

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

Escuela Nacional de Ciencias Químicas.

INFLUENCIA DEL YESO EN LA HIDRATACION Y PROPIEDADES  
DEL CEMENTO PORTLAND

TESIS que presenta al alum--  
no FUIS ALFONSO RODRIGUEZ BARRA  
para su exámen profesional de -  
QUÍMICO.

9 2

MÉXICO, D.F.

1948.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis queridos y abnegados padres  
Sr. JOSE A. RODRIGUEZ y  
Sra. CONSUELO DE LOS RODRIGUEZ  
con amor, respeto y gratitud.

Con todo cariño a mi esposa  
Sra. CONSUELO Y DE LOS RODRIGUEZ.

A mis Hermanos y tíos con  
cariño.

Con todo respeto a mi Maestro  
Dr. FERNANDO OLIVERA.

Al Sr. ING. FERNANDO SANCHEZ DE LA O.  
con todo mi agradecimiento y respeto.

Al Sr. Cónsul. Carlos Józef Groves.

A mis maestros con todo respeto.

Especialmente al  
Colegio Francés "Morelos"

A todos mis compañeros y amigos.

# INFLUENCIA DEL YESO EN LA HIDRATACION Y PROPIEDADES DEL CEMENTO PORTLAND.

## INTRODUCCION.

Cuando el clinker del cemento portland se muele sin adición de un retardador, las reacciones con el agua son generalmente tan veloces que el fraguado se presenta rapidamente. De las fases normales presentes en el clinker del cemento portland, la que contiene alúmina parece ser la que reacciona con suficiente rapidez -- para dar lugar al fraguado rápido indeseable. Ya que las fases que contienen alúmina están siempre presentes, es ~~práctica común en la fabricación del cemento añadir algún material que regule las reacciones~~ ~~iniciales~~, como retardador se usa actualmente el yeso; la ~~manera en que~~ la adición de yeso regula el fraguado del cemento ha sido objeto de muchas investigaciones y controversias; la adición del yeso al cemento empezó en Alemania desde principios del siglo XVII. Generalmente es aceptado que su efecto ~~es retardar las reacciones~~ ~~rápidas normales mostradas por las fases aluminato~~ y que esto causa la formación de sulfocaluminato en lugar de aluminato de calcio hidratado.

El problema de los retardadores y ~~aceleradores para el cemento portland es de importancia~~, no solamente por el efecto que ellos puedan tener sobre el endurecimiento, sino también por sus efectos sobre la estructura desarrollada por la pasta a edades tempranas y la manera en que ésta estructura puede alterar las propie-

dades físicas de la pasta endurecida en edades subsecuentes.

Debido a la evidencia de que la finura del cemento debe tomarse en cuenta para determinar la cantidad de yeso necesaria para obtener el retardamiento conveniente, actualmente tanto las Normas Nacionales como las especificaciones A.S.T.M., ya toman en cuenta dicha finura.

Según Mandlot el fraguado del cemento empieza con la disolución e hidratación de los aluminatos y el retardo del fraguado al añadir el yeso es debido a la disminución de la solubilidad de los aluminatos.

La finura en el cemento portland ha ido incrementándose y aunque en las Normas Nacionales el límite es mas bajo en las especificaciones A.S.T.M. mas recientes el mínimo de finura corresponde a una superficie específica de 1 500  $\text{cm}^2/\text{gr}$ . (Este límite es equivalente a un residuo en la malla 200 de 5.0%). A pesar de este gran cambio en la finura no ha habido cambio en las especificaciones para permitir mayores cantidades de yeso, y compensar el aumento de la finura. Excepto para el cemento de Alta Resistencia Rápida en que se permite un contenido de 2.5% de  $\text{SO}_2$ .

La presente investigación iniciada por W. Lerch, se emprendió para examinar la influencia del yeso en la hidratación y propiedades de las pastas de cemento portland cuando son usadas ce

mentos de diferente composición y varias finuras. Se usaron en la investigación doce clinkers comerciales representando las composiciones químicas encontradas en los cementos portland. Se molieron los clinkers, a los que se les había añadido cantidades variables de yeso, a la misma superficie específica y se determinó en los cementos la velocidad de liberación de calor. También se usaron los cementos en la preparación de muestras de mortero para determinar los efectos producidos en las propiedades físicas de las pastas endurecidas al añadir cantidades variables de yeso.



## CAPITULO I.

### APARATOS Y METODOS DE PRUEBA. SELECCION Y PREPARACION DE LOS CEMENTOS.

#### El Calorímetro de Conducción.

En investigaciones anteriores de Lea, Mead, Carlot, etc. sobre los retardadores del cemento portland, el trabajo casi siempre se redujo a la determinación de los efectos de los retardadores sobre el tiempo de fraguado, valiéndose para determinar éste, de las pruebas convencionales de penetración. En la presente investigación se adoptó, como medio de estudio de los efectos del yeso, el valorar la hidratación a edades tempranas. Para este propósito, -- medir el valor de hidratación, se determinó la velocidad de liberación de calor. Los métodos calorimétricos fueron semejantes a los usados por Carlson y Forbrich.

Se usó un calorímetro de conducción diseñado de acuerdo con las recomendaciones de R.W. Carlson para la determinación de la velocidad de liberación de calor durante las primeras 72 horas. El calorímetro propiamente dicho consiste de 4 partes esenciales que son las siguientes 1o.-una copa de cobre para contener la pasta del cemento, 2o.- un tubo de bronce para conducir el calor fuera de la copa que tiene la muestra, 3o.-una resistencia termométrica íntimamente unida a los dos extremos del tubo de conducción, y 4o. una base dispersadora del calor, sumergida en un baño de agua. Cuando el calorímetro está en operación, se coloca la copa que tiene la muestra (pasta pura de cemento en la razón agua-cemento = 0.40 en --

veso), sobre el pedestal de cobre, y se cubre con un frasco aislante (frasco de doble pared y hecho el vacío sobre ella), para disminuir al mínimo la pérdida por radiación ó por convección en el aire. Prácticamente todo el calor generado por la hidratación del cemento en la copa que contiene la muestra, es conducido al baño de agua.

La velocidad a la que el calor es conducido fuera de la muestra es proporcional a la diferencia de temperaturas entre la copa de muestra y el baño de agua. La diferencia de temperaturas es medida por medio de un instrumento de Leeds y Northrup que registra la diferencia en las temperaturas (en términos de resistencia) en los extremos del tubo de conducción. El aparato registra la diferencia de resistencia en intervalos de 5 minutos.

#### Elevación de Temperatura en las Pastas de Cemento.

Entre los cementos usados en esta investigación la elevación de temperatura varió en amplios márgenes, la máxima fué 12.8°C y la mínima 2.21°C. Cannon mostró que en pastillas de 25.4 cm. con una superficie aislada y la otra mantenida a una temperatura uniforme, la elevación de temperatura debe variar de 5.8°C para cemento de bajo calor, y 32°C para cemento de alta resistencia rápida cuando el cemento se usa en concreto conteniendo 334.3 kilogramos por metro cúbico. Así tenemos que la elevación de temperatura en el calorímetro de conducción para las pastas puras de cemento usadas en estas pruebas es del mismo orden que la elevación de temperatura en tabletas de concreto relativamente delgadas y no hay

debe ser considerada en la velocidad de calentamiento en la misma  
tra del calorímetro por la elevación de temperatura.

### Referencias del Autor de Investigación Científica.

En que el remora libera una cantidad apreciable de calor  
liberado inmediatamente después de que se le mezcla con agua, el calor  
liberado antes de la ruptura medida con el calorímetro de condensación  
sobre sea determinada por un método independiente. El calor liberado  
de durante esta porción inicial se refiere como calor de hidratación  
inicial y se determina con un simple bote de calorímetro  
la botella usada tiene una capacidad de cerca de 100 c.c.

Se usó una 100 c.c. botella 100 gramos de muestra y  
120 c.c. de agua. La temperatura inicial del agua es ajustada de  
tal manera que la suma de la suma de una determinada muestra de  
temperatura y cantidad del agua. La muestra muestra de agua de  
calentamiento en la botella y los dos cambios iniciales del agua y  
muestra, respectivamente, a continuación se refiere al cambio dentro de la  
botella, se inserta el termómetro y el agua, y el contenido se agita  
se inmediatamente por 5 min. Se toma lecturas de la temperatura de  
la muestra en laboratorio de 5 min. durante 10 min. El calor de hidratación  
también se calculado del aumento de la temperatura y de la cantidad  
de calor del sistema (calor, agua, y botella) y se divide con el  
número de moles de hidratación inmediata.

Tabla I: Analisis y Constitucion en Porcentaje

CLINKER	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO Total	MgO	SO <sub>3</sub>	Perd. Ignic	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> A	C <sub>3</sub> A	CaO libre	MgO	
Clinkers de Alto 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y bajo Alcali																
Nº 1	21.81	6.53	2.23	65.30	2.63	0.41	0.15	0.17	0.16	45.5	26.4	6.7	0.7	14.3	0.98	2.63
Nº 2	21.17	6.35	2.51	63.33	0.87	0.05	0.26	0.05	0.25	70.0	8.0	7.6	0.1	12.5	0.21	0.87
Clinkers de contenidos Alto ó Moderadamente Alto de 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Alcalis.																
Nº 3	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	41.4	28.2	7.2	0.4	13.4	0.42	2.72
Nº 4	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	42.0	18.0	14.0	0.2	13.0	0.42	2.72
Nº 5	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	42.0	18.0	14.0	0.2	13.0	0.42	2.72
Nº 6	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	42.0	18.0	14.0	0.2	13.0	0.42	2.72
Nº 7	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	42.0	18.0	14.0	0.2	13.0	0.42	2.72
Clinkers de Bajo 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Bajo Alcali																
Nº 8	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	42.0	18.0	14.0	0.2	13.0	0.42	2.72
Nº 9	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	42.0	18.0	14.0	0.2	13.0	0.42	2.72
Nº 10	22.2	6.4	2.38	63.00	2.72	0.42	0.20	0.36	0.18	42.0	18.0	14.0	0.2	13.0	0.42	2.72
Clinkers de Bajo 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Alto Alcali																
Nº 11	24.02	5.28	4.60	62.13	1.56	0.47	0.33	1.01	0.10	26.0	49.1	14.0	1.1	6.2	0.12	1.56
Nº 12	21.28	5.27	4.84	61.87	3.12	0.23	1.29	0.05	1.17	36.0	26.3	14.7	0.9	5.7	0.07	3.12

Para las determinaciones efectuadas en este trabajo con  
fuerza seleccionada 12 clínker comerciales que representaban la  
composición química encontrada en los cementos vertidos.

