

HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

Valencia, 5 y 6 de Marzo de 2018

Estudio de las reacciones de hidratación temprana en el hormigón proyectado

I. Galan ⁽¹⁾, A. Stauffacher ⁽²⁾, F. Mittermayr ⁽²⁾, M. Thumann ⁽³⁾, W. Kusterle ⁽³⁾,
P. Juilland ⁽⁴⁾, C. Stenger ⁽⁴⁾ y B. Lindlar ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Institute of Applied Geosciences, Graz University of Technology, Rechbauerstraße 12, 8010, Graz, Austria

⁽²⁾ Institute of Technology and Testing of Building Materials, Graz University of Technology, Inffeldgasse 24, 8010, Graz, Austria

⁽³⁾ Faculty of Civil Engineering, Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg, Galgenbergstraße 30, 93053, Regensburg, Alemania

⁽⁴⁾ Sika Technology AG, Tüffenwies 16, 8048, Zurich, Suiza

⁽⁵⁾ Sika Services AG, Tüffenwies 16, 8048, Zurich, Suiza

DOI: <http://dx.doi.org/10.4995/HAC2018.2018.6907>

RESUMEN

El hormigón proyectado es un tipo de hormigón especial utilizado como soporte de rocas durante la construcción de túneles y excavación de minas, entre otras aplicaciones. Sus principales características son el fraguado rápido y el desarrollo de una resistencia mecánica muy alta a edades tempranas, lo cual permite que el hormigón se fije a la base sin necesidad de un soporte extra, endureciéndose en pocos minutos. Las reacciones de hidratación que ocurren en las primeras horas en el hormigón proyectado determinan el desarrollo de las propiedades mecánicas y su estudio es de crucial importancia para entender y optimizar el comportamiento de este tipo de hormigones. El estudio de estas reacciones, sin embargo, resulta relativamente complicado por varias razones: (i) el hormigón proyectado endurece muy rápido, lo cual dificulta su manejo durante los ensayos experimentales, y (ii) composiciones similares mezcladas en el laboratorio no se comportan de la misma forma que las proyectadas. En este trabajo se presenta una metodología experimental desarrollada para el estudio de las reacciones de hidratación que ocurren en el hormigón proyectado durante las primeras horas y su correlación con la resistencia mecánica.

PALABRAS CLAVE: hormigón proyectado, hidratación, resistencia mecánica

1.- INTRODUCCIÓN

El hormigón proyectado es un tipo de hormigón especial, o más correctamente un tipo de proceso especial por el cual el hormigón se dispara a alta velocidad sobre la superficie donde se desea aplicar. Mediante este proceso de proyección el hormigón queda adherido a

Estudio de las reacciones de hidratación temprana en el hormigón proyectado

HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

la superficie inmediatamente, lo cual lo hace un candidato ideal para aplicaciones relacionadas con la minería, la construcción de túneles, la contención de taludes, o reparaciones, así como en estructuras de formas complicadas donde la aplicación del hormigón estándar no es posible.

Actualmente las modalidades de proyección se agrupan en dos: seca y húmeda. En la proyección seca el agua se añade en la boquilla de la manguera al resto de los ingredientes secos. En el modo húmedo todos los ingredientes, incluido el agua, se mezclan previamente y se bombean hasta la boquilla, desde donde son proyectados junto con el acelerador y el aire comprimido. La elección del método seco o húmedo depende de la aplicación y la calidad requeridas.

En todos los casos el hormigón proyectado se caracteriza por un rápido fraguado y un desarrollo muy rápido de la resistencia a compresión. Estas propiedades están directamente relacionadas con el desarrollo de la microestructura durante los primeros minutos y horas. Tanto la formación de fases hidratadas de cemento como la creación de la red de poros dependen de la composición de la mezcla de hormigón (tipo de cemento, relación agua/cemento, adiciones, tipo y cantidad de áridos, etc.), de los aditivos (acelerador, fluidificante y retardante) y de la proyección.

