

# Corrección del fraguado anormal de un conglomerante hidráulico con adiciones

M<sup>o</sup>. PILAR DE LUXAN y TOMAS VAZQUEZ MORENO

Licdos. en Ciencias Químicas

## 1. INTRODUCCION

El cemento, componente principal del hormigón, está sometido al cumplimiento riguroso de unas Normas Oficiales.

Cabe introducir sustancias que modifiquen su composición, pero tal operación ha de realizarse en el momento de confeccionar el hormigón. Con ellas se pueden conseguir objetivos muy diferentes, entre los que podemos mencionar los siguientes: disminuir el calor de hidratación, aumentar su resistencia al ataque de medios agresivos, mejorar la manejabilidad, facilitar el hormigonado con temperaturas extremas de frío y calor, conseguir un mayor período de tiempo disponible entre fabricación y puesta en obra, etc...

Así surge la aparición de productos que permiten acelerar o retardar, unas veces el fraguado y otras el endurecimiento.

En la fabricación ya se ha regulado este fenómeno con la incorporación de yeso, pero puede ser necesario modificar los tiempos que con él se consiguen.

Una de las sales que actúa con doble efecto en la duración del fraguado, retardador o acelerador según su presencia relativa, es el carbonato sódico. Su acción, combinada con el yeso ya existente en el conglomerante, es de dos tipos: Si se añade en pequeñas cantidades se produce fraguado rápido; con cantidades mayores volvemos al fraguado normal, aunque los tiempos serán distintos que los obtenidos con el yeso sólo, y con aportaciones aún mayores, nuevamente aparece el fraguado rápido. A veces, en lugar de fraguado rápido se provoca un falso fraguado (1). Contenidos del 2 % de carbonato sódico se muestran como acelerador.

He aquí el significado de los diferentes términos utilizados:

— *Fraguado rápido o instantáneo*. Es el que se manifiesta por una rigidez, con gran desprendimiento de calor, de los morteros u hormigones, ya sea: a los pocos minutos de ser colocados en obra, durante su transporte, o bien, en algún caso, en la propia amasadora.

Un nuevo amasado, sin añadir agua, o la prolongación del primitivo, no consigue eliminar la rigidez.

— *Falso fraguado*. En este caso la rigidez se produce, con escaso desprendimiento de calor, en forma semejante al fraguado rápido.

No obstante, sin adición de agua, con un nuevo amasado —o prolongación del primitivo— se elimina la rigidez de la pasta.

Este trabajo ha consistido en buscar razonadamente la forma de evitar el inconveniente que representa la aparición del fraguado rápido o falso que se provoca con pequeñas cantidades de carbonato sódico, permitiendo que su función sea la de regularlo en forma conveniente y siempre distinta de la que proporcionaba el yeso añadido en la fabricación. Y se ha hallado que, adicionando puzolana en adecuada cuantía, se lograban evitar los fenómenos perturbadores que ocasiona la adición aislada de carbonato sódico.

Dichos fenómenos se manifiestan en la modificación de los compuestos mineralógicos del cemento hidratado, por cuyo motivo aparecían como recomendables las técnicas de espectroscopía de absorción infrarroja y de difracción de rayos X, para determinar, basándose en estas variaciones, las causas del fraguado rápido o falso fraguado y las de su eliminación con la presencia de puzolana.

Sin embargo, dado que por la rapidez del fenómeno no se realiza la cristalización que justificaría la adopción complementaria del método de difracción de rayos X, se ha conservado únicamente la técnica espectroscópica mencionada.

## **2. MATERIALES EMPLEADOS**

### **2.1. Criterios de selección**

Además del carbonato sódico como acelerador y de la puzolana que evite el fraguado anormal, se han elegido dos cementos de tipo portland: uno normal y otro de clase PAS, es decir, con limitación en el contenido de aluminato tricálcico de un 5 %. (2).

La utilización de dichas dos clases de cementos se debe a que el aluminato tricálcico es, de entre los componentes básicos mineralógicos del cemento, el que acusa en la pasta su hidratación con mayor rapidez y con una decisiva influencia en los fenómenos de fraguado anormal. Era obligado poseer experiencia en campos extremos.

Es oportuno recordar aquí, aunque sea muy sucintamente por suficientemente conocido, el hecho de que el yeso que ya poseen los cementos portland y que ha sido adicionado en la fabricación para regular el fraguado cumple su misión precisamente al combinarse con el aluminato tricálcico formando trisulfoaluminato cálcico hidratado, también llamado Sal de Candlot o ettringita.

