

Tesis de Posgrado

Determinación del calor de hidratación de los cementos argentinos con calorímetro adiabático

Miretzky, Bernardo

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Miretzky, Bernardo. (1946). Determinación del calor de hidratación de los cementos argentinos con calorímetro adiabático. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0467_Miretzky.pdf

Cita tipo Chicago:

Miretzky, Bernardo. "Determinación del calor de hidratación de los cementos argentinos con calorímetro adiabático". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0467_Miretzky.pdf

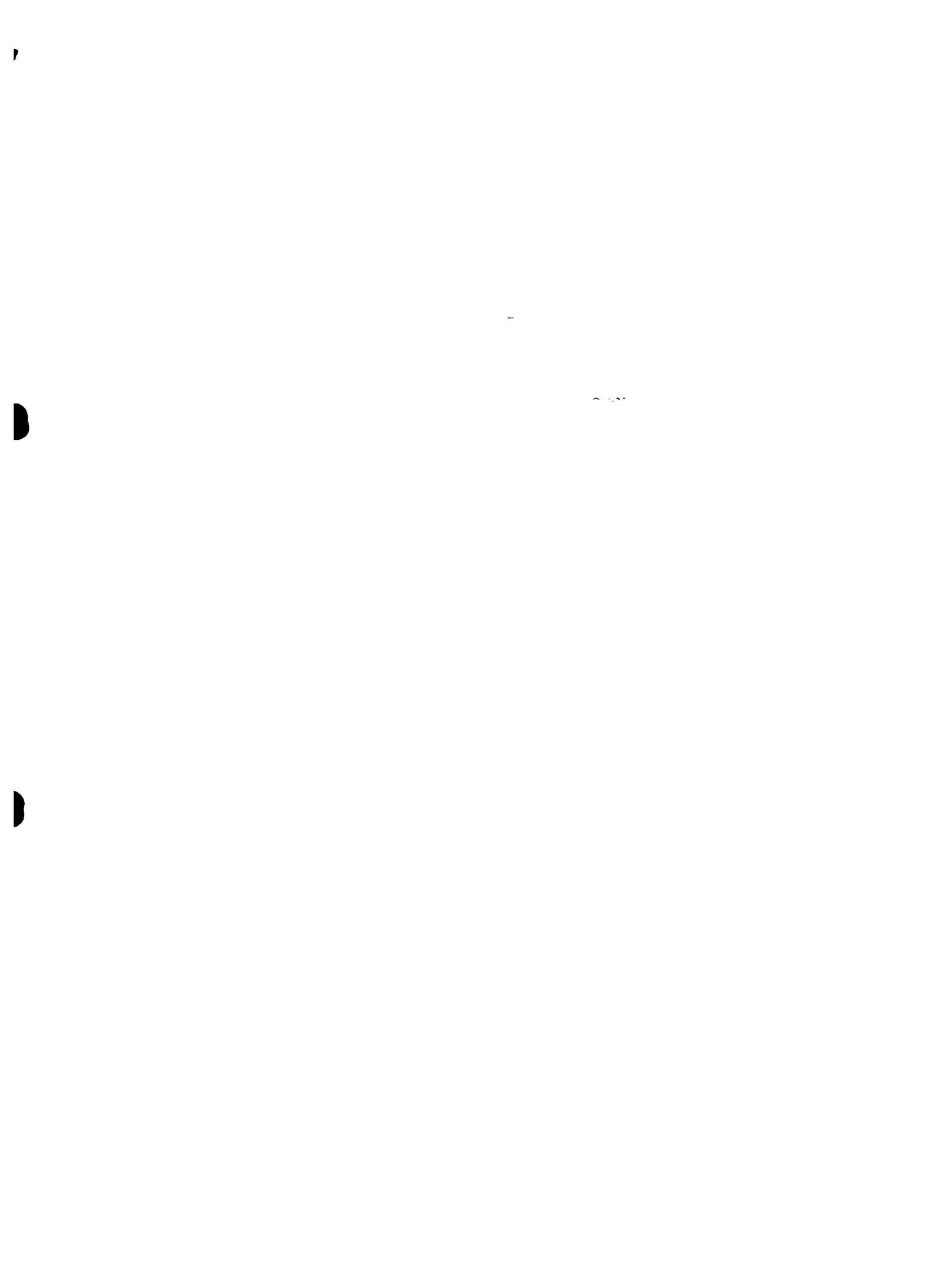
EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



Determinacion del calor de hidratacion de los cementos argentinos con calorímetro adiabático.

- 1°) Finalidad e importancia de la determinación del calor de hidratación de los cementos nacionales.
- 2°) Características generales de las diversas técnicas empleadas corrientemente.
- 3°) El empleo de un calorímetro adiabático con dispositivos registradores de temperatura.
- 4°) Relación entre la composición química y el calor desarrollado por la hidratación.
- 5°) Ensayos.
- 6°) Conclusiones.
- 7°) Bibliografía.

Tesis 467

FOFNA

Finalidad e importancia de la determinación del calor de hidratación de los cementos nacionales.

El calor de hidratación es una propiedad ligada notablemente a la estabilidad técnica del cemento portland y en especial a su constitución química.

El cemento durante el fraguado y el endurecimiento desarrolla calor; en las construcciones de dimensiones corrientes, por el efecto de radiación este calor se disipa rápidamente sin provocar fuertes aumentos de temperatura en los elementos del hormigón.

Solamente cuando se trata de construcciones constituidas por grandes masas de hormigón como por ejemplo en los diques, en los fundamentos macizos de grandes construcciones, etc. el calor desprendido por el cemento se resiste a repartirse tan fácilmente y la temperatura puede elevarse notablemente trayendo consigo la dilatación de la masa.

Ulteriormente, cuando la temperatura baja, la masa se contrae comenzando por las superficies exteriores, de donde nacen las tensiones que provocan las fisuras, el agua puede penetrar y durante las heladas provocar la disgregación del hormigón.

por otra parte, el desprendimiento de calor, puede presentar ventajas; así facilita el hormigonado en zonas frías; el calor desarrollado permite que el fraguado y endurecimiento se realice normalmente.

FOENBA.

Resulta de estas consideraciones que el conocimiento del calor desprendido por el cemento es de un interés práctico.

Así ciertos pliegos de condiciones comienzan a prescribir el número de calorías que pueden ser desarrolladas en el curso de la hidratación de un gramo de cemento.

En la República Argentina, prácticamente, el total del cemento portland consumido es de producción nacional y la capacidad anual de fabricación pasa los 2.000.000 de toneladas, mientras que el consumo anual es algo superior a 1.000.000 de toneladas. Esto da una idea de la importancia, dentro del panorama industrial de nuestro país, de la industria del cemento portland. Existen dos tipos de cementos aprobados por el pliego de condiciones oficial, para la recepción para obras nacionales, son el cemento portland y el cemento portland de alta resistencia inicial. El Ministerio de Obras Públicas de la Nación, por intermedio de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, verifica y otorga, los certificados de constancia de aprobación, de las condiciones exigidas por el pliego oficial para las distintas marcas de cemento, que existen en el mercado. En el referido pliego de condiciones, cuya última edición es la del año 1931, no se especifica alguna condición que rija el calor máximo a desarrollar por hidratación del cemento portland.

En consecuencia, y salvo casos especiales, en todas las obras se estipula que el cemento a emplear satisfaga exclusivamente el pliego de O.S.N. 1931. En obras de grandes masas, o estructuras de hormigón, debe tenerse muy en cuenta, la contracción que sufren esas masas por el enfriamiento subsiguiente al fraguado que con cementos portland normales se produce con una elevación apreciable de temperatura, debida a la reacción térmica por hidratación del cemento empleado.

Esas dilataciones y contracciones, son, sin embargo, completamente equilibradas calculando juntas especiales en las estructuras y es así que se han podido construir grandes diques, muros de embalse, escolleras, pistas etc. sin inconvenientes estructurales, pero es indudable que un conocimiento real de las calorías desarrolladas durante el fraguado, o sea en realidad, un conocimiento de la temperatura final del hormigón, durante el fraguado, permitiría calcular esas construcciones con mayor amplitud, mayor seguridad y mucho menores inconvenientes.

Para atenuar los efectos del calor del fraguado se han empleado distintos procedimientos que significan en algunos casos tratamientos previos del cemento a emplear, como veremos más adelante, en otros la composición química del cemento, en otros por fin, técnicas especiales en la preparación y colada del hormigón.

El Reclamations Service de los Estados Unidos de Norte América

ha empleado los siguientes procedimientos para disminuir el calor de hidratación del hormigón empleado en grandes obras:

- 1°) Empleo del cemento de bajo calor de hidratación (Low heat cement).
- 2°) Enfriamiento artificial del hormigón, inmediatamente después de ser colocado, haciendo circular aire frío por conductos que se dejan en el interior de la masa del mismo, etc.
- 3°) Colocación del hormigón en tiempo frío, para que, por efecto del desarrollo del calor de fraguado, la masa llegue posteriormente a la temperatura media local.
- 4°) Preenfriamiento de los materiales, especialmente de los agregados.
- 5°) Limitación de la rapidez en la marcha de la construcción.
- 6°) Reducción del peso de cemento, para fabricar el hormigón que ha de ocupar la parte interior de la masa de la estructura.

En la construcción de los grandes muros de embalse, Boulder, Seminoe y Grand Coulee, se emplearon los procedimientos 1, 2 y 5. En la del embalse Bonneville, en el río Columbia, se adoptaron los 3, 5 y 6.

Hemos tenido la oportunidad de ensayar con nuestra técnica, el calor de hidratación desarrollado por el fraguado del cemento, empleado en la construcción de dos grandes diques en

la provincia de Tucumán, los diques El Cadillal y Escaba, donde se usará un total de aproximadamente 3.000.000 de bolsas (de 50 kilos cada una) y donde los efectos de dilatación y contracción del hormigón han sido compensados con juntas cada 15 o cada 30 metros según el lugar de la estructura, no habiéndose observado hasta la fecha ningún inconveniente atribuible a la reacción térmica del cemento, a pesar de que según nuestras experiencias y el cálculo teórico de las calorías a desarrollar por el cemento empleado es apreciable y del orden de las 100 calorías por gramo (promedio de dos tablas distintas) o 54 calorías en las primeras 42 horas véanse nuestros ensayos números 8 y 9.

Consultados los técnicos que intervienen en la construcción han afirmado que las dilataciones observadas en las juntas construídas exprofeso no pasan de 10 mm. de largo cada 30 metros aproximadamente.

Se ha determinado con relativa precisión el coeficiente de dilatación del cemento y del hormigón (10 a 14×10^{-6}) de manera que conocido el calor desarrollado por la hidratación del cemento en un hormigón y conocida su capacidad calorífica que es aproximadamente la que corresponde a un calor específico entre 0 y 100°C de 0.271 es tarea sencilla calcular en función de la composición del hormigón, del agua empleada, del tiempo de fraguado y la temperatura ambiente, la dilatación que aparecerá en

una determinada estructura de gran masa. Se entiende que se trata de aplicar estas consideraciones a grandes masas de hormigón donde el sistema es prácticamente adiabático, pues en pequeñas estructuras el calor de fraguado es rápidamente perdido por radiación, convección, conducción etc. y lógicamente tiene poca importancia la temperatura resultante.

Se desprende entonces de estas consideraciones la finalidad de información de nuestro trabajo, que esperamos aporte un conocimiento más, sobre los cementos argentinos.

Características generales de los métodos calorimétricos de aplicación corriente.

Existiendo diversas técnicas para la medida del calor desarrollado por hidratación del cemento portland hacemos una muy sumaria descripción de las técnicas corrientes calorimétricas. Es evidente que no es aplicable cualquier técnica calorimétrica ordinaria que se base sobre la medida de elevación de temperatura de una masa de agua en termóstatos corrientes pues la reacción que nosotros hemos de medir tiene una duración que va desde 24 horas hasta semanas si es necesario.

En consecuencia se emplean tres técnicas fundamentales para la medición y que dividimos en:

Métodos por disolución

En el método por disolución se mide la disminución de la energía latente ocasionada por la reacción del cemento.

En líneas generales la técnica consiste en disolver 10 gr. del cemento a estudiar en ácido fluorhídrico y medir la cantidad de calor desarrollada y que designamos con Q_1 .

Se confeccionan con el mismo cemento galletas de pasta pura y se somete estas galletas al endurecimiento, en condiciones precisas de duración, temperatura, estado higrométrico etc.

Se toma luego una cantidad de cemento endurecido correspondiente a 10 gr. del cemento estudiado, se pulveriza perfectamente y luego se disuelve en ácido fluorhídrico, llamando Q_2 la cantidad de calor desarrollado.

La diferencia $Q_1 - Q_2$ representa la pérdida de energía latente o sea entonces la cantidad de calor perdida por hidratación. Este método da resultados precisos que no pueden ser contrastados.

Método adiabático

En el método adiabático se trata de suprimir todo los intercambios de calor colocando los aparatos donde se produce la reacción en un recinto donde la temperatura es automáticamente mantenida en equilibrio con la temperatura de la muestra y sigue toda las modificaciones de ésta.

Si la masa calorífica o equivalente en agua del mortero estudiado es m , si se llama θ^0 la temperatura inicial y θ la temperatura en el instante t , la cantidad de calor desarrollado en el instante t es: $m (\theta - \theta^0)$.

Es fácil concebir la posibilidad de registrar automáticamente la temperatura, y si se conoce m se puede obtener por una transformación muy simple la curva de desprendimiento de calor en función del tiempo.

Muchos aparatos automáticos han sido utilizados y entre ellos citamos que el British Research Institute empleó un termómetro diferencial a vapor de cloroformo, otros han utilizado termómetros diferenciales eléctricos.

Hay investigadores que han estudiado las diversas ventajas e inconvenientes de ambos métodos. Sin embargo podemos demostrar que utilizando cuplas termoeléctricas delgadas (0.5 mm) la transmisión de calor a estas, fuera del calorímetro adiabático, es despreciable.

Se ha discutido que la determinación del calor de hidratación en calorímetros adiabáticos adolece del inconveniente muy grave de dar resultados afectados de una indeterminación de principio sobre el valor que ha de darse al equivalente en agua de los morteros. Las determinaciones del calor específico del cemento y de los agregados tanto calcáreo como silícicos son poco precisas. El calor específico del agua al estado líquido es 1 por definición. Además se dice que se ignora si el agua en forma cristalizada se encuentra en determinada proporción, o si está fijada en forma zeolítica, o fijada por absorción, si debe considerarse al estado sólido o al estado líquido y aún conociendo esas proporciones éstas varían con el tiempo de reacción según leyes que no conocemos.

Método calorimétrico con botellas "termo"

En el método con botellas termo se aprovecha la propiedad característica de estas botellas aislantes constituidas por recipiente de vidrio de doble pared al vacío y plateadas, de conservar durante períodos de tiempo relativamente largos, la temperatura de los materiales en ellas colocadas. En realidad con el método de las botellas termo se reemplazan los termóstatos con estas botellas y se mide directamente la temperatura desarrollada por hidratación del cemento colocado en pasta en su interior. Con este método se puede trazar una curva de calorías desprendidas en función del tiempo y luego calcular por relaciones adecuadas las cantidades de calor desprendidas por gramo de cemento hidratado. Este método si bien aparentemente es el más indicado para el estudio de la reacción térmica del cemento con el agua, necesita la aplicación de factores prácticos que corrijan las pérdidas de temperatura del termo en función de la temperatura de la masa interior con respecto a la temperatura ambiente o exterior, en función de la masa del mismo termo y de la velocidad de aumento de la temperatura etc.

Comparación de los métodos para la medida del calor de hidratación del cemento portland.

En un Congreso Internacional reunido en Londres en Abril

de 1937 por la Asociación Internacional de Ensayos de materiales F. M. Lea presentó una comunicación llamada: Méritos comparativos de los métodos adiabáticos y de disolución. Según el informe, dice que una considerable atención se ha prestado en los últimos años a la medición del calor de hidratación de los cementos utilizados en grandes estructuras y grandes masas de hormigón.

Los métodos que han sido usados para la medida del calor de hidratación pueden ser ampliamente agrupados en tres clases:

1°) Calor de disolución: método por disolución para cementos de bajo calor de hidratación según pliegos de condiciones Norteamericanas.

2°) Métodos calorimétricos adiabáticos.

3°) Métodos no adiabáticos y semiadiabáticos.

Comparación de dos métodos:

Una comparación de los resultados obtenidos con métodos adiabáticos y métodos por disolución se efectuó en un informe de la Comisión Internacional de grandes diques reunidos en Washington 1936 y también se comparó el empleo de botellas termo por un Comité Sueco que estudiaba las reglamentaciones para la construcción de grandes diques.

El método por disolución involucra como ya lo hemos dicho,

la determinación del calor de disolución de una pasta de cemento hidratada y sin hidratar en un disolvente ácido: Nítrico y fluorhídrico y el cálculo del calor de hidratación por diferencia. El cemento hidratado se prepara curando (°) muestras especiales del cemento a estudiar un día a 22°C y luego a una temperatura seleccionada arbitrariamente a 58°C. En el método adiabático el ensayo se efectúa con muestras de pastas o morteros estacionados bajo condiciones tales que no haya pérdida del calor de la muestra cuya temperatura aumente progresivamente y proporcionalmente con la cantidad de calor desarrollada por la hidratación del cemento. Usando reguladores apropiados se logró aumentar la temperatura del calorímetro con la misma velocidad que la de la muestra, previniendo así toda pérdida de calor.

Al calcular el calor desarrollado en calorías por gramo de cemento del aumento de temperatura observado en las muestras de concreto, el calor específico del cemento fué considerado como de 0.271, mientras que H. Sheard en "Thermal Constants of Setting Concrete" Proc. Phys Soc. 1936 vol. 48.498 consideró 0.25 para el concreto 1:2:4:0.6 (cemento: arena: grava: agua) lo que significa que un aumento de temperatura de 1°C equivale a 1.9 calorías por gramo de cemento.

