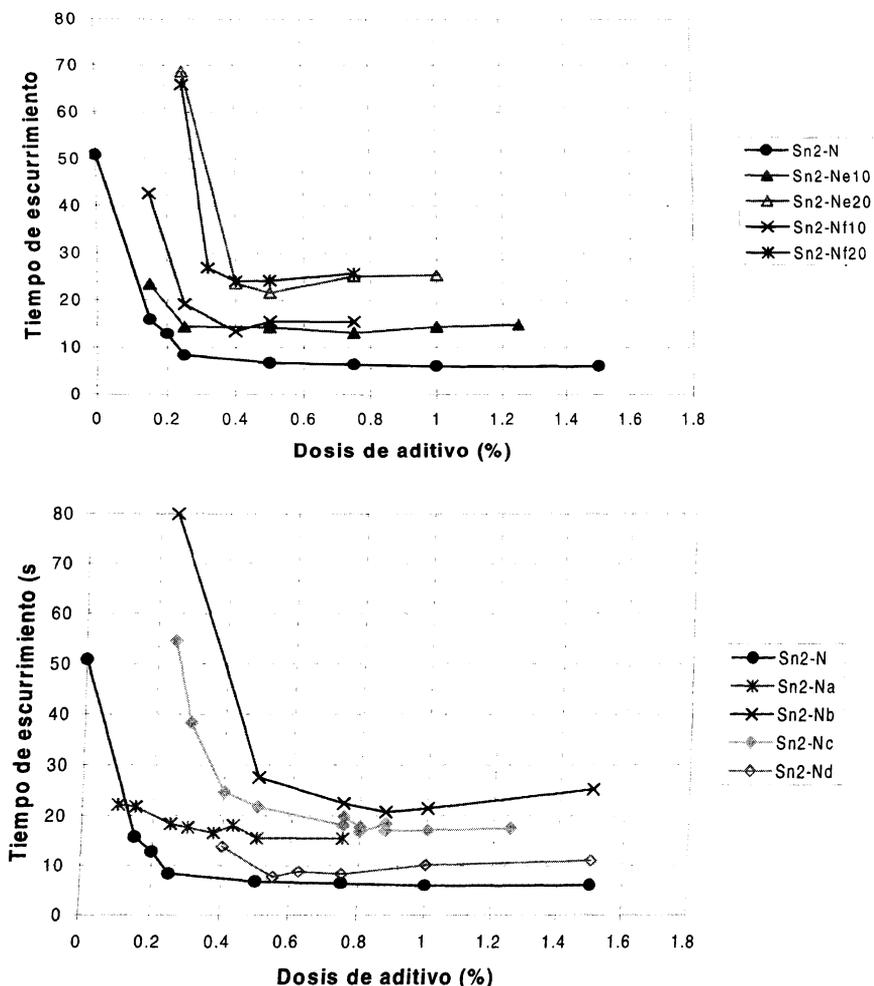


Figura 4. Curvas tiempo de escurrimiento – dosis de aditivo para distintos tipos de ligante. Aditivo Sn2. (cementos N2-A; puzolanas e-f, micro-sílice c-d)

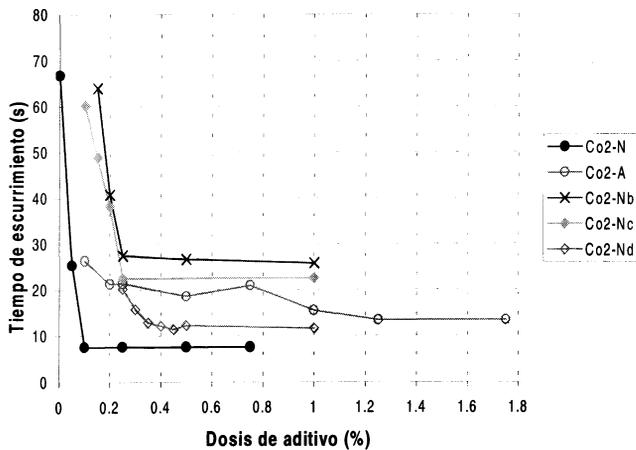
En las Figuras 5.a y 5.b se analiza el efecto que producen la incorporación de adiciones minerales activas. Se observa que principalmente los tiempos de pasaje y, en algunos casos, también las dosis de superfluidificante correspondientes al punto de saturación aumentan respecto de la misma pasta sin adición.