Es el yeso, no obstante el reducido porcentaje en que interviene, el que ha hecho posible que el cemento portland ocupe un lugar destacado en la construcción. Ha servido para evitar y retrasar la rigidez prácticamente instantánea que el aluminato tricálcico confiere al clínker molido aisladamente y posteriormente hidratado.

Y así como el yeso ha permitido el empleo de los productos de la calcinación controlada y simultánea de las materias calizas y arcillosas que hemos llamado clínker, al ser introducido conjuntamente con éste en los molinos finales de obtención del polvo de cemento, se pretende que la adición simultánea de puzolana con el carbonato sódico apoye la utilización de este corrector.

### **2.2. Características definitorias**

#### **2.2.1. Cementos**

El análisis químico de los cuatro cementos portland se ha realizado de acuerdo con el método establecido en el Pliego Español vigente (cap. 2.71). Los álcalis se han determi-

nado por fotometría de llama. Los resultados expresados en tanto por ciento y referidos a muestra seca a 105°C, se encuentran en la tabla I. En ella se incluye también la superficie específica (cm<sup>2</sup>/g) hallada por medio del permeabilímetro Blaine.

T A B L A I  
*Análisis químico de los cementos portland*

	Cemento portland	Cemento PAS
P.F.	2,6	2,5
R.I.	0,3	1,0
SiO <sub>2</sub>	18,0	18,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9	4,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3	5,9
CaO	62,8	62,2
MgO	1,6	1,1
SO <sub>3</sub>	3,4	2,8
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,2
K <sub>2</sub> O	0,8	0,7
S.D.	—	—
<b>TOTAL</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>
Humedad	0,64	0,90
Cal libre	0,39	0,40
Superficie específica	5.100	4.150

En la tabla II se exponen los valores calculados para la composición mineralógica potencial, mediante las fórmulas de Bogue, así como los módulos de silicatos y fundentes y el índice de saturación en cal.

T A B L A II  
*Composición mineralógica de los cementos*

	Cemento portland	Cemento PAS
SC <sub>3</sub>	61,52	59,89
SC <sub>2</sub>	5,25	9,08
AC <sub>3</sub>	8,56	2,49
AFC <sub>4</sub>	12,92	17,94
FC <sub>2</sub>	—	—
CaO libre	0,39	0,40
MgO	1,63	1,10
SO <sub>4</sub> Ca	5,75	4,70
P.F.	2,63	2,50
R.I.	0,33	1,00
Na <sub>2</sub> O	0,30	—
K <sub>2</sub> O	0,83	0,90
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
Módulo silíceo	1,76	1,78
Módulo de fundentes	1,40	0,80
L.S.C.	100,00	99,20

### 2.2.2. Puzolanas

La puzolana ha sido obtenida por molienda de piedra pómez de la provincia de Ciudad Real, hasta alcanzar un elevado grado de finura: 12 % de residuo máximo en el tamiz de 44 micras de abertura de malla. (3).

Se ha analizado su composición siguiendo las indicaciones de "Guía para el análisis químico de rocas" de Jacob, aplicable a silicatos insolubles en ácidos, y que parte de la disolución de la muestra mediante su fusión alcalina.

Los resultados, expresados en tanto por ciento y referidos a muestra seca a 105°C, se incluyen en la tabla III.

T A B L A III

*Análisis químico de la piedra pómez de Almagro*

P.F.	5,13
R.I.	1,26
SiO <sub>2</sub>	37,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,16
CaO	15,19
MgO	11,51
Na <sub>2</sub> O	1,30
K <sub>2</sub> O	0,50
S.D.	0,15
TOTAL	100,00

### 2.3. Mezclas

En la preparación de las mezclas de ensayo de cemento portland con el carbonato sódico se ha buscado la actuación de éste como acelerador, por lo que el porcentaje elegido para su adición es del 2 % en peso sobre el peso total del cemento portland.

Las mezclas ternarias cemento portland normal o PAS, puzolana, carbonato sódico, se han realizado en la proporción: 100 % conglomerante hidráulico, conteniendo 95 % de cemento y 5 % de puzolana con posterior adición de 2 % de carbonato sódico.