En la tabla 7 se dan los análisis químicos y la composición  
calculada de los 12 clínker.

Los clínker Nos. 1, 3 y 11 son de una sola planta; con  
los clínker Nos. 7 y 12 son de otra planta y los 7 clínker restan-  
tes fueron producidos cada uno por plantas diferentes.

Para estudiar la influencia de la finura en la hidrata-  
ción de cementos con  $SO_2$  constante se usaron los cementos anteriores-  
res, de ellos se molieron 3 clínker en molino comercial para se  
obtener cementos con superficies específicas muy diferentes aproxi-  
madamente 1200, 1000 y 300  $cm^2/gr.$ , en estas molendas se añadió  $SO_2$   
al clínker, pero en cantidad suficiente para dar 1.0% de  $SO_2$ .

Los 12 clínker antes mencionados, se molieron en un  
molino de laboratorio para hacer estos los cementos en estudio con  
cantidades variables de  $SO_2$ . Para ello se usó un peso normal pero  
para, con cada clínker se molieron 3 molendas: (1) sin peso, que  
(2) con peso para dar 1.0% de  $SO_2$  y (3) con peso para dar 1.0% de  
 $SO_2$ . De estos tres cementos se hidrataron molinos separados para se  
obtener el contenido porcentual de  $SO_2$  deseado. La molenda del  
clínker sin peso se llevó a 1500  $cm^2/gr.$

Para mantener la misma finura del clínker de los cementos

tos con yeso, en todas las moliciones se aumentó la superficie específica a  $50 \text{ cm}^2/\text{gr.}$ , por cada 1.0% de  $\text{SO}_2$  añadido; basándose en los trabajos de Swenson y Flint demostrando que aproximadamente 70% del yeso en el cemento se hallaba en la fracción de 0 a 7  $\mu$ , de tal manera que si todo fuera molido a la misma superficie específica con cantidades progresivas de yeso, esto haría que la superficie específica total fuese desproporcionada y la del clinker quedara progresivamente más baja a medida que el  $\text{SO}_2$  aumentara.

## CAPITULO II

### INFLUENCIA DEL YESO SOBRE LA VELOCIDAD DE LIBERACION DE CALOR, Y FUNCION DEL YESO EN LAS REACCIONES DE HIDRATACION TEMPRANA.

#### Resultados Obtenidos en las Pruebas.

Las gráficas de las figuras 4, 5 y 6 nos muestran los resultados obtenidos al determinar la velocidad de reacción de los diferentes cementos, dichos resultados están expresados como velocidad de liberación de calor. Los cementos siguen 2 ciclos de velocidad, uno de aumento y otro de disminución, pero algunos siguen un tercer ciclo cuando contienen un porcentaje de  $3CaO.Al_2O_3$  mayor de 5, cualquiera que sea el contenido de Alcalis, los que tienen bajo  $3CaO.Al_2O_3$  y altos en Alcalis si el contenido de  $SO_3$  del cemento es el adecuado para que se presente este 3er ciclo.

La línea punteada nos muestra que en los primeros minutos la liberación de calor aumenta y decrece muy rápidamente por lo que se le da el nombre de hidratación inmediata. cuando la cantidad de yeso es muy pequeña ó no se los ha añadido yeso, se presentan reacciones tan rápidas que el fraguado se presenta cuando se hace la mezcla.

Si los cementos tienen el suficiente yeso para prevenir el fraguado inmediato la pasta conserva mucha de su plasticidad original. El comportamiento durante el segundo y tercer ciclo puede variar mucho en los diferentes cementos.

Fig. 4  
Clinker No 1

Fig. 4  
Clinker No 1

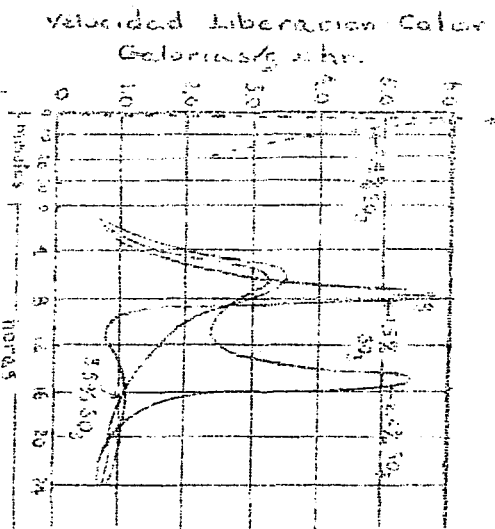
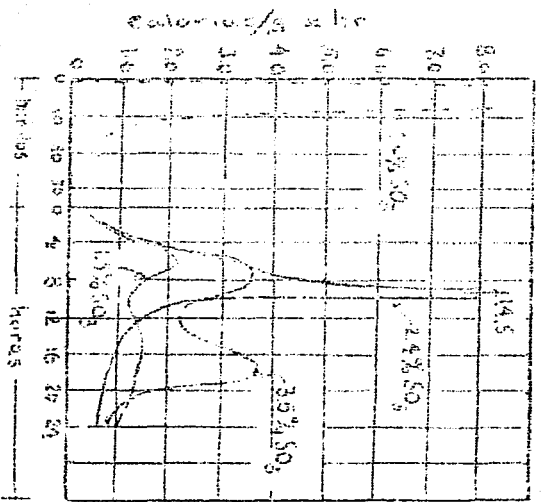


Fig. 5



Clinker No 3



Posteriormente se ve que cuando los cementos tienen la cantidad correcta de yeso dan los mayores resistencias y sus contracciones son mínimas.

Puede decirse que, un cemento correctamente retardado puede ser considerado como el que contiene la cantidad mínima de yeso requerida para dar una curva que muestre dos picos de velocidad de calor liberado ascendentes y descendentes sin mostrar cambio apreciable durante las primeras 70 hrs. de hidratación con adiciones mayores de yeso.

La influencia del yeso en la velocidad de hidratación no es la misma para todos los cementos pero sí la tiene por la presencia en la solución. En las reacciones del agua sobre los aluminatos de calcio, las soluciones acuosas que contienen cal y alúmina la solubilidad de esta decrece con el aumento de la concentración de hidróxido de calcio y cuando hay una solución saturada de hidróxido de calcio la alúmina reacciona con este para formar aluminatos de calcio hidratados. La alúmina es menos soluble en una solución de yeso-cal que en agua de cal y la alúmina reacciona con la cal y el yeso para formar sulfo-aluminato de Calcio.

Por lo anterior, se puede explicar la acción del yeso como retardador sobre la base de la solubilidad de la alúmina en las soluciones acuosas, como se observa en la fig. 4 para el cemento con 2.4% de  $SO_2$ . Cuando se añade el agua al cemento se presenta una disolución rápida inicial de los aluminatos anhidros y una cristalización rápida de los aluminatos de calcio hidratados, éstas son

las reacciones rápidas que se presentan antes de que el agua mezcla da llegue a estar saturada con cal y yeso. La evidencia de estas reacciones está dada por la gran velocidad de liberación de calor observada durante los primeros 5 minutos, -porción ascendente de la línea punteada-, simultáneamente, la concentración de la cal y el yeso aumenta, y rápidamente detiene las reacciones, por disminución de la solubilidad de la calúmina y (porción descendente de la línea punteada), evitando ésto el fraguado inmediato. La solución de cal sola no es suficiente para evitar el rápido fraguado, ya que los experimentos han mostrado que éste se presenta en ausencia de yeso.

Cuando la solución ha llegado a saturarse con la cal y el yeso, las fases aluminato anhídrido continúan disolviéndose lentamente y reaccionan con el yeso para formar sulfocaluminato de calcio y los silicatos de calcio anhídrido se disuelven y forman silicatos de calcio hidratados, éstas son las reacciones de hidratación en el estado de retardamiento, cuando se presentan, la velocidad del calor liberado aumenta de nuevo y llega a un máximo al cabo de la sexta hora, (mostrado por la línea continua): como la hidratación prosigue, las partículas más pequeñas anhídras pueden llegar a hidratarse completamente y las partículas mayores convertirse en pequeñas, ésto es, que disminuye la superficie de las fases anhídras, al mismo tiempo los productos de hidratación se precipitan sobre la superficie de las partículas anhídras restantes, soldando parcialmente los granos. Debido a la combinación de estas condiciones, la velocidad de hidratación disminuye a la 11a. hora, ya que el yeso continúa siendo usado en la formación de sulfocaluminato de calcio, se va agotando, y su concentración en la solución disminuye.