El conocimiento de las reacciones de hidratación que ocurren en el hormigón proyectado en las primeras horas es de crucial importancia para la optimización de las mezclas y los procesos. Sin embargo, el estudio de estas reacciones es complicado por diversas razones. En primer lugar, la necesidad de usar muestras proyectadas limita su estudio a aquellos lugares donde se disponga de equipos de proyección de hormigón. Asimismo, la rapidez de las reacciones y el consiguiente endurecimiento limitan las posibilidades de análisis en el laboratorio.

Existen algunos estudios centrados en las reacciones que ocurren durante la hidratación de sistemas acelerados [1-5]. En todos los casos la presencia del acelerador modifica las condiciones de hidratación, dependiendo los productos de hidratación que se forman del tipo y de la cantidad de acelerador que se utilice. Según Xu y Stark [5] un acelerador alcalino basado en aluminato sódico e hidróxido sódico mezclado con un cemento Portland da lugar a productos de hidratación en láminas compuestos por fases de aluminato cálcico hidratado (CAH), largos cristales de ettringita y monosulfatos de forma tabular. Precisamente por la diferente naturaleza de los productos de hidratación, los aceleradores también determinan el desarrollo del fraguado. En el caso de aceleradores sin álcalis basados en sulfato de aluminio, según Paglia y col. [1], la cristalización de ettringita prismática entre los granos de clinker da lugar a una masa compacta, acelerando así el fraguado; por el contrario, en sistemas acelerados con aditivos ricos en álcalis $KAl(OH)_4$, el rápido fraguado se atribuye a la precipitación de placas de portlandita e hidratos amorfos (KCASSH). La concentración de aluminio y sulfato del acelerador, así como la cantidad y el tipo de regulador de fraguado en el cemento, controlan la reactividad de los aceleradores en los diferentes sistemas [2]. En concreto, Maltese y col. [6] encontraron que, para sistemas acelerados con acelerador sin álcalis basados en ácidos inorgánicos, cuanto menor es la velocidad de disolución instantánea del regulador de fraguado, mayor es la eficiencia

del acelerador. Según Salvador y col. [3], los aceleradores sin álcalis basados en sulfato de aluminio además de fomentar la formación rápida de ettringita, promueven la disolución y rápida hidratación de la alita. Sin embargo, aceleradores alcalinos basados en aluminato sódico dan lugar a la formación de AFt y AFm, gastando el yeso disponible e inhibiendo la hidratación de la alita.

Además de los efectos producidos por la aceleración química los hormigones proyectados también sufren aceleración física. Las publicaciones científicas sobre estudios de hidratación de hormigón proyectado son escasas [7,8]. Según Salvador y col. [7] la proyección del hormigón aumenta la reactividad del acelerador y acelera la hidratación del aluminato tricálcico, limitando a su vez la disolución de la alita y su hidratación: los aluminatos hidratados llenan el espacio disponible reduciendo la cantidad de portlandita y dando lugar a grados de hidratación inferiores.

La correlación entre el desarrollo de la microestructura y la evolución de las propiedades mecánicas en hormigones proyectados es un campo en desarrollo y apenas existen estudios [9].

En este trabajo se presenta una metodología experimental para el estudio de las reacciones de hidratación que ocurren en las primeras horas en el hormigón proyectado, así como su correlación con el desarrollo de las propiedades mecánicas. En particular, el método de estudio se ha aplicado para comparar el mezclado manual con la proyección así como analizar el “efecto filler” de la adición de caliza ultra fina, es decir, la aceleración de la hidratación del cemento debida a la presencia de la caliza [10-14].

2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales, mezclas y proyección

Para preparar las mezclas se utilizó un cemento CEM I 52,5R, una caliza Nekafill15 (NF) de tamaño inferior a 0,125 mm y una caliza ultrafina (CUF) con d_{50} 1,2 μm . Como aditivos se utilizaron superplastificante, retardante y acelerador libre de álcalis (Ac). Las cantidades utilizadas para cada mezcla se encuentran en la tabla 1. La cantidad de acelerador se mantuvo constante en todos los casos: 6% del total de cemento más caliza ultrafina. El porcentaje de retardante (R) fue de 0,5% y la cantidad de superplastificante (SP), entre 0,7 y 1,0%, se ajustó para conseguir una trabajabilidad adecuada, similar en todos los casos.

