

Influencia de aditivos basados en policarboxilatos sobre el fraguado y el comportamiento reológico de pastas de cemento portland

Effect of polycarboxylate admixtures on portland cement paste setting and rheological behaviour

E. PUERTAS, M. M. ALONSO, T. VÁZQUEZ

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Madrid

Persona de contacto/Corresponding author: puertasf@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 6-VI-04
Fecha de aceptación: 15-VIII-04

ESPAÑA

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar el efecto de la dosificación de un aditivo basado en policarboxilatos sobre el inicio de tiempo de fraguado y las propiedades reológicas en pastas de diferentes tipos de cemento (CEM I 42.5 R, CEM II/B-V 42.5 N y CEM III/B 32.5 N-Norma EN 197-1:2000). existe una relación lineal entre el inicio del fraguado y la dosificación del aditivo. se han determinado las ecuaciones matemáticas que describen este comportamiento para cada cemento, los resultados obtenidos sobre la fluidez de la pasta en el ensayo del "minislump" coinciden con la evolución de los valores de los parámetros reológicos (esfuerzo de cizalladura y viscosidad plástica) determinados a través de un reómetro. el efecto fluidificante del aditivo superplastificante basado en policarboxilatos es mucho más marcado en cementos que contienen adiciones.

SUMMARY

The objective of the work was to determine the effects of polycarboxylated-type admixture on the setting times and the rheological properties of different types of cements including CEM I 42.5 R, CEM II/B-V 42.5 N and CEM III/B 32.5 N, defined according to the UNE EN 197-1:2000 standard. The results show that there is a lineal relationship between the initial setting times and the admixture dosage. Mathematical equations that model this behaviour for each of the cements have been determined. The data obtained from the minislump test and from the rheological parameters determined using the rheometer (plastic viscosity and yield stress) point to similar conclusions. It was also verified that the workability effect of the polycarboxylate admixture is most intense for blended cements.

PALABRAS CLAVE: cementos, aditivos policarboxilatos, superplastificantes, tiempo de fraguado, propiedades reológicas.

KEYWORDS: cements, polycarboxylate admixtures, superplasticizers, setting times, rheological properties.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas el empleo de aditivos orgánicos ha tenido un papel muy destacado (incluso en algunos casos más determinante que el propio cemento) en el desarrollo de nuevos hormigones con características y propiedades muy definidas y mejoradas respecto a los hormigones convencionales; éste es el caso de los hormi-

1. INTRODUCTION

In the last few decades, the use of organic admixtures has played a prominent role (in some cases, even more essential than the cement itself) in the development of new types of concrete with very specific and greatly improved characteristics and properties (high strength and durability concrete, self-compacting concrete, and

nes de muy altas prestaciones (resistencias, durabilidad), de los hormigones autocompactables, etc. (1). Entre todos los aditivos orgánicos que actualmente se utilizan en la preparación de hormigones, destacan, por las propiedades que confieren a éstos, los aditivos superplastificantes. La presencia de estos aditivos en las composiciones de esos hormigones permite reducir muy significativamente la demanda de agua manteniendo la trabajabilidad, la fluidez y la resistencia a la segregación en valores óptimos.

Las primeras formulaciones con capacidad dispersante se remontan a los años 30; sin embargo es partir de los años 60 con los desarrollos en Alemania de los derivados de la melamina y en Japón de los naftalenos, cuando los aditivos superplastificantes empiezan a utilizarse de una manera más abundante y controlada (2). A finales del siglo XX aparecen unas nuevas formulaciones basadas en éteres policarboxilatos, cuyas características estructurales permiten obtener hormigones de una elevada fluidez con una mayor resistencia a la segregación y la exudación que los superplastificantes hasta ese momento conocidos.

Los aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos (PC) tienen una estructura molecular que se presenta en la Figura 1 (3). Su disposición molecular se asemeja a una estructura "peine", con una cadena lineal principal y cadenas laterales de grupos carboxilatos y éteres. De acuerdo a la bibliografía (4-5) la adsorción de estos aditivos a los granos de cemento se produce a través de los grupos carboxilatos. La dispersión entre las partículas se debe a una repulsión electrostática (al igual que los otros aditivos basados en melamina y naftaleno) a través de los grupos carboxilatos y, fundamentalmente, a una repulsión de tipo estérica asociada a las largas cadenas laterales de los grupos éteres. La elevada fluidez que confiere este aditivo al hormigón, así como la duración de dicha fluidez están ligadas a factores estructurales; así

so on) (1). Superplasticisers are among the organic admixtures most commonly used today, favoured for the properties they confer on concrete. The presence of these admixtures significantly reduces the amount of mixing water needed while maintaining optimum workability, fluidity and resistance to segregation.

The earliest dispersants date from the nineteen thirties; it was not until the sixties, however, with the development of melamine derivatives in Germany and naphthalene derivatives in Japan, that superplasticisers began to be used more profusely and under more strictly controlled conditions (2). In the late twentieth century new formulations based on polycarboxylate ethers were developed, with structural characteristics that provided for more fluid concrete, better able to resist segregation and exudation than any prepared with superplasticizers in use prior thereto.

The molecular structure of polycarboxylate (PC) superplasticizers is shown in Figure 1. Their "comb-like" molecule consists of one main linear chain with lateral carboxylate and ether groups. According to the literature (4-5), the carboxylate groups are produced by the adsorption to cement grain particles. Dispersion is due to electrostatic repulsion (as in melamine and naphthalene admixtures) generated by the carboxylate groups, but primarily to the steric repulsion force associated with the long lateral ether chains. The high degree and duration of the fluidity that this admixture affords concrete are related to structural factors; hence, the shorter the main chain and the longer and more numerous the lateral chains, the greater and more

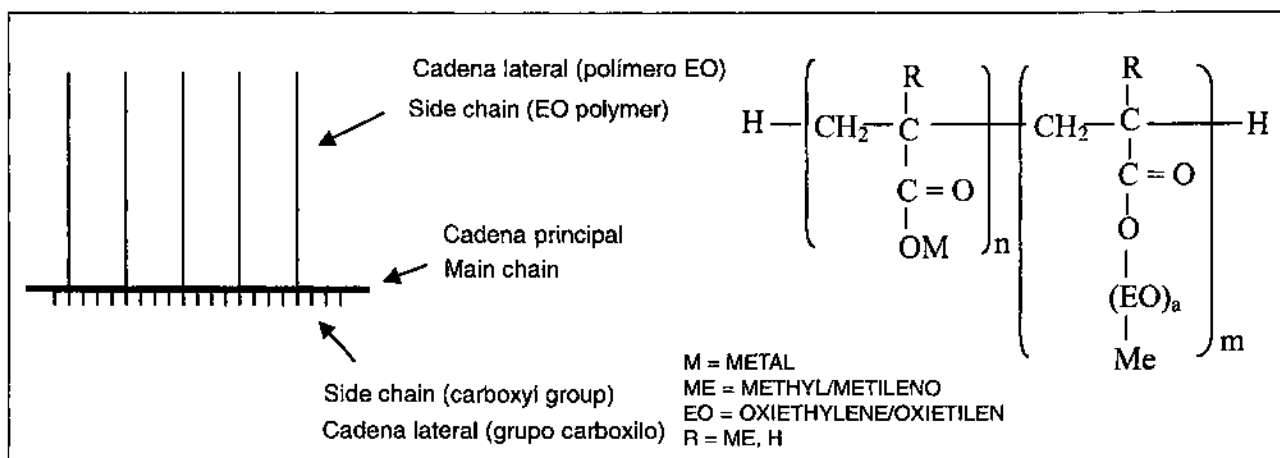


Figura 1.- Estructura química del aditivo basado en policarboxilatos.