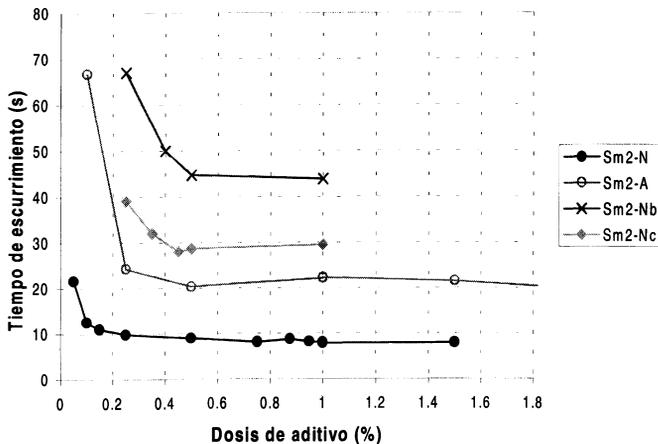
**Figura 5.** Efecto del reemplazo del cemento por diferentes contenidos y tipos de adiciones minerales: Figura 5.a, reemplazo por puzolanas. (Aditivo Sn2, cemento: N2, puzolanas e10, e20, f10, f20). Figura 5.b (abajo) reemplazo por microsilíce. (Aditivo Sn2, cemento N2; microsilíces a, b, c, d).

La Figura 5.a muestra la influencia del reemplazo de cemento por puzolanas. Los tiempos de fluidez aumentan, en especial en el caso de la puzolana más fina “f”. Cuando se adiciona un mayor contenido de puzolana (20 %) crecen en forma evidente la dosis de saturación y los tiempos de pasaje, en este caso el efecto fue mayor que el resultante de modificar la finura para un mismo porcentaje de reemplazo. Es interesante observar que cuando se utilizaron dosis bajas de superfluidificante aunque los tiempos de fluidez fueron muy grandes (> 40 s) la pasta mantuvo la capacidad de fluir en forma continua.

La Figura 5.b muestra las curvas correspondientes a pastas en las que se ha reemplazado 10 % de cemento por microsíllice. En general se aprecia que la incorporación de microsíllice (en especial las identificadas como b y c) incrementa significativamente la dosis de saturación y el tiempo de escurrimiento, con un efecto más notorio que el observado con las puzolanas; lo que puede justificarse considerando las enormes diferencias de finura que existen entre ambas adiciones. Aunque los cambios se vinculan en forma bastante directa con la superficie específica de cada microsíllice (Tabla 2.b), los tiempos de pasaje fueron menores con la microsíllice "d" lo que indica que podrían existir otros mecanismos o factores actuantes, como por ejemplo la forma y textura de las partículas, tendencia a flocular, diferente distribución de tamaños, etc.



**Figura 6.a.** Variación del tiempo de escurrimiento con la dosis de aditivo. (Aditivo Co2 cementos: N2-A, microsíllices a,b,c).



**Figura 6.b.** Variación del tiempo de escurrimiento con la dosis de aditivo. (Aditivo Sm2, cementos: N2-A, microsíllices a,b,c).