Los valores obtenidos para el calor de hidratación varían con el tiempo de ensayo y se observa que para cementos normales (°) curado: significa estacionamiento en medios adecuados del cemento o mortero durante el fraguado.

les la evolución de calor a los 7 días es algo mayor que a los 3 días pero para cementos de bajo calor de hidratación como los cementos puzolánicos la velocidad del desprendimiento de calor es menor y entonces si bien el resultado a los 28 días de hidratación puede ser cercano al de un cemento portland standard la diferencia está en que a los 3 días sólo alcanza a desarrollar aproximadamente el 30 % del calor total de hidratación.

Con cementos normales la velocidad de evolución de calor es grande y el aumento de temperatura de la masa del cemento u hormigón acelera más aún la velocidad de hidratación y por consiguiente el aumento de temperatura.

Con cementos de evolución normal de calor de hidratación la temperatura del hormigón conservada adiabáticamente aumenta rápidamente y en tal forma que su temperatura promedio en los primeros 7 días no es muy diferente de 38°C que es la temperatura usada en el método calorimétrico por disolución; pero con cementos de bajo calor de hidratación o sea de evolución lenta de calor, el concreto conservado adiabáticamente, mantiene una temperatura de 38°C para la mayor parte del período. Para tales cementos deben esperarse resultados más altos con el método por disolución que con el método adiabático.

En principio, el método adiabático, parece preferible al de disolución, desde que prácticamente las condiciones en los primeros períodos de la colocación de grandes masas de hormigón se aproximan muy de cerca a las condiciones adiabáticas. Se ha demostrado, que las temperaturas alcanzadas en grandes masas de hormigón pueden ser predichas en relaciones definidas por la medida del aumento de temperatura de hormigones experimentales similares, en laboratorios con calorímetros adiabáticos. (*)

Los laboratorios de la Building Research Station han hecho pruebas comparativas con cementos de varias marcas y utilizando calorímetros adiabáticos.

El método adiabático permite determinar la curva completa de evolución de calor durante el período de ensayo, que se entiende no pasa de 3 á 7 días y en consecuencia no se aplica a los 28 días. Por ello, para determinar el calor de hidratación a los 28 días, parece preferible utilizar el método por disolución. Además la diferencia entre los resultados obtenidos por los métodos de disolución y adiabáticos a los 28 días parece ser muy pequeña.

Por último un subcomité de cementos especiales para grandes diques en su Congreso Internacional recomienda como método Standard el calorímetro adiabático.

(*) Tomando en cuenta el dosaje de las mezclas y las capacidades caloríficas de los componentes; la temperatura media ambiente etc.-

Calorímetro adiabático empleado experimentalmente para la determinación del calor de hidratación de cementos argentinos.-

De la revista de métodos empleados internacionalmente, para la determinación del calor de hidratación de los cementos, observamos que dada la característica uniforme de la composición química de los cementos de industria argentina, es dable aplicar un método común a todos ellos.

Desde que los cementos nacionales, por su composición química y sus características físicomecánicas, pueden ser clasificados como cemento portland standard o normal, se impone como técnica para la medida el empleo de un método adiabático o semiadiabático en lugar de un método por disolución.

Ya hemos dicho que el método adiabático es generalmente recomendado para el estudio de la reacción térmica del cemento con el agua hasta las primeras 72 horas después del fraguado. En realidad, en la práctica corriente de la construcción de grandes masas de hormigón, solo es necesario conocer con cierta aproximación, la temperatura a que pueden llegar por el calor de hidratación del cemento em leado en las mismas.-

En ese caso, el método por termostatos adiabáticos tiene la ventaja sobre el método por disolución de dar una cifra directa acerca de la temperatura que alcanza una masa de hormi-

gón en condiciones adiabáticas o similares.

En nuestros ensayos hemos aplicado en consecuencia una combinación de los métodos adiabáticos y botella termo.

Aprovechamos las ventajas que representan como recipiente aislado la botella termo y eliminamos el factor de corrección de temperatura por enfriamiento del termo, colocando este, en un termóstato que al estar a temperaturas casi iguales a las del termo en todo momento de la experiencia, cumplía la condición de adiabaticidad.

Es evidente la importancia que reviste el empleo de una técnica como la nuestra, en el conocimiento de las temperaturas a que llegan masas de hormigón, mortero o cemento puro, en las primeras 72 horas de empastado con agua, ya que las condiciones que en la práctica existen en las grandes masas de hormigón que se utilizan en la construcción de diques, muros de embalse, presas etc. son casi adiabáticas.

Como hemos hecho notar, en grandes masas de hormigón, debe tomarse en cuenta la dilatación y la contracción de estas, por los cambios de temperatura, tanto durante el fraguado del hormigón, como durante su curado al aire ambiente.

El coeficiente de dilatación térmica del hormigón es muy parecido al del hierro, en general algo inferior. Se toma ordinariamente para coeficiente de dilatación térmica del hormigón 11×10^{-6} . En tablas como Handbook of Chemistry and Physics

por Charles D. Hodgman y Harry N. Holmes figura para el hormigón y cemento $10 - 14 \times 10^{-6}$ y para el hierro entre $- 18^{\circ}$ y 100°c 11.40×10^{-6} .

Es decir, para estructuras sometidas a no muy grandes temperaturas, la diferencia de dilatación no produce acciones importantes.

Sin embargo, en las construcciones de gran masa, el calor desarrollado durante el fraguado del hormigón, se hace sentir muy especialmente a medida que se elimina. Si no se construyen juntas adecuadas de contracción térmica, se originan grietas con el consiguiente peligro para la integridad de la estructura. Como en nuestro país, para obras nacionales, solo se acepta cemento previamente aprobado por el Ministerio de Obras Públicas de la Nación y que cumple con las especificaciones del pliego del año 1931, el calor desarrollado por el fraguado es el que corresponde prácticamente a cemento standard y nuestro interés ha sido el de relacionar la aproximación con que es posible calcular por la fórmula de su composición química el calor de hidratación de esos cementos.

En realidad en las primeras 50 horas se produce durante el fraguado el desprendimiento máximo de calor, pero tratándose, de períodos de tiempo relativamente largos, hemos adoptado el empleo de medición de temperatura por registros automáticos. Como ello hemos eliminado factores de error que pueden ocurrir

Comunmente en lecturas termométricas que duran 35 a 50 horas como ser, error de apreciación de la temperatura, fatiga personal, malas maniobras durante el ensayo etc.

El material empleado en nuestros ensayos de medida del calor de hidratación de los cementos nacionales con calorímetro adiabático fué el siguiente:

- 1°) Botellas termo de 500 cm³ y 2000 cm³ de capacidad.
- 2°) Un termóstato constituido por un recipiente de doble pared construido con chapa de hierro de 1 mm. de espesor munido de un sistema de circulación de agua caliente y un sistema de calefacción eléctrica.
- 3°) Termo cuplas de hierro-constantan de 0.5 mm. de diámetro y que dan una diferencia de potencial de 0.0527 mv por cada grado centigrado de temperatura cuando la punta^(*) fría está a 0°c.
- 4°) Un equipo registrador potenciométrico (Micromax modelo R Leeds and Northrup Philadelphia U.S.A.).
- 5°) Un equipo regulador y registrador de temperatura Rotax de 30cm de diámetro de The Foxboro Company Mass U.S.A.
- 6°) Un potenciómetro con pila patron Weston de 1.019 volts
- 7°) Un vaso de cobre.
- 8°) Tapones de goma con orificios para salida de la termo cupla (punta caliente) y con válvula de goma para vapor de agua.

(*punta: soldadura de los dos alambres: hierro y constantan.

Las botellas termo utilizadas, son las comunes en el comercio, y hemos empleado dos tipos según su capacidad, la de 500 cm³. se utilizó para la medida del calor de hidratación en pastas puras de cemento y hubo que utilizar una para cada ensayo, pues luego de fraguada la pasta no servían más, hemos preferido esto a pesar de enochar así el método, pues al tratar de colocar algún recipiente metálico o de papel que fuese fácilmente separado del termo junto con el cemento, observamos muy disminuida la capacidad del termo y en consecuencia la cantidad de cemento utilizada en la medida. Para el ensayo del calor desarrollado en el fraguado de hormigones, utilizamos una botella termo de 2000 cm³ de capacidad, de boca ancha y en la que fácilmente se pudo colocar un vaso de cobre en el que se encontraba el hormigón en ensayo. Estos vasos termo fueron previamente tarados y determinamos experimentalmente la capacidad calorífica de ellos, tanto para los termos chicos como para el termo grande hidratando en ellos cal viva procedente de la calcinación de carbonato de calcio puro para análisis y cuyo calor de hidratación es de 327 calorías por gramo de CaO. Se observó que la capacidad calorífica en los dos tipos de termo corresponde al 40% del peso de vidrio del termo, y así en todo los casos hemos calculado la capacidad calorífica pesando el termo y tomando en cuenta el 40 % de su peso. Se fijó en cada caso la capacidad calorífica y ensayos efectua-

dos paralelamente con un mismo cemento en ambos termos permitieron fijar positivamente las respectivas capacidades caloríficas.

Los termos utilizados son las botellas de doble pared platada al vacío, que se consiguen corrientemente en el comercio, las nuestras son de fabricación holandesa y hemos efectuado contraste de aislación térmica colocando en ellas agua a 92° de temperatura y midiendo a intervalos de media hora la temperatura. La botella termo se hallaba en su envase original y tapada con un tapón con un orificio para el paso del termómetro de vidrio con escala de opalina graduado al 0.1°c.-

Acompañamos una tabla de las lecturas efectuadas:

<u>Hora</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Hora</u>	<u>Temperatura</u>
17.00	92.0°c	21.30	80.5°c
17.30	91.5°c	22.00	79.5°c
18.00	89.9°c	22.30	78.5°c
18.30	88.0°c	23.00	77.2°c
19.00	87.0°c	23.30	76.0°c
19.30	86.5°c	24.00	75.0°c
20.00	84.0°c	24.30	74.0°c
20.30	82.8°c	1.00	73.0°c
21.00	81.6°c	1.30	72.0°c

<u>Hora</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Hora</u>	<u>Temperatura</u>
2.00	71.0°C	9.00	60.2°C
2.30	70.2°C	9.30	59.7°C
3.00	69.4°C	10.00	59.0°C
3.30	68.5°C	10.30	58.5°C
4.00	67.9°C	11.00	57.8°C
4.30	66.8°C	11.30	57.1°C
5.00	66.0°C	12.00	56.8°C
5.30	65.3°C	12.30	56.0°C
6.00	64.3°C	13.00	50.5°C
6.30	63.7°C	13.30	45.0°C
7.00	63.0°C	14.00	39.0°C
7.30	62.2°C	14.30	37.0°C
8.00	61.5°C	15.00	35.2°C
8.30	61.0°C		

Después de esta comprobación se llega a la evidencia de la necesidad de emplear un calorímetro que compense las pérdidas por radiación del termo, que como se ve en la tabla anterior si bien es un recipiente aislante, para experiencias de cierta duración no es adecuado. Además también se comprueba que el empleo de un termómetro de vidrio tiene el inconveniente de ofrecer una masa calorífica no despreciable y en

constante contacto con el medio exterior, lo que obligaría el empleo de correcciones de temperatura no siempre fáciles de efectuar. Por todo esto, es que tiene valor, el empleo de cuplas termoeléctricas de pequeña masa y que se adaptan a potenciómetros y no a voltímetros como se hacía hasta hoy. El empleo de potenciómetros registradores ha ampliado grandemente la seguridad de nuestro método ya que la medida de temperatura con termo cupla puede ser discutida si se efectúa la medición por voltímetros que tienen cierta resistencia, función del circuito, mientras que con potenciómetro, cualquiera que sea la longitud y tipo del circuito no se afecta prácticamente la diferencia de potencial que hay entre la punta fría y la punta caliente en la termo cupla.

La medida de la temperatura, en la masa de cemento o de hormigón, se efectuó utilizando una termo cupla de hierro-constantan de 0.5 mm. de diámetro de la cual la punta caliente se encontraba en la masa de cemento y la punta fría en un termo en cuyo interior había siempre hielo y agua destilada.-

Las puntas de la termo-cupla iban conectadas a un potenciómetro registrador, marca Micromax, de la Leeds & Northrup Company, cuyas características principales pueden sintetizarse diciendo que se trata de un aparato que utiliza el principio de la medida de temperatura con termo-cupla por diferencia de potencial, exclusivamente, en comparación con una pila patrón.

Estos instrumentos, equilibran cada 30 segundos, por medio de un mecanismo adecuado, la diferencia de potencial de la termo-cupla con respecto a la pila patrón, y el trabajo necesario para balancear la diferencia de potencial es suministrado sin pérdida de energía o voltaje de la termo-cupla lo que asegura una medida muy precisa de temperatura. Acompañamos un esquema del circuito con que trabajan estos equipos y además en el esquema de la instalación total ubicamos el lugar del Micromax. En nuestro trabajo acompañamos los gráficos inscriptos por este equipo para el desarrollo de temperaturas en las masas de cemento u hormigón, durante su fraguado.

En realidad el aparato Micromax a nuestra disposición fué originalmente construido para medir temperaturas entre 0 y 500°C empleando termo cuplas Chromel-Alumel pero adaptamos el mecanismo de inscripción y sustituimos las cuplas de Chromel-Alumel por cuplas de hierro-constantan de 0.5 mm. de diámetro y en comparación con un potenciómetro de laboratorio calibramos el equipo Micromax llegando al resultado de que cada división del gráfico inscripto corresponde a 1.4°C, además por un circuito en paralelo hemos contrastado las temperaturas en cada caso, midiendo los potenciales desarrollados y sabiendo que cada 0.0527 mv. de diferencia de potencial equivalen a 1°C de temperatura. En cada ensayo hemos com robado así, si las tem-

peraturas iniciales máxima y final inscriptas por el Micro-max, correspondían a las que resultaban de la diferencia de potencial medida en nuestro potenciómetro de laboratorio.

Los resultados han sido así siempre muy satisfactorios dentro de la aproximación de nuestro método en el que ha sido preferible antes que una exactitud de mayor orden decimal un automatismo práctico y reproducible.

El termóstato utilizado en nuestras experiencias tiene la forma y dimensiones que se indican en el esquema general de nuestra experiencia. Fué construido en chapa de hierro, de 1 mm. de espesor, y constituye en realidad, un recipiente de doble pared, en el que circula agua a la temperatura necesaria, basándonos simplemente en el principio de la menor densidad del agua caliente. El recipiente es cilíndrico, tiene un diámetro exterior de 350 mm. y el espacio entre una y otra pared es de 60 mm. quedando en consecuencia, como termóstato propiamente dicho, un tubo de 200 mm. de diámetro y 350 mm. de altura. La parte inferior del termóstato y entre las dos paredes del mismo tiene una cañería circular de hierro, de media pulgada de diámetro, perforada con agujeros de 2 mm. de diámetro cada 50 mm. de longitud y que comunica con un recipiente metálico de 75 mm. de diámetro y 225 mm. de largo en cuyo interior existe una resistencia eléctrica para la calefacción del agua y cuya conexión y forma de funcionamiento

explicamos más adelante. En la parte superior del termóstato existe una salida de media pulgada de diámetro que por un recipiente provisto con un agitador a 2000 revoluciones por minuto hace circular el agua desde la parte inferior del termóstato hasta la superior y desde ésta atravesar el recipiente con la resistencia eléctrica y volver nuevamente al termóstato y así continuamente cuando funciona el equipo.

La regulación de temperatura del termóstato se hace haciendo circular agua a una temperatura con aproximación de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ sobre la temperatura que registra la termocupla en la masa de cemento u hormigón. Esto se logra en nuestro equipo conectando la resistencia eléctrica de calefacción a un regulador registrador Potax cuyo diseño y principio de funcionamiento consiste en un dispositivo que mide temperaturas por medio de un bulbo de cobre lleno de un líquido termométrico (Cloroformo etc) cuya dilatación o contracción actúa sobre un sistema que a su vez actúa sobre resistencias eléctricas calibradas en un circuito tal que fijando por medio de un registrador puntos determinados del circuito abre o cierra éste. Es decir que fijada una determinada temperatura o sea una determinada resistencia eléctrica en el Rotax las temperaturas registradas por el bulbo de cobre hacen que el circuito se abra o cierre con una aproximación de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. En nuestro caso existen dos formas de conectar el Rotax al termóstato, en un caso se puede

conectar el sistema en tal forma que la resistencia eléctrica quede fuera de circuito cuando la temperatura que registra el bulbo de cobre esté 0.5°c por encima de la que se fija en el regulador mientras que en el otro caso, el circuito se abre cuando la temperatura es 0.5°c inferior a la fijada en el regulador. Hemos utilizado los dos sistemas sin encontrar mayores diferencias.