Tabla 1. Composición de las mezclas utilizadas. Las muestras proyectadas se denominan P y las mezcladas con Hobart H.

Mezcla	CEM I (kg/m^3)	CUF (kg/m^3)	NF (kg/m^3)	SP (kg/m^3)	R (kg/m^3)	Ac (kg/m^3)	Agua (kg/cm^3)
P1	1262	0	0	9	6	76	593
P2	1097	0	352	11	5	66	516
P3	1039	55	352	10	5	66	514

Estudio de las reacciones de hidratación temprana en el hormigón proyectado

HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

Mezcla	CEM I (kg/m ³)	CUF (kg/m ³)	NF (kg/m ³)	SP (kg/m ³)	R (kg/m ³)	Ac (kg/m ³)	Agua (kg/cm ³)
H1	1262	0	0	0	0	0	593
H2	1262	0	0	9	0	0	593
H3	1262	0	0	9	6	0	593
H4	1262	0	0	9	6	76	593
H5	1097	0	352	0	0	0	516
H6	1039	55	352	0	0	0	514

Las mezclas fueron preparadas de dos maneras: mezcladas mediante un Hobart y proyectadas mediante un dispositivo MiniShot desarrollado por SIKA [15] (Fig. 1). Este equipo permite proyectar ‘micro-hormigón’ en el laboratorio y simultáneamente medir en continuo el módulo de cizalla a partir de medidas de propagación de ondas de ultrasonido. La principal ventaja de este dispositivo es la correlación que se obtiene entre los valores del módulo de cizalla medidos en el laboratorio y las resistencias a compresión de hormigones equivalentes medidas en ensayos a escala real [16,17].

Para simular la mezcla de hormigón en la proyección con MiniShot se añadió a la pasta un árido calizo Nekafill de tamaño inferior a 0,125 mm. La cantidad añadida se calculó a partir de los perfiles granulométricos de un hormigón de referencia.



Figura 1. Proyección mediante dispositivo MiniShot en los laboratorios de Sika en Zurich, Suiza.

2.2.- Calorimetría y difracción de rayos X

Además del seguimiento mediante el módulo de cizalla durante 24 horas, las muestras fueron caracterizadas mediante calorimetría isotérmica y difracción de rayos X.

Los ensayos de calorimetría se llevaron a cabo en un equipo I-Cal 8000 de Calmetrix durante 24 horas a 23 °C. Las muestras denominadas P se proyectaron directamente en los

contenedores del calorímetro y a continuación se comenzó la medida. Asimismo, las muestras H mezcladas en el Hobart fueron vertidas en los contenedores e inmediatamente introducidas en el calorímetro.

Para estudiar la evolución de las fases mediante rayos X se paró la hidratación de las muestras a diferentes edades utilizando isopropanol y secado en atmosfera inerte a 35% de humedad relativa. Las medidas de rayos X se realizaron en un difractor de Panalytical con radiación de Cobalto, con tiempo por paso de 100 segundos y tamaño de paso 0,017. Los datos fueron analizados con el programa High Score Plus.

3.- RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.- Aditivos y proyección

En la figura 2 se representan las curvas de calorimetría de las mezclas correspondientes a: cemento con agua (H1), cemento con agua más superplastificante (H2), cemento con agua más superplastificante y retardante (H3), y cemento con agua más superplastificante, retardante y acelerador añadido manualmente (H4) y añadido durante la proyección (P1). El eje horizontal representa el tiempo pasado desde que el cemento se mezcló con el agua, de ahí las diferencias en el comienzo de las medidas. El primer pico se atribuye en mezclas no aceleradas al calor de disolución principalmente; en mezclas aceleradas, sin embargo, este primer pico se atribuye a la reacción del acelerador y la formación de ettringita. Como se aprecia en la gráfica este calor es considerablemente superior en la muestra proyectada que en la mezclada manualmente. En todo caso, puesto que las mezclas se realizaron fuera del calorímetro, el valor máximo de este pico no está incluido en las gráficas y su interpretación es solo parcial.