Figure 1.- Chemical structure of polycarboxylate admixture.

cuanto más corta sea la cadena principal y más largas y numerosas las cadenas laterales, mayor y más duradera será la fluidez inducida (6). El peso molecular de estos aditivos también tiene una influencia destacada en su comportamiento, de acuerdo a R. Magarotto *et al* (7) los polímeros de mayor peso molecular se adsorben en mayor proporción e inducen una mayor fluidez en el sistema

Los aditivos superplastificantes afectan a la hidratación del cemento portland, ya que pueden retrasarla y afectar a la morfología y microestructura de los productos de reacción. Este efecto es variable dependiendo del tipo de aditivo superplastificante, siendo mucho menos conocido en los nuevos aditivos basados en policarboxilatos. En un trabajo previo (8) se estudió la hidratación a edades tempranas de cementos portland tipo I aditivados con superplastificantes basados en melaminas sintéticas, copolímeros vinílicos y policarboxilatos. Se comprobó que existía una relación directa entre la dosificación de los aditivos (policarboxilatos) con el tiempo en que se desarrolla la precipitación masiva de productos de hidratación en las pastas de cemento, y con los tiempos de fraguado.

En un estudio más reciente (9) se ha estudiado el efecto de un aditivo superplastificante del tipo PC en el proceso de hidratación, desarrollo microestructural y comportamiento reológico de pastas de cemento CEM I. Los resultados obtenidos han permitido demostrar que dicho aditivo retrasa las reacciones iniciales de hidratación del cemento, aunque posteriormente y debido a la dispersión de las partículas los procesos reactivos se potencian a edades más avanzadas. La composición mineralógica de las pastas no parece verse afectada por la dosificación del aditivo, aunque sí se observa que el gel CSH formado tiene una mayor cantidad de puentes tetraédricos (unidades Q^2). Otras modificaciones microestructurales encontradas en las pastas aditivadas están asociadas con la disminución en la porosidad total y con el refinamiento en el tamaño de los poros según se incrementa el contenido de PC en las pastas.

En el presente trabajo se estudia el efecto de la dosificación de un aditivo basado en policarboxilatos sobre el inicio de tiempo de fraguado y las propiedades reológicas en pastas de diferentes tipos de cemento (CEM I 42.5 R, CEM II/B-V 42.5 N y CEM III/B 32.5 N-Norma EN 197-1:2000), cuya diferencia fundamental reside en su composición química y superficie específica.

2. EXPERIMENTAL

Se utilizaron tres cementos portland, cuya composición química se presenta en la Tabla 1. En la Tabla 2 se presentan algunas características del aditivo basado en policarboxilatos utilizado en este estudio (10).

dispersibility retention is induced (6). The molecular weight of these admixtures likewise has a substantial effect on their performance: according to R. Magarotto et al. (7), adsorption and system fluidity are proportionally higher in polymers with greater molecular weight.

Superplasticizers retard the hydration of Portland cement by acting on the morphology and microstructure of the reaction products. The effect varies with the type of superplasticiser, and much less is known about polycarboxylate than other admixtures in this regard. The early hydration of type I portland cements with synthetic melamine, vinyl copolymer and polycarboxylate admixtures was addressed in a prior study (8). A direct relationship was found to exist between the dose of the (polycarboxylate) admixture and the time when massive precipitation of the hydration products takes place in cement paste, as well as between the dose and setting times.

In a more recent paper (9), the effect of a PC superplasticizer on hydration, microstructural development and rheological behaviour of CE I cement pastes was studied. The results obtained showed that while this admixture retards the initial cement hydration reactions, subsequently, as a result of particle dispersion, these reactions are intensified. The mineralogical composition of the pastes does not appear to be affected by the admixture dose, although the CSH gel formed in the presence of this admixture is observed to have a larger quantity of tetrahedral bridges (Q^2 units). Other microstructural modifications found in admixed pastes include the decline in total porosity and a refinement of pore sizes concurrent with rises in the PC content in the pastes.

The present paper studies the effect of dosage of a polycarboxylate admixture on the initial setting time and rheological properties of cement pastes (CEM I 42.5 R, CEM II/B-V 42.5 N and CEM III/B 32.5 N with different chemical compositions and specific surfaces.

2. EXPERIMENTAL

The chemical composition of the three types of Portland cements used is given in Table 1. Table 2 shows some of the characteristics of the polycarboxylate admixture employed in the study (10).

TABLA 1/TABLE 1
Composición química de los cementos
Chemical composition of cements

	CEM I	CEM II/B-V	CEM III/B*
P. F (L.O.I.)	0,78	3,59	6,65
SiO ₂	19,97	27,00	28,15
R.I.	0,29	--	1,32
Al ₂ O ₃	5,17	9,29	4,79
Fe ₂ O ₃	3,85	1,11	1,58
CaO	64,41	52,77	46,57
MgO	1,30	1,34	5,15
SO ₃	2,64	2,99	1,56
S ²⁻	--	--	3,54
Na ₂ O	0,39	0,19	0,35
K ₂ O	0,78	1,00	0,48
CaO libre/free	0,22	1,21	0,14

* 76,3 % contenido en escoria/content of slag

Superficie Especifica <i>Specific Surface</i> BLAINE	360 m ² /kg	410 m ² /kg	570 m ² /kg
--	------------------------	------------------------	------------------------

TABLA 2/TABLE 2
Características del aditivo
Characteristics of admixture

Color <i>Colour</i>	Líquido marrón amarillento/ <i>liquid brown-yellow</i>
% Sólido/ <i>% Solid</i>	Aprox. 38%
pH	Aprox. 5,4
Peso específico (kg/l) <i>Specific weight</i>	Aprox. 1,09
Viscosidad rotacional (MPa) <i>Rotational viscosity</i>	79,50
% C	52,49

Se realizaron los siguientes ensayos:

1.- Determinación del tiempo del inicio del fraguado de acuerdo a la norma UNE-EN 196-3. Se utilizaron en todas las pastas una relación a/c de 0,4; la incorporación del aditivo se realizó en el agua de amasado (manteniendo siempre constante la relación a/c antes indicada). Las dosificaciones del aditivo variaron entre el 0 y el 1% en masa de cemento.