Fig 6  
Clinker N° 9

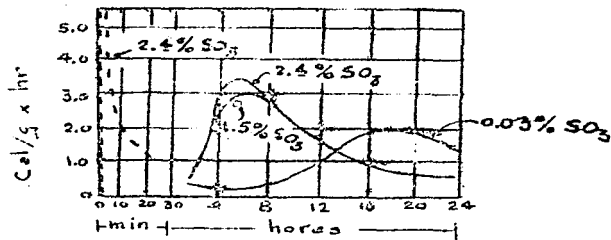
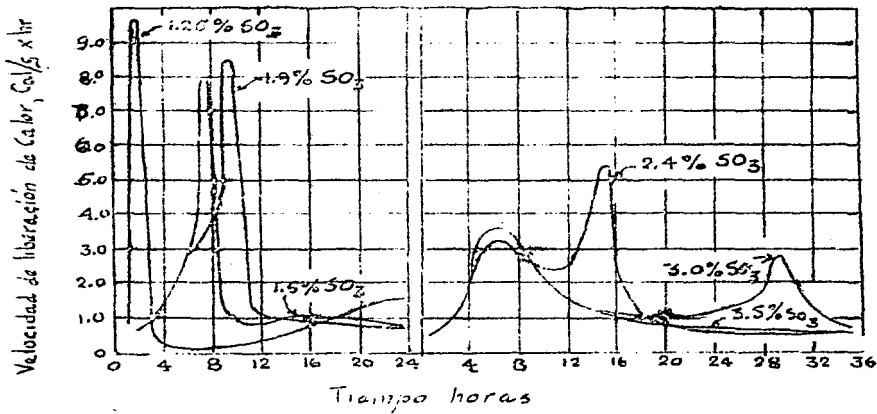


Fig 7  
Clinker N° 1



Cuando se alcanza esta condición, aumenta nuevamente la solubilidad de la alúmina presentándose una reacción rápida en el caso de que haya suficiente aluminato de calcio no hidratado. Esto es mostrado por el tercer ciclo de velocidad aumentada de la reacción de la 11<sup>a</sup> a la 15<sup>a</sup> hora. Las reacciones que se presentan en este paso parecen ser idénticas a las del fraguado inmediato en ausencia de yeso, pero son menos rápidas debido a la disminución de la superficie de las partículas anhidras y a la presencia de una película protectora de productos de hidratación.

De lo que se ha dicho, es de suponerse que el tiempo en que puede presentarse la rápida hidratación de las fases aluminato, dependerá del contenido de yeso del cemento, la curva ilustrada en la fig. 7 demuestra lo anterior, siendo obtenida con cementos preparados del mismo clínker de alto  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (clínker No. 1). En la fig. 7 el máximo aparece en la segunda hora con 1.25% de  $\text{SO}_3$ , a la décima hora con 1.9% de  $\text{SO}_3$ , a la 15<sup>a</sup> hora con 2.4% de  $\text{SO}_3$ , a la 29<sup>a</sup> hora con 3.0% de  $\text{SO}_3$  y a la 44<sup>a</sup> hora con 3.5% de  $\text{SO}_3$ , también se observa que los máximos son muy bajos a medida que se aumenta progresivamente el contenido de  $\text{SO}_3$ .

De estas consideraciones parece que la acción del sulfato de calcio como un retardador de cementos de alto  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  depende de la disminución de la solubilidad del aluminato de calcio anhidro en la solución saturada de cal y yeso.

En la tabla II se dan los análisis parciales de las soluciones. Después de 6 horas de hidratación, la concentración de

TABLA II.-ANÁLISIS PARCIALES DEL EXTRACTO DE PASTAS ENDURECIDAS  
 Los cementos contenían 3.0% de SO<sub>3</sub>

CLINKER	Composición Parcial del Clinker en %			Análisis Parcial del extracto después del periodo de hidratación indicado, gramos por 100 c.c.					
	C <sub>3</sub> A	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	8 Horas			24 Horas		
				SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Nº 1	14.3	0.17	0.16	0.1207	0.0304	0.0582	0.0117	0.0381	0.0582
Nº 3	13.1	0.36	0.50	0.1576	0.0391	0.1457	Mueles	0.1959	0.2463
Nº 6	10.1	1.17	0.46	0.2142	0.1043	0.1351	0.0055	0.4333	0.2088
Nº 10	2.4	0.05	0.33	0.1120	0.0003	0.0216	0.1140	0.0116	0.0070
Solución saturada de yeso				0.1220					

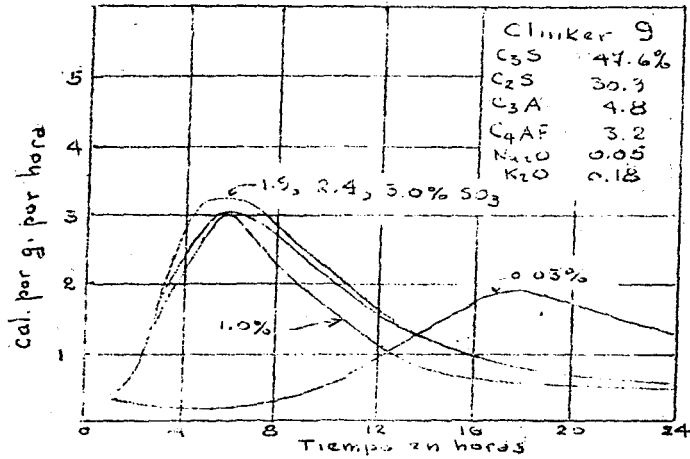
TABLA III - EXPANSION DE PRISMAS DE MORTERO DEL CLINKER Nº 1  
 Contenido variable de SO<sub>3</sub>  
 (Partes en peso: Cemento 1.0; Poiso de Silice 0.3; Arena St 2.3)

SO <sub>3</sub> %	Superficie Especifica cm <sup>2</sup> /g	Hora en que se agotó el yeso	Expansion en %	
			8 a 24 Hrs	24 Hrs a 7 dias
1.5	1850	6 <sup>h</sup>	0.005	0.009
1.9	1870	8 <sup>h</sup>	0.006	0.009
2.4	1890	12 <sup>h</sup>	0.012	0.007
3.0	1940	24 <sup>h</sup>	0.032	0.005
3.5	2000	50 <sup>h</sup>	0.043	0.026

del  $\text{SO}_2$  disuélto es aproximadamente igual a la de la solución saturada de yeso y con los cementos de contenido relativamente alto de álcali, Nos. 3 y 5, la concentración es aún mayor. Las concentraciones mayores de  $\text{SO}_2$  pueden ser debidas a la presencia de los sulfatos alcalinos formados en la reacción del álcali con el yeso. Después de 24 hrs. de hidratación, la concentración del  $\text{SO}_2$  disuélto en los extractos de los 3 cementos de alto contenido de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  es muy baja y con el cemento de bajo contenido de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  la concentración es muy cercana a la de la solución saturada de yeso. Se observa por los resultados que el yeso disminuye rápidamente en las pastas preparadas de cementos de alto  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y del relativamente lento agotamiento de yeso con cementos de bajo contenido de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cuando se efectúan las reacciones de formación de sulfato aluminato de calcio se presenta la expansión en la forma siguiente (1) cuando las curvas de calor indican que el yeso se agota en 3 -- hrs. ó menos (como con 1.5% ó 1.2% de  $\text{SO}_2$ ), las expansiones de 3 a 24 hrs. a 7 días son bajas; (2) cuando las curvas de calor indican que el yeso no se ha agotado dentro de las 3 primeras horas, las expansiones entre 3 y 24 hrs. aumentan progresivamente con el aumento del contenido de  $\text{SO}_2$ ; (3) cuando las curvas de calor indican -- que el yeso se ha agotado dentro de las 24 hrs. las expansiones entre las 24 hrs. y 7 días son bajas; (4) cuando las curvas de calor indican que el yeso no se ha agotado en las 24 hrs. (3.5% de  $\text{SO}_2$ ), las expansiones entre las 24 hrs. y los 7 días son mayores que las obtenidas para composiciones similares de menor contenido de  $\text{SO}_2$ . Así, los resultados obtenidos por los 2 métodos de observación, ve-

Fig 8



Libreración de calor en cal. por g. por hora.

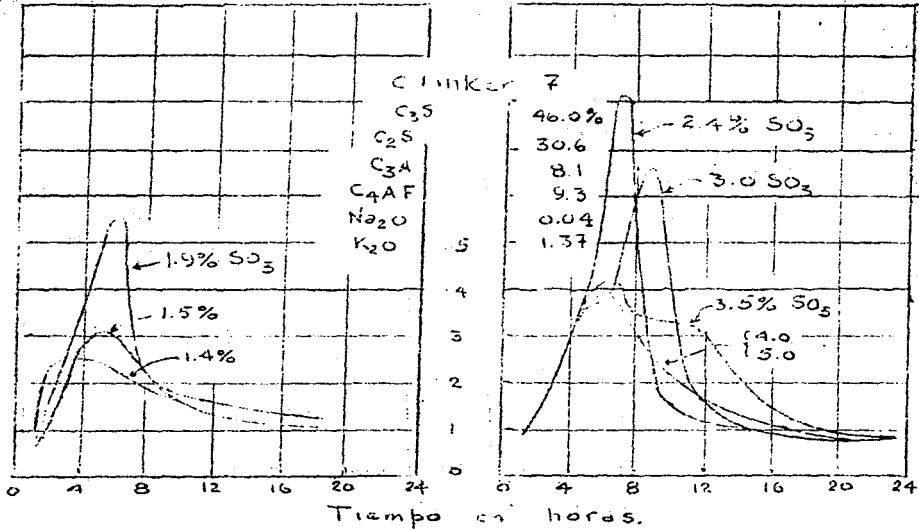


Fig 9

facilita la liberación de sales y volátiles de suspensión, siendo de -  
comunes al utilizar el servicio en el cual el peso es 100%.

Los resultados también indican que hay necesidad de una  
mayor un líquido superior al contenido de peso para evitar la separa-  
ción indebida. Este caso debería de ser considerado con más detalle.

El efecto del peso sobre la velocidad de hidratación se  
de cancelar reemplazar con sales sintéticas de  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (1,1) se  
forman (1,1) para cada en la  $\text{CaSO}_4$ . Se pueden explicar los efectos  
con resultados que tienen algunas veces el peso por la formación de  
foros de sales hidratos amorfos y subsecuentes de sales hidratos  
de cristalización. La formación de peso en forma de hidratos en peso  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , almidón de sales hidratos cristalinos y un  
foros de sales hidratos amorfos. El procedimiento de formación de  
sales amorfos reduce la hidratación como muestra verse en la  $\text{CaSO}_4$ ,  
en el diagrama de la derecha, se observa de que el sales hidratos  
en los primeros minutos se reduce tanto como probablemente durante  
una inversión sobre la hidratación de sales de  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{CaSO}_4$  se  
observa el foros de sales hidratos.