Es importante destacar que las tendencias observadas también se verifican utilizando otros superfluidificantes como los de base melamínica o el copolímero (Figuras 6.a y 6.b), lo que indica que el método resulta adecuado para seleccionar diferentes combinaciones de cemento, adiciones y aditivos. Comparando el comportamiento los dos tipos de cemento frente a un mismo aditivo (Figuras 4 y 6 y Tabla 3) se observa que tanto la dosis de saturación como el tiempo de fluidez, son mayores para el cemento de alta resistencia. Esto se debe fundamentalmente a la mayor finura de este último que incide sobre la viscosidad de la pasta, origina el aumento de los tiempos de pasaje y permite la adsorción de una mayor cantidad de aditivo aumentando la dosis del punto de saturación. La Tabla 3 también muestra que el superfluidificante de base copolímero requiere menores dosis tanto para el cemento normal como para el de alta resistencia; en el punto de saturación los tiempos de pasaje son del mismo orden con los aditivos de base naftalénica y con el copolímero. En la serie preparada con el aditivo melamínico los tiempos correspondientes fueron más elevados.

En lo que se refiere al reemplazo o adición de cemento por adiciones minerales, se debe mencionar que aunque las dosis de aditivo se han calculado con respecto del peso de cemento, las tendencias expuestas también se cumplen si se analizan los resultados en función de la razón agua-ligante. Aún en los casos en que las dosis correspondientes al punto de saturación respecto del total de ligante son más parecidas a las correspondientes al cemento sin adición, siempre se verifica un aumento de los tiempos de fluidez.

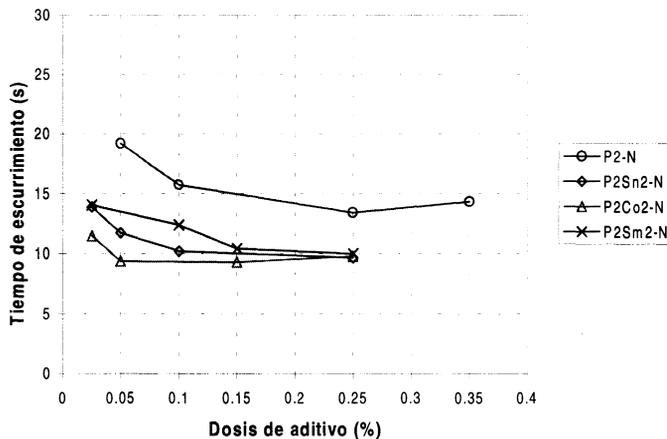
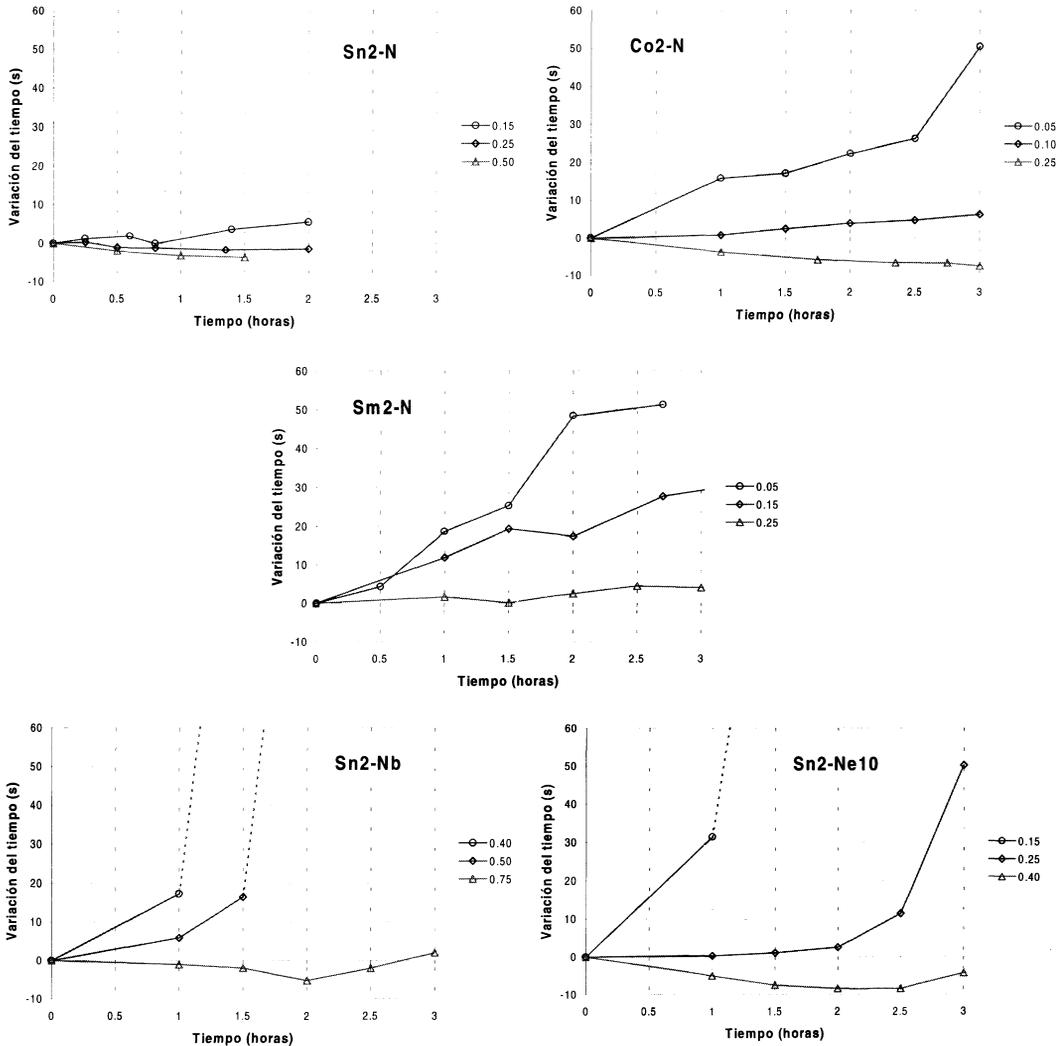