The following tests were conducted:

1.- Determination of the initial setting time as described in standard UNE-EN 196-3. The w/c ratio used was 0.4 in all pastes; variable doses of the admixture -0-1% by weight of cement- were added to the mixing water (maintaining the above w/c ratio at all times).

2.- Determinación de la fluidez de la pasta mediante el ensayo del "minislump", a las edades de 3, 10, 30 y 60 minutos. Para este ensayo, las pastas fueron preparadas en amasadora durante 3 minutos, y vertidas sobre un molde troncocónico de 19x38,1x57,2 cm. Después de 10 golpes en la mesa de sacudidas, se midió el diámetro de la pasta en cuatro direcciones. El valor final corresponde con la media aritmética de dichas mediciones.

3.- Determinación de parámetros reológicos (viscosidad plástica y esfuerzo de cizalladura) en las pastas de cemento. El ensayo se realizó en un reómetro Haake Rheowin Pro RV1 con un rotor cónico con acanaladuras. Las pastas se prepararon mezclando el cemento y el agua (en relación a/c=0,4) con un agitador de aspas mecánico TW-20 de Junke-Kunder a velocidad constante durante un tiempo de 1,5 minutos. Después se introdujeron en el reómetro. Las medidas se realizaron en el intervalo de 5 a 27 s⁻¹ (velocidad de cizalla) y en 5 pasos crecientes de velocidad de cizalla y posteriormente en 5 pases decrecientes hasta valor de 5 s⁻¹. La duración del ensayo fue de 9 minutos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto en los tiempos del inicio de fraguado

El efecto inducido por el aditivo basado en policarboxilatos sobre el inicio del fraguado en los cuatro cemento portland estudiados, se puede observar en la Figura 2. Al incrementarse la dosificación del aditivo en las pastas se produce un alargamiento en el inicio del tiempo de fraguado. El fraguado se relaciona con la concentración de iones Ca²⁺ en la fase líquida; un retraso en el fraguado se atribuye a una disminución en la concentración de dichos iones Ca²⁺. Uchikawa *et al* (5) demostraron a través de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (ESCA) la formación, en pastas con aditivos PC, de un quelato por interacción de los iones Ca²⁺ disueltos en la fase acuosa y procedentes del cemento y con las moléculas del aditivo (grupos carboxílicos e hidroxílicos). La formación de este quelato disminuiría la concentración de Ca²⁺ retrasando el fraguado y desfavoreciendo la nucleación de las fases sólidas.

El análisis de las gráficas de la Figura 2 muestra que en todos los casos existe una relación lineal entre el tiempo del inicio del fraguado y la dosificación del aditivo basado en policarboxilatos. En la Tabla 3 se presenta la ecuación que describe ese comportamiento, así como el correspondiente valor de R².

Estos resultados muestran que en los cementos estudiados existe una buena correlación entre la dosificación del aditivo basado en policarboxilatos y el tiempo de inicio del fraguado en las pastas de cemento, siendo posible pre-

2.- Determination of paste fluidity with the minislump test at the ages of 3, 10, 30 and 60 minutes. For this test, the pastes were prepared in a mixer for three minutes and poured off a standard mould in the form of a truncated cone measuring 19x38.1x57.2 cm. After ten strikes on the shock table, the diameter was measured in two directions: the value shown is the arithmetic mean of these four measurements.

3.- Determination of rheological parameters (plastic viscosity and yield stress) in the cement pastes using a Haake Rheowin Pro RV1 rheometer with a grooved conic rotary blade. The pastes were poured off the rheometer after the cement and water (at a w/c ratio of 0.4) were mixed in a Junke-Kunder TW-20 mechanical stirrer at a constant speed for 1.5 minutes. Rheometric measurements were taken at five different steps shear rates ranging from 5 to 27 s⁻¹, first from the lowest value up and then from the highest value down to 5 s⁻¹. The duration of the test was 9 minutes in all.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect on initial setting times

The effect of the polycarboxylate admixture on the initial setting times of the four portland cements studied is illustrated in Figure 2. Higher doses of the admixture in the pastes retard the initial setting time. Setting is related to the concentration of Ca²⁺ ions in the liquid phase, with delays attributed to the decrease in such concentration. Using X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA), Uchikawa *et al.* (5) proved that the interaction between the Ca²⁺ ions from the cement dissolved in the aqueous phase and the admixture molecules (carboxylic and hydroxyl groups) produced a chelate in pastes with PC admixtures. The formation of this chelate reduces Ca²⁺ concentration, retarding setting and hindering the nucleation of the solid phases.

The graphs in Figure 2 show that in all cases the initial setting time is related linearly to the dose of the polycarboxylate admixture. The equations that model this behaviour, and the respective R² values are given in Table 3.

In view of the close correlation between admixture dosage and initial setting time in the cement pastes studied, setting time (for a given w/c ratio) can be predicted for any percentage of admixture in the mix. The somewhat