El efecto peso al utilizar de bajo porcentaje de  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$   
se forma subsecuentes de sales cristalinos en la parte de contacto y  
que en este estado sí se observan de sales los partículas de  $\text{CaSO}_4$   
lo.

Los resultados también muestran indistintos en la cantidad de  
peso que deben considerarse los resultados, pero aún no se ha establecido



de una manera definitiva, aunque se obtuviera una explicación.

Los diferentes característicos debidos al contenido en  
aire de alúmina son: 1o. Algunos cementos de bajo contenido de  $\text{SO}_2$   
pueden dar una curva de liberación de calor similar a la del ce-  
mento correctamente retardado, pero sin estar propiamente retardado,  
lo que puede deberse a la necesidad de añadir más agua. 2o. La curva de  
reacción más rápidamente con los cementos de alto contenido de al-  
cali y 3o. que se requieren altas cantidades de  $\text{SO}_2$  para la espe-  
rada retención de dichos cementos.

Efecto de los Alcalis sobre la Velocidad de Hidratación  
de los Cementos de Alto  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la fig. 9 se muestran los resultados obtenidos con los  
cementos preparados de un índice de contenido normalmente alto de  
 $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y alto contenido de alcali. Este cemento es bajo en  $\text{SO}_2$   
 $\text{Na}_2\text{O}$  y alto en  $\text{K}_2\text{O}$ , la curva para los cementos contenidos 1.0 y  
1.5 de  $\text{SO}_2$  muestra en la fig. 9 una alta máxima moderada correspondiente  
al contenido de  $\text{SO}_2$  se va aumentando a 2.5 y 3.0, las máximas sobre  
las curvas van siendo anormalmente altas y se presentan más tarde.

Este fenómeno de aumento de la velocidad de hidratación  
con aumento del contenido de  $\text{SO}_2$  no puede ser explicado satis-  
factoriamente todavía, pero parece estar asociado con el contenido  
de alcali del cemento; ha sido observado con varios cementos de  
contenido alto o moderadamente alto de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y alto en alcali

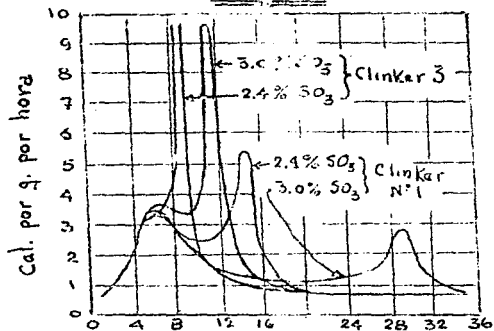
pero no lo ha sido con cementos de alto contenido de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y =  
bajo alcali. Los curvas para los cementos del último tipo son bajo  
contenido de  $\text{CaO}$  y alto alcali (Figura 7), que son similares  
con las curvas correspondientes de pastas para cementos de alto contenido  
de alcali y con 4.0% de  $\text{CaO}$ . Necesita las curvas las propiedades de  
un cemento portland-romero regular.

Los resultados obtenidos con cementos propuestos de ese  
cuatro cilindros diferentes de alto a relativamente alto  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
y alto alcali (cilindros Nos. 2, 3, 4 y 5) son similares a los de las  
Fig. 9.

Cuando se trata de cementos de alto contenido de  $\text{CaO}$  y  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  el yeso reacciona más rápidamente en aquellos que tienen  
alcali alto a moderadamente alto que en los que lo tienen bajo. Esto  
se ilustra en la Fig. 10, que muestra los resultados obtenidos con  
con cementos de muy similar composición excepto por lo que respecta  
al contenido de alcali.

Con el cilindro de alto contenido de alcali (No. 4) el yeso  
llega a ser consumido en la séptima hora para el cemento conte-  
nido 2.4% de  $\text{SO}_3$ , como se muestra por la posición de la curva que  
asciende rápidamente a la 7a. hora. Lo mismo se alcanza a la 10a.  
hora con 3.0% de  $\text{SO}_3$ . Por otra parte, con el cilindro de bajo conte-  
nido de alcali (No. 2) el yeso no se agota hasta la 12a. hora para el  
cemento con 2.4% de  $\text{SO}_3$  y, a la 2da. hora con el de 3.0% de  $\text{SO}_3$ .  
Con cementos de alto o moderadamente alto contenido de  $\text{CaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  se requieren mayores adiciones de yeso para el correcto

Fig 10



Clinker 11

velocidad de liberación de Calor, Cal. por g. x hr.

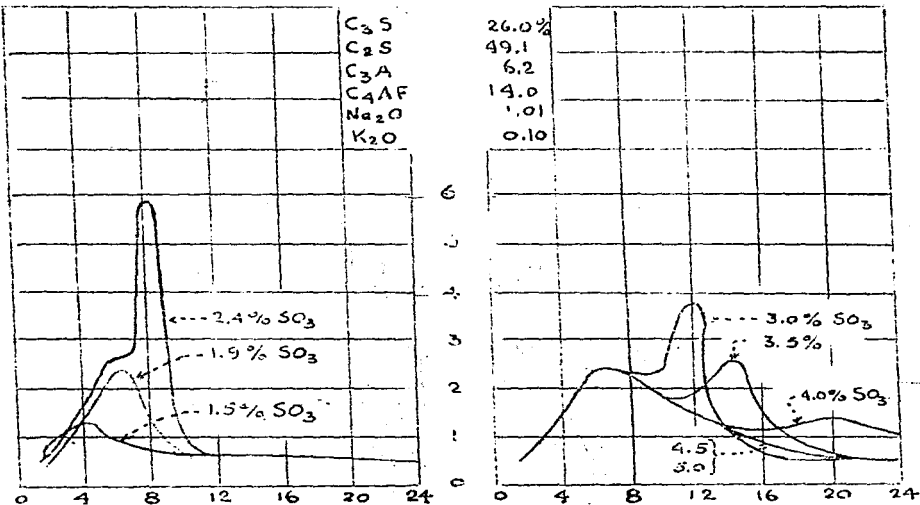


Fig 11

retardamiento a medida que el contenido de alcohol del veneno aumenta, de lo que se ha visto en la figura 11. Este efecto se debe a la mayor actividad de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  que los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  que predominan en el medio. Este efecto también se debe a la mayor actividad de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  que los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  que predominan en el medio.

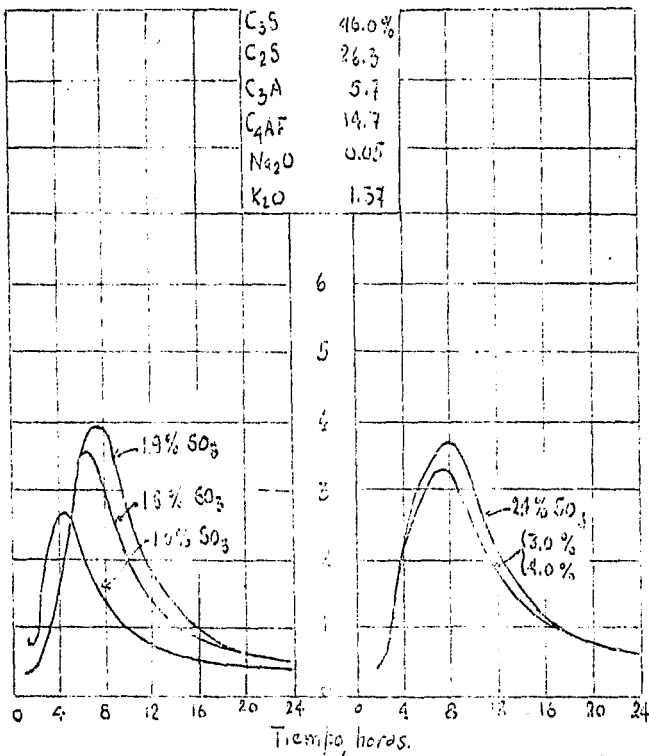
Estudio de los Alambres en la Velocidad de Hinchamiento  
de Gomas de Baja Tensión.

En las Figs. 12 y 13 se ven los resultados obtenidos con gomas preparadas en el laboratorio de la U.S. y este estudio de alcohol (Fig. 12 y 13). Los resultados mostrados en la Fig. 12 son para el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$  y los de la Fig. 13 son para el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$ . Como se puede apreciar en las Fig. 12 y 13, el efecto de la velocidad de hinchamiento es el mismo en el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$  y esto se debe a que el efecto de  $H_2O$  y  $H_2O_2$  es el mismo en el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$ . En las Fig. 12 y 13 se ven los resultados obtenidos con gomas preparadas en el laboratorio de la U.S. y este estudio de alcohol (Fig. 12 y 13). Los resultados mostrados en la Fig. 12 son para el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$  y los de la Fig. 13 son para el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$ . Como se puede apreciar en las Fig. 12 y 13, el efecto de la velocidad de hinchamiento es el mismo en el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$  y esto se debe a que el efecto de  $H_2O$  y  $H_2O_2$  es el mismo en el caso de  $H_2O$  y  $H_2O_2$ .

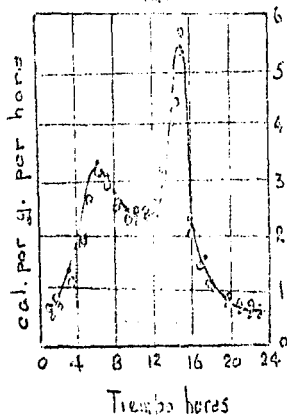
Fig 12

Clinker 12

Velocidad de Liberación Calor, cal. por gr. por hora.



Clinker 1



Cemento Original  
calentado 18 hr  
a 121°C

Fig 13

Informe de las pruebas sobre la hidrólisis de la hidrólisis  
del FeSO<sub>4</sub> con las Aluminatos de Calcio.