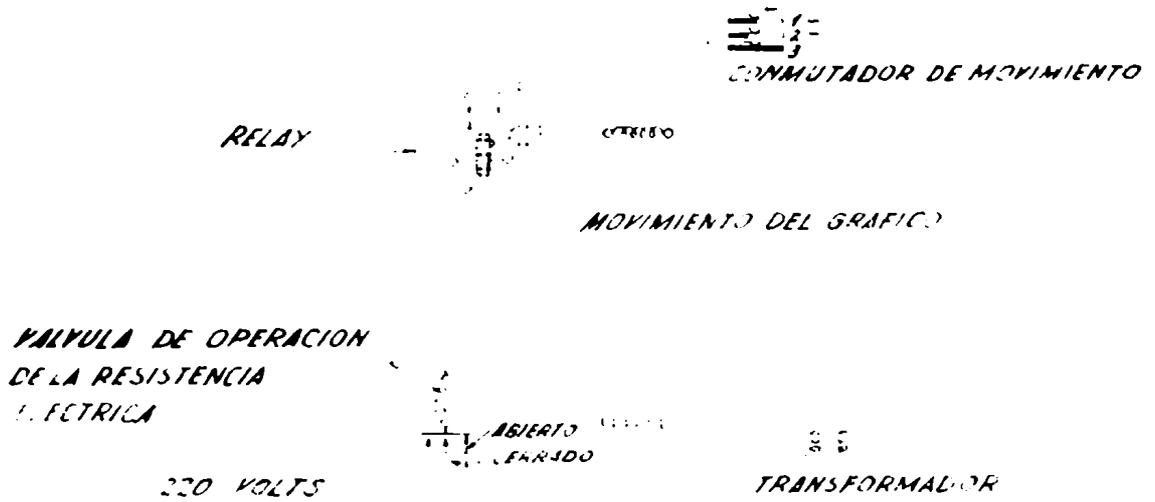
En el plano general "calorímetro adiabático" hemos fijado las conexiones existentes en el circuito termóstato-resistencia eléctrica de calefacción y regulador registrador Rotax y a él nos remitimos para abreviar nuestra exposición.

Las termoculas utilizadas son de procedencia Norteamericana, adquiridas a Leeds & Northrup Company Philadelphia, de hierro-constantan de 0.5 mm. de diámetro, y fueron calibradas por nosotros midiendo las diferencias de potencial con un potenciómetro de laboratorio y las temperaturas de los baños de aceite utilizados para calentar, con termómetros contrastados especialmente. La punta caliente, protegida por un tubo de vidrio, era sumergida en vasos con aceite mineral calentado a diversas temperaturas y la punta fría se mantuvo constantemente en termos con hielo y agua destilada.-

El resultado ha sido de una diferencia de potencial de 0.0527 mv. por cada grado centígrado de temperatura cuando la punta fría se encuentra a 0°c .

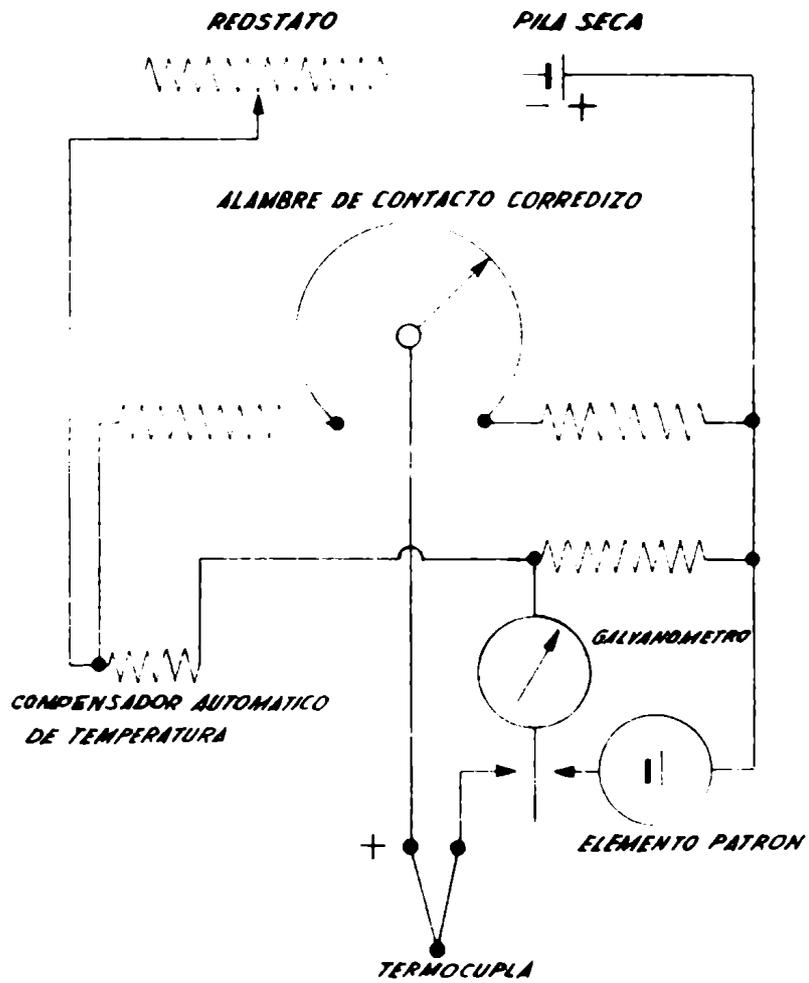
ROTAX

CIRCUITO DEL REGULADOR Y REGISTRADOR DE TEMPERATURA



MICROMAX

CIRCUITO DEL POTENCIOMETRO REGISTRADOR



La relación entre el calor de hidratación del cemento portland y su constitución química.

El calor de hidratación del cemento se compone del calor de disolución de los constituyentes anhidros del "clinker" en el agua, del calor de precipitación de los hidratos de la solución, del calor de hidratación de la cal libre, de los sulfatos de calcio anhidro o hemihidrato y del calor de formación de sulfo aluminato de calcio hidratado.

Puesto que los hidratos formados por la reacción del agua con el cemento son poco solubles, resulta que el calor de precipitación se desarrolla rápidamente después del calor de disolución; igualmente la hidratación de la cal viva finamente molido, del yeso anhidro, del yeso hemihidrato y de la reacción del yeso con el aluminato tricálcico se producen rápidamente y entonces resulta que en cada período de ensayo la totalidad del calor desprendido o absorbido depende del grado de hidratación del cemento después del momento en que se mezcla el cemento con el agua.

Dos técnicas fundamentales se usan para medir el calor de hidratación del cemento.

- 1°) Se mide directamente por métodos calorimétricos el calor de hidratación total del cemento.
- 2°) Se deduce el calor de hidratación del calor de disolución en disolventes apropiados, medido en calorímetro, de ce-

mento anhidro y de cemento parcialmente hidratado.

Este método está basado en la ley de Hess, según la cual la cantidad de calor que un sistema entrega o recibe a presión o volumen constantes al pasar de un estado inicial a un estado final es independiente del camino seguido.

Nosotros estudiaremos la aplicación de una técnica por medidas directas, del calor de hidratación del cemento en calorímetros. Se ha estudiado separadamente los constituyentes del cemento $3CS = 3CaO \cdot SiO_2$; $2CS = 2CaO \cdot SiO_2$; $3CA = 3CaO \cdot Al_2O_3$ y $4CAF = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; se ha estudiado cemento de composición determinada de fabricación experimental en laboratorio; finalmente se ha ensayado cementos fabricados industrialmente calculando su constitución de acuerdo con las fórmulas de Bogue. Los ensayos necesarios desde el punto de vista de la disolución del cemento y de sus constituyentes revelaron la necesidad de emplear disolventes apropiados en cada caso:

Una solución 2N de HNO_3 para el $3CaO \cdot Al_2O_3$

Una solución 2N de HCl para el $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

Una solución 2N de HNO_3 + 0.25N de HF para $3CaO \cdot SiO_2$
y el cemento.

Con estos disolventes la disolución es cada vez completa y nosotros resumimos aquí las principales conclusiones:

Conclusiones:

1°) Los cementos desprenden el calor durante el endurecimiento; la mayor parte se desprende durante los 3 primeros días de amasada la mezcla; pero el desprendimiento continúa, disminuyendo progresivamente durante 6 meses por lo menos.

2°) La cantidad de calor desprendida es función de diversos factores: (Se entiende para los 3 primeros días de la hidratación principalmente)

a) La constitución química del cemento.

Los calores de hidratación completa del cemento son:

Tabla N°: 2

3CaO.SiO ₂	120 cal/gr
2CaO.SiO ₂	62 cal/gr
3CaO.Al ₂ O ₃	207 cal/gr
4CaO.Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	100 cal/gr
MgO.....	203 cal/gr
CaO.....	279 cal/gr

La formación de 3CaO.Al₂O₃.3CaO.SO₃.21H₂O desprende 149 calorías por gramo de SO₃!

La cantidad de calor desprendida por hidratación del yeso parcial o totalmente deshidratado puede ser despreciada.

Resulta de estos datos que son los cementos ricos en

3CaO.Al₂O₃ y 3CaO.SiO₂ los que desprenden las más grandes can-

tidades de calor.

b) La superficie específica.

La cantidad de calor desprendida durante un período determinado es influenciada por la superficie específica (cm²/gr).

Para cemento de laboratorio donde la superficie específica varía entre 1800 y 2500 cm²/gr las variaciones eran muy importantes las primeras horas después del amasado, pero alrededor de 24 o 48 horas después las cantidades de calor desprendidas eran sensiblemente las mismas. Con las fracciones gruesas de un cemento hacen falta meses para llegar al mismo grado de hidratación que con las fracciones finas.

c) La temperatura del medio.

La cantidad de calor desprendida por el cemento, durante un período determinado a 35°C es superior a la desprendida a 25°C pero las diferencias no son importantes.

3°) Calculando el calor total de hidratación del cemento y midiendo su calor de disolución, se puede determinar en cada período de ensayo el grado de hidratación del cemento y la cantidad de calor desprendido.

4°) Se han calculado factores para determinar la contribución de cada porcentaje de óxido presente en el cemento según el análisis químico a la totalidad de calor desprendido por gramo de cemento:

TABLA N°1

Contribución de cada porcentaje de óxido presente a la totalidad de calor desprendido por 1 gr. de cemento.

<u>Oxido</u>	3 dias cal	7 dias cal	28 dias cal	90 dias cal	180 dias cal
CaO	+ 3.40	+ 3.92	+ 3.31	+ 3.28	+ 3.29
SiO ₂	- 5.79	- 6.80	- 4.93	- 4.55	- 4.65
Fe ₂ O ₃	- 3.20	- 3.20	- 3.10	- 2.90	- 2.50
Al ₂ O ₃	- 1.10	- 1.50	- 0.10	- 0.40	+ 0.40

De todas maneras, verificando experimentalmente la aplicación de esos factores, a cementos comerciales, su exactitud es relativamente aproximada, salvo en lo que concierne a los factores a 6 meses, para los cuales la concordancia entre los valores calculados y los medidos es satisfactoria.

La influencia de ciertas variables secundarias, tales como las condiciones de conservación del cemento, absorción de humedad y carbonatación de la cal libre no es todavía suficientemente clara.

Las relaciones entre las propiedades técnicas del cemento y su constitución química pueden ser resumidas como sigue:

3CaO.Al₂O₃: si bien desprende 207 calorías por gramo durante su hidratación la importancia del aluminato tricálcico reside

principalmente en que acelera el fraguado, contribuye al endurecimiento durante los primeros periodos, disminuye la resistencia a los agentes corrosivos y a las variaciones de temperatura aunque favorece la inestabilidad del cemento.

3CaO.SiO₂: desprende 127 calorías por su hidratación por gramo y es el agente principal de endurecimiento rápido y disminuye la resistencia a los agentes corrosivos.

2CaO.SiO₂: por su hidratación se desarrollan 62 calorías por gramo es el agente principal de endurecimiento posterior y progresivo, aumenta la estabilidad y la resistencia del cemento a los agentes corrosivos.

4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃: por la hidratación de un gramo desprende 100 calorías, retarda el fraguado y no tiene influencia sobre el endurecimiento.

MgO: desarrolla 20½ calorías por hidratación de 1 gramo, favorece la inestabilidad y disminuye la resistencia de los agentes corrosivos.

La enumeración de los constituyentes principales y sus relaciones con respecto a las propiedades técnicas que dan a los cementos por ellos compuestos y el calor de hidratación respectivo permiten hacerse un juicio de las características técnicas y su comportamiento en distintos tipos de hormigones, en especial su posibilidad de empleo en masas grandes como diques, cimientos etc. donde no es fácil el equilibrio de las temperaturas del hormigón con respecto al medio ambiente.

Control del calor de hidratación del cemento.

Hasta ahora se ha insistido en 3 métodos fundamentales para obtener un cemento de bajo calor de hidratación.

El primero consiste en modificar la composición química corriente reduciendo las proporciones de óxido de aluminio y cal y aumentando fuertemente el óxido de hierro y un ligero aumento también de la sílice; o bien aumentando fuertemente la sílice y reduciendo los otros tres óxidos principales.

El segundo método consiste en el tratamiento del clinker por el calor y el tercero en hidratar parcialmente el cemento normal.

El calor de hidratación de los constituyentes puros ha sido determinado y como se ve en la tabla que hemos transcripto oportunamente, el más activo es el aluminato tricálcico y luego el silicato tricálcico. Es por esto que se ha limitado en los pliegos de condiciones la proporción de estos componentes como se observa en el pliego de recepción de cemento para la construcción del Boulder Dam y que a continuación de este capítulo detallamos.

El estudio de las proporciones de material vidrio (°) del clinker ha llevado a la conclusión de que las propiedades físicas de un cemento pueden cambiar sin que su composición química sea alterada si ocurre una modificación en las condiciones de clinkerización y enfriamiento. Es así que el recalentado (°) material que observado microscópicamente no tiene estructura cristalina sino mas bien am rfa o vitrea.

miento y el enfriamiento del clinker permite disminuir el calor de hidratación. Se tiene entendido que esto se debe a la reducción de la cantidad de material vidrio. Esto está de acuerdo con la hipótesis de que el calor latente de cristalización del material vidrio se ajustaría al calor de disolución del cemento. Así el cemento "cristalizado" tendría más débil calor de hidratación y menor resistencia mecánica inicial que el cemento "vitreo". La cantidad de calor puede así ser reducida en un 25 % y la resistencia un poco menos.

En el tercer procedimiento (prehidratación) se trata el cemento molido por vapor de agua a 100°C justo hasta que la pérdida por calcinación alcance aproximadamente 3 ó 5 % según los casos. El tratamiento se hace en un horno rotativo. El cemento es enseguida vuelto a moler hasta su finura primitiva. Se ha constatado una disminución del calor de hidratación a 7 y 28 días para todo los casos, de alrededor de 6 calorías por gramo, y de 4 calorías por año por cada por ciento de aumento de la pérdida por calcinación.

El cemento prehidratado ha dado menores resistencias mecánicas que el cemento del tipo estipulado para el Boulder Dam en todos los períodos, pero la resistencia a la acción de los sulfatos ha sido aumentada por la prehidratación.

Pliego de condiciones para la recepción de cemento portland para la construcción de la represa "Boulder Dam".

Es importante detallar el pliego de condiciones que, en Estados Unidos de Norte América ha sido establecido por el "Bureau of Reclamation" Washington D.C., especificación n°566, por cuanto su adopción implica el conocimiento del calor de hidratación del cemento portland por el método de disolución que como hemos de discutir posteriormente no es precisamente un método que indique prácticamente las temperaturas que se desarrollan en las primeras 48 ó 72 horas del fraguado del hormigón, pero, justamente en las condiciones de recepción se establece una composición química para el cemento, tal que el método por disolución puede aventajar realmente a los diversos métodos por termóstatos adiabáticos o semiadiabáticos. En nuestro país los cementos aprobados por el Ministerio de Obras Públicas de la Nación Administración General del Agua siguen ese pliego de condiciones establecido en 1931 y deben clasificarse como cementos portland normales donde se justifica el empleo casi exclusivo de métodos calorimétricos adiabáticos o similares a fin de calcular las temperaturas que adquieren grandes masas de hormigón en las primeras 48 ó 72 horas del fraguado.

El pliego de condiciones del Boulder Dam dice:

Definición:

El cemento portland exigido en estas especificaciones será el producto obtenido por medio de un clinker finamente pulverizado proveniente de una mezcla íntima y convenientemente proporcionada de materias elegidas con el fin de dar al producto las propiedades que luego se designa, sin otra adición subsiguiente a la calcinación, excepto el agua y ó yeso no calcinado.

Composición química:

Los límites siguientes no serán pasados:

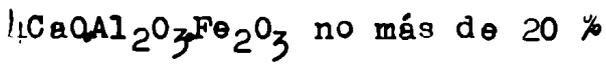
Pérdida por calcinación:	3.00 %
Residuo insoluble	0.85 "
SO ₃	2.00 "
MgO	5.00 "
<u>Fe₂O₃</u> :	1.50 %
Al ₂ O ₃	

Proporción de los constituyentes:

La constitución teórica establecida según el método que describimos luego estará comprendida entre los siguiente límites

3CS = Silicato tricálcico 3CaOSiO ₂ :	no más de 40%
2CS = Silicato dicálcico 2CaOSiO ₂ :	" " " 65"
3CA = Aluminato tricálcico 3CaOAl ₂ O ₃	" " " 7"

4CAF = Aluminio ferrito tetracálcico



Finura:

La superficie específica del cemento será por lo menos de 1.700 cm² y no más de 2.300 cm² por gramo, medidos por medio de un turbidímetro descrito en las especificaciones N° 566 (N°31:turbidímetro de Wagner).

Constancia de volumen:

Una pasta de cemento puro permanecerá firme y dura sin presentar ningún signo de distorsión, rajaduras, ablandamiento o descomposición en el ensayo al vapor para constancia de volumen.

Tiempo de fraguado:

El ensayo se efectuará por medio de la aguja de Gillmore. El fraguado no comenzará antes de 60 minutos y terminará antes de 10 horas.

Resistencia a la compresión:

La resistencia a la compresión será determinada para cada período por medio de 3 probetas cilíndricas de 2 pulgadas de diámetro y 4 de longitud, en mortero compuesto de una parte de cemento y 3 partes de arena de Ottawa en peso.

será valorada la resistencia en libras por pulgadas cuadradas y alcanzará por lo menos los siguientes valores:

7 días (1 aire número, 6 agua): 1.000
28 " (1 " " 27 "): 2.000
(alrededor de 70 y 140 kg/cm2)

la resistencia a 28 días será por lo menos 35 % superior a la de los 7 días.