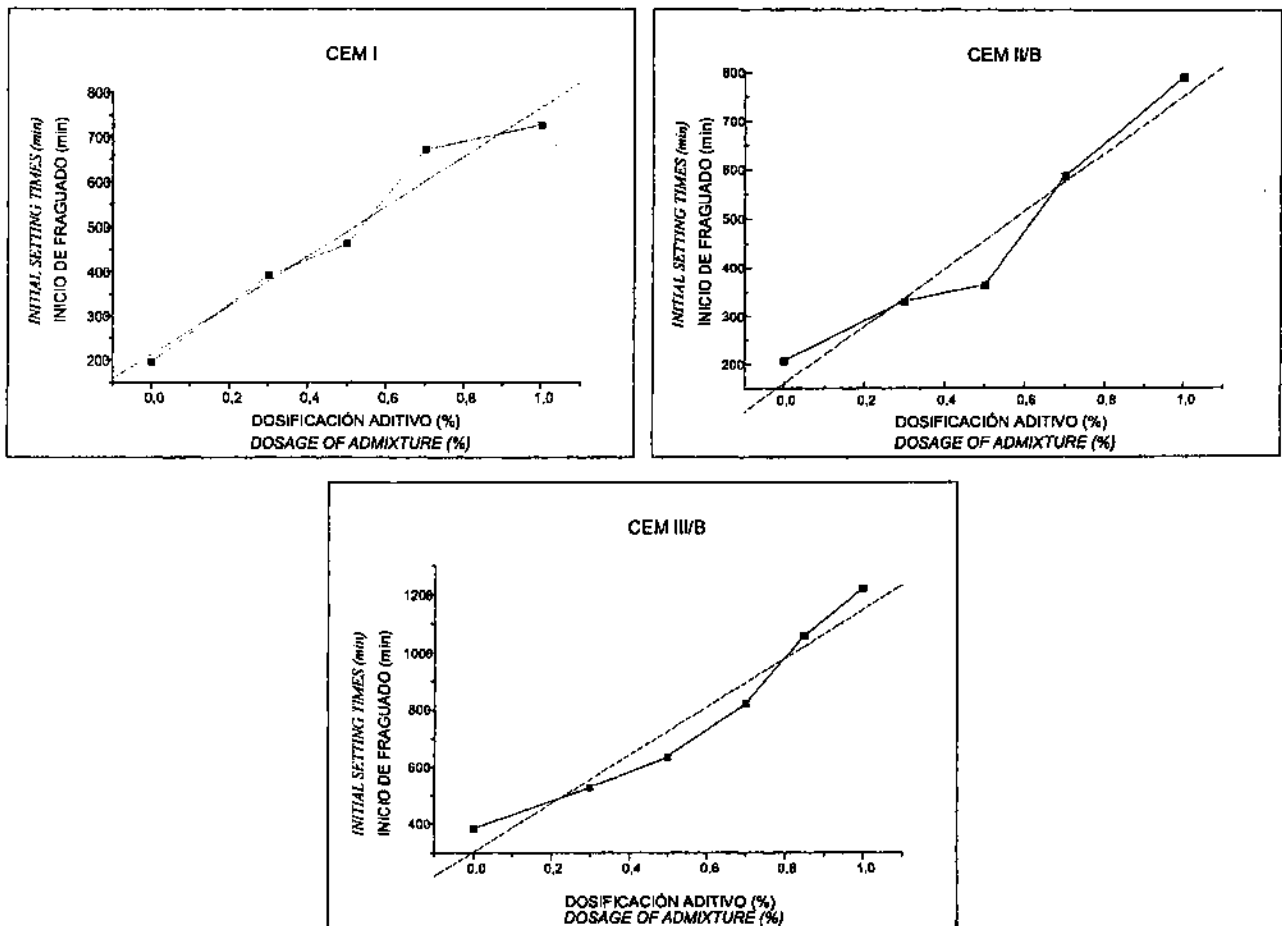


Figura 2.- Relación entre el inicio del tiempo de fraguado y la dosificación del aditivo.

Figure 2.- Relationship between initial setting times and dosage of admixture.

TABLA 3/TABLE 3
Ecuaciones matemáticas
Mathematics equations

Cemento/Cement	Ecuación/Equation	R ²
CEM I	$Y = 212,8 + 554,3 X$	0,96
CEM II/B-V	$Y = 160,5 + 594,2 X$	0,94
CEM III/B	$Y = 303,7 + 845,5 X$	0,95

decir dicho tiempo (para una relación a/c dada) en función del porcentaje de aditivo en la mezcla. Es interesante destacar el diferente comportamiento de las pastas de cem iii/b, que debido a su bajo contenido en aluminatos y silicatos, los tiempos de inicio de fraguado se ven sensiblemente retrasados, siendo el efecto del aditivo más acentuado en ese retraso inicial.

different behaviour of the CE III/B pastes is significant in this regard. The low silicate and aluminates content in these pastes determine very late initial setting times, which are retarded even more intensely by the admixture than in the other cements.

3.2. Efecto sobre la fluidez de la pasta

El método utilizado se conoce como "minislump" y fue propuesto originalmente por Kantro (11). Los resultados obtenidos en el presente trabajo se muestran en la Figura 3.

El análisis de los gráficos de la Figura 3 indican que la adición de un 0,3% de aditivo basado en policarboxilatos produce un incremento en la fluidez de todas las pastas.

Este incremento en el caso del cemento CEM I y CEM II/B-V y edades inferiores a 10 minutos, es del orden del 25%, mientras que en el cemento CEM III/B es superior al 35%; es decir, en este último cemento, con muy bajo contenido en clínker, y, por lo tanto, en aluminatos, el efecto dispersivo del aditivo se manifiesta con mayor intensidad. En las pastas del cemento CEM I las dosificaciones superiores al 0,5% del aditivo producen mejoras poco significativas en la fluidez; este mismo efecto es observado en las pastas del CEM II/B-V, se puede

3.2. Effect on paste fluidity

The so-called minislump test used in this study was originally introduced by Kantro (11). The findings are shown in Figure 3.

The graphs in Figure 3 show that the addition of 0.3% of the polycarboxylate admixture increases fluidity in all the pastes.

In the case of CEM I and CEM II/B-V at ages of less than ten minutes, the increase is on the order of 25%, whilst in cement CEM III it is over 35%; in other words, in the latter cement, where the clinker - and therefore the aluminate - content is low, the dispersant effect of the admixture is more accentuated than in the other two. Further improvements in fluidity in cements CEM I and CEM II/B-V are barely significant with doses of admixture of over 0.5%, which may, therefore, be regarded to be very near the optimum limit. At very short times (under

