

# HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales

Valencia, 5 y 6 de Marzo de 2018

## Influencia de aditivos orgánicos en las propiedades reológicas de pastas de cemento de aluminato de calcio

Marta Roig-Flores <sup>(1)</sup>, Marta Palacios <sup>(1)</sup>, María Martínez-Urbano <sup>(1)</sup> y María Cruz Alonso <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España.

DOI: <http://dx.doi.org/10.4995/HAC2018.2018.7226>

### RESUMEN

El cemento de aluminato de calcio (CAC) es un tipo de cemento utilizado en elementos constructivos que necesitan propiedades refractarias, debido a su resistencia a elevadas temperaturas. Sin embargo, este tipo de cemento presenta diversas dificultades para su puesta en obra debido a su fraguado rápido y la dificultad para obtener trabajabilidades elevadas con relaciones agua/cemento bajas. Este trabajo realiza un análisis de la reología obtenida al utilizar distintas familias de aditivos con CAC, incluyendo superplastificantes basados en policarboxilato, vinílicos, naftalenos o lignosulfonatos, así como aditivos retardadores como ácido cítrico y gluconato. Además, se estudia la influencia de la presencia de cenizas volantes y escorias de alto horno como adiciones minerales. Para ello se ha calculado el esfuerzo de cizalla umbral de pastas con aditivos a partir de los valores de escurrimiento a lo largo del tiempo. Los resultados muestran la elevada compatibilidad de los aditivos tipo lignosulfonato y de los retardadores manteniéndose la fluidez hasta 90 minutos tras el inicio de la hidratación. Finalmente, la adición conjunta de aditivos basados en lignosulfonato y policarboxilato ha permitido obtener una fluidez óptima de los sistemas de CAC.

**PALABRAS CLAVE:** cemento de aluminato de calcio, superplastificantes, retardadores, reología, esfuerzo de cizalla umbral

### 1.- INTRODUCCIÓN

Las estructuras de hormigón generalmente trabajan a temperatura ambiente, pero para ciertas aplicaciones como hormigones refractarios pueden necesitar resistir temperaturas entre 500 y 2000°C. En la construcción de dichos hormigones, se precisa la utilización de cementos específicos, áridos estables a alta temperatura, así como una granulometría adecuada para obtener una estructura densa y resistente en su conjunto. Respecto al diseño de la pasta de cemento para estas aplicaciones, las principales estrategias propuestas en la literatura incluyen el uso de cemento Portland con adiciones y el uso de cemento de aluminato de calcio [1].

## **Influencia de aditivos orgánicos en las propiedades reológicas de pastas de cemento...**

*HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales*

El cemento Portland (OPC) se hidrata formando como productos principales silicato cálcico hidratado (C-S-H) e hidróxido cálcico (portlandita - CH). Es conocido que el C-S-H y CH se descomponen a temperaturas superiores a 100°C y 400°C, respectivamente [2]. La deshidratación del CH conduce a la formación de óxido de calcio, el cual se rehidrata con facilidad a temperatura ambiente, formando de nuevo portlandita (mayoritariamente), aunque también puede formar nuevo C-S-H. Estas reacciones son de carácter expansivo y producen fisuración y descomposición en la pasta de cemento [1,2]. Los cementos con adiciones generan mayor proporción de geles C-S-H y menos portlandita [3] por lo que reducen dichas reacciones expansivas [1,3].