En el principio de las pruebas, la acción del agua en el re-  
retardamiento de la hidrólisis de las sales aluminatas se atribuye  
al hecho de que la alúmina se encuentra en una solución de agua,  
tal que en una solución saturada de esta, en presencia de la sal  
aluminata se poseen las sales aluminatas se disuelve a tal lentitud  
de reacciones con la sal y el agua para formar alúmina y sales de  
esta hidrólisis, por tanto proceso al agua lleva a los compuestos, y  
su concentración en la solución aumenta disminuye, cuando se alcanza  
este estado, la solubilidad de la alúmina aumenta con el tiempo  
suficiente aluminato de calcio sin hidratos tendrá lugar una reacción  
alúmina que produce los aluminatos aluminatos aluminatos aluminatos  
varios durante el segundo ciclo y pasar con un tercer ciclo, en los  
ciclos de hidrólisis de calcio, en esta etapa se forma la alúmina  
aluminata de calcio hidratos. De las aluminatos aluminatos aluminatos  
de los las partes hidratos de hidratos algunas aluminatos aluminatos  
los con objeto de entender más claramente la relación entre la com-  
posición de FeO de la alúmina aluminatos y la aparición de aluminatos  
aluminatos en las curvas. Para este objeto se prepararon 20 gramos  
del aluminato de FeO, uno con 7,5% y otro con 5,0% de FeO. Se tratan  
200 gr. de aluminatos aluminatos con 225 c.c. de agua, añadiendo la re-  
acción continuamente hasta el tiempo de la prueba, el líquido claro  
se filtró y analizó, el resultado de estos análisis se puede ver en  
la tabla IV.

Los resultados muestran que hasta la Fe, hasta la com-

TABLA IV.-ANÁLISIS PARCIAL DEL EXTRACTO LÍQUIDO OBTENIDO DE LAS PASTAS HIDRATADAS.

(Cementos preparados del Clinker N° 11:  $C_3A=6.2$ ;  $Na_2O=10$ ;  $K_2O=0.02$ )

Tiempo de Extracción	Análisis, Grs/lit.			
	$SO_3$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$
Cemento con 3.5% de $SO_3$				
10 minutos	2.13	1.325	1.974	0.452
4 horas	2.137	1.375	2.214	0.425
7 "	2.504	1.235	2.567	0.455
12 "	1.444	0.485	3.254	0.518
18 "	0.002	0.130	4.949	0.560
Cemento con 5% de $SO_3$				
10 minutos	2.205	1.295	1.924	0.409
4 horas	2.144	1.380	2.167	0.396
7 horas	2.444	1.225	2.542	0.415
12 horas	3.027	1.010	3.220	0.499
18 horas	3.243	0.865	3.651	0.455

TABLA V.-EFECTO DE LOS ALCALIS SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DEL YESO CON CEMENTOS CONTENIDO SIMILAR DE  $3CaO.Al_2O_3$

Tiempo de Extracción en horas	Análisis Parciales de los Extractos líquidos de las pastas hidratadas, g/lit.			
	$SO_3$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$
Clinker N° 11: $C_3A=6.2$ ; $Na_2O=10$ ; $K_2O=0.02$ ; $SO_3=3.5$				
4	2.14	1.37	4.2	0.43
7	1.40	1.24	2.57	0.45
12	1.43	0.49	3.26	0.51
18	0.00	0.13	4.55	0.56
30	0.00	0.12	6.15	0.50
Clinker N° 8: $C_3A=5.1$ ; $Na_2O=0.32$ ; $K_2O=0.02$ ; $SO_3=3.5$				
4	1.19	2.08	0.35	0.06
7	1.20	1.90	0.49	0.06
12	1.26	1.70	0.64	0.10
18	1.31	1.57	0.77	0.09
30	0.53	1.22	0.80	0.11

sición de los extractos líquidos obtenidos de los 2 cementos son casi idénticos y durante este tiempo las velocidades de hidratación son idénticas, (fig.11). A la 12a. hora la concentración de  $SO_3$  del extracto líquido obtenido del cemento con 3.5% de  $SO_3$  es considerablemente más baja que la de la 7a. hora, y a la 18a. hora es prácticamente nula. Por otra parte la concentración de  $SO_3$  en el extracto líquido obtenido del cemento con 5.0% de  $SO_3$  aumenta desde la 7a. hasta la 12a. hora y desde la 12a. a la 18a. hora. Las curvas de liberación de calor (fig.11), muestran que las velocidades de hidratación de los 2 cementos son casi idénticas hasta la 10a. hora, a la 12a. hora tiene principio el tercer ciclo de velocidad ascendente de liberación de calor para el cemento con 3.5% de  $SO_3$  y su velocidad de hidratación llega a ser tan alta como la del cemento con 5.0% de  $SO_3$ , estos resultados confirman la función retardada del yeso por su presencia en la solución acuosa y que la reacción rápida retardada ocurre cuando el yeso llega a agotarse y su concentración en la solución acuosa disminuye.

Los álcalis influyen la velocidad de reacción del yeso, con los cementos de contenido de aluminato tricálcico similar los que tienen un contenido alto de álcalis reaccionan con el yeso más rápidamente que los que tienen bajo contenido en álcalis, esta observación se basa en los resultados de los análisis de los extractos líquidos dados en la Tabla 5.

Con el cemento de alto contenido de álcali (No.11) ----



el yeso, equivalente a 3.5% de  $SO_3$ , reacciona completamente en 18 - horas ó menos como se muestra por la ausencia de  $SO_3$  en el extracto, , mientras que con el cemento de bajo contenido de álcali (8) el yeso no ha reaccionado completamente en 30 horas, estos resultados parecen indicar que cuando menos parte de los álcalis están presentes - en las fases aluminato, y las que contienen álcalis se hidratan más rápidamente que las que están libres ó tienen un contenido bajo de ellos. Por lo tanto, parece probable que el efecto de los alcalis - sobre las necesidades de yeso, de los cementos de contenido de aluminato tricálcico similar, puede calcularse por su influencia sobre la velocidad de hidratación de las fases aluminato.

#### Efecto de la Superficie Específica Sobre la Velocidad de Hidratación.

Se usaron los cinco clinkers molidos en la planta en -- tres grados de finura para determinar el efecto de esta sobre la -- velocidad de liberación de calor, se mezclaron y curaron las pastas a 23.9°C y se determinaron las velocidades de liberación de calor - para las primeras 72 horas, de los resultados de estas pruebas se - concluye que:

1.- El máximo de velocidad de liberación de calor aumenta con la superficie específica,

2.- Con cementos de alto contenido de aluminato -

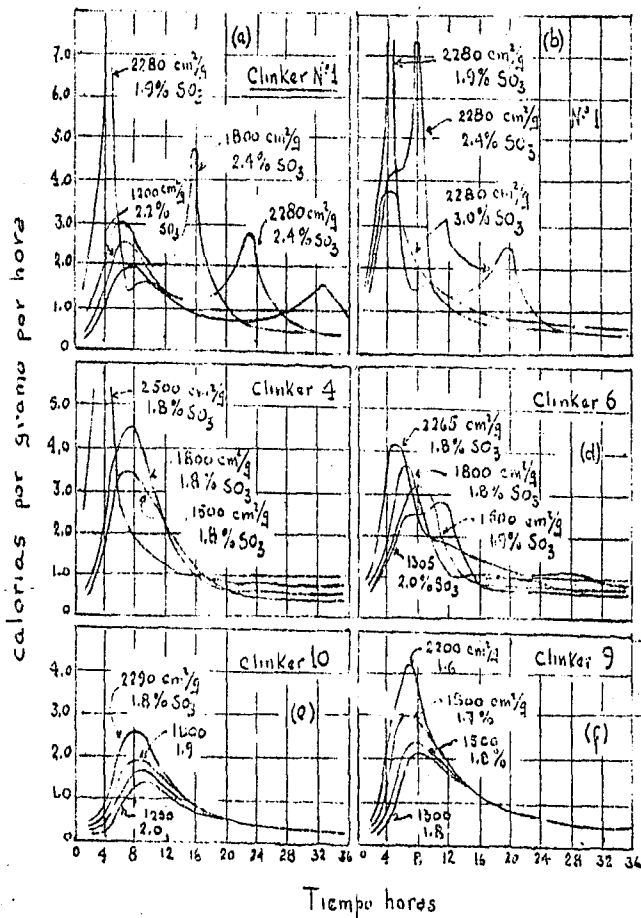
tricálcico y  $\text{SO}_3$  constante la velocidad máxima de liberación de calor llega a ser anormalmente alta para la mayor superficie específica. Cuando es suficientemente alto el contenido de  $\text{SO}_3$ , en los cementos de mayor superficie específica, la velocidad máxima de liberación de calor es proporcional al aumento de esta,

32.- Con cementos de bajo contenido de aluminato tricálcico, el máximo de velocidad de liberación de calor va aumentando proporcionalmente con la superficie específica.

Los resultados obtenidos con cementos preparados de los Clinkers de mayor contenido de aluminato tricálcico (Nos. 1 y 4) están dados en la figura 14 (a) (c). Con cementos molidos a superficies específicas de 1 200, 1 500 y 1 800  $\text{cm}^2/\text{gr}$ . (con turbidímetro Wagner) respectivamente, las velocidades de liberación de calor dentro de las primeras 10 horas son progresivamente mayores y proporcionales al aumento en la superficie específica. Con los cementos preparados del Clinker No. 1 hay un tercer ciclo de rápida liberación de calor (el primer ciclo, calor de hidratación inmediata no es mostrado en estas figuras) y como la superficie específica es aumentada, el máximo del tercer ciclo llega a ser mayor y se presenta a edad temprana.

Con los cementos de mayor superficie específica -----

Fig 14



Efecto de la Sup. Espec. sobre el Calor de Hidrat.