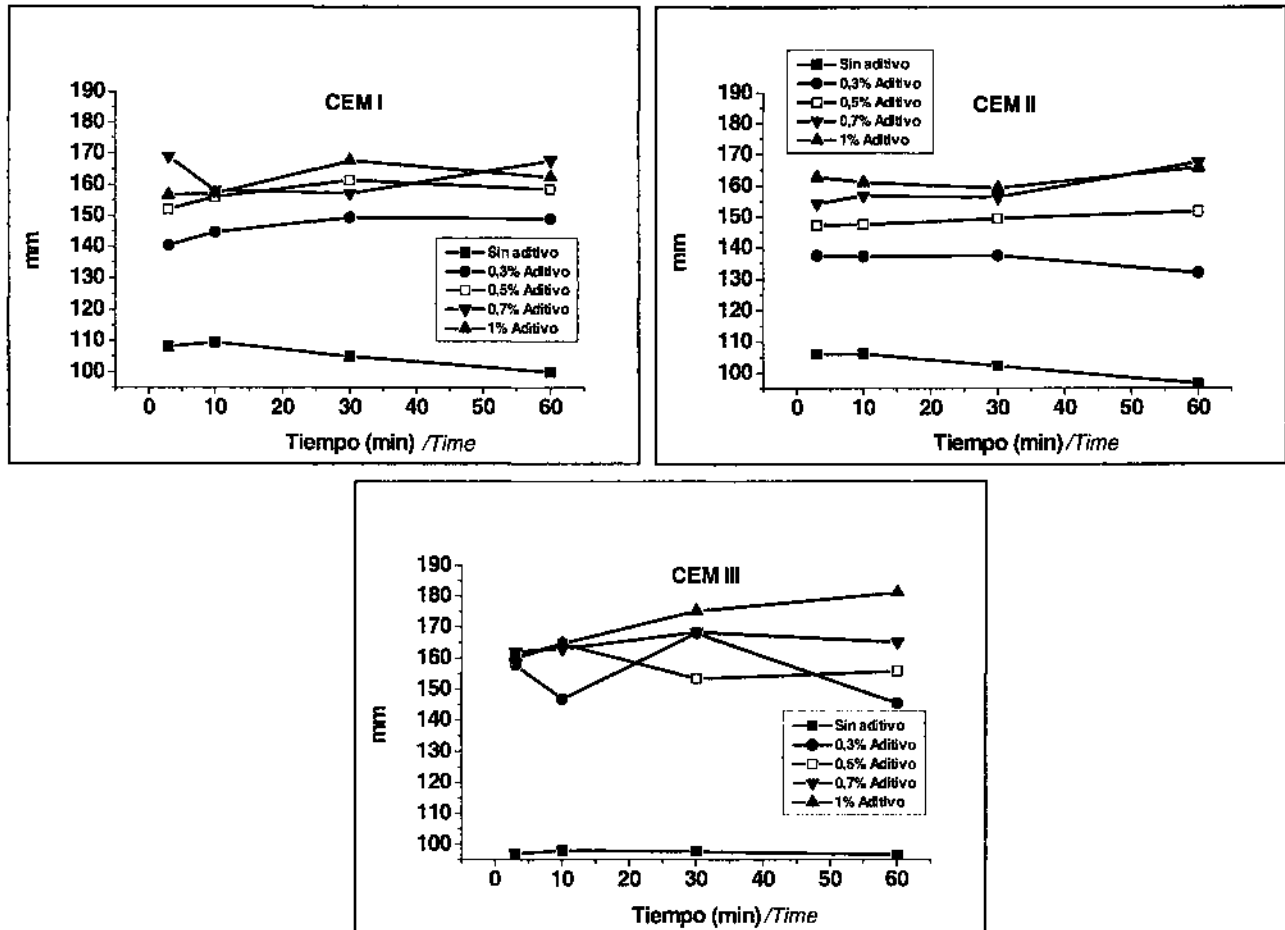


Figura 3.- Resultados del ensayo de «Minislump» para los tres cementos estudiados.

Figure 3.- Results of Minislump test for the studied cements.

considerar que esta dosificación se acerca al límite óptimo. En las pastas del cemento CEM III/B y a tiempos muy cortos (inferiores a 10 minutos) incrementos en la dosificación del aditivo no producen alteraciones en la fluidez; sin embargo a tiempos más largos (60 minutos) al aumentar la dosificación, la fluidez aumenta.

3.3. Efecto en el comportamiento reológico (viscosidad plástica y esfuerzo de cizalladura)

Las pastas de cemento son fluidos plásticos y su comportamiento reológico puede ser descrito de acuerdo al modelo de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad [1]$$

donde τ es el esfuerzo de cizalladura ("shear stress"); μ es la viscosidad plástica que se define como la resistencia debida al rozamiento que unas partes del fluido oponen al desplazamiento relativo de otras cuando en encuentra sometido a un gradiente de velocidad (en pastas de cementos, esta viscosidad es del orden de 1 Pa.s); $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalladura ("shear rate") y τ_0 es el esfuerzo umbral de cizalladura o cohesión ("yield stress").

La viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalladura se determinan a partir de la representación de los valores de bajada de la velocidad de cizalla frente al esfuerzo. Como la ecuación de Bingham corresponde a una ecuación lineal, la viscosidad es la pendiente de la correspondiente recta y la ordenada en el origen es el esfuerzo umbral de cizalladura.

En la Tabla 4 se muestran los valores de viscosidad plástica y de esfuerzo umbral de cizalladura obtenidos en los tres cementos estudiados.

La viscosidad plástica da idea del tamaño y número de los flóculos formados durante el proceso de hidratación del cemento, mientras que el esfuerzo umbral de cizalladura se asocia a la fuerza de unión o cohesión de

10 minutes), increases in admixture doses bring about no change in CEM III paste fluidity; at longer times (60 minutes), however, fluidity rises with the dosage.

3.3. Effect on rheological behaviour (plastic viscosity and shear stress)

As cement pastes are plastic fluids, their rheological behaviour can be fitted to Bingham's equation:

where τ is shear stress; μ plastic viscosity-in turn defined as the internal friction or resistance of a fluid subject to a velocity gradient to flow (in cement pastes, viscosity is on the order of 1 Pa.s); $\dot{\gamma}$ is the shear rate and τ_0 is the yield stress

Plastic viscosity and yield stress are determined by plotting the decline of shear rate values against stress. Since the Bingham equation is linear, viscosity is the slope of the respective line and the y-intercept is the yield stress.

Table 4 shows the values for plastic viscosity and yield stress obtained for the three cements studied.

Plastic viscosity provides an indication of the size and number of flocs formed during cement hydration, whilst shear stress is associated with the bonding or cohesion strength of these flocs (12). In the absence of the

TABLA 4/TABLE 4

Parámetros reológicos. μ : Viscosidad plástica (Pa.s); τ_0 : Esfuerzo umbral de cizalladura (Pa)
Rheological parameters. μ : Plastic viscosity(Pa.s); τ_0 : Yield stress (Pa)

% Aditivo % Admixture	CEM I		CEM II/B-V		CEM III/B	
	μ	τ_0	μ	τ_0	μ	τ_0
0	0,8	37,8	1,2	39,00	1,3	52,6
0,3	0,7	10,9	0,9	7,4	0,17	1,0
0,5	0,4	6,8	0,7	4,6	0,09	0,3
0,7	0,3	4,7	0,7	3,7	0,06	0,3
1	0,3	4,6	0,4	2,2	0,07	0,03

los esos flóculos (12). En ausencia del aditivo, la viscosidad plástica de todas las pastas oscila entre 0,8 y 1,3 Pa.s, siendo mayor en los cementos con altos contenidos en adiciones. En relación con el esfuerzo de cizalladura, el cemento CEM III/B presenta el valor más elevado, siendo hasta un 27% superior al mostrado por las otras pastas. Esto nos está indicando una elevada cohesión de los flóculos formados en la hidratación de este cemento. La explicación reside en la diferente composición mineralógica y, especialmente, en la diferente superficie específica -Blaine- entre los cementos. El cemento CEM III/B tiene un menor contenido en clínker y una mayor finura.

La presencia del aditivo superplastificante basado en polycarboxilatos induce modificaciones en la viscosidad plástica y en el esfuerzo umbral de cizalladura de las pastas. En relación con la viscosidad plástica, el efecto de la dosificación del aditivo es diferente dependiendo del tipo de cemento y puede ser observado en la Figura 4. En las pastas de CEM I y CEM II/B-V se produce un descenso gradual de la viscosidad según se incrementa la dosificación del aditivo, estabilizándose esa viscosidad cuando la dosificación del aditivo es del orden del 0,5%. Sin embargo, tal y como puede observarse en la Tabla 4, en las pastas de CEM III/B la presencia del aditivo superplastificante produce, una disminución muy brusca de la viscosidad plástica. Cuando el contenido del aditivo es del 0,3%, esa reducción en la viscosidad es del orden del 87%. Dicha disminución se acentúa cuando la dosificación del aditivo es del 0,5%. Contenidos superiores no inducen cambios muy significativos en la viscosidad plástica. Estos resultados están indicando que la composición de los cementos (especialmente el contenido en aluminatos) y sus características físico-químicas influyen en las propiedades dispersivas y fluidificantes de los aditivos superplastificantes, y, por lo tanto, en las propieda-

admixture, the plastic viscosity of all the pastes ranges from 0.8 to 1.3 Pa.s, with the higher values found in blended cements. The CEM III/B cement, in turn, has the highest shear stress, up to 27% higher than the value found for the other pastes. This is indicative of strong bonding among the flocs formed in this cement during hydration. The explanation for this variation lies in the differences in the mineralogical composition and especially in the Blaine fineness of the cements used in the study. Cement CEM III/B is finer and has a lower clinker content.