Debido a las limitaciones del OPC, otra estrategia para conseguir hormigones refractarios es el uso de cemento de aluminato de calcio (CAC). Este cemento tiene como compuestos mayoritarios aluminatos y óxidos de silicio o de hierro, con poco contenido en cal. Los compuestos producidos tras la hidratación son aluminatos cálcicos hidratados ( $CAH_{10}$  y  $C_2AH_8$ ) e hidróxido de aluminio ( $AH_3$ ). Los dos primeros compuestos son químicamente inestables y sufren una conversión a compuestos más estables  $C_3AH_6$  y  $AH_3$ . Esta conversión se produce a distintas velocidades según la temperatura y humedad ambientes. A temperaturas normales, este proceso puede llevar años, a 40°C puede producirse en días y a 70°C en pocas horas [5]. Este proceso es irreversible y produce una pérdida de resistencia e incremento de porosidad, por lo que para su uso en una construcción las propiedades a considerar en el diseño son las que se obtienen tras este proceso de conversión [1,5]. Respecto a su comportamiento a altas temperaturas, los compuestos  $CAH_{10}$  y  $AH_3$  se empiezan a deshidratar a temperaturas de 300°C, y entre 400 y 500°C se encuentran completamente deshidratados. Este proceso no es reversible, y por tanto el CAC tras la deshidratación es más estable que el OPC [1].

A pesar de sus ventajas para aplicaciones refractarias, el uso de CAC en obra se enfrenta a dos dificultades principales [5]: la dificultad de obtener un hormigón trabajable a bajas relaciones agua/cemento (recomendadas para minimizar la conversión) y el fraguado rápido del CAC lo que dificulta su puesta en obra. Además, los superplastificantes más comunes están diseñados para su uso con OPC, por lo que en general no son eficientes en sistemas de cemento CAC, independientemente de la relación carboxilato/éter [6,7]. Otros estudios muestran que, cuanto menos aniónicos son los PCE, más potencia de dispersión tienen con CAC [8], al contrario que con OPC. Dichos aditivos se adsorben sobre la superficie de las partículas de cemento ejerciendo una repulsión de tipo estérico, responsable del incremento de la fluidez. El hormigón fresco se puede considerar una suspensión de alta concentración, por lo que utilizando parámetros físicos de viscosidad y esfuerzo de cizalla se puede cuantificar la fluidez del material [9]. Asimismo, las medidas de escurrimiento se pueden relacionar directamente con el esfuerzo de cizalla umbral [10-12], parámetro para el que se ha propuesto la expresión en la Ecuación (1), ajustada para valores de escurrimiento altos y bajos [10].

$$\tau_0 = \frac{225g\rho V^2}{128\pi^2 R^5 (1 + \frac{225}{128\pi} \sqrt{3} V R^{-3})} - \lambda \frac{R^2}{V} \quad (1)$$

Donde  $\tau_0$  es el esfuerzo de cizalla umbral,  $g$  es la constante gravitacional,  $\rho$  es la densidad de la muestra,  $V$  el volumen,  $\lambda$  a una constante ajustada en 0.005, y  $R$  es el radio de escurrimiento.

En este trabajo se analiza la compatibilidad entre un cemento de aluminato de calcio y distintos aditivos, así como su capacidad para mantener la fluidez, estudiando la reología de la pasta utilizando como parámetro el esfuerzo de cizalla umbral.

## 2.- MATERIALES Y METODOLOGÍA

### 2.1.- Composición de la mezcla

La Tabla 1 muestra los aditivos utilizados en este estudio. Las cantidades estudiadas de los aditivos están expresadas en porcentaje de su fracción seca. Para ello se ha calculado experimentalmente la fracción seca de todos los aditivos comerciales. Los rangos estudiados de contenido de aditivo se comprenden entre 0.1 y 0.4% sobre el peso del cemento, expresados en su fracción seca.

**Tabla 1.** Lista de aditivos utilizados, tipología y fracción seca

| Código | Familia                 | Tipo                       | Fracción seca |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|
| PCE1   | Éter de policarboxilato | Superplastificante líquido | 40%           |
| PCE2   | Éter de policarboxilato | Superplastificante líquido | 40%           |
| PCE3   | Éter de policarboxilato | Superplastificante líquido | 40%           |
| V      | Vinílico                | Superplastificante líquido | 25%           |
| N      | Naftaleno               | Superplastificante líquido | 40%           |
| LS1    | Lignosulfonato          | Superplastificante líquido | 33%           |
| LS2    | Lignosulfonato          | Superplastificante líquido | 25%           |
| PAA    | Ácido poliacrílico      | Plastificante líquido      | 50%           |
| RET1   | Ácido Cítrico           | Retardante sólido          | 100%          |
| RET2   | Gluconato               | Retardante líquido         | 25%           |