Para la homogeneización de las muestras —tres con portland normal y tres con PAS— se ha utilizado el aparato "TURBULA" provisto de bolas de caucho virgen, empleando en su ejecución 45 minutos, tiempo suficiente para permitir una garantía adecuada.

## 3. EXPERIENCIAS ACERCA DEL FRAGUADO DE LOS CEMENTOS PORTLAND

En estas experiencias se trata de comprobar el conocido efecto que, en el tipo de fraguado, ocasionan pequeñas adiciones de carbonato sódico y de cómo el uso de puzolanas, en los casos considerados, retorna a la normalidad, según las indicaciones del P.C.C.H. 64, los tiempos de fraguado de dichos cementos portland.

Así pues, por una parte se exponen los resultados, que por aplicación del ensayo ASTM C 451-68, relativo a la "Determinación del tipo de fraguado anormal de un conglomerante hidráulico", se han obtenido con las mezclas predichas. Y por otro lado se hace uso de las Normas del Pliego de Recepción de Conglomerantes Hidráulicos para expresar los tiempos de fraguado en aquellas muestras que denotaban tenerlo normal.

### 3.1. Aplicación del ensayo ASTM C 451-68 "Determinación del tipo de fraguado anormal de un conglomerante hidráulico"

En las tablas IV y V se detallan los valores de las penetraciones alcanzadas por la sonda, en las pastas de amasado con base de cemento portland normal y de cemento portland con bajo contenido en aluminato tricálcico, así como el tipo de fraguado; también se encuentran representados en las figuras 1 y 2.

T A B L A S IV y V

TABLA IV APLICACION DEL ENSAYO ASTM C 451-68	CEMENTO PORTLAND		CEMENTO PORTLAND + + (2%) CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>		CEMENTO PORTLAND + + (2%) CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> + (5%) PUZOLANA	
	NORMAL	PAS	NORMAL	PAS	NORMAL	PAS
AGUA DE CONSISTENCIA (cc)	144	130	145	134	142	139
PENETRACION (mm): INICIAL	37,3	38,0	0	2	39,0	38,5
FINAL	36,0	36,5	0	1	38,2	37,5
% DE PENETRACION	96,5	94,8	-	-	97,9	98,7
REMEZCLADO						
PENETRACION (mm): INICIAL	37,5	39,0	2	39,5	39,5	39,0
FINAL	37,0	37,5	0	32	38,2	39,0
TABLA V TIPO DE FRAGUADO	N O R M A L		RAPIDO	FALSO	N O R M A L	

#### Representación de los resultados obtenidos en la aplicación del ensayo ASTM C 451-68.

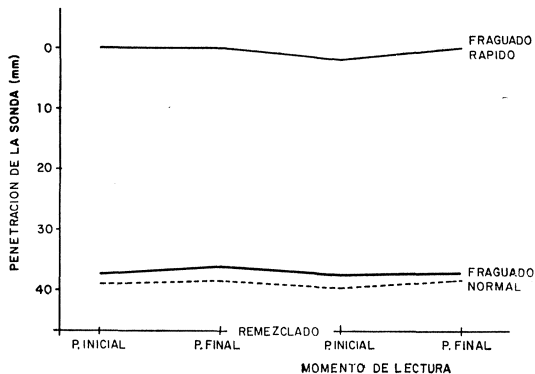


Fig. 1.—Cemento portland normal.

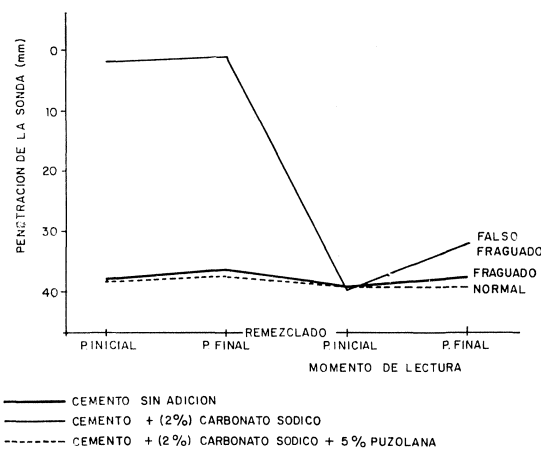


Fig. 2.—Cemento portland clase PAS.

Al analizar ambas tablas se encuentra:

- Fraguado normal en los cementos portland sin adición;
- Fraguado anormal en los cementos portland a los que se les ha adicionado carbonato sódico.