The presence of polycarboxylate superplasticiser modifies both the plastic viscosity and shear stress of the pastes. The effect of the admixture dosage on plastic viscosity varies depending on the type of cement, as Figure 4 shows. After declining gradually in the CEM I and CEM II/B-V pastes as the admixture dose rises, viscosity flattens at a dose of about 0.5%. In the CEM III/B cement, on the contrary, as Table 4 shows, the presence of the superplasticising admixture produces a very abrupt drop in plastic viscosity. With an admixture content of 0.3%, viscosity falls by 87%. This decrease is accentuated when the admixture is increased to a dose of 0.5%, although higher contents induce no further significant change in plastic viscosity. These findings indicate that the cement composition (particularly the aluminate content) and their physical-chemical characteristics affect the dispersant and fluidifying properties of the superplasticising

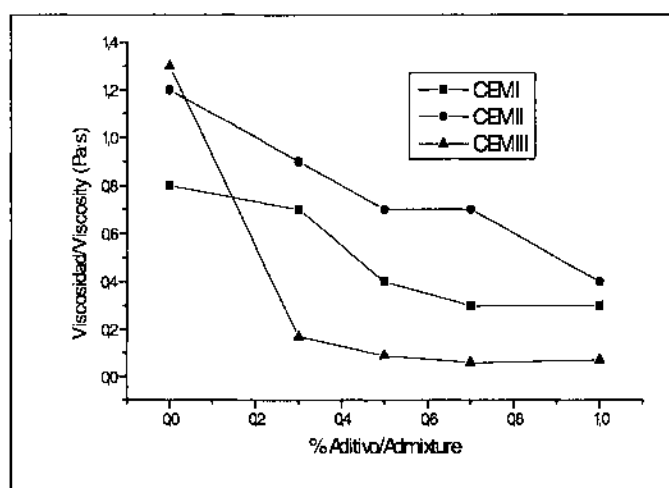


Figura 4.- Relación entre la viscosidad plástica y la dosificación del aditivo para los tres cementos estudiados.

Figure 4.- Relationship between plastic viscosity and dosage of admixture for the studied cements.

des reológicas de las pastas. En todos los cementos estudiados la presencia del aditivo basado en policarboxilatos disminuye el tamaño de los flóculos formados, siendo esa disminución más marcada en los cementos con mayor contenido en adición (y, por lo tanto, menor contenido en clínker) y mayor superficie específica.

En todos los cementos se observa un descenso muy brusco en el esfuerzo umbral de cizalladura cuando la dosificación del aditivo es del 0,3%, respecto a la pasta sin aditivos (ver Figura 5). Este descenso es mucho más marcado en el cemento CEM III/B, siendo superior al 98% frente a descensos en CEM I y CEM II/B-V del 71 y 81%, respectivamente. Estos resultados indican que la adsorción del aditivo no sólo dificulta la floculación, sino que también dificulta la unión y cohesión de los nódulos formados, ejerciendo, por tanto, su efecto dispersante. Este efecto se ve acentuado en los cementos con altos contenidos en adiciones.

Teniendo en cuenta los resultados reológicos obtenidos se pueden establecer las dosificaciones óptimas del aditivo dependiendo del tipo de cemento. En cementos puros, la dosificación óptima estaría en el orden del 0,5% en peso, en los cemento CEM II/B-V (con adición de ceniza volante) se esta dosificación se encontraría entre 0,3-0,5%, y en los cementos con altos contenidos en escoria (CEM III/B) esa dosificación no debería sobrepasar el 0,3% en peso de cemento.

No se ha encontrado una relación directa entre la modificación de la plasticidad de las pastas y el inicio del fraguado. En las gráficas de la Figura 6 se muestra comparativamente la evolución de los tiempos de inicio del fraguado y el esfuerzo umbral de cizalladura en función de la dosificación del aditivo. Se demuestra que aunque a dosificaciones de un 0,3% de aditivo PC, el esfuerzo umbral de cizalladura disminuye drásticamente en los tres cementos, es decir hay un cambio muy marcado en la

admixtures, and therefore paste rheological properties. The presence of the polycarboxylate admixture reduces the size of the flocs formed in all the pastes studied, more intensely in the cements with higher addition (and therefore lower clinker) contents and greater specific surfaces.

When the admixture dose is 0.3%, the yield stress is observed to be much lower in all cements than in the paste without admixtures (see Figure 5). This decline is much more pronounced in cement CEM III/B - over 98% - than in CEM I and CEM II/B - 71 and 81%, respectively. It may be deduced from these results that adsorption of the admixture not only hinders flocculation, but also obstructs the bonding of the nodules formed; this is the underlying reason for its dispersant effect, which is more intense in blended cements, with a high addition content.

The optimum doses of admixture can be established for each type of cement from the rheological findings. In pure cements, the optimum dose would be on the order of 0.5% by weight, in the CE II/B-V (fly ash-containing) cements the optimum would range from 0.3% to 0.5%, and in cement with a high slag content (CE III/B), the dose should not exceed 0.3% of the cement by weight.

No direct relationship was found between modification of paste plasticity and initial setting time. The curves in Figure 6 show initial setting time and yield stress patterns against admixture dosage for all the pastes studied. It will be noted that although the yield stress declines dramatically in all three types of cement with doses of PC admixture of 0.3% -in other words, there is a very pronounced change in the material rheology at this dose-initial, setting times lengthen linearly. Similar

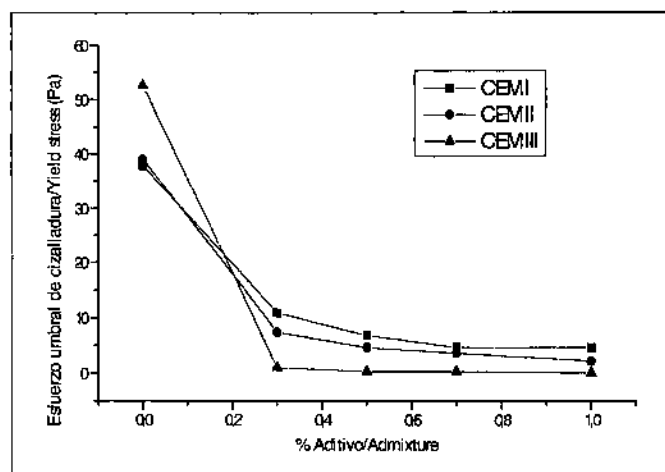


Figura 5.- Relación entre el esfuerzo umbral de cizalladura y la dosificación del aditivo para los tres cementos estudiados.