Los aditivos elegidos para el estudio incluyen, éter de policarboxilato (PCE), que son los aditivos más extendidos actualmente; un aditivo vinílico; un naftaleno y dos lignosulfonatos, que fueron de los primeros fluidificantes utilizados en hormigón. Además, también se ha estudiado la influencia de ácido poliacrílico, debido a su similitud con la

cadena principal de los policarboxilatos [13]. Finalmente, se estudió el efecto de dos retardadores de fraguado, ácido cítrico y otro basado en gluconatos.

Sobre una selección de aditivos, se ha analizado su compatibilidad con cementos en los que se ha sustituido el 30% de su contenido por adiciones (escoria de horno alto y cenizas volantes).

## **2.2.- Metodología experimental**

Para el mezclado de las pastas se ha utilizado una amasadora automática C0086 Proeti. Las dosificaciones se prepararon considerando 1200 g de cemento y 360 g de líquido, que incluye el agua y el aditivo (relación agua/cemento 0.30).

En el proceso de mezclado, el aditivo se incorporó inicialmente al agua de amasado (si el aditivo se encontraba en estado sólido se disolvió primero) y, posteriormente se añadió el cemento. El proceso de amasado consistió en: 1) amasado rápido a  $275 \pm 5$  rpm durante 90 segundos, 2) reposo durante 30 segundos, y 3) amasado rápido durante 90 segundos. Se determinó el valor de escurrimiento a los 5, 15, 60 y 90 minutos desde el contacto del cemento con el agua. A dichos tiempos, se amasó la pasta correspondiente con un agitador Heidolph RZR2020 a 800 rpm durante 1 minuto, previamente a la medida de escurrimiento.

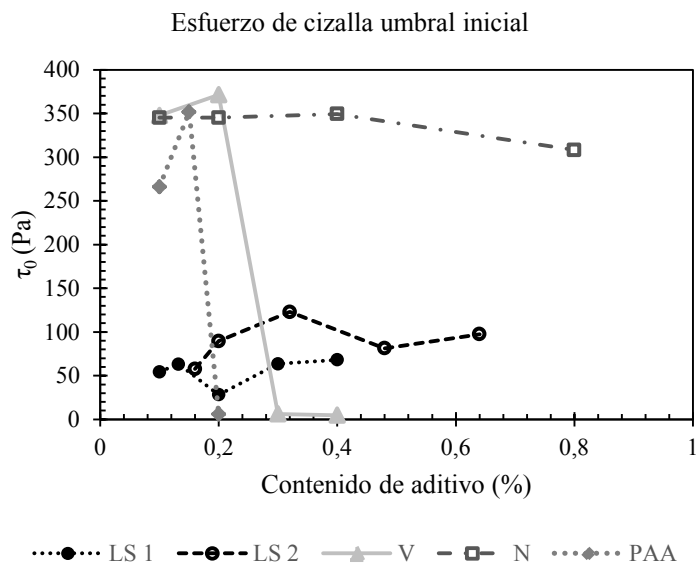
Para el estudio del escurrimiento se utilizó un tubo de PVC de diámetro interior de 4.7 cm, siguiendo un diseño basado en la literatura [10,14]. Como superficie para realizar el ensayo se utilizó una placa de vidrio. Antes del ensayo de escurrimiento, se humedecieron tubo y placa con un paño húmedo. A los tiempos correspondientes, se rellenó el tubo con la pasta de cemento, se dejó reposar durante 1 minuto y se levantó el tubo. A partir del valor de escurrimiento se calculó el esfuerzo de cizalla umbral de acuerdo a la Ecuación (1).