Sin embargo es claramente evidente que en el cemento portland normal se provoca un fraguado rápido, ya que al proceder al remezclado la estructura no se rompe y la posterior penetración de la sonda sobre la pasta de cemento sigue siendo nula; mientras que en el cemento PAS se origina un falso fraguado, netamente caracterizado por la destrucción de la rigidez al proceder al remezclado.

- Fraguado normal en los cementos portland con adición de puzolana y carbonato sódico.

### 3.2. Ensayo del tiempo de fraguado

Se ha observado en el apartado 3.1. que cuatro de los seis conglomerantes utilizados presentan fraguado normal; sin embargo es obligado comprobar que se encuentran dentro de las Normas del P.C.C.H. 64 capítulo 2.4., en cuanto a velocidad de endurecimiento, para considerarlos como cementos portland utilizables. En dos de ellos, por tratarse de productos comerciales, su cumplimiento está asegurado y los tiempos conseguidos servirán de base de comparación.

Los datos se expresan en las tablas VI y VII.

T A B L A VI

#### TIEMPO DE FRAGUADO

*Cemento portland normal*

	Sin adición	Con adición de $\text{CO}_3\text{Na}_2$ (2 % peso) y puzolana (5 % peso)
Principio	30 minutos	3 horas 5 minutos
Final	3 horas 55 minutos	4 horas 30 minutos

T A B L A VII

#### TIEMPO DE FRAGUADO

*Cemento portland clase PAS*

	Sin adición	Con adición de $\text{CO}_3\text{Na}_2$ (2 % peso) y puzolana (5 % peso)
Principio	1 hora 15 minutos	1 hora 40 minutos
Final	5 horas 10 minutos	4 horas 20 minutos

En su lectura se puede apreciar que la adición de carbonato sódico (2 % peso) y puzolana (5 % peso) tanto en un cemento portland normal como en uno de clase PAS retrasa el principio de fraguado, siendo realmente notorio en el primer caso, mientras que el final de fraguado se retarda también en éste y se acelera en el segundo.

El efecto de acercamiento entre el principio y final de fraguado provocado por la adición conjunta ya mencionada, es común en ambos conglomerantes.

Se obtienen resultados positivos respecto a las Prescripciones del P.C.C.H. 64, capítulo 2.4., en su aplicación a las cuatro muestras.

#### **4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

La aplicación de esta técnica tiene como finalidad encontrar las causas que motivan las experiencias expuestas en el apartado 3.

##### **4.1. Aparato utilizado**

Un espectrofotómetro IR-12 BECKMAN de doble haz, provisto de red, lineal en número de ondas y abarca desde 300 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

Las condiciones del aparato fueron las siguientes: velocidad  $v = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{minutos}$ ; período = 2; ganancia = 2,0 %; rendija = STD.

##### **4.2. Preparación de las muestras**

El proceso seguido es análogo para las seis muestras.

Se amasan 100 g de conglomerante con el volumen de agua destilada que corresponda a su consistencia normal.

Se extrae 1 mg de pasta y con ayuda de un mortero de ágata se mezcla con 300 mg de KBr, procediendo seguidamente a la elaboración de la pastilla del modo usual.

De este modo el tiempo otorgado al cemento para su hidratación, no sobrepasa los 2 minutos, pues queda congelada al efectuar el vacío, y posterior presión.

##### **4.3. Interpretación de los espectros (4)**

###### *4.3.1. Cemento portland normal (Fig. 3)*

— Espectro del cemento portland sin adición.

La presencia del agua del yeso se ve reflejada en las bandas de vibración de valencia O-H ( $3.200\text{-}3.600 \text{ cm}^{-1}$ ) y en la zona de vibración de deformación H-OH ( $1.600\text{-}1.700 \text{ cm}^{-1}$ ).

A  $1.420 \text{ cm}^{-1}$  existe una banda intensa de carbonatos.

En la zona de sulfatos ( $1.080\text{-}1.200 \text{ cm}^{-1}$ ) aparece una banda débil específica de singenita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y las bandas del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Entre 850 y 1.000  $\text{cm}^{-1}$  se identifican silicatos tricálcicos y bicálcicos anhidros y carbonatos.