Figura 7. Efecto del uso combinado de plastificante y superfluidificante. (cemento N2)

Por último en la Figura 7 se presentan las curvas obtenidas para series de pastas en las que se han combinado una dosis fija de plastificante (igual a la recomendada por el

fabricante) con diferentes dosis de superfluidificante. También se incluye la curva de variación del tiempo de escurrimiento con la dosis de plastificante. Es posible observar (ver Tabla 3) que las dosis de saturación disminuyen notablemente con respecto a las del superfluidificante solo mientras que los tiempos de escurrimiento son similares.



**Figura 8.a.** Variación del tiempo de escurrimiento durante las horas posteriores al mezclado. Cemento N2. 8.a: Sn2, 8.b: Co2, 8.c: Sm2, 8.d: Sn2-a, 8.e: Sn2-e.

Comparando los diferentes tipos de superfluidificante se confirma que el menor requerimiento corresponde al copolímero seguido por el de base naftalénica; por último se repiten los mayores tiempos de pasaje para el superfluidificante de base melamínica.

Comparando los diferentes tipos de superfluidificante se confirma que el menor requerimiento corresponde al copolímero seguido por el de base naftalénica; por último se repiten los mayores tiempos de pasaje para el superfluidificante de base melamínica.

Para analizar el efecto de la variación de la fluidez en las horas posteriores al mezclado, y siguiendo una metodología similar a la planteada en la primera etapa, se seleccionaron algunas de las combinaciones aditivo-ligante empleando dosis menores, iguales y superiores al punto de saturación. En la Figura 8 se comparan diferentes tipos de superfluidificante y el efecto de la presencia de adiciones minerales.