## **3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1.- Compatibilidad del CAC con tipo de aditivo**

La Figura 1, muestra el esfuerzo de cizalla umbral ( $\tau_0$ ) inicial de las pastas aditivadas, 5 minutos después de entrar en contacto el cemento y el agua, donde los valores más bajos de esfuerzo de cizalla umbral se corresponden con las mezclas de mayor fluidez. Los resultados obtenidos indican que los aditivos de la familia de los lignosulfonatos son los más efectivos, ya que obtienen mayor fluidez inicial para contenidos por debajo de 0,20% sobre el peso del cemento. Además, dosificaciones mayores conducen a la segregación de las pastas y elevados retrasos de los procesos reactivos (fraguado). Por otra parte, tanto el PAA como el aditivo vinílico obtienen valores inferiores de esfuerzo de cizalla umbral, comparando con los lignosulfonatos, para cantidades superiores a 0,30%, pero presentan una tendencia a la segregación. Los PCE estudiados mostraron resultados muy similares al aditivo vinílico. Finalmente, el aditivo tipo naftaleno no tuvo efecto en la fluidez, incluso para contenidos de 0,40 y 0,80 %.

Las Figuras 2-4, muestran la evolución del esfuerzo de cizalla umbral de las pastas aditivadas para los tiempos analizados (hasta 90 minutos).



**Figura 1.** Esfuerzo de cizalla umbral inicial para 5 plastificantes utilizados

En la Figura 2 se muestra la evolución de  $\tau_0$  obtenida para los dos aditivos lignosulfonatos estudiados. Para contenidos superiores a 0,20% ambos aditivos empeoran la fluidez inicial y retrasan considerablemente el fraguado, por lo que se han representado los resultados para dosificaciones por debajo de 0,30% sobre el peso de cemento. Los resultados óptimos se obtuvieron para contenidos entre 0,16 y 0,20%, manteniendo la fluidez 60 minutos y con ligeras pérdidas a los 90 minutos.

En cuanto al aditivo vinílico estudiado (Fig. 3 izquierda), el aditivo mostró una adsorción muy rápida, con alta fluidez inicial para contenidos de 0,3 y 0,4%, pero que se perdía en los primeros 15 minutos. Además, en esos casos la mezcla resultó más propensa a la segregación. El aditivo naftaleno utilizado no incrementó la fluidez de la pasta en los contenidos estudiados en ningún caso (Fig. 3 derecha), comportamiento que también ha sido reportado en la literatura [5].

Los PCE analizados en este estudio mostraron un comportamiento similar a los vinílicos: para contenidos bajos no tienen efecto y para porcentajes mayores tienen un efecto muy elevado, induciendo a la segregación de la pasta. Sin embargo, dicha fluidez se pierde inmediatamente (tras los primeros 15 minutos), lo que está de acuerdo con los resultados indicados en la literatura [6,7]. A este respecto, la literatura indica la posible intercalación del aditivo en la estructura laminar del principal producto de reacción como causa de la pérdida de fluidez [8]. Otros trabajos indican que estos aditivos son muy efectivos y se pueden conseguir propiedades de autocompactabilidad para relaciones agua/cemento de 0,38, aunque confirman la tendencia al sangrado y a la segregación [5].