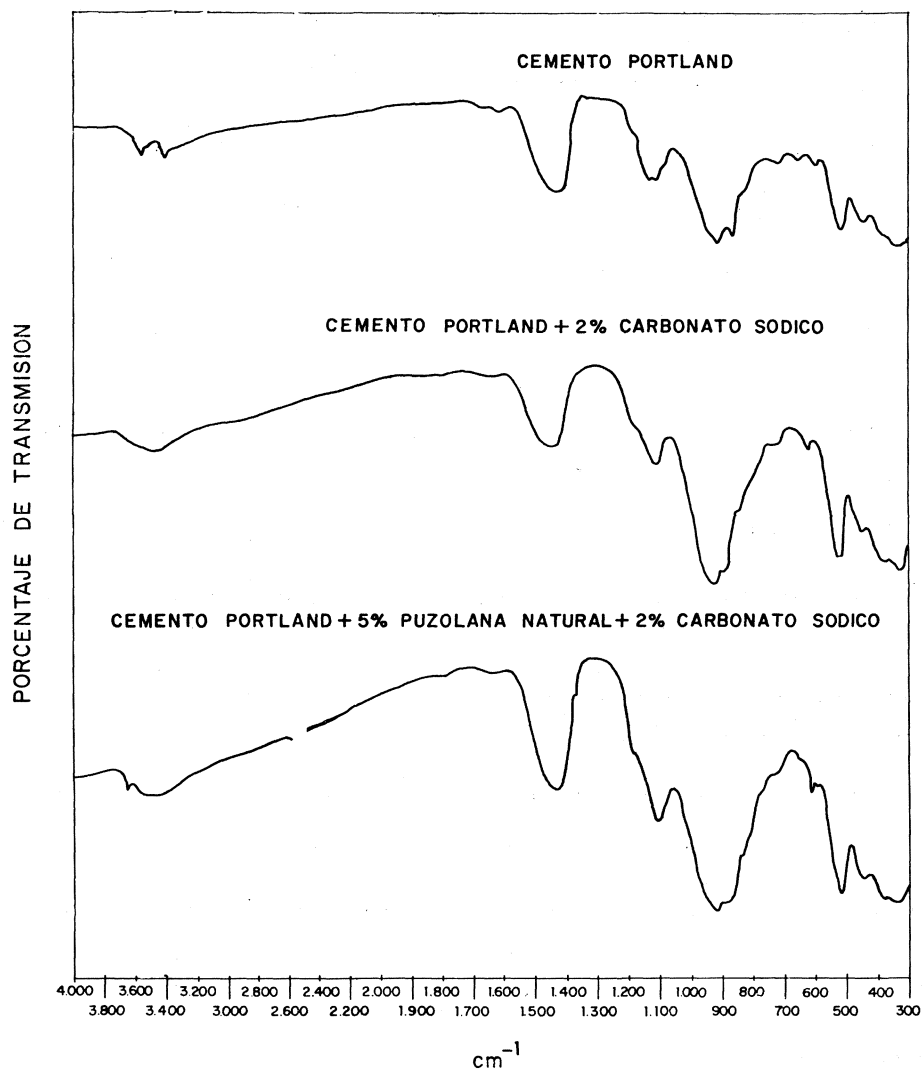


Fig. 3.—Espectros de absorción IR del cemento portland.

Se observa una inflexión que corresponde a  $\text{AC}_3$  en la zona de aluminatos (aluminato tricálcico, posiblemente coordinado tetraédricamente).

Entre 700 y 750  $\text{cm}^{-1}$  hay una banda en la que intervienen carbonatos y ferritoaluminatos.

De 600 a 700  $\text{cm}^{-1}$  las bandas son producidas por sulfatos, encontrándose además a 650  $\text{cm}^{-1}$  una debida a  $\text{FeO}_4$  tetraédrico.

Las originadas hacia 540  $\text{cm}^{-1}$  se deben a vibraciones Si-O y Si-O-Al.



La parte inferior del espectro es provocada por silicatos y ferritoaluminatos (vibraciones de octaedros  $\text{AlO}_6$  y  $\text{FeO}_6$ ).

— Espectro del cemento portland con adición de carbonato sódico (2 % peso).

No se aprecian prácticamente OH libres, viéndose la banda de OH asociados.

Existe una pequeña banda de deformación H-O-H ( $1.600\text{-}1.700\text{ cm}^{-1}$ ).

Destaca a  $1.420\text{ cm}^{-1}$  la banda de carbonatos.