Comparando las Figuras 8.a, 8.b y 8.c surge que en las pastas sin adiciones elaboradas con dosis de superfluidificante correspondientes al punto de saturación, la fluidez se mantiene prácticamente inalterada durante casi 3 horas. Al emplear dosis de aditivo por encima del punto de saturación puede incluso producirse una disminución en los tiempos de pasaje. Este hecho se corresponde con una segregación importante de la pasta que tuvo lugar durante los períodos de reposo. Aunque antes de cada determinación se realizó el remezclado y agitación de las pastas, la reducción en los tiempos de pasaje puede justificarse en las grandes diferencias existentes de la estructura de la pasta con respecto al estado original. En la serie con copolímero fue necesario aumentar la energía entregada debido al depósito de la pasta en el fondo del recipiente.

Utilizando dosis menores al punto de saturación no se aprecia una caída notable de la fluidez para el superfluidificante de base naftalénica, las pastas con copolímero mostraron pocos cambios en los primeros momentos pero luego de una hora se produjo un decrecimiento de fluidez de importancia y las pastas con superfluidificante melamínico mostraron una reducción constante de fluidez en el tiempo.

Finalmente la presencia de adiciones en las pastas con superfluidificante de base naftalénica redujo la fluidez luego de 2 horas en el caso de las puzolanas (Figura 8.d) y mucho más rápidamente en la mezcla con microsílíce (Figura 8.e). Contrariamente a lo ocurrido en las pastas sin adiciones, cuando se emplearon dosis de aditivo por debajo del punto de saturación, se observó un decrecimiento de la fluidez luego de la primera hora hasta alcanzar una viscosidad que impedía la realización del ensayo.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron experiencias relacionadas con la aplicación del Cono de Marsh para el estudio de diferentes combinaciones de ligantes y aditivos en pastas de bajas relaciones agua/ligante características de los Hormigones de Alta Performance. Las principales conclusiones se resumen a continuación.

-El método utilizado permite definir un punto de saturación para cada combinación ligante-aditivo. De esta forma se establece un valor máximo en la dosis efectiva de superfluidificante. Superado el punto de saturación no aparecen mejoras de fluidez y aumentan el riesgo de segregación y de retraso en el inicio del proceso de hidratación.

-Al comparar aditivos superfluidificantes de diferente composición, se encontró que la fluidez en el punto de saturación es similar para los superfluidificantes de tipo copolímero o de base naftalénica, pero las dosis requeridas con el primero son bastante menores. En varias ocasiones no sólo se observó una fluidez menor con el superfluidificante de base melamínica sino que se verificó una disminución progresiva de la misma durante las primeras horas.

-Se verifica que para cada aditivo los puntos de saturación se incrementan con la inurea del ligante utilizado, lo que indica que la superficie específica del ligante constituye la principal variable que afecta la capacidad de retención y fijación del aditivo. Esto se justifica considerando el mecanismo de acción de estos aditivos.

-Para los mismos porcentajes de aditivos, en casi todos los puntos, el cemento con aproximadamente 10 % filler calcáreo mostró tiempos de fluidez y dosis del punto de saturación iguales o menores, aunque muy similares, a los del cemento sin adiciones elaborado con el mismo clínquer (de finura similar). Esto implica que desde el punto de vista de la movilidad a través del Cono de Marsh ambos cementos son semejantes. También fue similar la pérdida de fluidez a lo largo del tiempo.

-Al incorporar adiciones minerales como microsílíce o puzolanas naturales como reemplazo de parte del cemento se incrementaron los tiempos de pasaje. En el caso de la microsílíce también se elevaron los requerimientos de superfluidificante. También se encontró una pérdida más rápida de la fluidez durante las primeras horas en presencia de adiciones.

-Para los superfluidificantes evaluados las dosis correspondientes al punto de saturación se encuadran dentro de los rangos recomendados por cada fabricante o apenas los exceden. No es tal el caso del aditivo plastificante-retardador, donde seguramente la dosis se encuentra limitada por sus efectos sobre el tiempo de fraguado.