Figure 5.- Relationship between yield stress and dosage of admixture for the studied cements.

reología de los materiales a esa dosificación, sin embargo, los tiempos de inicio de fraguado se alargan de manera lineal. Algo similar ocurre cuando se valoran las modificaciones inducidas en la viscosidad plástica (ver Figura 7).

findings are observed in the evaluation of the modifications induced in plastic viscosity. (see Figure 7)

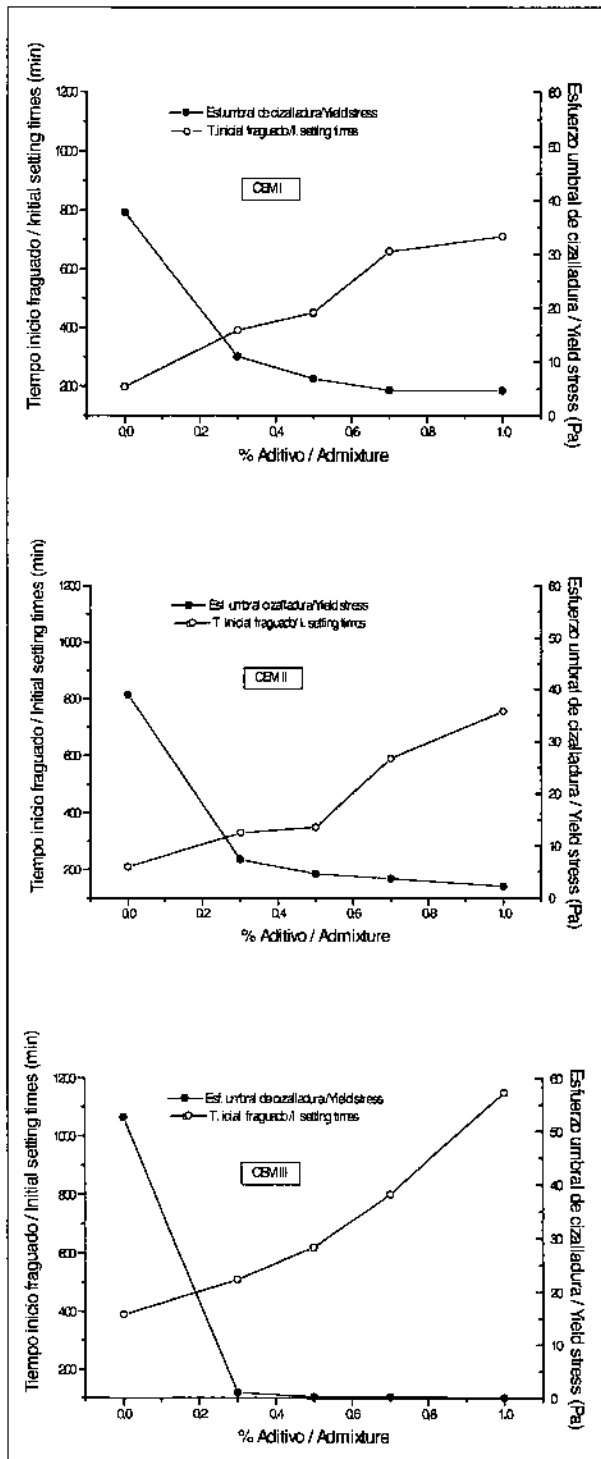


Figura 6.- Relación entre los tiempos de inicio del fraguado y el esfuerzo umbral de cizalladura en función de la dosificación del aditivo.

Figure 6.- Relationship between initial setting times and yield stress as function of admixture dosage.

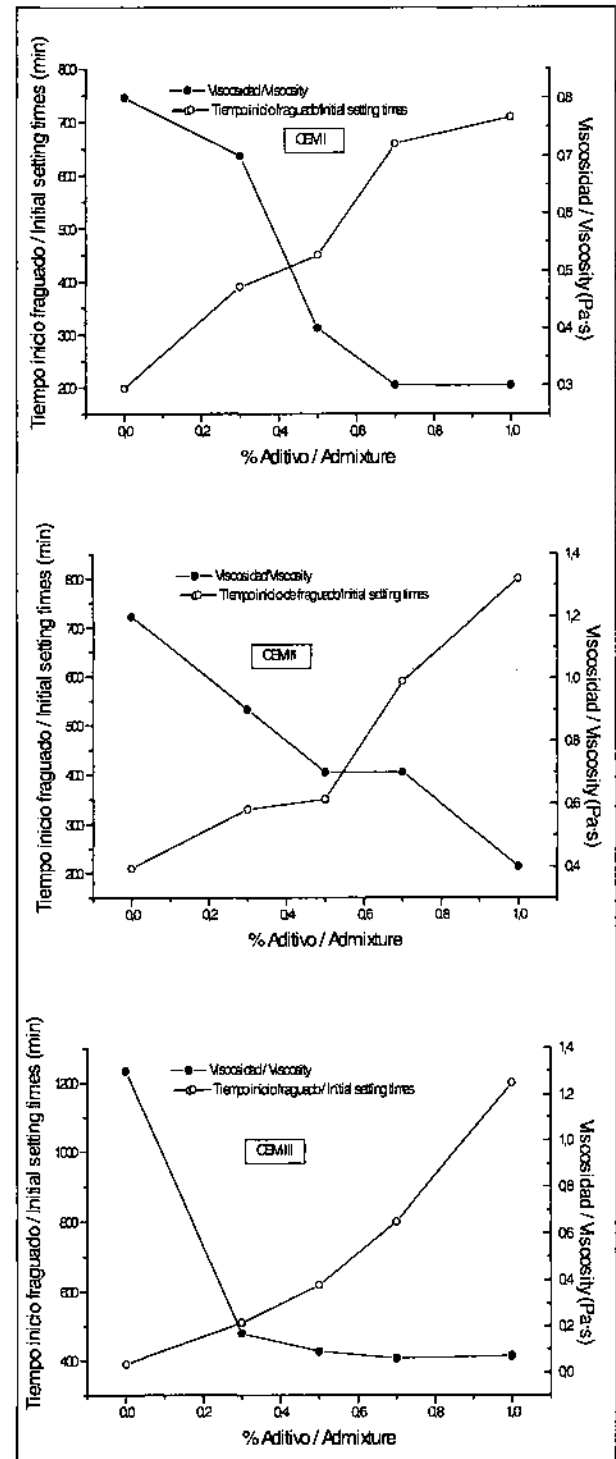


Figura 7.- Relación entre los tiempos de inicio del fraguado y la viscosidad plástica en función de la dosificación del aditivo.

Figure 7.- Relationship between initial setting times and plastic viscosity as function of admixture dosage.