Los sulfatos están ya hidratados, formando ettringita ( $1.080\text{-}1.200\text{ cm}^{-1}$ ).

Los silicatos permanecen anhidros ( $850\text{-}1.000\text{ cm}^{-1}$ ).

Entre  $700$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  hay una distorsión con respecto al espectro anterior, lo que nos indica una alteración del  $\text{AC}_3$ .

También se hace notar una diferencia entre  $600$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , debida principalmente a los sulfatos.

El resto del espectro no merece comentario.

— Espectro del cemento portland con adición de carbonato sódico (2 % peso) y puzolana (5 % peso).

Es de destacar una banda debida a  $\text{Ca(OH)}_2$  en  $3.640\text{ cm}^{-1}$ . Se observan OH asociados y vibración de deformación del agua a  $1.640\text{ cm}^{-1}$ .

Se aprecian también carbonatos y en muy escasa proporción monocarboaluminato.

Los sulfatos siguen hidratados y los silicatos sin hidratar.

La zona entre  $700$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  aparece alterada respecto a las dos anteriores, produciéndose un retroceso en la hidratación del  $\text{AC}_3$ .

#### 4.3.2. *Cemento PAS* (Fig. 4)

— Espectro del cemento PAS sin adición.

Se aprecia una banda de absorción muy débil en  $3.640\text{ cm}^{-1}$  producida por  $\text{Ca(OH)}_2$ .

El agua del yeso queda reflejada en las zonas de vibración de valencia O-H y de deformación H-O-H ( $3.200\text{-}3.600$  y  $1.600\text{-}1.700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente).

En  $1.420\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda intensa de carbonatos y una banda débil de monocarboaluminato.

Las bandas de absorción de sulfatos aparecen entre  $1.100$  y  $1.200\text{ cm}^{-1}$  y nos indican la existencia de singenita, yeso y sulfoaluminatos hidratados ettringita:  $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$  en poca proporción.

Las bandas de silicatos no reflejan una hidratación apreciable.

El resto del espectro es el normal en este tipo de cemento.

— Espectro del cemento PAS con adición de carbonato sódico (2 % peso).

No se observa  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (no hay banda a  $3.640 \text{ cm}^{-1}$ ).

El agua parece estar predominantemente en forma de OH enlazados (presencia de banda hacia  $3.600 \text{ cm}^{-1}$  y ausencia en  $1.640 \text{ cm}^{-1}$ ).

En  $1.420 \text{ cm}^{-1}$  aparece la banda de absorción de carbonatos.