Calor de hidratación:

El calor total de hidratación determinado por el método de disolución (especificación n°566) no pasará de los siguientes valores:

a los 7 días : 65 calorías por gramo
" " 28 " : 75 " " "

en los casos en que el Ingeniero de la obra quiera calcular las proporciones de silicato tricálcico y los otros constituyentes deberá poder obtener del fabricante un certificado de análisis químico medio y de composición media en constituyentes de su producto. El Ingeniero podrá entonces siguiendo el método que describimos abajo (parágrafo 30 especificación 566) controlar los datos de fabricación y calcular la composición teórica con el análisis químico como punto de partida.

El método de cálculo es el siguiente:

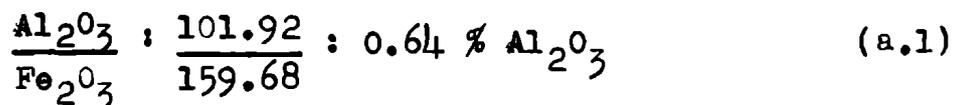
Composición en constituyentes

Se aplica el método de Bogue "Portland Cement Association Fellowship" nota N°21 cálculo de los componentes del cemento portland, con excepción de que no se toma en cuenta la cal no combinada. La proporción de los componentes se establece con una aproximación de 0.1 %.

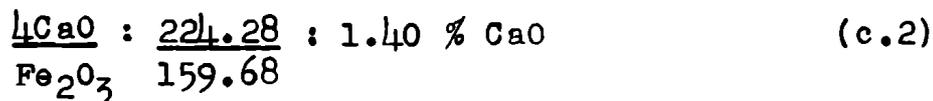
Cada por ciento de SO_3 entra en combinación con 0.70 % de CaO para formar 1.70 % de $CaSO_4$:



Cada por ciento de sesquióxido de hierro entra en combinación con 0.64 % de óxido de aluminio:



y con 1.40 % de CaO según la fórmula:



para forma 3.04 % de alúmino ferrito tetracálcico.

El óxido de magnesio total se valora como MgO no combinada.

El óxido de aluminio total disminuido del óxido de aluminio (a.1)

da el óxido de aluminio (a.2) capaz de entrar en combinación para formar el aluminato tricálcico. Cada por ciento de (a.2) se combinará con 1.65 CaO para formar 2.65 % de $3CaO \cdot Al_2O_3$:

$$\begin{array}{l} \underline{3CaO} : \underline{168.21} : 1.65 \% CaO \\ Al_2O_3 \quad 101.92 \end{array} \quad (c.3)$$

la proporción de CaO capaz de combinarse con la sílice es obtenida restando de CaO total la suma de CaO (c.1) combinada al estado de sulfato, CaO (c.2) combinada bajo la forma de alúmino ferrito tetracálcico y CaO (c.3) combinado al estado de aluminato tricálcico:

$$CaO \text{ total} - (c.1 + c.2 + c.3) = CaO \text{ combinable con } SiO_2 (c)$$

la sílice total es entonces calculada para combinarse con CaO y formar $2CaO \cdot SiO_2$. Cada por ciento de SiO_2 (s) se combinará con CaO para dar 2.87 % de silicato bicálcico:

$$\frac{2CaO \cdot SiO_2}{SiO_2} : \frac{172.20}{60.60} : 2.87 \% 2CaO \cdot SiO_2$$

esta primera aproximación de la proporción del silicato bicálcico es restada del total SiO_2 (s) + CaO (c) lo que dá el CaO (c.4) capaz de combinarse con el silicato bicálcico para formar $3CaO \cdot SiO_2$.

Cada por ciento de CaO (c.4) se combinará con $2CaO \cdot SiO_2$ para

formar 4.07 % de $3CaOSiO_2$:

$$\frac{3CaOSiO_2}{CaO} : \frac{228.27}{56.07} : 4.07 \% 3CaOSiO_2$$

esta proporción de silicato tricálcico restada del total SiO_2 (s) + CaO (c) dá la verdadera proporción de silicato bicálcico. Este método de cálculo de los constituyentes químicos del cemento portland, presentado por Bogue, es muy aceptado en general, pero solo tiene un valor relativo por cuanto si bien se puede aplicar con bastante aproximación a cementos comerciales ideales, en la práctica estos varían continuamente en su composición, en función de las condiciones de la producción de cada horno. Está demostrado que variando las temperaturas de clinkerización varía la composición química de los constituyentes y aparecen grandes porcentajes de constituyentes que llamamos "Vidrio" y que no pueden ser clasificados entre los componentes clásicos que dá el método de Bogue. Es por ello que debe aceptarse solo con amplias reservas el cálculo teórico de la composición química.

Esto significa que en realidad en el empleo del cemento portland para obras de grandes masas no se debe conformar con estipular una determinada proporción de constituyentes y luego derivar de ellos conclusiones teóricas acerca del calor de hidratación y por el contrario el único recurso que hasta ahora

da una información más aproximada de la composición química es combinar los métodos microscópicos de observación de clínker y cemento y la determinación calorimétrica por métodos adiabáticos o por disolución del calor de hidratación.

En las conclusiones de nuestros trabajos llegamos a determinar que los cementos comerciales que actualmente existen en el mercado argentino de producción nacional, deben ser previamente estudiados por métodos calorimétricos si se desea informarse acerca del calor de hidratación por ellos desarrollados, ya que si aplicamos el cálculo teórico de la composición en constituyentes químicos y luego con esas cifras calculamos el calor que desarrollarían encontramos que las primeras 48 horas casi todos los cementos solo desprenden entre el 50 y 60 % de las calorías teóricas.

Técnica empleada en los ensayos de medida del calor desarrollado por hidratación de cemento en pastas y hormigones.

En líneas generales nuestros ensayos se han hecho amasando rápidamente una cantidad pesada de cemento que varía entre 200 y 250 grs. con el 50 % en peso de agua y colocando esta masa en un vaso de cobre tarado y el conjunto este en una botella termo de 2000 cm³. de capacidad que tiene una tapa con dos orificios por uno de los cuales pasa la termocupla que va introducida en la masa de cemento con una protección de vidrio y por el otro orificio pasa un pequeño tubo en cuyo extremo exterior hay un pequeño globito de goma

que sirve como válvula para regular la tensión de vapor que se produce en el interior del termo cuando a veces las temperaturas son muy elevadas.

En los ensayos con pasta pura de cemento en lugar de colocar ésta en un vaso de cobre, era colocada directamente en termo de vidrio de 500 cm³ de capacidad, por lo demás las tapas son similares.

El termo protegido contra las roturas por medio de una capa de algodón y un envase de madera se encuentra colocado en el interior del termóstato. La termocupla tiene colocada su punta caliente en el seno de la masa de cemento u hormigón y la punta fría en un termo con hielo y agua destilada

y la dos puntas terminales registran la temperatura en un registrador potenciométrico Micromax en cuyo gráfico la menor división equivale a $1^{\circ}/4$ c.

En todos los casos la masa de cemento u hormigón, colocada en los termos, fué cubierta con una capa de aceite mineral lubricante, que evitaba la evaporación de agua, o la acción atmosférica sobre el hormigón. En los cálculos de las calorías desarrolladas se ha tomado en cuenta el peso de aceite lubricante que fué determinado en cada caso. Comenzada la experiencia puede observarse en los gráficos adjuntos que en las primeras 5 ó 7 horas de comenzado el fraguado se produce los aumentos más veloces de temperatura según el tipo de cemento usado. A fin de mantener el sistema como adiabático las lecturas de temperaturas registradas por el Micromax que corresponden a la de la masa de cemento eran reguladas en el termóstato por medio del equipo Rotax. Cada 15 minutos por lo menos la aguja reguladora del regulador registrador Rotax era colocada a la temperatura de la masa de cemento y la temperatura real del termóstato era registrada en el gráfico Rotax correspondiente, y como se observa en los gráficos de todos los ensayos que acompañamos se logró este propósito con toda comodidad. En algunos casos durante las primeras horas los intervalos de regulación del termóstato fueron más cortos o más largos según las necesidades pero en todo los casos

la comparación de los dos gráficos es decir el de temperatura de la masa de cemento (Micromax) y el de termóstato (Rotax) son iguales.

Se ha comprobado la eficacia del sistema termostático colocando en un termo agua a 85°C y el termóstato a 84°C, luego de 24 horas se ha constatado que la temperatura del agua en el termo era de 84.5°C según los gráficos que acompañamos. Estando la punta fría a 0°C el Micromax registra en el gráfico las temperaturas adquiridas por el cemento cada 30 segundos y el Rotax registra una curva continua de las temperaturas del sistema termostático.

En cada ensayo se ha pesado la cantidad de cemento, agua, arena, aceite lubricante, cobre y vidrio empleado.

Los gráficos de temperatura del cemento y del termóstato han dado las temperaturas utilizadas para el cálculo y los valores empleados para el cálculo de las capacidades caloríficas fueron obtenidos de las tablas Landolt-Bornstein y Hodgman Holmes y en cada informe detallamos las características de cada experiencia.

Hemos observado que la determinación del calor de hidratación del cemento portland es aplicable en sus resultados para el cálculo del calor que desarrollaría la hidratación del cemento en el hormigón pues en nuestros ensayos con pasta pura de cemento se llegó al mismo valor que en la hidratación de mor-

teros compuestos por una parte de cemento y dos partes de arena normal según IRAM.

Solo se ha tenido en cuenta en estos casos la capacidad calorífica de la arena pues las calorías desarrolladas son las mismas que para pastas puras de cemento.

La cantidad de agua usada para la hidratación varió entre 50 y 100 % no habiéndose constatado diferencia realmente apreciable en los resultados obtenidos por lo cual en la medida del calor desarrollado directamente sobre mortero 1:2 y 1:3 y pastas puras o con arena normal utilizamos el 50 % de agua en peso con referencia al cemento, relación que nos aproxima al porcentaje usado en la práctica de hormigones comunes; además William Lerch y R. H. Bogue del Bureau of Standard Washington U.S.A. consideran hidratado un cemento portland en pastas con el agua necesaria para obtener consistencia normal según las normas A.S.T.M. (American Society for Testing Materials) y que para los cementos ensayados en nuestro caso sería aproximadamente de 45 y 50 % de agua en peso.

En realidad estos autores han estacionado las pastas durante 30 días y luego las molieron cuidadosamente y la mezclaron con suficiente agua adicional como para volver a dar una masa elástica y estas mezclas se dejaron otra vez continuar su hidratación como antes. Las pastas volvieron a ser molidas a intervalos siguientes e hidratadas en forma similar. Después de

varios tratamientos de esta naturaleza han hecho un examen microscópico y radiográfico que demostró la ausencia de materiales sin hidratar excepto en el caso del beta silicato dicálcico que aún contenía una pequeña cantidad de material sin hidratar estimado en un 2 a 3 %. Los exámenes en el primero hasta períodos muchos más avanzados no mostraron cambios apreciables en estos valores.

Debe entonces puntualizarse que el término "completa hidratación" tal como se usa en nuestra investigación se refiere únicamente a condiciones de hidrólisis e hidratación limitadas para el cemento en pastas puras, morteros y concretos por, las consideraciones anteriores.

Ensayo N°: 1Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Olavarría)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	165 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	21 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 27°c : 1.425 mv

Temperatura final del ensayo: 77°4 c : 4.085 mv

Aumento de temperatura: 50°4 c : 2.660 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x	0.271	x	50°4 c	:	3415 cal.
Agua destilada	165	x	1.0003	x	50°4 c	:	8316 "
Aceite lubricante	21	x	0.501	x	50°4 c	:	530 "
Termo:	180	x	0.4	x	0.199	x	50°4
						:	<u>726 "</u>
							12.987 cal.

Calor de hidratación:

12.987 % . 250 : 51.8 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella termo de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. La experiencia duró 50 horas y la temperatura máxima fué obtenida 35 horas después del comienzo. El peso total de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

<u>Análisis químico</u>	<u>Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla I</u>
CaO.....65.08 %	+ 221.27 cal
SiO ₂21.54 "	- 120.50 "
Al ₂ O ₃ 4.40 "	- 14.08 "
Fe ₂ O ₃ 3.41 "	- 3.75 "
MgO..... 2.09 "	+ 4.24 "
SO ₃ 1.41 "	
Insoluble 0.39 "	
P.p.calc 1.38 "	
CaO libre 0.52 "	+ 1.45 "
	<hr/>
	84.36 cal

Composición química (A.S.T.M.
especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por
hidratación según la tabla II

C ₃ S.....	63.01 %	75.60 cal
C ₂ S.....	13.75 "	8.52 "
C ₃ A.....	5.98 "	12.38 "
C ₄ AF.....	10.36 "	10.36 "
MgO		1.24 "
CaO		<u>1.45 "</u>
		112.55 cal

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 75: 6.2 %

Conclusiones del ensayo N°: 1

Calor de hidratación: 51.8 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto
de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....61.5 %
" " II.....46.1 "

NOTA: EN los ensayos debería leerse:

C₃S : 3CaO.SiO₂
C₂S : 2CaO.SiO₂
C₃A : 3CaO.Al₂O₃
C₄AF: CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃

Ensayo N°: 2

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Olavarría)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	176.5gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	20 gr.	(0-100°) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 29°c : 0.1530 mv

Temperatura final del ensayo: 74°5 c : 0.3930 mv

Aumento de temperatura: 45°5 c : 0.2900 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x	0.271	x	45°5 c	:	3083 cal
Agua	176.5	x	1.0003	x	45°5 c	:	8031 "
Aceite	20	x	0.501	x	45°5 c	:	156 "
Termo:	180	x	0.14	x	0.199	x	45°5
						:	<u>655 "</u>
							12.225 cal.

Calor de hidratación:

12.225 % 250 : 48.9 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo es simplemente una repetición del N°1 con la variante de que la experiencia duró 38 horas 20 minutos y el máximo se alcanzó a las 29 horas de comenzado el ensayo. Así mismo todo el cemento fué previamente tamizado por 4900 mallas/cm².

El cemento utilizado en el ensayo N° 2 fué el mismo del N°1 pero con un estacionamiento de 30 días que elevó su pérdida por calcinación de 1.38 % a 1.87 %.

Conclusiones del ensayo N°: 2

Calor de hidratación: 48.9 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....58.0 %
 " " II.....43.5 "

Ensayo N°: 3

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Olavarría)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Arena normal (IRAM)	500 gr.	(0-100°c) 0.191
Agua destilada	161.5 gr.	(20-50°c) 1.0003
Cobre (recipientes)	188.5 gr.	(20-100°c) 0.094
Aceite lubricante	31 gr.	(0-100°c) 0.501
Vidrio (botella termo)	637 gr.	(0-100°c) 0.1988

Temperatura inicial del ensayo: 23°c: 0.1215 mv

Temperatura final del ensayo: 51°4 c: 0.2710 mv

Aumento de temperatura (diferencia): 28°4 c: 0.1495 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x 0.271	x 28°4 c : 1925 cal.
Arena normal	500	x 0.191	x 28°4 c : 2710 "
Agua	161.5	x 1.0003	x 28°4 c : 4575 "
Cobre	188.5	x 0.094	x 28°4 c : 504 "
Aceite	31	x 0.501	x 28°4 c : 142 "
Termo: 637	x 0.4	x 0.199	x 28°4 : <u>1450</u> "
			11606 cal.

Calor de hidratación:

11.606 % 250 : 46.4 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo duró 39 horas; la temperatura máxima se alcanzó a las 25 horas de iniciado el ensayo; el peso total de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fue analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

Análisis químico

Calorías a desarrollar por hidratación según tabla 1

CaO.....	64.60 %	+	219.64 cal.
SiO ₂	21.46 "	-	124.25 "
Al ₂ O ₃	4.31 "	-	13.47 "
Fe ₂ O ₃	3.05 "	"	3.35 "
MgO.....	1.90 "	+	3.86 "
SO ₃	2.35 "		
P.p.calc.	2.30 "		
CaO libre	0.61 "	<u>+</u>	<u>1.70 "</u>
			84.13 cal.

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla II

C ₃ S.....	59.81 %	71.77 cal.
C ₂ S.....	16.49 "	10.22 "
C ₃ F.....	5.15 "	10.66 "
C ₄ AF.....	9.27 "	9.27 "
MgO		3.86 "
CaO		1.70 "
		<hr/>
		107.48 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 8.0 %

Conclusiones del ensayo N°: 3

Calor de hidratación 46.4 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....55.1 %

" " II.....43.2 "

Ensayo N°: 4

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Olavarría)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	190.5 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	22 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 27°c : 0.1425 mv

Temperatura final del ensayo: 77°4 c : 0.4080 mv

Aumento de temperatura: 50°4 c : 0.2655 mv

Capacidades cá orificias

Cemento	250	x 0.271	x 50°4 c	: 3412 cal.
Agua destilada	190.5	x 1.0003	x 50°4 c	: 9601 "
Aceite lubricante	22	x 0.501	x 50°4 c	: 555 "
Termo:	176.5	x 0.4	x 0.199	x 50°4
				: <u>708 "</u>
				14.276 cal.