Tanto el superplastificante como el retardante retrasan la aparición del pico central, atribuido principalmente a la reacción de los silicatos y a la formación del gel C-S-H. En estas dos muestras (H2 y H3) se aprecia un aumento del 'periodo durmiente' entre el primer y el segundo pico. El acelerador modifica el pico central de varias formas: por un lado, lo desplaza hacia la izquierda, indicando que la reacción de hidratación empieza antes; por otro lado, el pico presenta una anchura considerablemente inferior, lo cual indica que la reacción es más rápida y termina antes; y por último, en sistemas acelerados el pico alcanza valores máximos mayores que en sistemas no acelerados, lo cual está relacionado con la cantidad de material hidratado que se produce por unidad de tiempo. Estos dos últimos efectos, estrechamiento del pico central y mayores valores máximos de calor emitido, se ven agudizados en las muestras proyectadas (P1).

Por último, es importante evaluar el periodo después del pico central. En las muestras no aceleradas H1, H2 y H3 el pico central disminuye progresivamente y no se aprecia un tercer evento. En las muestras aceleradas H4 y P1, sin embargo, los picos centrales no solo no disminuyen progresivamente sino que aumentan ligeramente dando lugar a una tercera zona de reacción. El calor emitido en este periodo, mayor en la muestra proyectada que en aquella donde el acelerador se mezcló manualmente, se atribuye a la transformación de ettringita en AFm y a la hidratación de los aluminatos restantes.

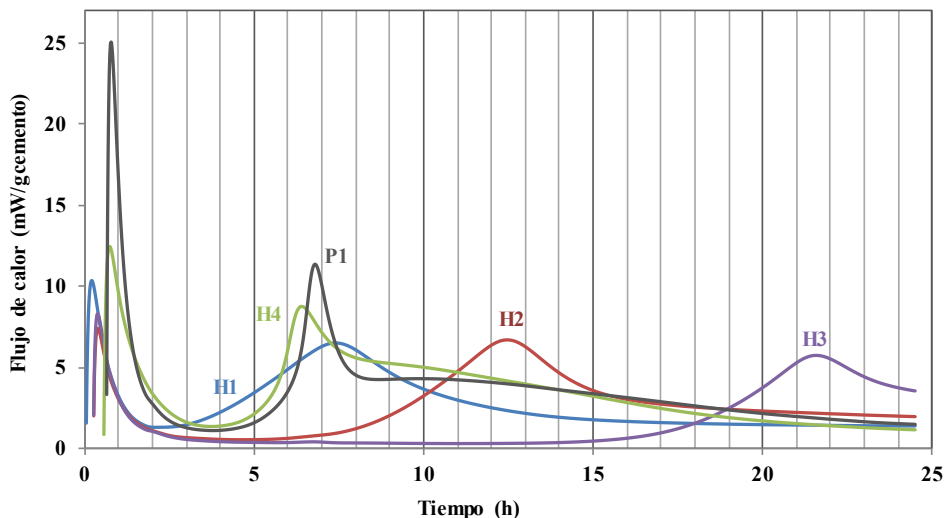


Figura 2. Curvas de calorimetría de las muestras sin adición de caliza ultrafina ni Nekafill. H1: cemento+agua; H2: cemento+agua+SP; H3: cemento+agua+SP+R; H4: cemento+agua+SP+R+A mezclado manualmente; P1: cemento+agua+SP+R+A proyectado.