(2280  $\text{cm}^2/\text{gr.}$  en la fig. 14(a); 2500  $\text{cm}^2/\text{gr.}$  en la fig. 14(b)) la velocidad de hidratación de cemento durante el segundo ciclo es anormalmente alta. El cemento normal de 2280  $\text{cm}^2/\text{gr.}$  tiene un contenido de  $\text{SO}_3$  más bajo que los otros cementos de la fig. 14(a), con esto el cemento se hicieron pruebas adicionales con adición de polvo de yeso, los resultados están dados en la fig. 14(b). Cuando el contenido de  $\text{SO}_3$  es aumentado a 2.4% la velocidad de reacción durante el segundo ciclo disminuye rotablemente, pero permanece anormalmente alta comparada con la del cemento de 1800  $\text{cm}^2/\text{gr.}$  de finura y el mismo contenido de  $\text{SO}_3$ . Cuando el contenido de  $\text{SO}_3$  es elevada a 3.0% la velocidad de reacción durante el segundo ciclo disminuye de nuevo pero aún es mayor que la velocidad obtenida con el de 1800  $\text{cm}^2/\text{gr.}$  en una cantidad aproximadamente proporcional al aumento en la superficie específica.

Los resultados obtenidos con cementos preparados de sus clinkers de bajo contenido de  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (Nos. 6, 9 y 10) son mostrados en la fig. 14(c), (e) y (f). El efecto de aumentar la superficie específica fue diferente al obtenido cuando se usaron cementos altos en  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que aún con la mayor superficie específica no se observó deficiencia de yeso.

Es evidente que los resultados obtenidos al variar la superficie específica son parecidos a aquellos que se obtuvieron al variar el contenido de  $\text{SO}_3$ . Con cementos de bajo contenido de  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , el yeso equivalente a 2.0% de  $\text{SO}_3$  da un retardamiento

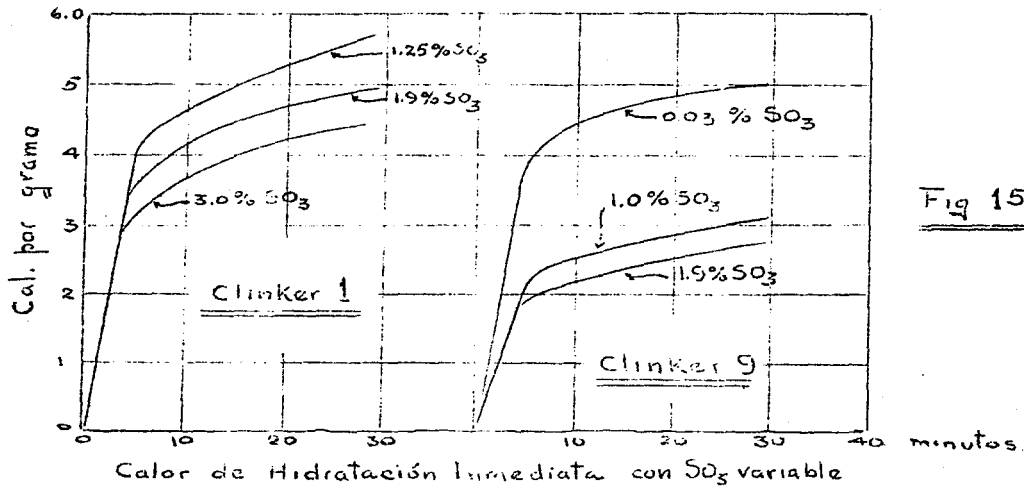


Fig 15

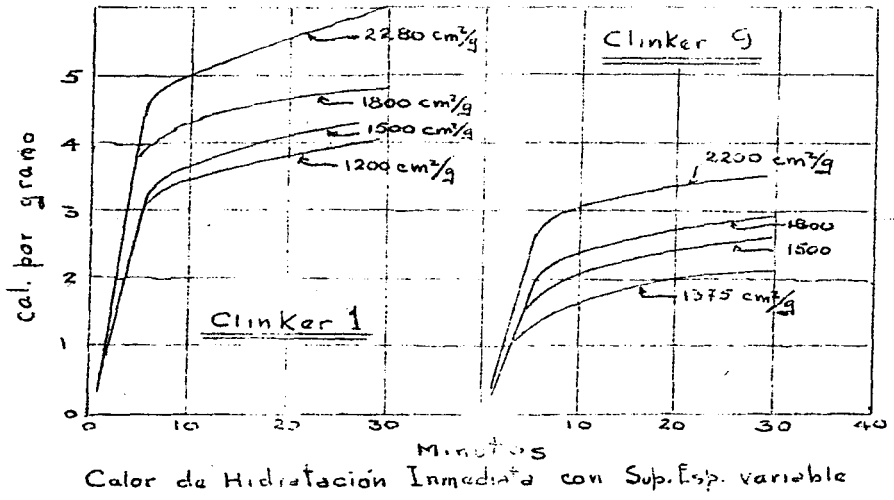


Fig 16

normal con las superficies específicas investigadas. Tales incrementos observados en la velocidad de liberación de calor eran de esperarse ya que de una superficie específica mayor resulta una velocidad de hidratación también más grande. Al aumentar la superficie específica de cementos de contenido de  $50\% \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  mas alto son utilizables para la reacción a edades tempranas mayores porciones de las fases aluminato y se requieren mayores cantidades de yeso, para una correcta retardación.

### CAPITULO III.

#### INFLUENCIA DEL YESO SOBRE LAS PROPIEDADES FISICAS DE LA PASTA ENDURECIDA.

Para determinar el efecto de las variaciones del contenido de yeso sobre las propiedades físicas de la pasta endurecida se hicieron pruebas en los cementos mexicanos con resultados, que aunque nos muestran la influencia del yeso en las propiedades físicas, no son definitivos pues el campo que se abre sobre la influencia del yeso en las propiedades del cemento es muy amplio y está en sus principios.

En la tabla No. 5 tenemos el resultado de las pruebas de resistencia a la tensión y a la compresión de varios cementos mexicanos con cantidades variables de yeso.

Como se notará al observar la tabla, hay algunos cementos que tienen una concentración de  $SO_2$  mayor a las 24 hrs. que a las 18 hrs. ello probablemente se debe a una manipulación defectuosa al hacer la extracción del  $SO_2$  de las pastas endurecidas. Los resultados de estos cementos podemos encontrarlos fácilmente en la tabla por estar marcados con una cruz.

Las resistencias mayores las encontramos en los cementos que tienen un porcentaje de  $SO_2$  que varía entre 1.98% a 2.84%.

Cemento	N° MUEST	SO <sub>3</sub> %	Absorción Agua			Tensión			Compresión		
			10 días		28 días	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
			g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>
A	1	1.99	—	—	—	16.9	23.1	30.4	84.4	138.0	285.0
	2	1.66	0.01	0.02	0.025	15.1	21.8	34.5	72.4	200.1	253.8
	3	1.7	0.07	0.03	0.015	16.8	22.8	29.6	69.6	116.6	221.5 +
	4	1.82	0.002	0.01	0.011	13.9	23.8	34.9	68.6	113.2	242.6
	5	1.93	0.092	0.01	—	21.5	28.0	34.9	89.2	131.2	250.4
	6	1.65	0.037	0.01	0.009	22.7	25.7	31.5	108.3	150.1	249.6 +
	7	2.13	0.01	0.02	0.015	17.8	24.7	27.7	69.0	100.1	232.0
	8	2.23	0.01	0.02	0.045	20.8	26.7	28.1	109.7	139.7	198.6 +
	9	2.64	0.065	0.02	0.025	—	25.7	30.5	67.5	148.8	242.6
	10	2.65	—	—	0.022	20.5	26.1	30.2	108.9	158.3	216.2
	11	2.88	0.029	0.02	0.015	21.1	24.0	31.8	100.6	143.3	195.1 +
	12	2.50	—	—	0.095	21.1	24.0	31.5	100.6	143.3	195.1
	13	2.71	0.01	0.02	0.037	19.2	22.2	29.7	90.5	123.1	149.4
	14	2.77	0.03	0.02	0.02	11.5	25.7	28.6	93.8	135.9	207.4
	15	2.81	0.072	0.01	0.037	20.7	24.6	28.3	104.4	143.6	200.2 +
	16	2.84	0.01	0.025	0.02	22.5	26.0	31.2	111.2	151.9	239.0
	17	2.98	0.02	0.02	0.01	18.3	28.8	35.3	84.4	139.9	190.7
	18	2.98	0.03	0.02	0.034	17.4	22.8	—	—	104.7	145.1
	19	3.06	0.03	0.025	0.02	17.5	24.0	31.5	91.5	138.6	203.0
	20	3.06	0.03	0.025	—	17.5	24.0	31.5	91.5	138.6	203.0
	21	3.15	0.03	0.025	0.02	17.5	24.0	31.5	91.5	138.6	203.0
M	1	1.39	—	—	0.04	—	23.9	—	96.3	149.1	—
	2	1.42	—	—	0.05	—	24.2	21.8	101.5	131.3	340.3
	3	1.54	—	—	0.02	—	26.5	23.8	105.1	123.1	330.3
	4	1.62	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—
	5	1.63	—	—	0.02	—	25.4	31.9	108.0	171.4	280.5
	6	1.63	—	—	0.04	—	23.8	33.9	109.2	194.8	308.7
	7	1.85	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—
I	1	2.14	0.01	0.02	0.015	—	—	—	—	—	—
	2	2.31	0.00	0.00	0.02	9.1	25.2	33.1	101.4	158.2	205.6
	3	2.37	0.000	0.00	0.02	21.4	25.5	32.6	100.1	145.3	198.1



INFLUENCIA DEL YESO EN EL PEGUADO.

Lo que se trata es impedir la formación del  $Al(OH)_3$  como producto de hidrólisis.