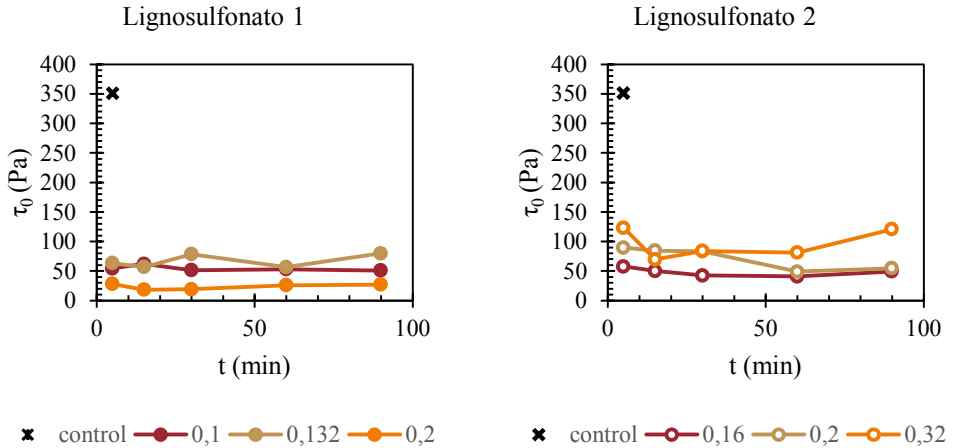


Figura 2. Evolución del esfuerzo de cizalla umbral para los lignosulfonatos

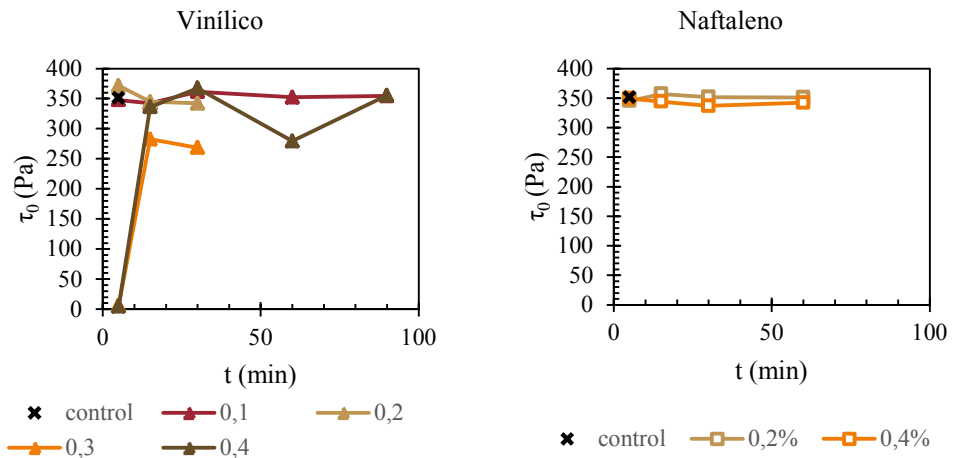


Figura 3. Evolución del esfuerzo de cizalla umbral para el vinílico y el naftaleno

Respecto al comportamiento del PAA con el CAC (Fig. 4 izquierda), en contenido 0,1% muestra la fluidez obtenida es muy baja y se pierde tras 30 minutos. Sin embargo, al aumentar el contenido a 0,15 tarda unos minutos en aumentar la fluidez y, a los 30 minutos, obtiene la misma fluidez que en un contenido del 0,2%. Esto indica que el comportamiento del PAA es poco estable para un rango muy cercano de contenidos. En cuanto a los retardadores (Fig. 4 derecha), tanto el ácido cítrico como el derivado del gluconato

conducen a significativas reducciones del esfuerzo umbral, especialmente en el caso del gluconato.

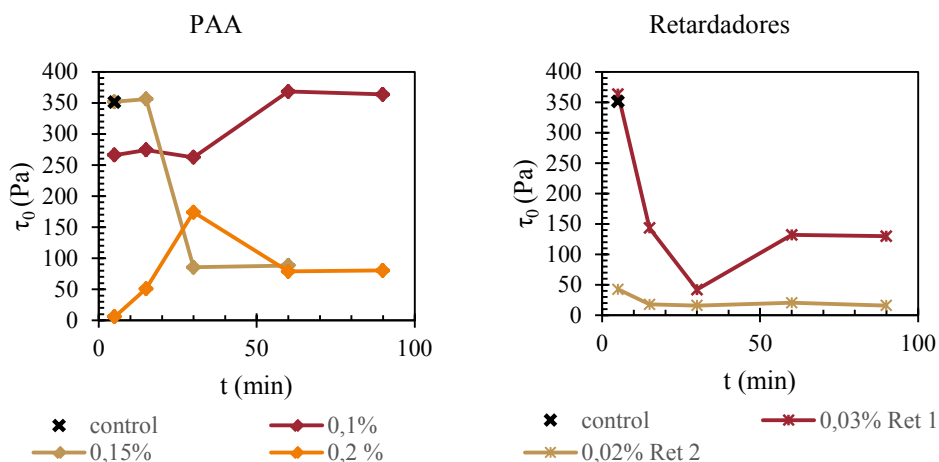


Figura 4. Evolución del esfuerzo de cizalla umbral para el PAA y los retardadores