3.2.- Módulo de cizalla

Para estudiar la relación entre la evolución del módulo de cizalla y del calor emitido se han representado los valores medidos en las muestras proyectadas durante las primeras 20 horas (Figura 3). En este caso es importante recalcar que el tiempo en el eje x representa el tiempo desde la proyección. En primer lugar, se aprecia una correspondencia entre los diferentes periodos de la calorimetría y los cambios del módulo de cizalla. El primer pico se corresponde con un aumento muy rápido del módulo en los primeros minutos. Durante el periodo durmiente el módulo aumenta muy ligeramente hasta la aparición del pico central de la calorimetría, donde otra vez el módulo experimenta un aumento de pendiente considerable en poco tiempo. A partir de ahí el módulo sigue aumentando lentamente en paralelo a la tercera zona de reacción, hasta las 15 horas aproximadamente donde ya se mantiene prácticamente constante, mientras la curva de calorimetría disminuye.

Comparando las dos muestras con NF (P2 y P3) y fijándonos principalmente en el pico central, en primer lugar, se aprecia un adelanto de la reacción y del consiguiente aumento del módulo en las muestras con adición de caliza ultrafina. Asimismo, se aprecia un aumento del calor emitido y del valor máximo alcanzado por el módulo. En la muestra sin NF (P1), el pico central aparece ligeramente desplazado a la derecha, con respecto a la muestra con NF (P2), alcanzando mayores valores de calor emitido. La mayor intensidad del pico central en la muestra P1 se traduce en una mayor pendiente en el aumento del módulo de cizalla, pero no en un mayor valor absoluto, puesto que en las primeras 5 horas el módulo alcanza valores inferiores en esta muestra que en las otras dos.

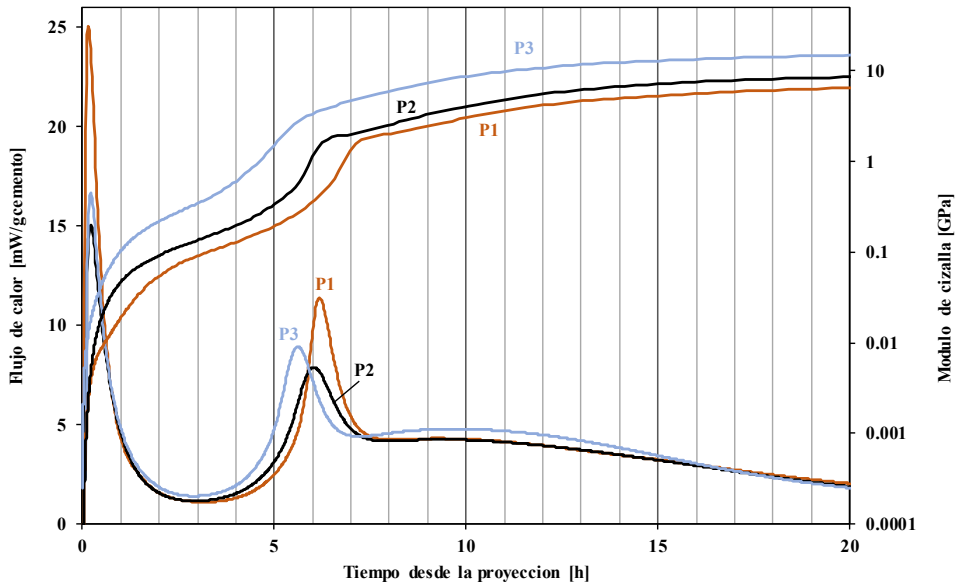


Figura 3. Curvas de evolución del módulo de cizalla (eje derecho) y calorimetría (eje izquierdo) de las muestras proyectadas. P1: sin adición de caliza; P2: con adición de Nefafill; P3: con adición de caliza ultrafina y Nefafill.

3.3.- Evolución de las fases

Para poder comprender la evolución de las propiedades mecánicas de las diferentes mezclas es necesario conocer su microestructura. En la figura 4 se representan los patrones de difracción de la muestra P2 con adición de Nefafill nada más ser proyectada (0 h), al cabo de 3, 6 y 24 horas, y 35 días. Claramente se ve la formación de ettringita en los primeros momentos. Asimismo, se aprecia la desaparición del yeso a las 3 horas y de la anhidrita a las 6 horas. A las 24 horas ya se ha formado portlandita y los picos de alita y aluminato tricálcico han disminuido considerablemente. Asimismo, a las 24 horas se aprecia la aparición de los picos de hemicarbonato y monocarbonato cálcico, los cuales aumentan considerablemente hasta los 35 días. Se aprecia también un aumento de la intensidad de los picos de portlandita y una disminución de los de ettringita. Sin embargo, no se deben sacar conclusiones respecto a las cantidades absolutas de las fases sin realizar una cuantificación completa puesto que las cantidades de C-S-H van aumentando, y la cantidad de amorfo también, lo cual influye en las intensidades relativas de los picos.