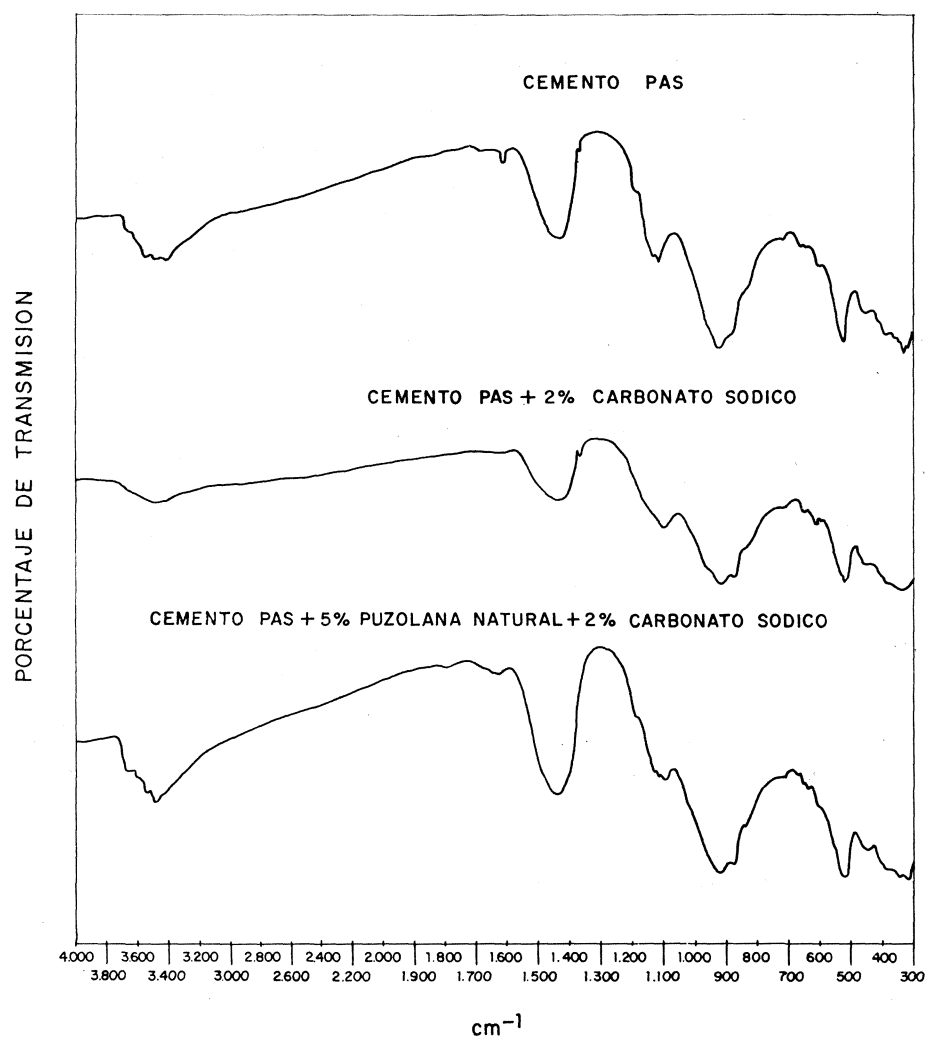


Fig. 4.—Espectros de absorción IR del cemento PAS.

Se nota la presencia de monocarboaluminato, reflejada en  $1.380 \text{ cm}^{-1}$ .

Los sulfatos están exclusivamente en forma de sulfoaluminatos.

Los silicatos no se han hidratado aparentemente.

En la zona dominante de aluminatos ( $750-800\text{ cm}^{-1}$ ) hay una ligera alteración.

El resto del espectro sin cambio evidente.

— Espectro del cemento PAS con adición de carbonato sódico (2 % peso), y puzolanas (5 % peso).

La cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es superior a las dos muestras anteriores, aunque en sí es escasa.

La zona de vibración de valencia O-H se halla afectada por distintas formas de asociación. Existen bandas de yeso y hemihidrato, interferidas por las absorciones que producen los diferentes OH asociados de los compuestos hidratados presentes.

Asimismo, en la zona de deformación H-O-H aparece una banda ancha que enmascara a las agudas que habían de tener el hemihidrato y el yeso.

La calcita se aprecia por la intensa banda a  $1.400-1.500\text{ cm}^{-1}$ , cuyo máximo se encuentra desplazado de su valor correcto; hecho atribuible a una cristalinidad deficiente.

Aparecen varios máximos en la zona  $1.100-1.200\text{ cm}^{-1}$ , de dominio de  $\text{SO}_4^{=}$ ; con ellos deducimos la presencia evidente de singenita y de hemihidrato, y muy probable de yeso y ettringita.

En la zona de  $900\text{ cm}^{-1}$  aparecen los silicatos, sin hidratación franca.

No se ve una clara diferencia respecto a la muestra anterior, en la región de la fase ferrítica y aluminica.

Pequeñas cantidades de yeso y ettringita se reflejan en la zona  $600-660\text{ cm}^{-1}$ , apareciendo también las bandas de singenita y hemihidrato.

El resto del espectro sin cambios.

## 5. DISCUSION

Debido al corto período de hidratación, la mayoría de los componentes del cemento y en particular los silicatos se encuentran anhidros.

### 5.1. Cemento portland puro y con adiciones

Al hidratarse este cemento, sin ninguna clase de adición evoluciona normalmente. El espectro realizado a los pocos minutos de la hidratación es prácticamente análogo al del cemento anhidro: aparentemente no hay sulfoaluminatos; el  $\text{AC}_3$  no ha reaccionado; los sulfatos están en forma de yeso (las bandas de vibración de valencia O-H y de deformación H-O-H, corresponden a su agua de cristalización), ...

La adición de un 2 % de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  provoca un fraguado rápido. En su espectro cabe destacar: alteración de la banda  $\text{AC}_3$ ; presencia del sulfoaluminato, estando todo el ion  $\text{SO}_4^{=}$  bajo esta forma; ausencia de OH libres, y por tanto de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; existencia de carbonatos...

Durante el período de amasado el yeso y el carbonato de adición pasan a la solución liberando iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{=}$ , y  $\text{Na}^+$  y  $\text{CO}_3^{=}$ , respectivamente.