Calor de hidratación:

14.276 / 250 : 57.0 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella termo de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. La experiencia duró 38 horas y la temperatura máxima se alcanzó a las 21 horas 30 minutos de comenzado el ensayo. El peso total de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

<u>Análisis químico</u>	<u>Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla I</u>
CaO.....64.52 %	+ 219.37 cal
SiO ₂21.64 "	- 125.29 "
Al ₂ O ₃ 4.45 "	- 14.24 "
Fe ₂ O ₃ 3.15 "	- 3.46 "
MgO..... 2.00 "	+ 4.06 "
SO ₃ 1.85 "	
P.p.calc 1.80	
CaO..... 0.46	<u>+ 1.29 "</u>
	81.73 cal

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-11)

Calorías a desarrollar por hidratación según tabla II

C ₃ S	59.78 %	71.74 cal.
C ₂ S.....	16.61 "	10.30 "
C ₃ A.....	5.20 "	10.76 "
C ₄ AF.....	9.32 "	9.32
MgO		4.06 "
CaO		<u>1.29 "</u>
		107.47 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 75

Conclusiones del ensayo N°4

Calor de hidratación : 57 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....69.6 %
 " " II.....48.5 "

Ensayo N°: 5Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Olavarría)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	170.5 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	22.5 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 28°c : 0.1475 mv

Temperatura final del ensayo: 80°5 c : 0.4240 mv

Aumento de temperatura: 52°5 c : 0.2765 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x 0.271	x 52°5 c	: 3562 cal.
Agua des ilada	170.5	x 1.0003	x 52°5 c	: 8950 "
Aceite lubricante	22.5	x 0.501	x 52°5 c	: 591 "
Termo: 182	x 0.4	x D.199	x 52°5	: <u>760</u> "
				13.863 cal.

Calor de hidratación:

13.863 % 250 : 55.4 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella termo de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. La experiencia duró 40 horas y la temperatura máxima se alcanzó a las 30 horas de comenzado el ensayo. El peso total de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

Análisis químicoCalorías a desarrollar por hidratación según la tabla I

CaO.....64.52 %	+ 219.37 cal.
SiO ₂21.64 "	- 125.29 "
Al ₂ O ₃ 4.45 "	- 14.24 "
Fe ₂ O ₃ 3.15 "	- 3.46 "
MgO..... 2.00 "	+ 4.06 "
SO ₃ 1.85 "	
P.p.calc. 1.80 "	
CaO..... 0.32 "	<u>+ 0.88 "</u>
	81.35 cal.

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por hidratación según tabla II

C ₃ S	59.78 %	71.74 cal.
C ₂ S.....	16.61 "	10.30 "
C ₃ A.....	5.20 "	10.76 "
C ₄ AF.....	9.32 "	9.32 "
H ₂ O		4.06 "
CaO		<u>0.88 "</u>
		107.06 cal

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 2.5 %

Conclusiones del ensayo n°: 5

Calor de hidratación: 55.4 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....68.2 %
 " " II.....51.6 "

Nota:

Este ensayo es repetido en el ensayo n°: 8 con la única diferencia de pasar el cemento previamente por un tamiz de 74 micrones de abertura de mallas (tamiz IRAM 74 que equivale al 4900 mallas/ cm2.)

Ensayo N°: 6Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Oliverria)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°C) 0.271
Agua destilada	177.5 gr.	(20-50°C) 1.0003
Aceite lubricante	23.5 gr.	(0-100°C) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 26°C : 0.1370 mv

Temperatura final del ensayo: 78°5 c: 0.4140 mv

Aumento de temperatura: 52°5 c : 0.2770 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x 0.271	x 52°5 c :	3560 cal.
Agua destilada	177.5	x 1.0003	x 52°5 c :	9319 "
Aceite lubricante	23.5	x 0.501	x 52°5c :	618 "
Termo: 181	x 0.4	x 0.199	x 52°5	: <u>756 "</u>
				14.253 cal.

Calor de hidratación:

14.253 % 250 : 56.9 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. La experiencia duró 3⁸ horas y la temperatura máxima se alcanzó a las 32 horas de comenzado el ensayo. El peso total de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

Análisis químico

Calorías a desarrollar po hidratación según la tabla I

CaO.....64.36 %	+ 218.82 cal
SiO ₂21.83 "	- 126.38 "
Al ₂ O ₃ 4.51 "	- 14.43 "
Fe ₂ O ₃ 3.16 "	- 3.48 "
MgO..... 1.95 "	+ 3.96 "
SO ₃ 1.88 "	
P.p.calc 1.83 "	
CaO..... 0.42 "	<u>+ 1.17 "</u>
	79.66 cal

Composicion química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorias a desarrollar por hidratación según tabla II

C ₃ S.....	59.67 %	70.60 cal.
C ₂ S.....	16.66 "	10.32 "
C ₃ A.....	5.21 "	10.78 "
C ₄ AF.....	9.57 "	9.57 "
MgO		3.96 "
CaO		<u>1.17 "</u>
		106.40 cal

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 0%

Conclusiones del ensayo N° 16

Calor de hidratación: 56.9 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....71.5 %
 " " II.....53.4 "

Ensayo N°: 7

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Olavarría)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	165.5 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	19.5 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 28°c : 0.1475 mv
 Temperatura final del ensayo: 77°c : 0.4060 mv
 Aumento de temperatura: 49°c : 0.2585 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x	0.271	x	49°c	:	3320 cal
Agua destilada	165.5	x	1.0003	x	49°c	:	8110 "
Aceite lubricante	19.5	x	0.501	x	49°c	:	478 "
Termo:	179	x	0.4	x	0.199	x	49°c
						:	<u>698 "</u>
							12.606 cal

Calor de hidratación:

12.606 % 250 : 50.4 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella termo de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. Este ensayo duró 38 horas, se alcanzó la temperatura máxima a las 28 horas de comenzada la experiencia y el peso de los materiales empleados se mantuvo constante con la aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

<u>Análisis químico</u>	<u>Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla I</u>
CaO.....65.06 %	+ 221.20 cal.
SiO ₂23.19 "	- 134.27 "
Al ₂ O ₃ 5.11 "	- 16.35 "
Fe ₂ O ₃ 1.99 "	- 2.19 "
MgO..... 0.70 "	+ 1.42 "
SO ₃ 1.76 "	
Insoluble 0.30 "	
P.p.calc 1.73 "	
CaO..... 0.53 "	<u>+ 1.48 "</u>
	71.29 cal

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por hidratación según tabla II

C ₃ S.....	46.55 %	55.86 cal.
C ₂ S.....	21.45 "	13.30 "
C ₃ A.....	10.18 "	21.07 "
C ₄ AF.....	6.05 "	6.05 "
MgO		1.42 "
CaO		<u>1.48 "</u>
		99.18 cal

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 3.6 %

Conclusiones del ensayo N°7

Calor de hidratación: 50.4 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....70.6 %
 " " II.....50.7 "

Ensayo n°8Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Santiago del Estero.

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	189 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	26 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 28°c : 0.1475 mv

Temperatura final del ensayo: 74°2 c : 0.3910 mv

Aumento de temperatura: 46°2 c : 0.2435 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x	0.271	x	46°2 c	:	3135 cal.
Agua destilada	189	x	1.0003	x	46°2 c	:	8732 "
Aceite lubricante	26	x	0.501	x	46°2 c	:	602 "
Termo:	181	x	0.4	x	0.199	x	46°2
						:	<u>667 "</u>
							13136 cal

Calor de hidratación:

13.136 % • 250 : 52.5 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo duró 25 horas 30 minutos y el máximo de la temperatura se anotó a las 21 horas 30 minutos de comenzado el ensayo. El peso de los materiales se mantuvo constante dentro de una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

<u>Análisis químico</u>	<u>Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla I</u>
CaO.....62.03 %	+ 210.90 cal.
SiO ₂19.42 "	- 112.44 "
Al ₂ O ₃ 5.88 "	- 18.82 "
Fe ₂ O ₃ 2.94 "	- 3.23 "
MgO..... 2.83 "	+ 5.75 "
SO ₃ 1.67 "	
Insoluble 0.52 "	
P.p.calo 3.68 "	
CaO libre 0.60 "	<u>+ 1.67 "</u>
	83.83 cal.

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por hidratación según tabla II

C ₃ S.....	56.40 %	67.68 cal.
C ₂ S.....	13.14 "	8.15 "
C ₃ A.....	10.61 "	21.96 "
C ₄ AF.....	8.94 "	8.94 "
MGO		5.75 "
CaO		<u>1.67 "</u>
		114.15 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 4.0 %

Conclusiones del ensayo N°: 8

Calor de hidratación: 52.5 cal gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....62.7 %
 " " II.....46.8"

Ensayo N°9

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Santiago del Estero.

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	300 gr.	(0-100°c) 0.271
Arena normal	600 gr.	(0-100°c) 0.191
Agua destilada	158 gr.	(20-50°c) 1.0003
Cobre	198.5 gr.	(20-100°c) 0.094
Aceite lubricante	31.5 gr.	(20-100°c) 0.501
Vidrio (botella termo)	637 gr.	(0-100°c) 0.199

Temperatura inicial del ensayo: 23°c : 0.1215 mv

Temperatura final del ensayo: 56°c : 0.2990 mv

Aumento de temperatura: (diferencia) 33°c : 0.1775 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	300	x 0.271	x 33°c	= 2731 cal.
Arena normal	600	x 0.191	x 33°c	= 4010 "
Agua	158	x 1.0003	x 33°c	= 5312 "
Cobre	198.5	x 0.094	x 33°c	= 627 "
Aceite	31.5	x 0.501	x 33°c	= 531 "
Termo: 637	x 0.4	x 0.199	x 33°c	= <u>1708 "</u>
				14508 cal

Calor de hidratación:

14508 % 300 : 48.4 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo duró 42 horas; la temperatura máxima se alcanzó a las 29 horas de iniciado el ensayo; el peso total de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de ± 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

Análisis químico

Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla I

CaO.....62.03 %	+ 210.90 cal.
SiO ₂19.42 "	- 112.44 "
Al ₂ O ₃ 5.88 "	- 18.82 "
Fe ₂ O ₃ 2.94 "	- 3.23 "
MgO..... 2.83 "	+ 5.75 "
SO ₃ 1.67 "	
Insoluble 0.52 "	
P.p.calc. 3.68 "	
CaO libre	<u>+ 0.60 "</u>
	83.83 cal.

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por hidratación según tabla II

C ₃ S.....	56.40 %	67.68 cal.
C ₂ S.....	13.14 "	8.15 "
C ₃ A.....	10.61 "	21.96 "
C ₄ AF.....	8.94 "	8.94 "
MgO		5.75 "
CaO		<u>1.67 "</u>
		114.15 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 11.0 %

Conclusiones del ensayo N°: 9

Calor de hidratación: 48.4 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....57.6 %
 " " II.....42.4 "

Nota:

El ensayo N°: 9 fué efectuado con el mismo cemento del ensayo N°: 8 la diferencia consiste en que el ensayo N°: 8 se realizó con pasta pura de cemento mientras que el N°: 9 con mortero 1:2

Ensayo N°: 10

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Salta.

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Arena normal (IRAM)	500 gr.	(0-100°c) 0.191
Agua destilada	150 gr.	(20-50°c) 1.0003
Cobre (recipiente)	209 gr.	(20-100°c) 0.094
Aceite lubricante	32 gr.	(20-100°c) 0.501
Vidrio (botella termo)	637 gr.	(0-100°c) 1.199

Temperatura inicial del ensayo: 23°c : 0.1215 mv

Temperatura final del ensayo: 41°5 c : 0.2190 mv

Aumento de temperatura: 18°5 c : 0.0975 mv.

Capacidades calorificas

Cemento	250	x 0.271	x 18°5 c	: 1252 cal .
Arena normal	500	x 0.191	x 18°5 c	: 1765 "
Agua	150.1	x 1.0003	x 18°5 c	: 2785 "
Cobre	209	x 0.094	x 18°5 c	: 364 "
Aceite	32	x 0.501	x 18°5 c	: 296 "
Termo: 637	x 0.4	x 0.199	x 18°5 c	: <u>940 "</u>
				7402 cal.

Calor de hidratación:

7402 % 250 : 29.6 cal/gr

Observaciones:

El ensayo alcanzó la temperatura máxima a las 26 horas de comenzada la experiencia que duró en total 41 horas. El peso de los materiales se mantuvo constante con una aproximación de ± 0.5 gr.

El cemento Portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

<u>Análisis químico</u>	<u>Calorías a desarrollar por hidratación según tabla I</u>
CaO.....61.32 %	+ 218.69 cal.
SiO ₂23.82 %	- 137.92 "
Al ₂ O ₃ 5.27 "	- 16.86 "
Fe ₂ O ₃ 1.83 "	- 2.01 "
MgO..... 1.44 "	+ 2.92 "
SO ₃ 0.93 "	
Insoluble 0.30 "	
P.p.c.c. 1.05 "	
CaO libre 0.82 "	+ 2.29 "
	<hr/>
	67.11 cal.

Composición química (A.S.T.M.
especificación C-150-11)

Calorías a desarrollar por
hidratación según tabla II

C ₃ S.....	39.73 %	47.67 cal.
C ₂ S.....	38.60 "	23.93 "
C ₃ A.....	11.01 "	22.77 "
C ₄ AF.....	5.56 "	5.56 "
MgO		2.92 "
CaO		<u>2.29 "</u>
		105.14 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 75: 6.2 %

Conclusiones del ensayo N°: 10

Calor de hidratación: 29.6 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto
de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....14.10 %
" " II.....28.2 %

Nota:

A partir de las 13 horas de comenzada la experiencia y durante 7 horas consecutivas hubo inconvenientes en el potenciómetro registrador Micromax debidos a fallas en una pila seca. La experiencia sin embargo se siguió al subsanarse el inconveniente midiéndose como en todo los demás casos la temperatura por la diferencia de potencial entre la punta fría (0°C) y la punta caliente (en la masa del mortero).

Ensayo N°: 11Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Córdoba.

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	100 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	90 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	21 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 29°c : 0.1530 mv

Temperatura final del ensayo: 61°2 c : 0.3230 mv

Aumento de temperatura: 32°2 c : 0.1700 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	100	x	0.271	x	32°2 c	:	873 cal.
Agua destilada	90	x	1.0003	x	32°2 c	:	2900 "
Aceite lubricante	21	x	0.501	x	32°2 c	:	339 "
Termo:	183	x	0.4	x	0.199	x	32°2 c :
							<u>468 "</u>
							4580 cal.

Calor de hidratación:

4580 % 100 : 45.80 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella termo de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. La experiencia duró 40 horas 30 minutos y la temperatura máxima se alcanzó 31 horas después de comenzado el ensayo. El peso total de los materiales empleados sufrió una pequeña disminución en la tara total de 9 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

Análisis químicoCalorías a desarrollar por hidratación según la tabla I

CaO.....62.00 %	+ 210.80 cal.
SiO ₂20.68 "	- 119.73 "
Al ₂ O ₃ 6.05 "	- 19.35 "
Fe ₂ O ₃ 2.76 "	- 3.04 "
MgO..... 3.42 "	+ 6.94 "
SO ₃ 1.35 "	
Insoluble 0.42 "	
P.p.calc. 2.22 "	
CaO..... 0.49 "	+ 1.36 "
	<hr/>
	+ 76.98 cal.

Composición química (A.S.T.M.
Especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por
hidratación según tabla II

C ₃ S.....	52.11 %	62.53 cal.
C ₂ S.....	20.01 "	12.40 "
C ₃ A.....	11.39 "	23.55 "
C ₄ AF.....	8.40 "	8.40 "
MgO		6.94 "
CaO		<u>1.36 "</u>
		115.18 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 7.3 %

Conclusiones del ensayo N°11

Calor de hidratación: 45.8 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto
de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....59.60 %
" " II.....39.80 "

Ensayo N°: 12

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento
fabricado en la Provincia de Córdoba.

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	250 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	159 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	20 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 27°c : 0.1425 mv
 Temperatura final del ensayo: 72°8 c : 0.3940 mv
 Aumento de temperatura: 45°8 c : 0.2515 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	250	x	0.271	x	45°8 c	:	3105 cal.
Agua destilada	159	x	1.0003	x	45°8 c	:	7285 "
Aceite lubricante	20	x	0.501	x	45°8 c	:	459 "
Termo:	179	x	0.4	x	0.199	x	45°8 c
						:	<u>652 "</u>
							11.501 cal.

Calor de hidratación:

11.501 %/ 250 : 46.1 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella termo de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. Este ensayo duró 28 horas y la temperatura máxima se alcanzó a las 18 horas de comenzada la experiencia. El peso de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

Análisis químico

Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla I

CaO.....	62.28 %	+ 211.75 cal.
SiO ₂	20.68 "	- 120.89 "
Al ₂ O ₃	6.26 "	- 20.89 "
Fe ₂ O ₃	2.30 "	- 2.53 "
MgO.....	3.56 "	+ 7.22 "
SO ₃	1.62 "	
Insoluble	0.38 "	
p.p.calc.	1.96 "	
CaO libre	0.72 "	<u>+ 2.00 "</u>
		77.52 cal.

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por hidratación según tabla II

C ₃ S.....	44.79 %	53.75 cal.
C ₂ S.....	25.49 "	15.80 "
C ₃ A.....	12.71 "	26.35 "
C ₄ AF.....	6.99 "	6.99 "
MgO		7.22 "
CaO		<u>2.00 "</u>
		112.11 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 74: 7.8 %

Conclusiones del ensayo N°: 12

Calor de hidratación: 46.1 cal/gr

Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

Según tabla I.....59.4 %
 " " II.....41.1 "

Ensayo N°: 13

Medida del calor desarrollado por hidratación de un cemento de alta resistencia inicial fabricado en la Provincia de Buenos Aires (Olavarría)

<u>Material</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Calor específico</u>
Cemento	200 gr.	(0-100°c) 0.271
Agua destilada	185 gr.	(20-50°c) 1.0003
Aceite lubricante	23.5 gr.	(0-100°c) 0.501

Temperatura inicial del ensayo: 28°c : 0.1475 mv

Temperatura final del ensayo: 88°9 c : 0.4681 mv

Aumento de temperatura: 60°9 c : 0.3206 mv

Capacidades caloríficas

Cemento	200	x	0.271	x	60°9 c	:	3301 cal.
Agua destilada	185	x	1.0003	x	60°9 c	:	11266 "
Aceite lubricante	23.5	x	0.501	x	60°9 c	:	719 "
Termo:	172	x	0.4	x	0.199	x	60°9 c
						:	<u>834 "</u>
							16.020 cal.