### 3.2.- Influencia del tipo de adición mineral al CAC

Respecto al efecto de las adiciones minerales en la fluidez de la pasta, sin aditivos, la Figura 4 (izquierda) muestra que la escoria de alto horno y la ceniza volante 1 aumentaron la fluidez, mientras que la ceniza volante 2 no cambió la fluidez notablemente respecto al control.

Los mejores resultados en términos de reología son los correspondientes a los lignosulfonatos. Con objeto de incrementar la fluidez inducida por los aditivos basados en lignosulfonato, se estudió la influencia del empleo simultáneo de éstos con aditivos basados en policarboxilato. Al incorporar un 0.15% de aditivo lignosulfonato 1 y un 0.025% del PCE2, se obtuvo como diámetro inicial 180 mm, que comparados con el valor obtenido al utilizar únicamente el lignosulfonato 1 en un contenido del 0.132%, supone un incremento del 111%. Esta combinación mejora el comportamiento de ambos aditivos, ya proporciona una elevada fluidez inicial sin segregación y permite mantener la fluidez durante 90 minutos, algo que no ocurría al utilizar los aditivos por separado.

En pastas de CAC con adición de escoria de alto horno, la reología obtenida es similar a las correspondientes pastas sin escoria, mientras que la adición de cenizas volantes induce una reducción de la fluidez. Esto indicaría una menor afinidad de estos aditivos con las cenizas en comparación con las escorias.

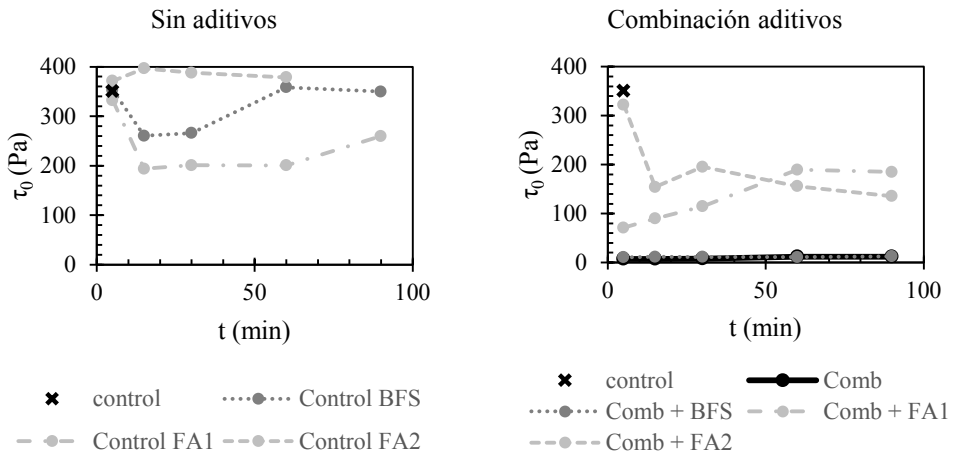


Figura 5. Evolución del esfuerzo de cizalla umbral para cemento con adiciones sin aditivos (izquierda) y con la combinación óptima de aditivos.

#### 4.- CONCLUSIONES

En este estudio se ha analizado la influencia de diversos aditivos sobre la reología de pastas de cemento aluminoso durante 90 minutos. A partir de los resultados obtenidos se puede concluir:

- Los aditivos tipo lignosulfonato muestran una mayor compatibilidad con los cementos CAC, seguidos de los retardadores. Estos aditivos son los que permiten una mayor fluidez inicial sin que se produzcan indicios de segregación.
- Los aditivos PCE y vinílicos presentan un comportamiento similar. Dichos aditivos inducen los mayores incrementos de la fluidez a tiempos iniciales, a dosificaciones a las normalmente utilizadas en sistemas de cemento Portland. Sin embargo, dicha fluidez se pierde inmediatamente, confirmado la incompatibilidad de los cementos CAC con ambos aditivos superplastificantes.
- La combinación de aditivos tipo PCE con aditivos basados en lignosulfonato, permiten obtener la mayor fluidez inicial, conservándose ésta a lo largo del tiempo. Dicha mezcla de aditivos ha mostrado ser también compatible con cementos combinados con adición de escoria de alto horno.
- Dos de las adiciones minerales estudiadas mejoran ligeramente la fluidez cuando no se utilizan plastificantes. Al utilizar la combinación de aditivos plastificantes, la pasta con escoria de alto horno obtuvo la misma fluidez que la pasta de CAC sólo, sin embargo, las pastas con cenizas volantes obtuvieron notablemente menos fluidez, indicando menor afinidad de estos aditivos con las cenizas.



## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto NewSOL H2020-IA-NMBP-17-2016 (project ID: 720985) la financiación recibida, así como a las empresas Cementos Molins S.A., Cementos Tudela Veguín y Secil Companhia Geral de Cal e Cimento, por el suministro de material y las discusiones técnicas.

## REFERENCIAS

- [1] Bažant, Z.P., Kaplan, M.F. and Bazant, Z.P., 'Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models', (Addison-Wesley, 1996).
- [2] Alonso C. and Fernandez L., 'Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments', *Journal of Materials Science* **39** (9) (2004) 3015-24.
- [3] Seleem H.E., Rashad A.M. and Elsokary T., 'Effect of elevated temperature on physico-mechanical properties of blended cement concrete', *Construction and Building Materials* **25** (2) (2011) 1009-17.
- [4] Alonso M.C., Vera-Agullo J., Guerreiro L., Flor-Laguna V., Sanchez M. and Collares-Pereira M., 'Calcium aluminate based cement for concrete to be used as thermal energy storage in solar thermal electricity plants', *Cement and Concrete Research* **82** (2016) 74-86.
- [5] Scrivener K.L., 'New developments in CAC based concretes', 28<sup>th</sup> Conference on Our World in Concrete & Structures, Singapore, August 2003.
- [6] Alonso, M.D.M., Palacios, M. and Puertas, F., 'Effect of Polycarboxylate–Ether Admixtures on Calcium Aluminate Cement Pastes. Part 1: Compatibility Studies.' *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**(49) (2013) 17323-17329.
- [7] Alonso, M.D.M., Palacios, M. and Puertas, F., 'Effect of polycarboxylate–ether admixtures on calcium aluminate cement pastes. Part 2: Hydration studies'. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**(49) (2013) 17330-17340.
- [8] Ng, S., Metwalli, E., Müller-Buschbaum, P. and Plank, J., 'Occurrence of intercalation of PCE superplasticizers in calcium aluminate cement under actual application conditions, as evidenced by SAXS analysis'. *Cement and Concrete Research* **54** (2013) 191-198.
- [9] Murata J., 'Flow and deformation of fresh concrete', *Materiaux et Construction* **17** (2) (1984) 117-29.
- [10] Roussel N. and Coussot P., "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow', *Journal of Rheology* **49** (3) (2005) 705-18.

## **Influencia de aditivos orgánicos en las propiedades reológicas de pastas de cemento...**

*HAC2018 | V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales*

- [11] Roussel N., Stefani C. and Leroy R., 'From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests', *Cement and Concrete Research* **35** (5) (2005) 817-22.
- [12] Zimmermann J., Hampel C., Kurz C., Frunz L. and Flatt R.J., 'Effect of polymer structure on the sulfate-polycarboxylate competition', *ACI Special Publication* **262** (2009) 165-76.
- [13] Hommer H., 'Interaction of polycarboxylate ether with silica fume', *Journal of the European Ceramic Society* **29** (10) (2009)
- [14] Pashias N., Boger D.V., Summers J. and Glenister D.J., 'A fifty cent rheometer for yield stress measurement', *Journal of Rheology* **40** (6) (1996) 1179-89.