Estudio de las reacciones de hidratación temprana en el hormigón proyectado

HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

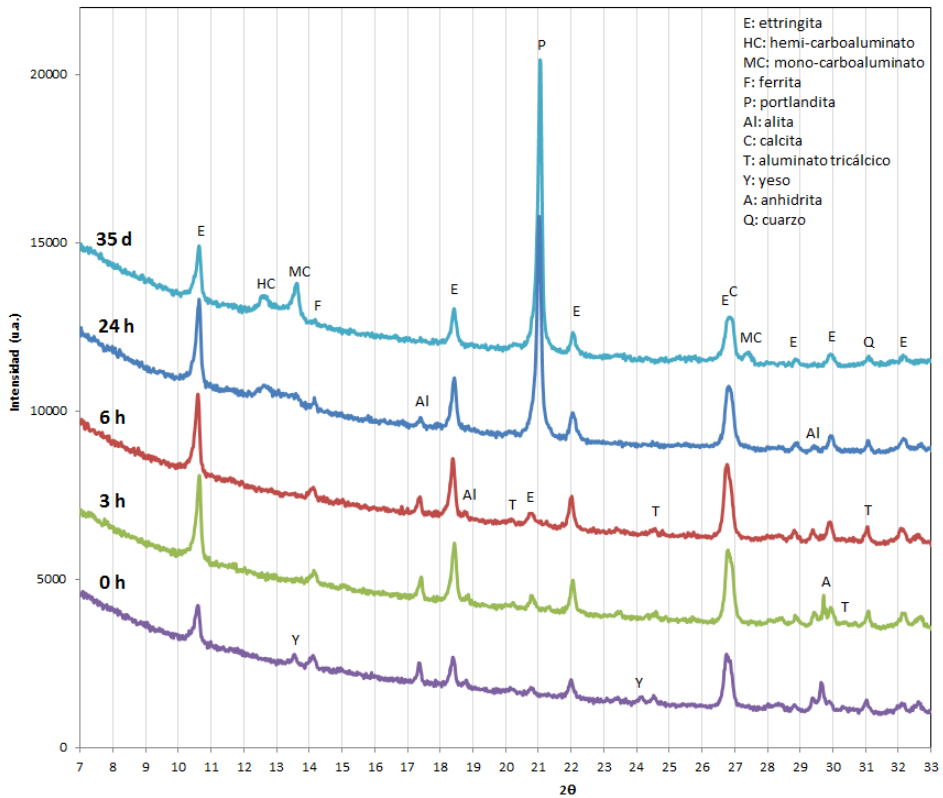


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de la muestra P2 a 0, 3, 6, 24 horas y 35 días.

En las otras muestras proyectadas, P1 y P3, la principal diferencia encontrada en cuanto a la naturaleza de las fases formadas es el tipo de fase AFm: en las muestras sin caliza se forma monosulfoaluminato cálcico mientras que en las otras se forman hemi y monocarboaluminato cálcico a las 24 horas. La formación de estas fases está relacionada con la aparición de la tercera zona de reacción en las curvas de calorimetría.

4.- CONCLUSIONES

- La combinación del equipo MiniShot con los laboratorios equipados con calorimetría y el material necesario para parar la hidratación y analizar la evolución de las fases se presenta como un método idóneo para estudiar las primeras reacciones de hidratación en el hormigón proyectado.
- Se ha encontrado una relación clara entre la evolución del calor emitido y la del módulo de cizalla en las primeras 24 horas de hidratación de las mezclas proyectadas.