1er. Caso: Sin álcalis.

a)- Sin álcalis y sin  $Ca(OH)_2$

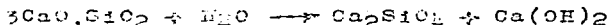
Al no haber un exceso de iones  $Ca^{++}$ , los dos componentes abajo indicados, inician con rapidez su disolución en agua:



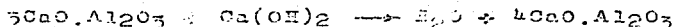
formando un coágulo (gel) de:  $3Si(OH)_4$  y  $Al(OH)_3.H_2O$

(En la Pág. 353 del "Symposium Cement Chemistry 1958" puede verse el  $Al(OH)_3$  coagulándose).

Este coágulo representa gels de poca consistencia e impide la formación del gel ( $Ca_2SiO_4$ ) que produce la resistencia, según la reacción:



b)- Sin álcalis pero con  $Ca(OH)_2$ , ó suficiente  $C_3S$  para producirla según la reacción anterior.



Este último se precipita sin interferir con los silicatos y además

forma una capa protectora que recubre los demás granos retardando su disolución. En la Pág. 384 del "Symposium Cement Chemistry 1938" puede verse el precipitado de:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2º Caso: Con álcalis.

a) -Con álcalis, con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; pero sin yeso.

Los álcalis existen en la forma siguiente:

El K como  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y como  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\frac{1}{2}\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ ; éste último se hidroliza formando  $\text{KOH}$  y  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

El Na existe como  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  que forma soluciones sólidas (una sola fase) con  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

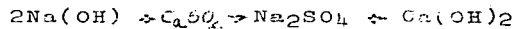
El  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  es más soluble en agua que el  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , y por lo tanto acelera el fraguado del cemento, facilitando la formación del gel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Forma además iones  $\text{OH}^-$  en cuya presencia el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , producido en la hidrólisis del  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , es menos soluble y por lo tanto menos efectivo para retardar el fraguado.

Así pues, los álcalis (Na y K), tal como existen en el cemento Portland, son aceleradores del fraguado; pero el K resulta en general menos activo porque parte de él se encuentra ya combinado en forma de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y además no es tan efectivo como el Na para aumentar la solubilidad del  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que el Na se encuentra

formando una sal doble con dicho componente ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

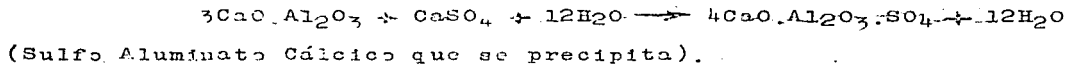
b)- Con álcalis pero con adición de yeso.

El  $\text{CaSO}_4$  retarda el fraguado del modo siguiente: la -- presencia de iones  $\text{SO}_4^{--}$  tiende a reducir la de iones  $\text{OH}^-$ , con lo -- que aumenta la proporción de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disuelto:



El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disuelto ayuda a precipitar los aluminatos:

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (Aluminato -- tetra-cálcico que se precipita); ó bien el  $\text{CaSO}_4$  precipita directa-- mente el aluminato, según la reacción:



## Influencia del Yeso Sobre la Expansión.

Parece que el propósito de limitar el contenido de  $\text{SO}_3$  del cemento portland fué evitar una expansión retardada que pueda resultar de la reacción del yeso con los aluminatos de calcio para formar sulfaluminato de calcio, hay fundamento suficiente para tomar dichas precauciones, como se demostrará por los datos presentados a continuación. Apoyando lo anterior encontramos una investigación sobre el efecto de la mayor molienda y mayores contenidos de  $\text{SO}_3$  sobre las propiedades físicas del cemento portland, en que Bates observó que para pastas puras de cemento aumentando el  $\text{SO}_3$  á 2.5% - aumenta la expansión de los cementos gruesos. Sin embargo, en la misma serie de pruebas observó que con los cementos más finos hubo muy poco aumento en la expansión con un contenido mayor á 2.5% de  $\text{SO}_3$  (máximo usado en estas pruebas).

Los datos de liberación de calor y de extracción citados han mostrado que, para cementos de superficie específica de  $1800\text{cm}^2/\text{gr.}$  de medio a alto  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ , cualquiera que sea su contenido de alcalis, y cementos altos en alcalis cualquiera que sea su contenido de  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ , para estos cementos, se agota en 24 hrs. - el yeso, cuando se encuentra en cantidades menores de 3.5%. De estos resultados parece que el contenido de  $\text{SO}_3$  puede ser aumentado - más allá del límite de las especificaciones presentes sin peligro de expansiones retardadas. Los resultados de las medidas de expansión confirman esta observación.

# INFLUENCIA DEL YESO EN LA EXPANSION - CEMENTO "M"

Cantidad de Yeso agregado en % del cemento	0.00	0.72	0.52	0.52	0.52	1.5	3.0	4.4				
		Yeso Negro	Yeso Negro	Yeso Negro	Yeso Negro	Yeso Negro		Yeso Negro				
SO <sub>2</sub> en %	1.7	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	4.0				
SO <sub>2</sub> en g. por lit. Extracción con agua del cemento	13 h 24 h	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	0.27 0.28	0.34 0.35	0.73 0.80			
SO <sub>2</sub> en g. por lit. Extracción con agua del Mortar	13 h 24 h	0.00 0.00	0.02 0.00	0.03 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	1.11 0.91	1.13 1.15	1.11 1.16			
Número Barra	7E	2E	10E	11E	24 E	27 E	-	16E	17E	20E	21 E	
Expansión %	24 h 7 d 28 d	0.01 0.01 0.05	0.01 0.01 0.03	0.01 0.01 0.01	0.02 0.01 0.01	0.04		0.02 0.02 0.03	0.02 0.02 0.03	0.02 0.04 0.04	0.02 0.05 0.05	
Número Barra	12C	12C	13C	25C	16C	28C	-	18C	19C	19C	22C	23C
Contracción %	24 h 7 d 28 d	0.05 0.16 0.10	0.01 0.03 0.03	0.01 0.01 0.01	0.02 0.01 0.01	0.04		0.02 0.06 0.15	0.02 0.04 0.14	0.02 0.04 0.02	0.02 0.04 0.05	0.02 0.04 0.05

\* Resultados malos, probablemente por mala manipulación.

Las medidas iniciales se hicieron en un día y los resultados están registrados como el porcentaje de expansión calculado a la longitud en 1 día. Los resultados muestran que solamente algunas pocas muestras desarrollan grandes expansiones como resultado del mayor contenido de  $SO_3$  y que para estas muestras las mayores expansiones ocurren durante los primeros días. El clinker No. 2 con 3.5% de  $SO_3$ , el clinker No. 8 con 3.0% a 4.0% de  $SO_3$  y los clinkers Nos. 3 y 6 con 5.0% de  $SO_3$  muestran mayores expansiones a los 7 días que los cementos correspondientes de bajo contenido de  $SO_3$  preparados con los mismos clinkers.

#### Influencia del Yeso en la Contracción.

Los prismas de mortero para contracción en aire se curaron en los moldes 1 día, en agua 5 días y después continuamente en aire a 23.9°C aproximadamente y 50% de humedad relativa.

La influencia característica del yeso en la contracción es que la adición de yeso disminuye la contracción. Sin embargo, la cantidad de yeso requerida para obtener la más baja contracción varía con las diferentes composiciones de los clinkers. Los resultados muestran que los álcalis, tanto como el  $3CaO.Al_2O_3$  influyen en las necesidades de yeso de los cementos. Para cementos de bajo contenido de álcali los de alto contenido de  $3CaO.Al_2O_3$  requieren mayores adiciones de yeso para dar la más baja contracción que los que tienen bajo contenido del mismo. Para cementos de igual

contenido de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  los que tienen alto contenido de álcali requieren mayores adiciones de yeso que los de bajo.

Para cementos de bajo contenido de álcali, el clinker No.2 con 12.5% de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  muestra la mínima contracción con 2.4 a 4.0% de  $\text{SO}_3$ , mientras que el clinker No.8 con 5.1% de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , muestra la mínima contracción con 1.9 a 3.0% de  $\text{SO}_3$ .

Por otra parte, para cementos de alto  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  el clinker con bajo álcali, No.2, muestra la mínima contracción con 2.4 a 4.0% de  $\text{SO}_3$  mientras que el clinker con álcali alto, No.5, muestra la mínima contracción con 3.5 a 4.5% de  $\text{SO}_3$ .

Igualmente, para cementos de bajo  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  el clinker con álcali bajo, No.8, muestra la mínima contracción con 1.9 a 3.0% de  $\text{SO}_3$  y el clinker con alto contenido de álcali, No.11, muestra la mínima contracción con 4.0 a 4.5% de  $\text{SO}_3$ .

Cuando los cementos son comparados teniendo en cuenta un contenido de 1.9% de  $\text{SO}_3$ , los diferentes cementos muestran contracciones que varían de 0.025 a 0.068% a los 7 días y 0.060 a 0.148% a los 3 meses. (Variación de 0.043 y 0.088% respectivamente).

Cuando los mismos cementos son comparados sobre la base de la cantidad de yeso que da la mínima contracción los valores varían de 0.019 a 0.040% a los 7 días y de 0.010 a 0.093% a los 3 me-

ses -aquí la variación es reducida a 0.021 y 0.03% en las respecti-  
vas edades.

Por lo tanto, los resultados indican que para cementos-  
de alto  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  cualquiera que sea su contenido de álcalis ó ce-  
mentos altos en álcalis cualquiera que sea su contenido de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , la contracción al secarse puede ser disminuída hasta 30  
á 50% por el uso de adiciones mayores de yeso de las que permiten -  
las especificaciones A.S.T.M. C.150-44. Para cementos de bajo  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y bajo contenido de álcalis la contracción no disminuirá  
por mayores adiciones de yeso. Para cada clinker el contenido de  $\text{SO}_3$  que da la más baja contracción en el aire es el mismo que da la  
más baja contracción en el aire es el mismo que da la mayor resis-  
tencia.



DETERMINACION DEL SO<sub>2</sub> POR EL METODO DE EXTRACCION ACUOSA.

A continuación se da el método de extracción acuosa usado para determinar la cantidad de SO<sub>2</sub> en las pastas endurecidas.