Calor de hidratación:

16.020 %/ 200 : 80.1 cal/gr

Observaciones:

Este ensayo fué efectuado utilizando en lugar de un recipiente de cobre directamente una botella termo de 500 cm³ de capacidad y cuya capacidad calorífica determinamos previamente. Este ensayo se considera incompleto por haberse roto la resistencia eléctrica del calentador del termóstato adiabático a las 6 $\frac{1}{2}$ horas del comienzo del ensayo habiéndose alcanzado la temperatura máxima 11 horas después de comenzar la experiencia que duró en total 17 horas. Se observa en el gráfico que el hecho de no contar con un sistema adiabático determinó una caída gradual de la temperatura después de 12 horas de marcha del ensayo. El peso total de los materiales empleados se mantuvo constante con una aproximación de \pm 0.5 gr.

El cemento portland fué analizado según la técnica utilizada por el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación:

<u>Análisis químico</u>	<u>Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla I</u>
CaO.....67.56 %	+ 229.70 cal.
SiO ₂21.25 "	- 123.03 "

Al ₂ O ₃	1.61 %	- 14.75 cal.
Fe ₂ O ₃	1.89 "	- 2.08 "
MgO.....	0.77 "	+ 1.56 "
SO ₃	1.78 "	
Insoluble	0.30 "	
P.p.calc.	1.48 "	
CaO.....	0.98 "	<u>+ 2.73 "</u>
		94.13 cal.

Composición química (A.S.T.M. especificación C-150-41)

Calorías a desarrollar por hidratación según la tabla II

C ₃ S.....	75.15 %	90.18 cal.
C ₂ S.....	4.33 "	2.68 "
C ₃ A.....	7.07 "	14.63 "
C ₄ AF.....	5.75 "	5.75 "
MgO.....	0.77 "	1.56 "
CaO.....	0.98 "	<u>2.73 "</u>
		117.53 cal.

Sutileza del cemento empleado:

Residuo sobre tamiz IRAM 7' : 2.0 %

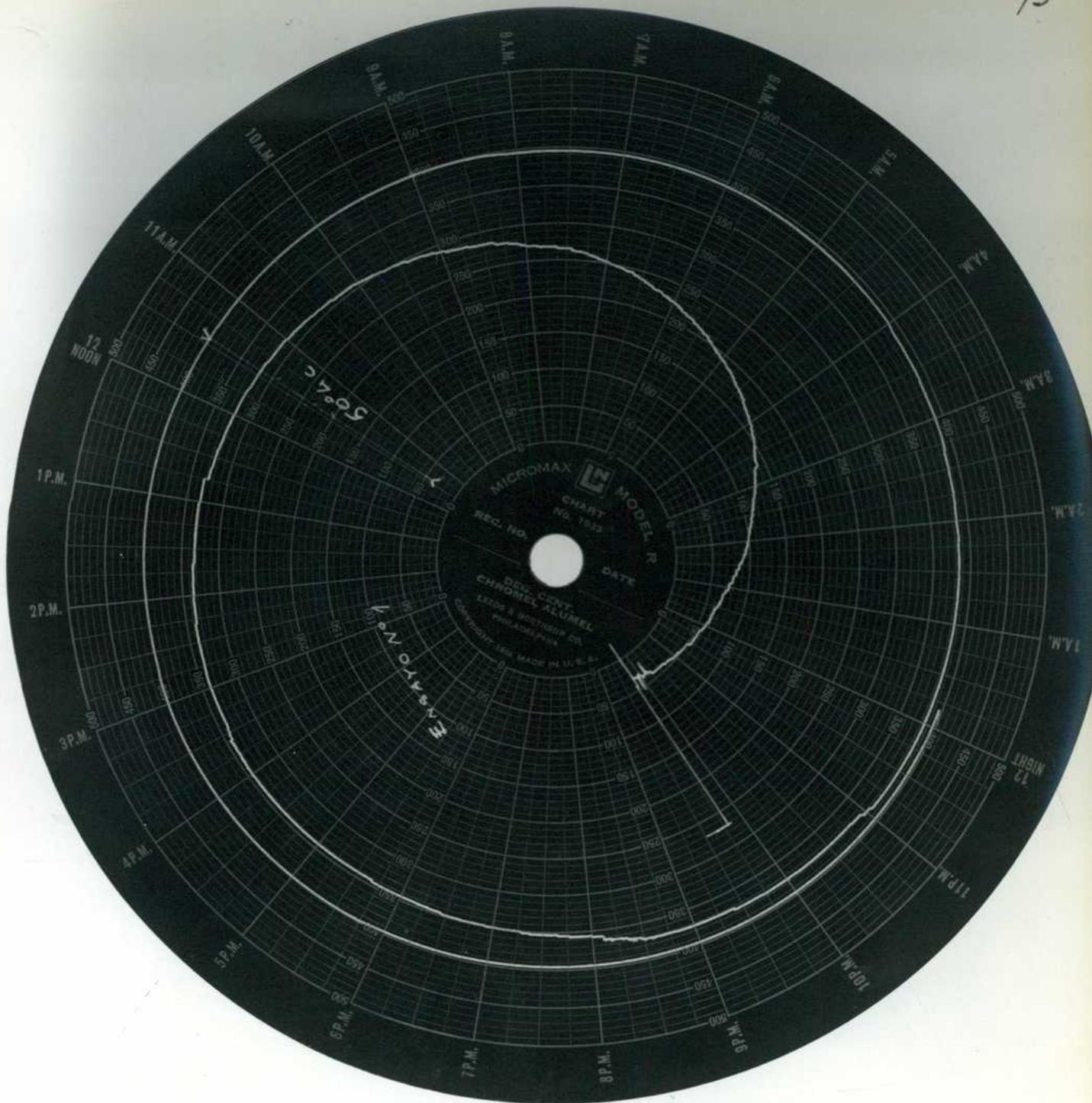
Conclusiones del ensayo N°: 13

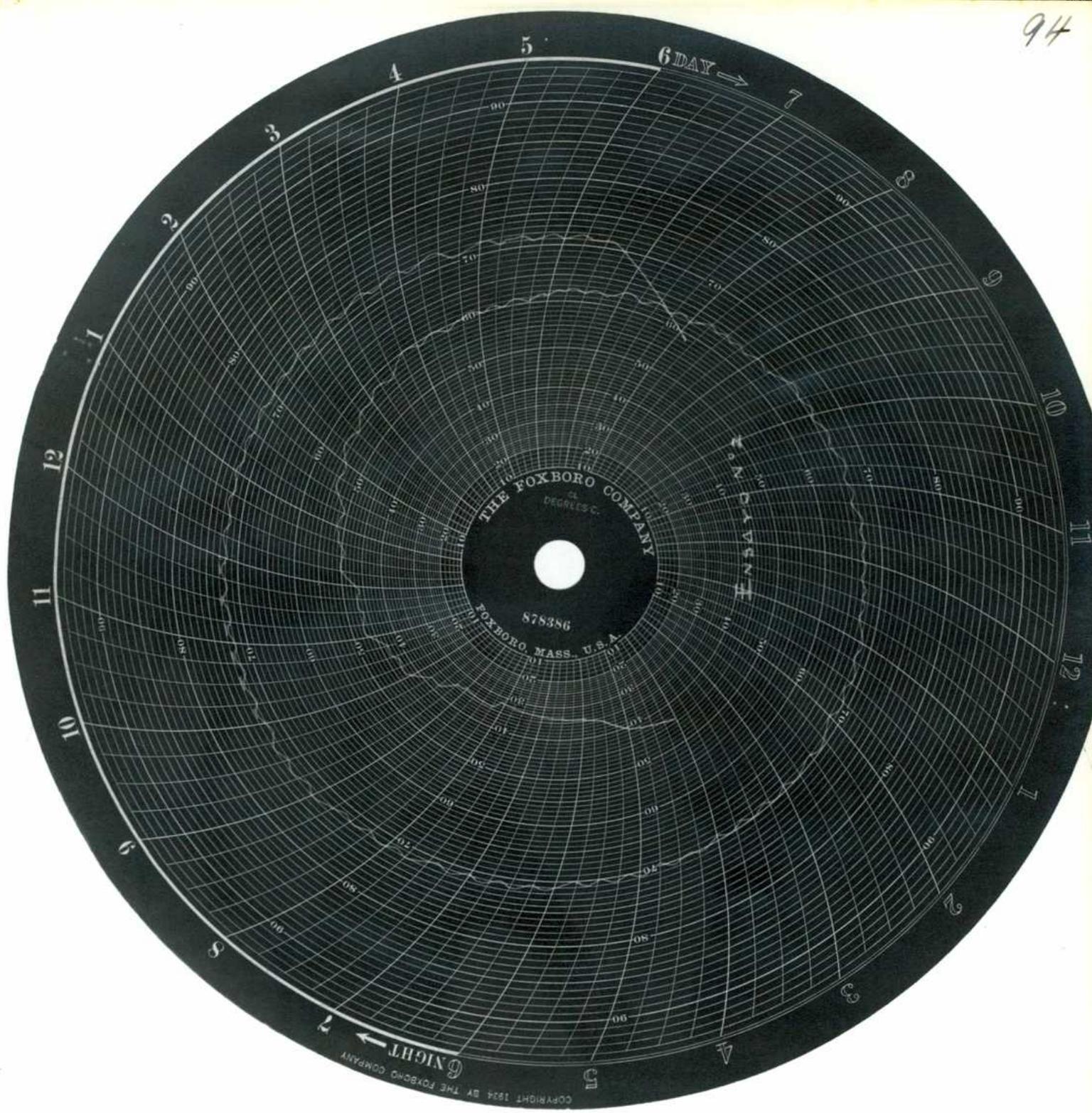
Calor de hidratación: 80.1 cal/gr

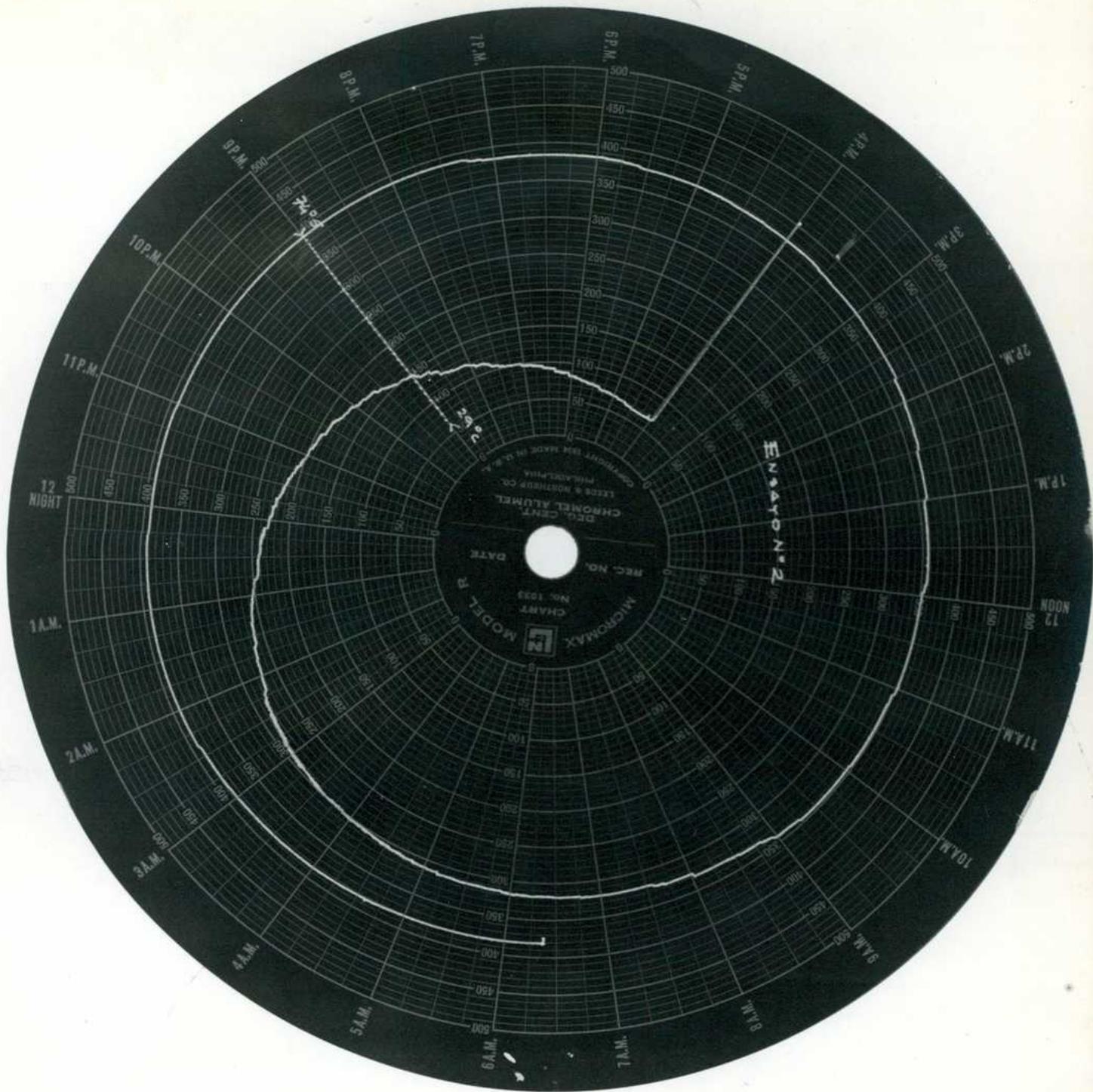
Porcentaje de calorías desarrolladas prácticamente respecto de los cálculos teóricos:

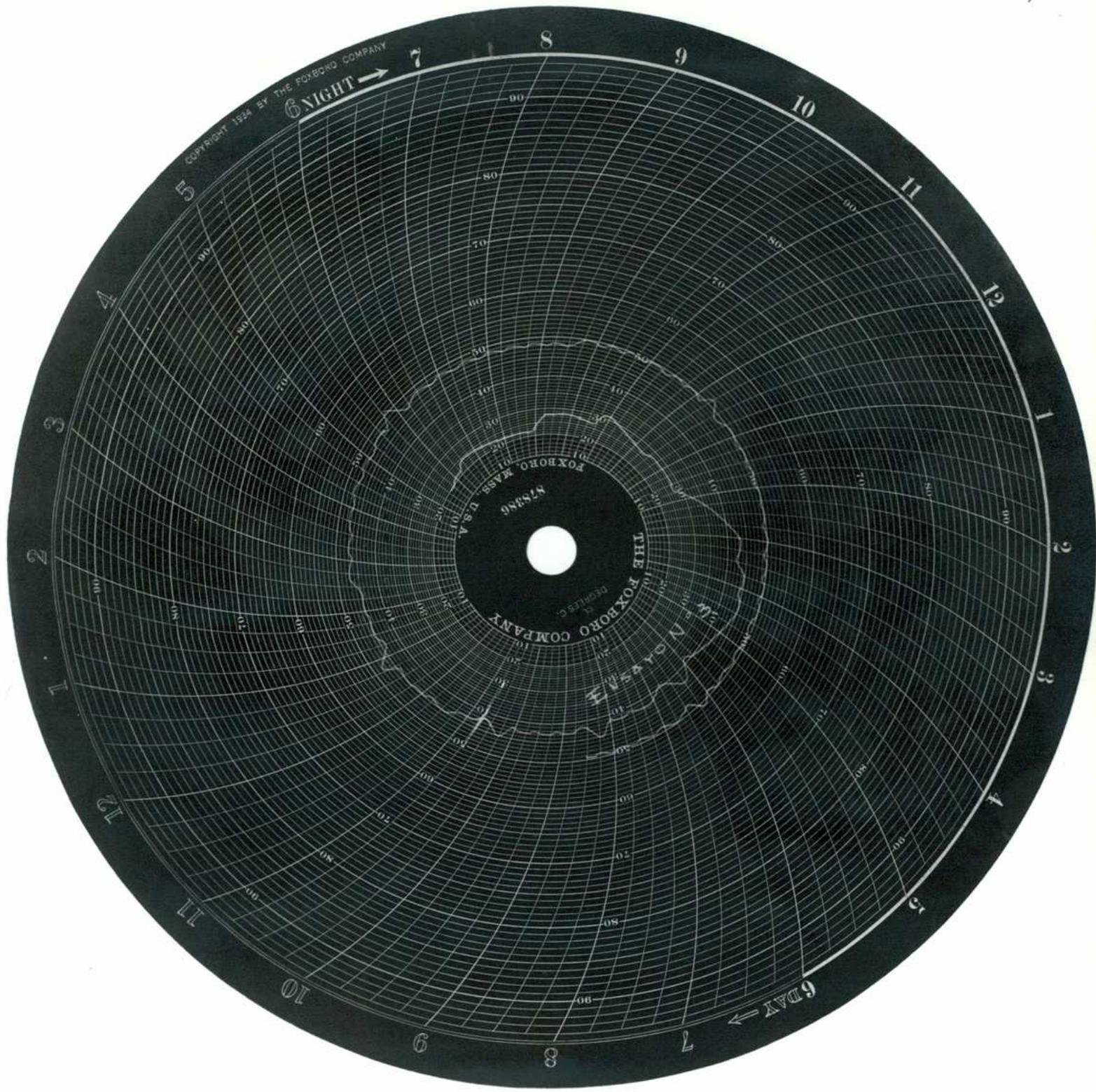
Según tabla I.....85.0 %
" " II.....68.2 "