- Las diferencias entre la adición del acelerador de forma manual y proyectado son notables: la proyección acelera las reacciones y da lugar a mayores calores emitidos.
- La adición del acelerador da lugar a la formación masiva de ettringita.
- La presencia de caliza ultrafina acelera las reacciones de hidratación y da lugar a mayores módulos de cizalla.
- En las muestras proyectadas se produce transformación de ettringita en AFm entre la 7ª y la 15ª hora, dependiendo el tipo de AFm de la presencia o no de caliza.

AGRADECIMIENTOS

Los resultados que aquí se presentan forman parte del proyecto ASSpC (Advanced and Sustainable Sprayed Concrete) financiado por la ‘Sociedad austriaca para la tecnología de la construcción’ ÖBV y la ‘Agencia para la promoción de la investigación en Austria’ FFG (proyecto numero 856080). Los autores agradecen a SIKA Technology AG su colaboración para la realización de ensayos en sus instalaciones.

REFERENCIAS

- [1] C. Paglia, F. Wombacher, H. Böhni, The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems - I. Characterization of the setting behavior, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 913-918.
- [2] R.P. Salvador, S.H.P. Cavalaro, M.A. Cincotto, A.D.D. Figueiredo, Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete, *Cement and Concrete Research* 89 (2016) 230-248.
- [3] R.P. Salvador, S.H.P. Cavalaro, I. Segura, A.D. Figueiredo, J. Pérez, Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete, *Construction and Building Materials* 111 (2016) 386-398.
- [4] R.P. Salvador, S.H.P. Cavalaro, I. Segura, M.G. Hernández, J. Ranz, A.D.D. Figueiredo, Relation between ultrasound measurements and phase evolution in accelerated cementitious matrices, *Materials and Design* 113 (2017) 341-352.
- [5] Q. Xu, J. Stark, Early hydration of ordinary Portland cement with an alkaline shotcrete accelerator, *Advances in Cement Research* 17 (2005) 1-8.
- [6] C. Maltese, C. Pistolesi, A. Bravo, F. Cella, T. Cerulli, D. Salvioni, Effects of setting regulators on the efficiency of an inorganic acid based alkali-free accelerator reacting with a Portland cement, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 528-536.

- [7] R.P. Salvador, S.H.P. Cavalaro, M. Cano, A.D. Figueiredo, Influence of spraying on the early hydration of accelerated cement pastes, *Cement and Concrete Research* 88 (2016) 7-19.
- [8] J. Wang, D. Niu, Y. Zhang, Microstructure and mechanical properties of accelerated sprayed concrete, *Materials and Structures* 49 (2016) 1469-1484.
- [9] R.P. Salvador, S.H.P. Cavalaro, R. Monte, A.D.D. Figueiredo, Relation between chemical processes and mechanical properties of sprayed cementitious matrices containing accelerators, *Cement and Concrete Composites* 79 (2017) 117-132.
- [10] K. De Weerd, M.B. Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 279-291.
- [11] A. Kumar, T. Oey, G. Falzone, J. Huang, M. Bauchy, M. Balonis, N. Neithalath, J. Bullard, G. Sant, The filler effect: The influence of filler content and type on the hydration rate of tricalcium silicate, *Journal of the American Ceramic Society* (2017) 1-13.
- [12] E. Berodier, K. Scrivener, Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 3764-3773.
- [13] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 551-558.
- [14] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Composites* 46 (2008) 848-859.
- [15] B. Lindlar, L. Oblak, D. Lootens, C. Stenger, From tunnel to laboratory: scaling of shotcrete testing, in: 7th International Symposium on Sprayed Concrete, Sandefjord, 2014: pp. 282-286.
- [16] L. Oblak, B. Lindlar, D. Lootens, Continuous monitoring of strength evolution of shotcrete (en alemán), in: *Spritzbeton Tagung*, Alpbach, 2012.
- [17] B. Lindlar, C. Stenger, D. Lootens, Miniaturised laboratory spray method for shotcrete - New possibilities for the product development, mix design optimisation and quality control (en alemán), in: *Spritzbeton Tagung*, Alpbach, 2015.