El ion  $\text{Na}^+$  es capaz de introducirse en la red del  $\text{AC}_3$ , sustituyendo  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$ , provocando una distorsión en su estructura y, como consecuencia, una mayor reactividad del aluminato, que se hidrata de modo no reversible y provoca un fraguado rápido. (5).

La cal liberada, junto al  $\text{CO}_3^{=}$ , precipita carbonato cálcico.

El aluminato forma sulfoaluminato cálcico con el yeso existente, hasta que éste se agota.

Cuando la adición es conjuntamente carbonato sódico y puzolana, el tiempo de fraguado cumple de nuevo las Normas vigentes.

En el espectro se observa: el  $\text{AC}_3$ , en parte reaccionado y en parte anhidro, existiendo pues un retroceso en su hidratación; los sulfatos hidratados; existencia de monocarboaluminatos; presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ...

Los iones que encontramos en la solución, al poner la mezcla en contacto con el agua también son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{=}$  y  $\text{SO}_4^{=}$ .

El aluminato se hidrata por la acción aceleradora del ion alcalino formando sulfoaluminato con los sulfatos y aluminato sódico, análogamente al caso anterior. La diferencia se presenta al quedar aluminato sin hidratar, cuya hidratación era en aquél la causante del fraguado rápido.

En medio acuoso la formación de compuestos está regida por su solubilidad.

Así, al encontrarnos calcita y aluminato tricálcico en suspensión acuosa reaccionan para formar monocarboaluminato hidratado y liberando hidróxido cálcico, siendo reflejada la existencia de ambos en el espectro. (6).

La razón estriba en que la solubilidad de la calcita es mayor que la del complejo de carbonato.

Este hidróxido cálcico queda fijado por adsorción en las partículas de puzolana, y por tanto detectable como OH libres.

## 5.2. Cemento PAS, puro y con adiciones

Recordamos que el contenido de  $\text{AC}_3$  de este cemento es limitado.

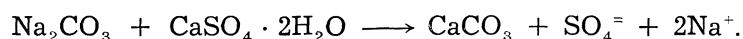
Al considerar el cemento sin adición nos encontramos con que el sulfato se encuentra en muy diversas formas estructurales; estando los restantes componentes prácticamente sin hidratar. Este cemento tenía un tiempo de fraguado normal.

La adición de carbonato sódico suponía la aparición del falso fraguado. Y las diferencias en el espectro son fundamentalmente: una hidratación específica de los sulfatos, que formarán ettringita, y la existencia de O-H asociados exclusivamente; no habiendo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Si la adición es conjunta de carbonato sódico y puzolana reencontramos un fraguado normal. Y en el espectro observamos también una retrogradación de los sulfatos, de tal forma que ahora coexisten: hemihidrato, singenita y probablemente yeso y ettringita; reapareciendo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

La justificación de estos hechos la podemos encontrar:

El  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  de adición conduce a la formación de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  insoluble por medio de la reacción:



La pequeña proporción de aluminato en presencia del yeso y activada por los iones sodio pasa a formar parte de sulfoaluminato: ettringita, que es estable mientras en la solución exista suficiente concentración de iones  $\text{SO}_4^{=}$ .

Esta es la causa del falso fraguado.

La puzolana por su gran poder de adsorción, debido a su elevada finura, estado de gel y carácter ácido, es capaz de fijar el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , impidiendo la reacción antes citada, e incluso de adsorber los iones sodio, aminorando la acción del aluminato frente al yeso, por lo que los iones  $\text{SO}_4^{=}$  subsisten en diversos estados. De este modo evita el falso fraguado.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) LEA, Y. DESCH.: Química del Cemento y del Hormigón. Capítulo X —1.ª Edición española,— (1960).
- (2) P.C.C.H. — 64.: Pliego de condiciones para la recepción de Conglomerantes Hidráulicos.
- (3) Norma ASTM designación C-595-67 T.
- (4) VAZQUEZ, T.: Monografía n.º 297 del I.E.T.c.c. Madrid, (1971).
- (5) TARTE, P.: Silicates Industriels, pág. 373, (noviembre 1968).
- (6) DOSCH, W., KELLER, H., ZUR STRASSEN, H.: Discusión escrita. Simposio de la Química del Cemento. (Tomo II, pág. 72. Tokyo 1968).