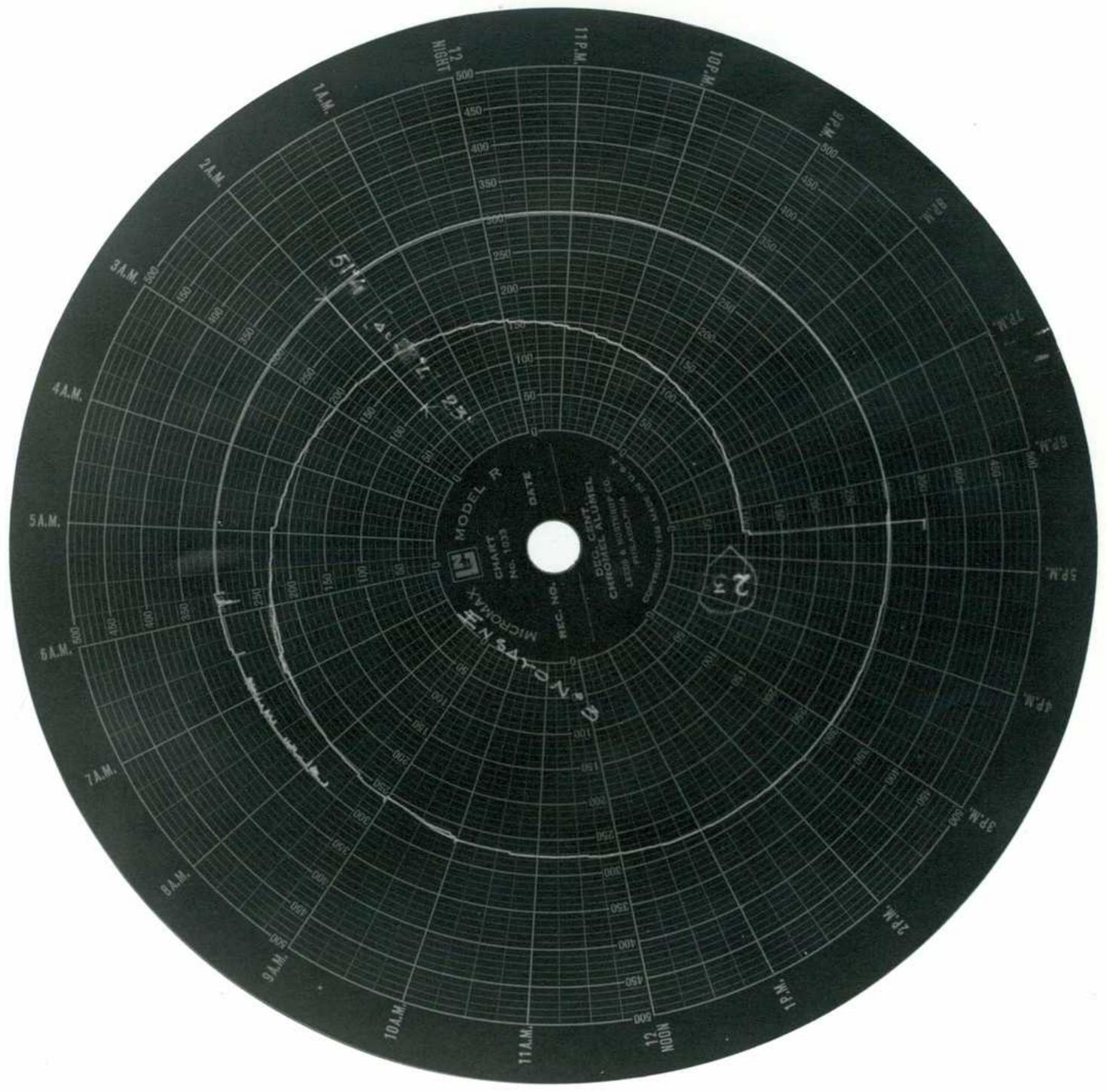














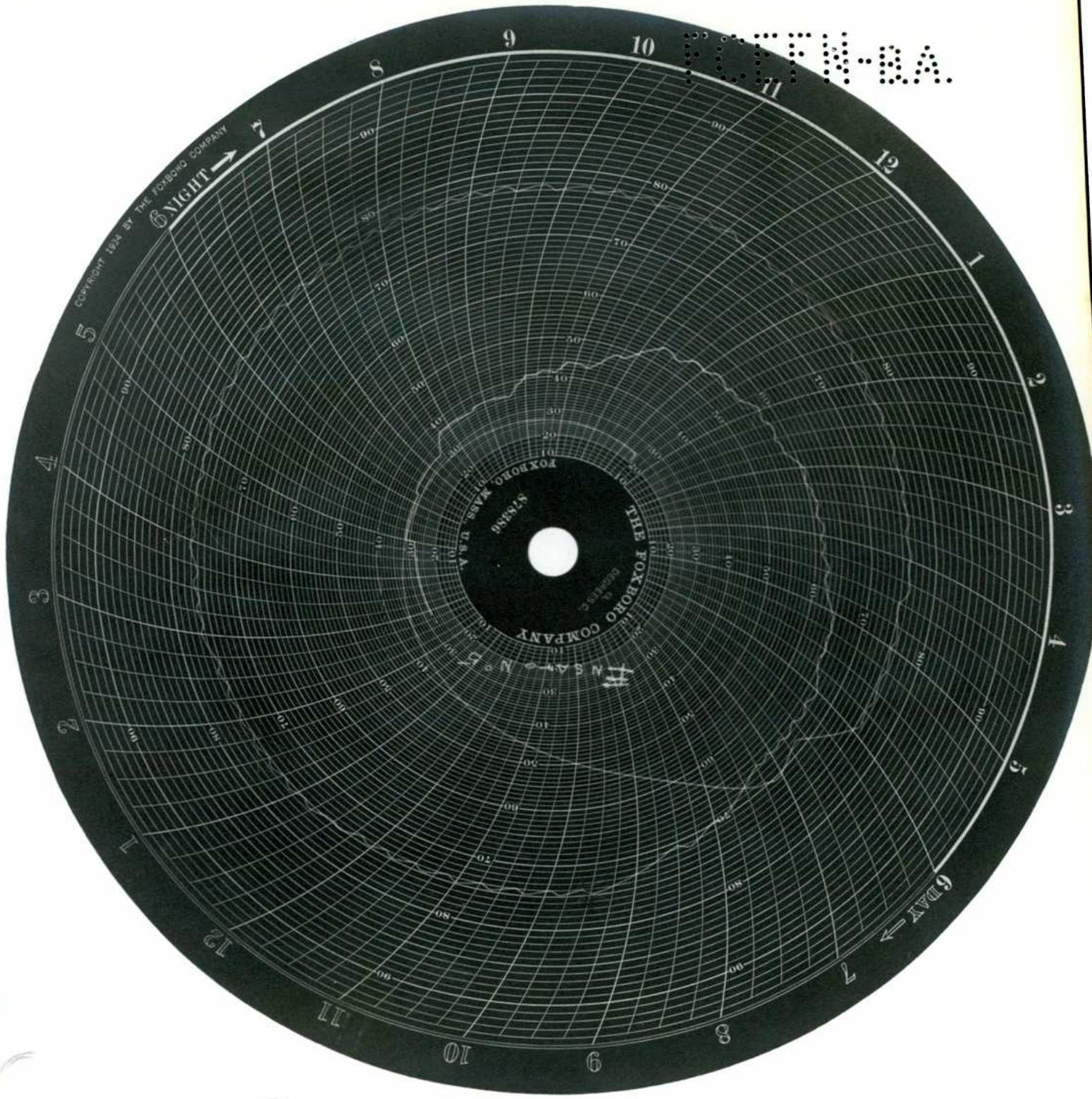
COPYRIGHT 1924 BY THE FOXBORO COMPANY
 NIGHT →

THE FOXBORO COMPANY
 FOXBORO MASS. U.S.A.
 N.Y.S.M.

← DAY



QTH-A



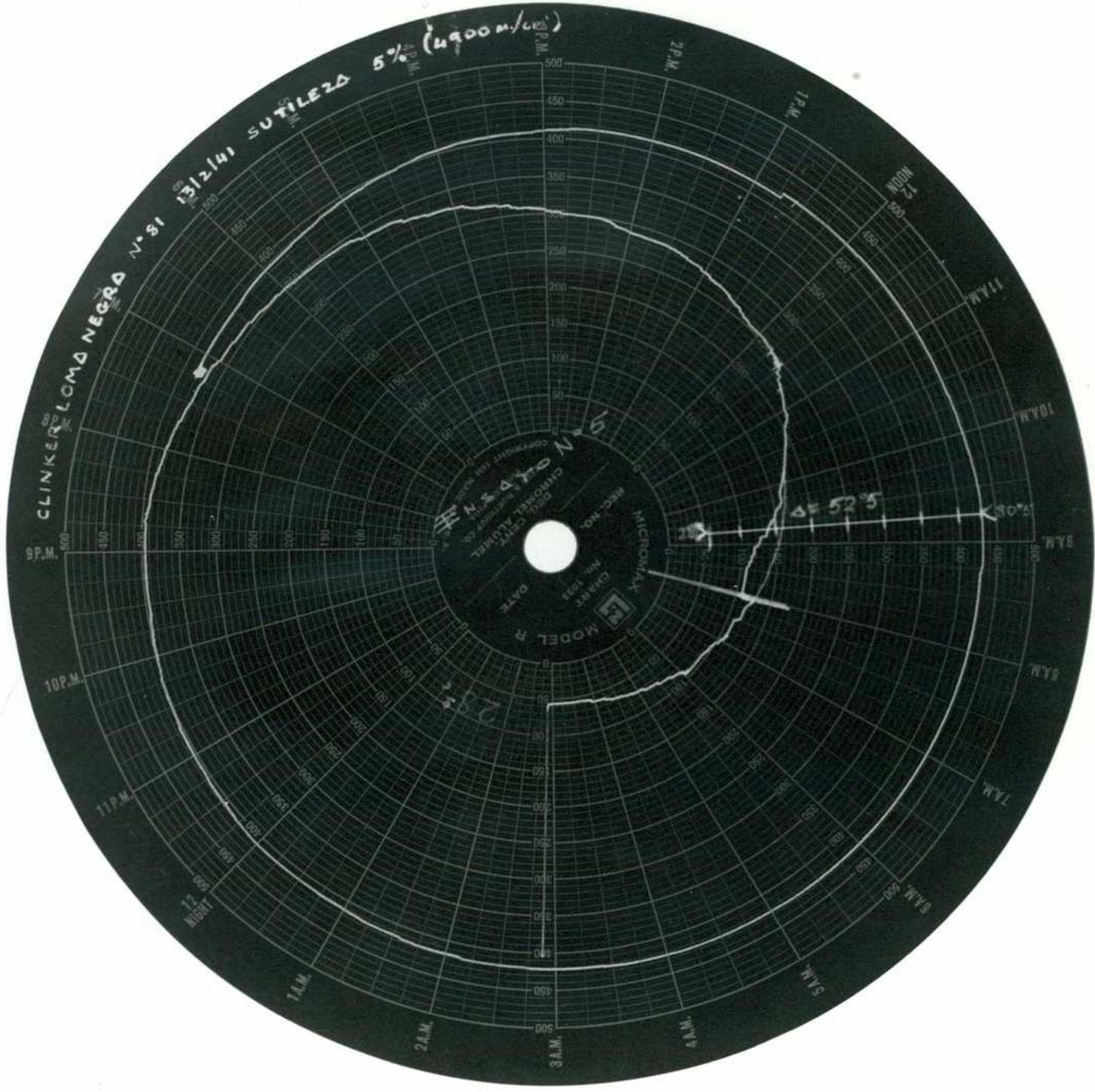
COPYRIGHT 1924 BY THE FOXBORO COMPANY

NIGHT →

← DAY

THE FOXBORO COMPANY
STANFORD MASS. U.S.A.