-Considerando la pérdida de fluidez durante las primeras horas posteriores al mezclado no se encontraron casos de incompatibilidad cemento-aditivo. Para dosis de aditivos iguales o mayores al punto de saturación la fluidez se mantuvo durante más de dos horas con comportamientos similares. Cuando se utilizaron dosis de

superfluidificantes cercanas al 60 % del punto de saturación se encontraron tendencias variables. Para una marca de aditivo se observó para el superfluidificante de base melamínica y el copolímero una pérdida de fluidez importante luego de aproximadamente una hora de mezclado pero este efecto no se produjo para los de base naftalénica; sin embargo con la otra marca mientras se mantuvo la fluidez en las pastas con copolímero, se encontraron disminuciones de fluidez para los superfluidificantes de base naftalénica.

Es evidente que la optimización de la pasta constituye una etapa importante en el diseño de Hormigones de Alta Performance tanto desde el punto de vista tecnológico como económico. Las propiedades de la pasta inciden en forma directa sobre la trabajabilidad, la resistencia y la durabilidad del hormigón. Sin embargo el sistema resulta sumamente complejo ya que implica elegir o combinar diferentes tipos y contenidos de cementos, adiciones minerales y aditivos, como así también definir las dosis más adecuadas de estos últimos, ya que las mismas varían en forma significativa conforme el ligante adoptado.

En este sentido el estudio de la fluidez de las pastas aparece como un camino interesante para seleccionar la mejor combinación aditivos-ligantes y de este modo abordar el diseño de una forma más racional.

## REFERENCIAS

- (1) De Larrard, F. "Ultrafine particules for the making of very high strength concretes" *Cement & Concrete Research*, vol 19, USA 1989, pp. 161-172
- (2) De Larrard, F. "A method for proportioning high-strength concrete mixtures", *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol 12 N1, USA 1990, pp 47-52.
- (3) Aïtcin, P.C., Jolicoeur, C. and Mac Gregor, J.G. "Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't", *Concrete International*, vol 16, n 5, USA, 1994, pp 45-52.
- (4) Dodson, V.H. and Hayden, T. D. "Another look at the portland cement/chemical admixture incompatibility problem", *Cement, Concrete, and Aggregates*, vol 11 N1, USA 1989, pp 52-56.
- (5) Johnson, C.D. "Admixture-cement incompatibility: A case History", *Concrete International* vol 9, n 4, USA, 1987, pp 51-60.
- (6) Huynh, H. T. "La compatibilité ciment-superplastifiant dans les bétons a hautes performances" *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 206, 1996, pp 63-73.
- (7) Torrales Carbonari, B. "Estudio paramétrico de variables y componentes relativos a la dosificación y producción de hormigones de altas prestaciones", Tesis Doctoral, UPC, Barcelona, 1996.

- (8) Agulló Fité, L., Gettu, R. y Torrales Carbonari, B. "Procedimiento experimental para la optimización de hormigones de altas prestaciones", 1<sup>er</sup> Symposium nacional de hormigón de altas prestaciones, Madrid, España, 1998, pp. 183-192.
- (9) Tattershall, G.H. "Workability and quality control of concrete", E&FN Spon, Londres, 1991.
- (10) Gettu, R., Roncero J. y Vázquez E. "Influencia de la dosificación del superfluidificante y de la temperatura sobre la fluidez de pasta de cemento. Aplicación a hormigones de altas prestaciones", 1<sup>er</sup> Symposium nacional de hormigón de altas prestaciones, Madrid, España, 1998, pp. 173-182.
- (11) Anderson, P.J., Roy, D. M. and Gaidis, J.M., "The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of, cement" Cement and Concrete Research, vol 18, n6, pp. 980-986.
- (12) Collepari, M. y Coppola, L. "Additivi per calcestruzzo", ENCO, Spresiano, Italia, 1994.
- (13) ASTM C 494-90. "Standard specification for chemical admixtures for concrete", Annual Book of ASTM Standards 04.02, ASTM, Philadelphia, USA, 1991.