Se preparan 2 clases de muestras para la Prueba:

a).- De acuerdo con la Designación No. C 151-43 del A.S.T.M. se hace un espécimen de la mezcla de cemento puro.

b).- De acuerdo con la Designación No. C 109-44 del A.S.T.M. se hace un espécimen de la mezcla de mortero plástico. Se puede usar el mortero sobrante de la fabricación de barras para la prueba de cambio de longitud.

Se colocan, en placas de vidrio limpias, 500 gramos de la pasta o mortero plástico y se curan a 70°F y una humedad relativa de 100%.

Después de que se ha terminado el tiempo de mezclado se dejan pasar 18 ± 1/2 horas, quitando de las placas de vidrio aproximadamente la mitad de la pasta o mortero endurecida, se pulveriza en mortero de porcelana hasta que todo pase por la malla No. 20. En

un vaso de precipitados de 250 ml. de capacidad se coloca una porción de 200 gr. del material pulverizado, añadiendo 50 ó 100 ml. de agua destilada (50 ml. de agua para el mortero, 100 ml. de agua para la pasta de cemento puro). Se mezcla perfectamente agitando con una varilla de vidrio, permitiendo reposar por 10 minutos agitando de vez en cuando.

Con ayuda de succión se filtra el líquido en un embudo-Buchner, recogiendo el suficiente para el análisis. Si el primer filtrado es turbio puede ser vuelto al Buchner y pasado por segunda vez a través del filtro, ó bien puede ser refiltrado con nuevo papel filtro sin la ayuda de succión.

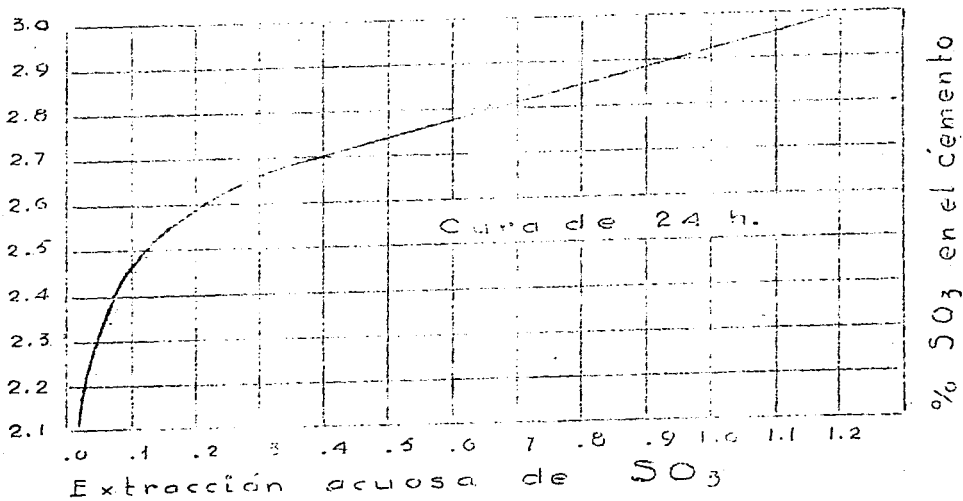
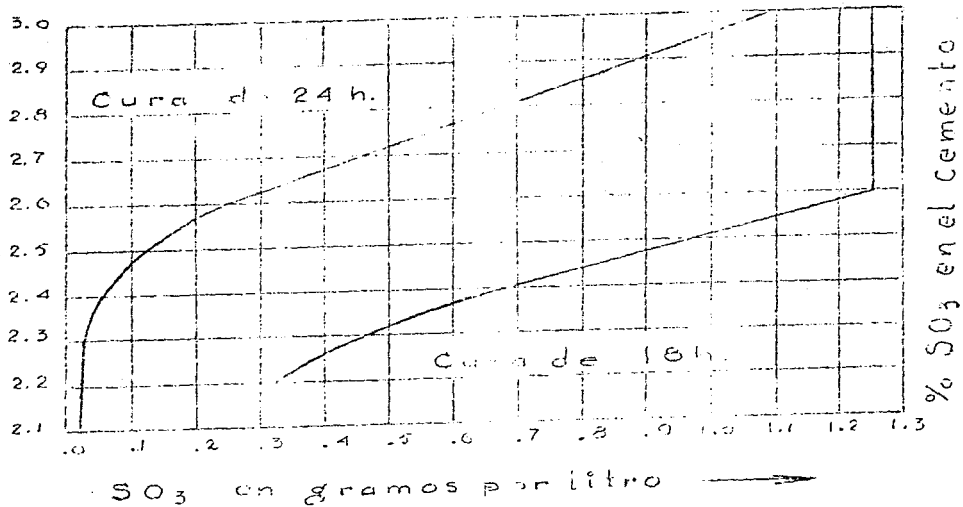
En un vaso de precipitados de 400 ml. se colocan exactamente 20 ml. del extracto claro, se diluye hasta 250 ml. con agua destilada, se añaden 5 ml. de HCl concentrado, se calienta hasta la ebullición y se añaden lentamente (gota a gota) por medio de una pipeta, 10 ml. de una solución caliente de  $\text{BaCl}_2$  al 10% y se continúa hirviendo por 10 minutos. La solución se deja en reposo toda la noche. El precipitado se filtra y lava y, papel y precipitado se colocan en un crisol de porcelana pesado, quemando el papel sin que haga flama. Calcinar y pesar como  $\text{BaSO}_4$ . Se repite la determinación siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos, se corrigen los resultados obtenidos en el análisis hasta quedar correctos.

Calcular el contenido de  $\text{SO}_3$ , lo más aproximado al 0.01-gr. por litro de solución. El peso de  $\text{Ba SO}_4$  corregido por la recuperación, multiplicado por 17.15 da el peso del  $\text{SO}_3$  en gramos por litro.

Se repite la extracción a las 24  $\pm$  1/2 horas usando la otra mitad de la muestra.

Para determinar la reproducción de estos resultados se hace una segunda muestra al día siguiente, repitiendo la operación completa.

La prueba de extracción y el análisis subsiguiente para determinar el contenido de  $\text{SO}_3$  del extracto se hace con el objeto de determinar la presencia ó ausencia de yeso en pastas que se han dejado endurecer en la cámara húmeda a 70°F por 18  $\pm$  1/2 horas y -- 24  $\pm$  1/2 horas. La prueba se basa en la concentración relativa de soluciones saturadas con respecto al yeso ó sulfocaluminato de calcio. La concentración de  $\text{SO}_3$  en una solución saturada de yeso es -- aproximadamente 1.2 gr. por litro, mientras que una solución en -- equilibrio con sulfocaluminato después que el yeso y  $\text{C}_3\text{A}$  han sido -- consumidos tiene una concentración de 0.05 gramos por litro. En -- presencia de álcalis la concentración de una solución en equilibrio con yeso puede ser considerablemente mayor de 1.2 gramos por litro, pero no hay evidencia de que los álcalis aumenten la concentración de  $\text{SO}_3$  de una solución en equilibrio con sulfocaluminato de calcio.



Así si el extracto obtenido de una pasta endurecida contiene 1.2 -- gramos de  $SO_3$  por litro es evidente que el yeso no fué consumido -- durante el período de curado. Por otra parte, si la concentración de  $SO_3$  del extracto es del orden de 0.05 gramos por litro, es evidente que el yeso fué consumido.

Se considera que un cemento contiene el porcentaje óptimo de  $SO_3$ , cuando en la prueba antes descrita muestre los siguientes resultados de extracción de  $SO_3$ :

a)- a las 18 horas, mayor que 0.05 gr./litro, (lo cual indica que a dicho tiempo no se ha consumido aún -- todo el yeso añadido), y

b)- a las 24 horas, no mayor de 0.05 gr./litro, -- (lo cual indica que a dicho término se ha utilizado ya -- todo el sulfato cálcico añadido y que no hay peligro de expansión cuando el cemento ó el concreto endurecidos -- se almacenen en agua).

## CONCLUSIONES .

De los estudios de las gráficas podemos deducir que un cemento correctamente retardado está definido por la forma de la curva de liberación de calor durante las primeras 30 horas de hidratación y es aquel que contiene la cantidad mínima de yeso para dar una curva de liberación de calor que muestre dos ciclos de velocidad ascendentes y descendentes que no sufre alteración apreciable con mayores adiciones de yeso. Al mismo tiempo observamos que los cementos que llenan estas condiciones tienen las resistencias máximas y las contracciones mínimas.

La cantidad de yeso que se requiere para obtener un cemento correctamente retardado varía con la composición y finura de dicho cemento y los resultados indican que tanto los álcalis como el aluminato tricálcico también tienen influencia en la cantidad requerida.

Se pueden agregar al cemento cantidades mayores de yeso de las permitidas en las especificaciones actuales sin peligro de expansión retardada.

Como he dicho anteriormente el estudio sobre la influencia del yeso en las propiedades de los cementos está en sus principios, el campo que se extiende es muy amplio, nuevas investigaciones se necesitan hacer para llegar a fijar definitivamente su influencia.

No quiero dejar pasar la oportunidad de señalar la labor del Ing. F. Barona en su empeño de poner las Normas Nacionales sobre el cemento, a la altura de las mejores del mundo. Gracias a ésta labor por primera vez en el mundo se ha aumentado el límite del contenido de  $SO_3$  según las necesidades del cemento.

-----  
-----  
-----

LARL/era.

BIBLIOGRAPHIA.

- 1.-William Lorch, "The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes". (A.S.T.M) (1946).
- 2.-Robert H. Sagar, "The Chemistry of Portland Cement". Reinhold-Publishing Co. (1946).
- 3.-F. Mason, "The Chemistry of Cement and Concrete". Edward Arnold and Co. London. (1937).
- 4.-Richard K Meade, "Portland Cement". The Chemical Publishing Co (3rd Edition)
- 5.-I. A. Wagner. "A Rapid Method for the Determination of the Specific Surface of Portland Cement". Proceedings, A.S.T.M. Vol 33, Part II, p.553. (1935)