4. CONCLUSIONES

1.- Para una relación a/c dada, existe una relación lineal entre el inicio del fraguado y la dosificación del aditivo basado en policarboxilatos. Las ecuaciones matemáticas que describen el proceso para esos cementos son:

$$\text{CEM I: } y=212.8+554.3x$$

$$\text{CEM II/B-V: } y=160.5+594.2x$$

$$\text{CEM III/B: } y=303.7+845.5x$$

2.- Los resultados obtenidos a través del ensayo del "minislump" y aquellos obtenidos en torno a la determinación de los parámetros reológicos (viscosidad plástica y esfuerzo de cizalladura) coinciden en mostrar que el efecto fluidificante del aditivo superplastificante basado en policarboxilatos es mucho más marcado en los cementos de alto contenido en adición (CEM III/B) que en los cementos puros o con menor contenido en adición. Cuando el contenido del aditivo es del 0,3%, en esos cementos la viscosidad de las pastas disminuye en un 87%, y el esfuerzo umbral de cizalladura en más de un 98%.

3.- Atendiendo a parámetros reológicos se pueden establecer las dosificaciones óptimas del aditivo dependiendo del tipo de cemento. En cementos puros, la dosificación óptima estaría en el orden del 0,5% en peso, en los cemento tipo CEM II/B-V (con adición de ceniza volante) se esta dosificación se encontraría entre 0,3-0,5%, y en los cementos con altos contenidos en escoria (CEM III/B) esa dosificación no debería sobrepasar el 0,3% en peso de cemento.

4.- No se ha encontrado una relación directa entre los parámetros reológicos de las pastas y los tiempos de inicio del fraguado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) la concesión del proyecto MAT2001-1490; asimismo, desean expresar su agradecimiento a A. Gil, J. L. García, L. Ureña y M. Palacios por la colaboración en la realización de los diferentes ensayos de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) S. Hanehara, K. Yamada "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology". Cement and Concrete Research, Vol. 25 (1999) 1159-1165
- (2) R. M. Edmeades, P. C. Hewlett "Cement admixtures". Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4^o Edition. Ed Harbold (1998), pp. 837-896
- (3) D. Hamada, T. Sato, F. Yamato, T. Mizunuma. "Development of new superplasticizer and its applications to self-compacting concrete". VI CANMET/ACI Superplasticizers and other chemical admixtures. Ed. V. M. Malhotra, SP 195-17
- (4) K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa, "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer". Cement and Concrete Research, Vol. 30 (2000): pp. 197-207
- (5) H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, "Influence of kind and added timing organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste". Cement and Concrete Research, Vol. 25, 2 (1995), pp. 353-364

4. CONCLUSIONS

1.- For a given w/c ratio, the initial setting time is linearly related to the dose of the polycarboxylate admixture. The mathematical equations modelling this relationship in the cements studied are presented:

2.- The minislump test results and the rheological findings (plastic viscosity and yield stress) both show that the fluidifying effect of polycarboxylate superplasticising admixtures is much more intense in blended cements with a high addition content (CEM III/B) than in pure cements or blended cements with lower proportions of additions. When the admixture content is 0.3% in those cements, paste viscosity declines by 87% and the threshold shear stress by over 98%.

3.- The optimum admixture doses can be found for each type of cement from the rheological parameters. In pure cements, the optimum dose would be on the order of 0.5% by weight, in the CE II/B-V (fly ash-containing) cements the optimum would range from 0.3% to 0.5%, and in cement with a high slag content (Ce III/B), the dose should not exceed 0.3% of the cement by weight.

4.- No direct relationship was found between paste rheological parameters and initial setting times.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research reported here was funded by the Ministry of Science and Technology (MCyT) project MAT2001-1490; the authors wish to thank A. Gil, J.L. García, L. Ureña and M. Palacios for their co-operation in conducting the tests described in the present study.

- (6) T. Sugiyama, A. Ohta, T. Uomoto "The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers". XI ICCI (Durban) (2003), pp. 560-568
- (7) R. Magarotto, J. Torresan, N. Zeminian "Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete". XI ICCI (Durban) (2003), pp. 514-526
- (8) F. Puertas, T. Vázquez, "Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes". Mater Construcc, Vol. 51, nº 262, (2001) pp. 53-61
- (9) F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez "Polycarboxylate superplasticizer admixtures: Effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes". Advance in Cement Research (submitted)
- (10) M. Palacios, C. Sierra, F. Puertas. "Métodos y técnicas de caracterización de aditivos para el hormigón". Mater Construcc, Vol. 53, nº 269 (2003), pp. 89-105
- (11) D. L. Kantro, "Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste. A miniature slump test". Research and Development Bulletin, R D079.01T, Portland Cement ASSN (1981) pp. 8.
- (12) G. H. Tattersall, P. F. G. Banfill. "The rheology of fresh concrete". Ed. Pitman Advanced Publishing Program. (1983)

* * *

APLICACIONES DE LAS CENIZAS VOLANTES EN EL CAMPO DE LA CONSTRUCCIÓN. EXPERIENCIA ESPAÑOLA

M^a. C. ALONSO, M^a. P. de LUXÁN

Desde principios de siglo las cenizas volantes han sido objeto de estudio a la búsqueda de campos diversos para su utilización. Los primeros trabajos de investigación se deben al Profesor Davis en Estados Unidos y desde entonces se ha recorrido una larga trayectoria en cuanto a la profundización del conocimiento de las características de estos subproductos y de su viabilidad de utilización.

En España se cuenta también con un cúmulo de trabajos, desarrollados desde hace varias décadas, que permiten abrir grandes vías de aplicación. Sin embargo, la proporción relativa entre el consumo de cenizas y su producción es aún bajo. Por ello se han promovido numerosas investigaciones que permitan crear cauces adecuados para su utilización de acuerdo con las características específicas de las cenizas volantes generadas en las centrales termoeléctricas españolas.

En este libro se recogen aquellas aplicaciones que han sido objeto preferente de estudio en España, antecedidas de los principales aspectos de las cenizas volantes españolas en relación directa con su comportamiento como material de construcción y, en general, en su incorporación a cementos, morteros y hormigones. No ha sido objeto de este libro contemplar de modo exhaustivo cada aspecto de las cenizas volantes y de sus mezclas sino, por el contrario, recopilar con sentido divulgativo y bajo aspectos científico-técnicos, las posibilidades que se abren en el sector de la construcción para el uso de estos subproductos. El conocimiento y difusión de sus características pueden potenciar las aplicaciones de estos residuos, que se estima alcancen 800 millones de toneladas a nivel mundial en el año 2010.

La aplicación en el campo de la construcción permite el aprovechamiento de grandes volúmenes de cenizas volantes y ha de estar precedido de estudios específicos para adecuar y optimizar el uso de estos subproductos, por su influencia en el comportamiento y propiedades de los materiales resultantes. Toda aplicación de las cenizas volantes queda implicada por un aspecto normativo, cuyas directrices están reguladas por la Directiva Europea sobre los Productos de Construcción (89/106/CEE). Nuevas aplicaciones requieren el

aval de la investigación sobre el comportamiento y eficacia de estos subproductos, desde las actuales y futuras perspectivas en los nuevos usos que se perfilen, tanto en los nuevos materiales mixtos que se generen como en las regulaciones y nuevas garantías de calidad que avalen su utilización.

*Distribución:
Instituto Eduardo Torroja
Apartado 19.002 Madrid
Telf: 302 04 40 / Fax: 302 07 00*