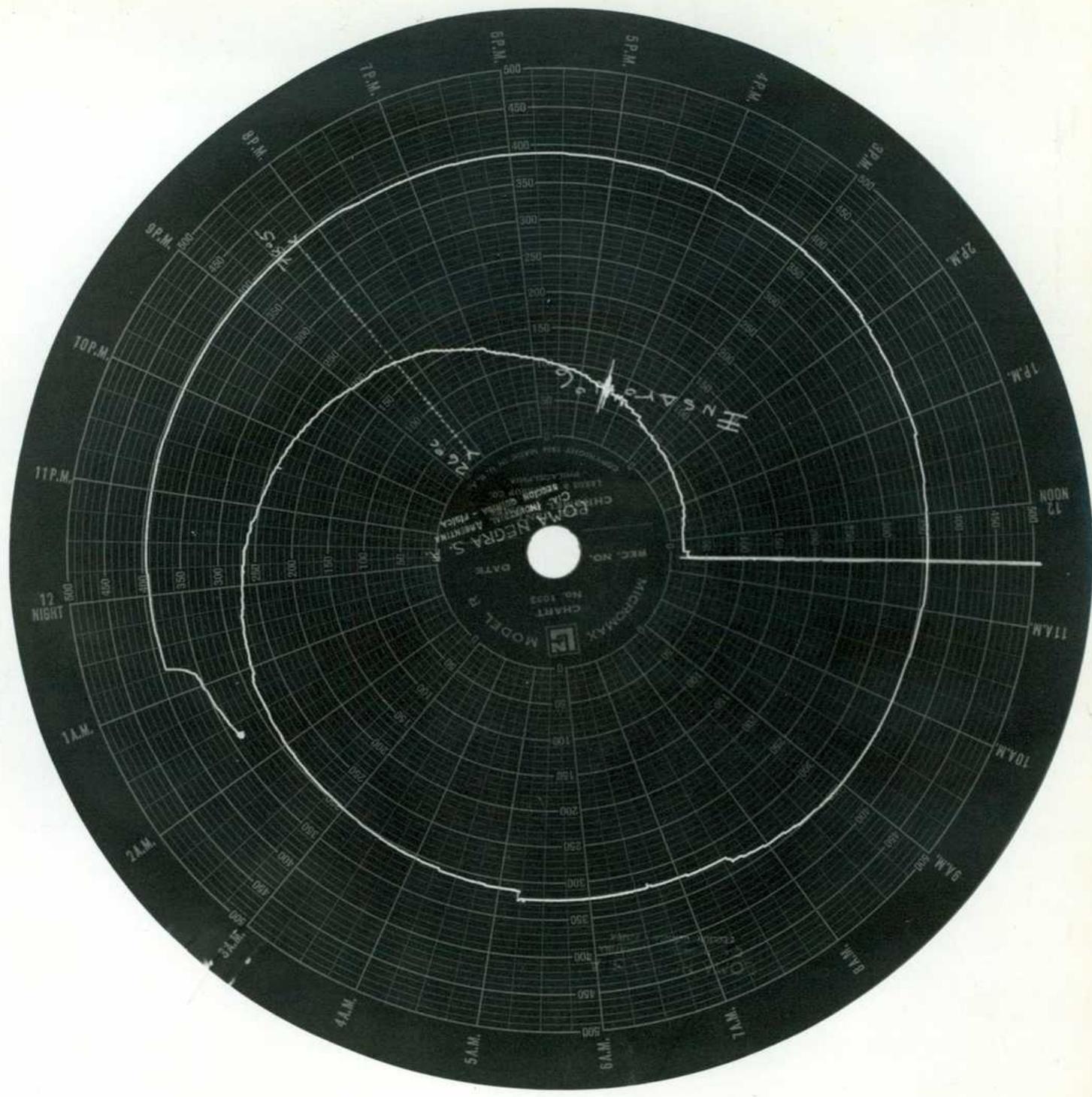
NEW YORK



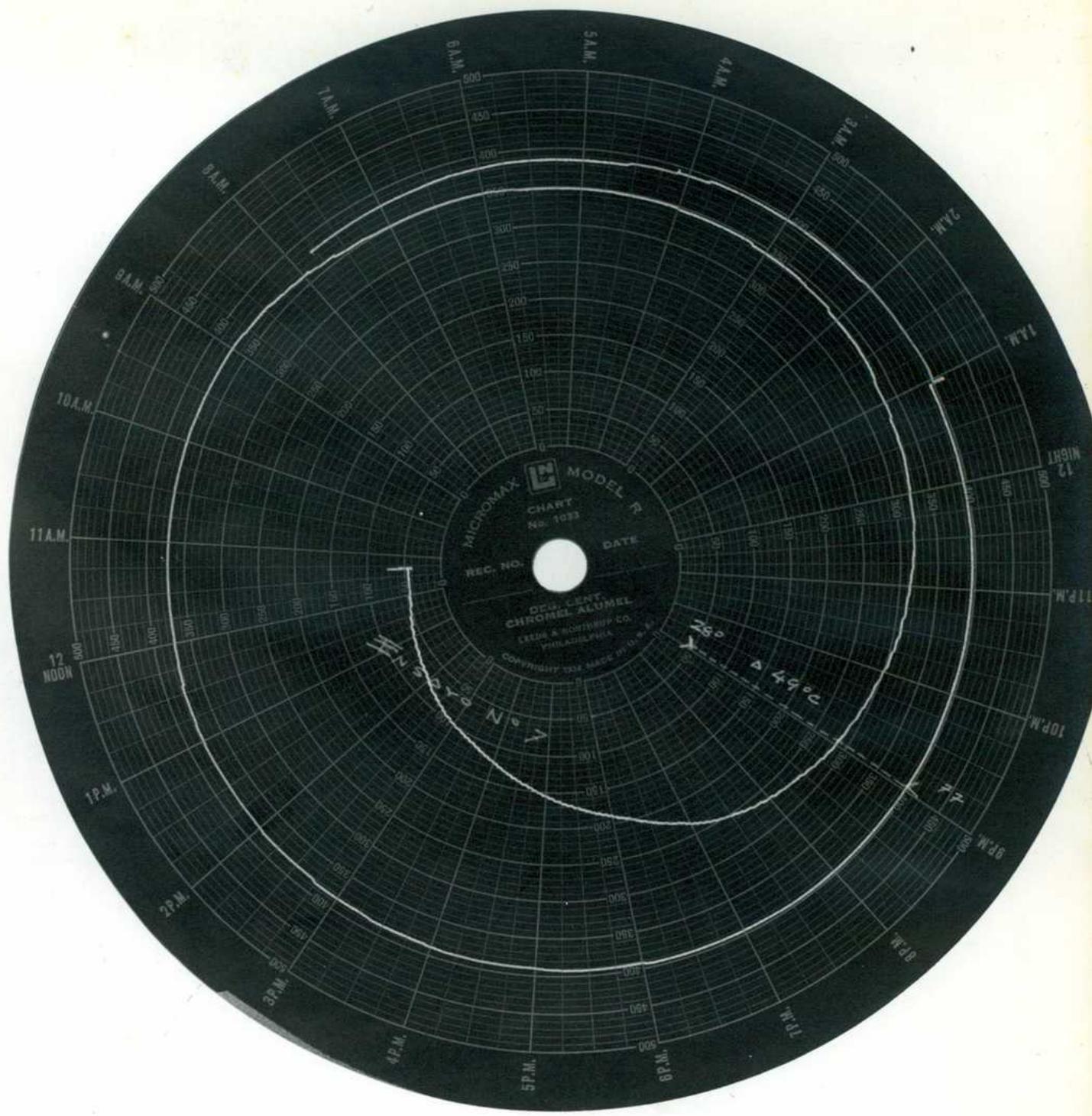
COPYRIGHT 1924 BY THE FOXBORO COMPANY

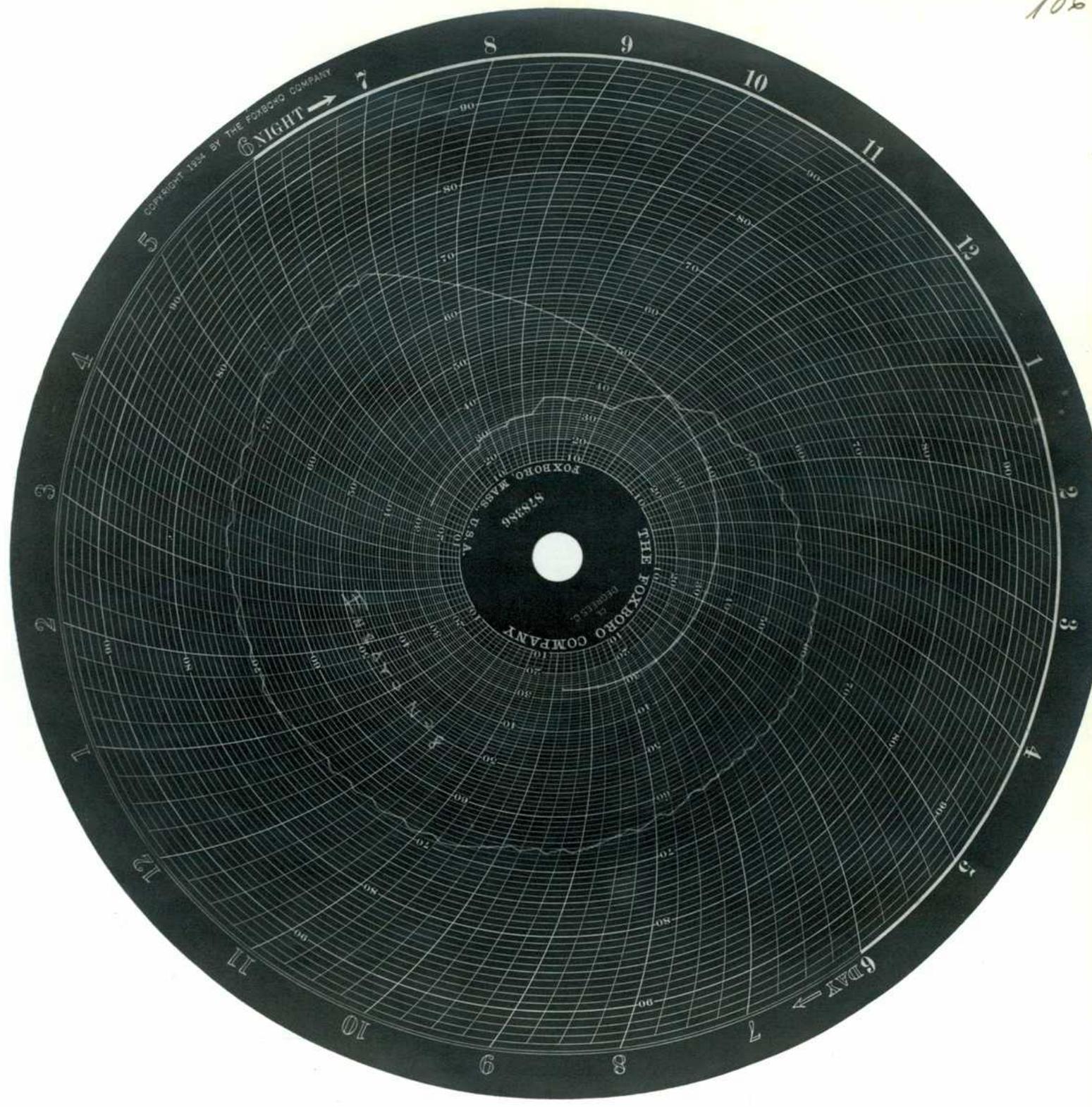
6 NIGHT →











COPYRIGHT 1934 BY THE FOXBORO COMPANY
NIGHT →

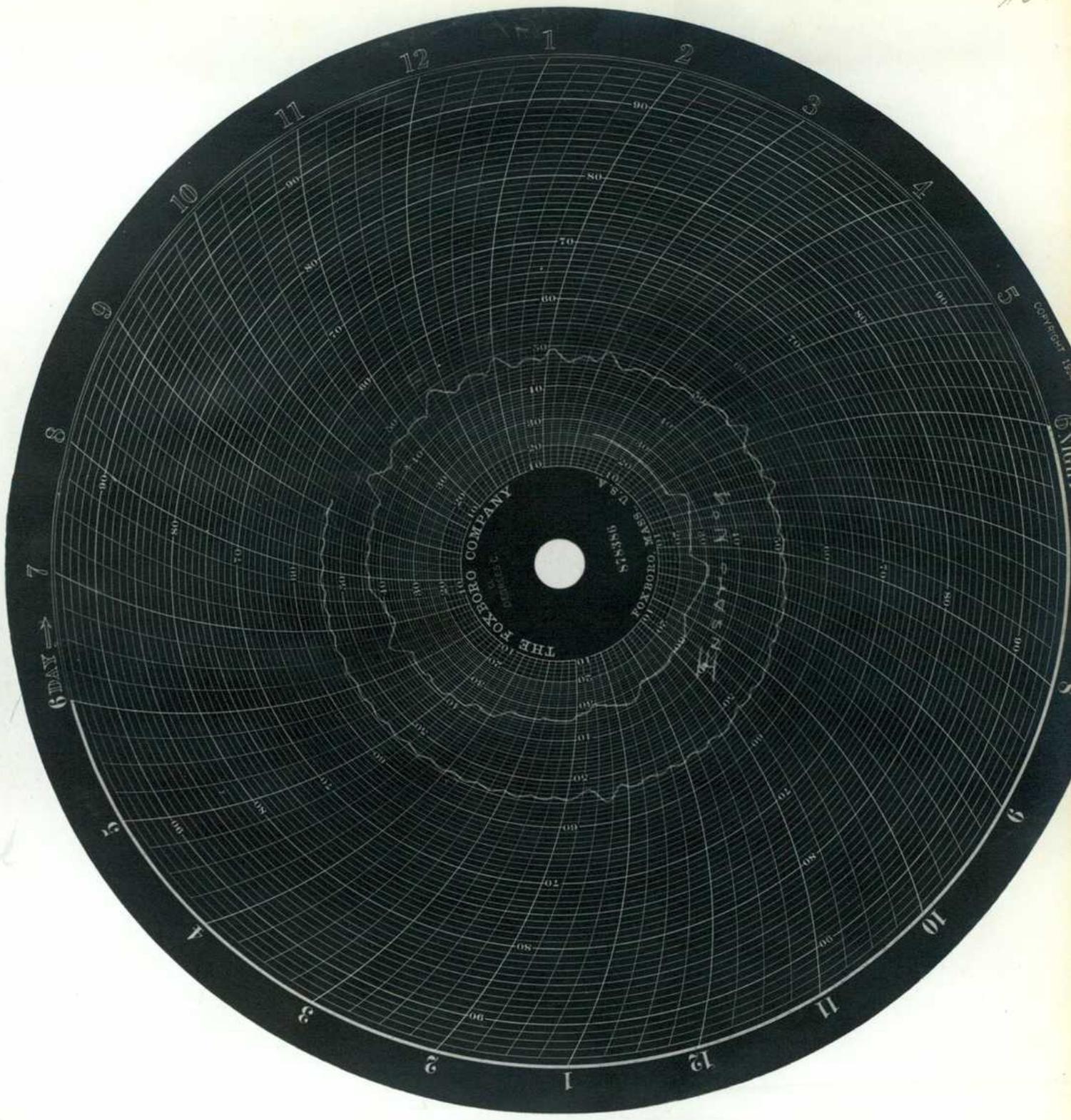
THE FOXBORO COMPANY
FOXBORO, MASS., U.S.A.

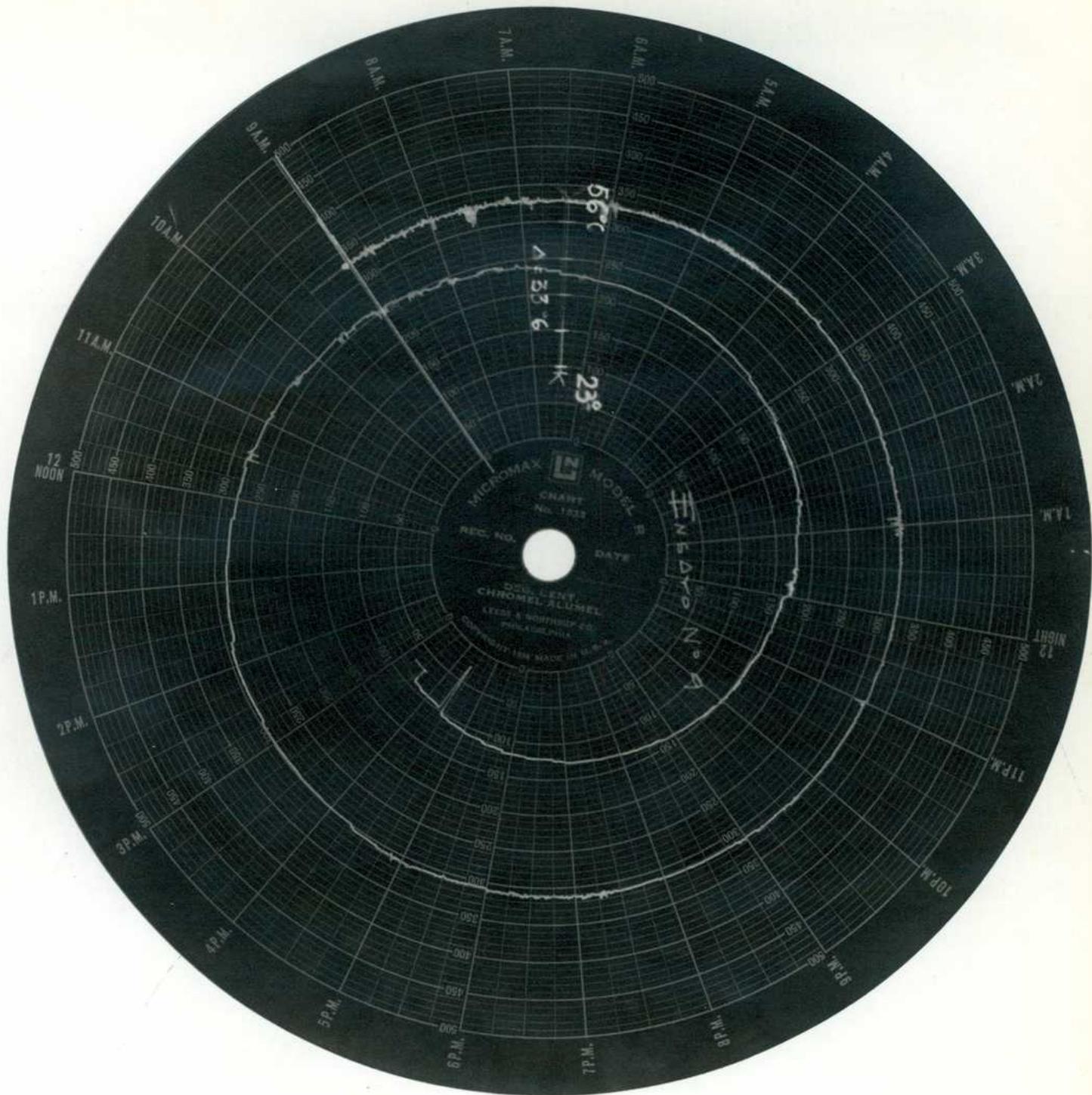
← DAY



INSAVO 1033

DATE
REC. NO.
ECC. CENT.
CHROMEL ALUMEL
LENS & MOUNTING CO.
PHILADELPHIA

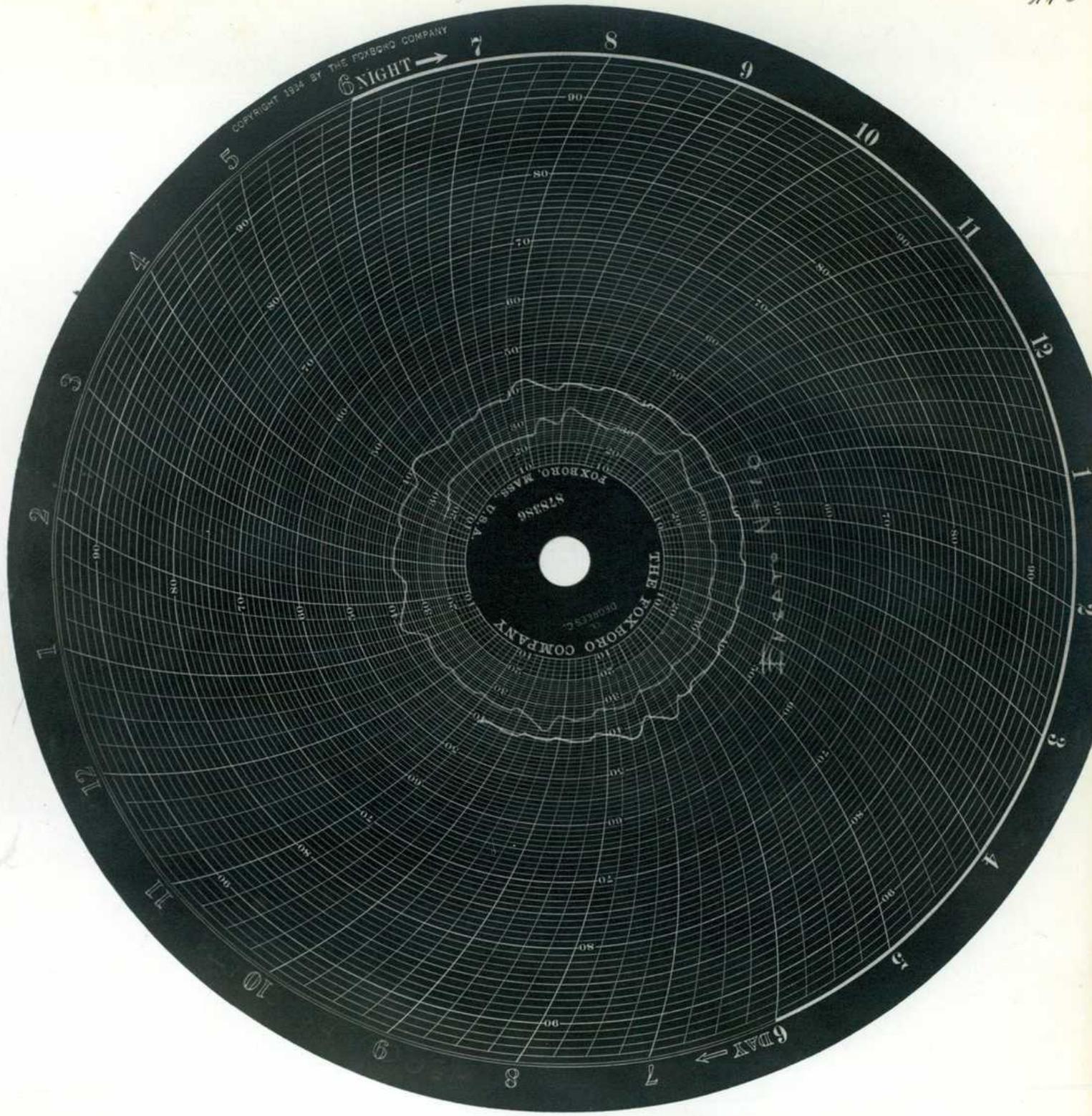




MIDROMAX MODEL B
CHART No. 1222
REC. NO. DATE
DELICENT CHROMEL ALUMEL
LEEDS & MATHEWS CO.
PHILADELPHIA
MANUFACTURED IN U.S.A.

F. E. DAVIS No. 1

66°
23°



6 NIGHT →

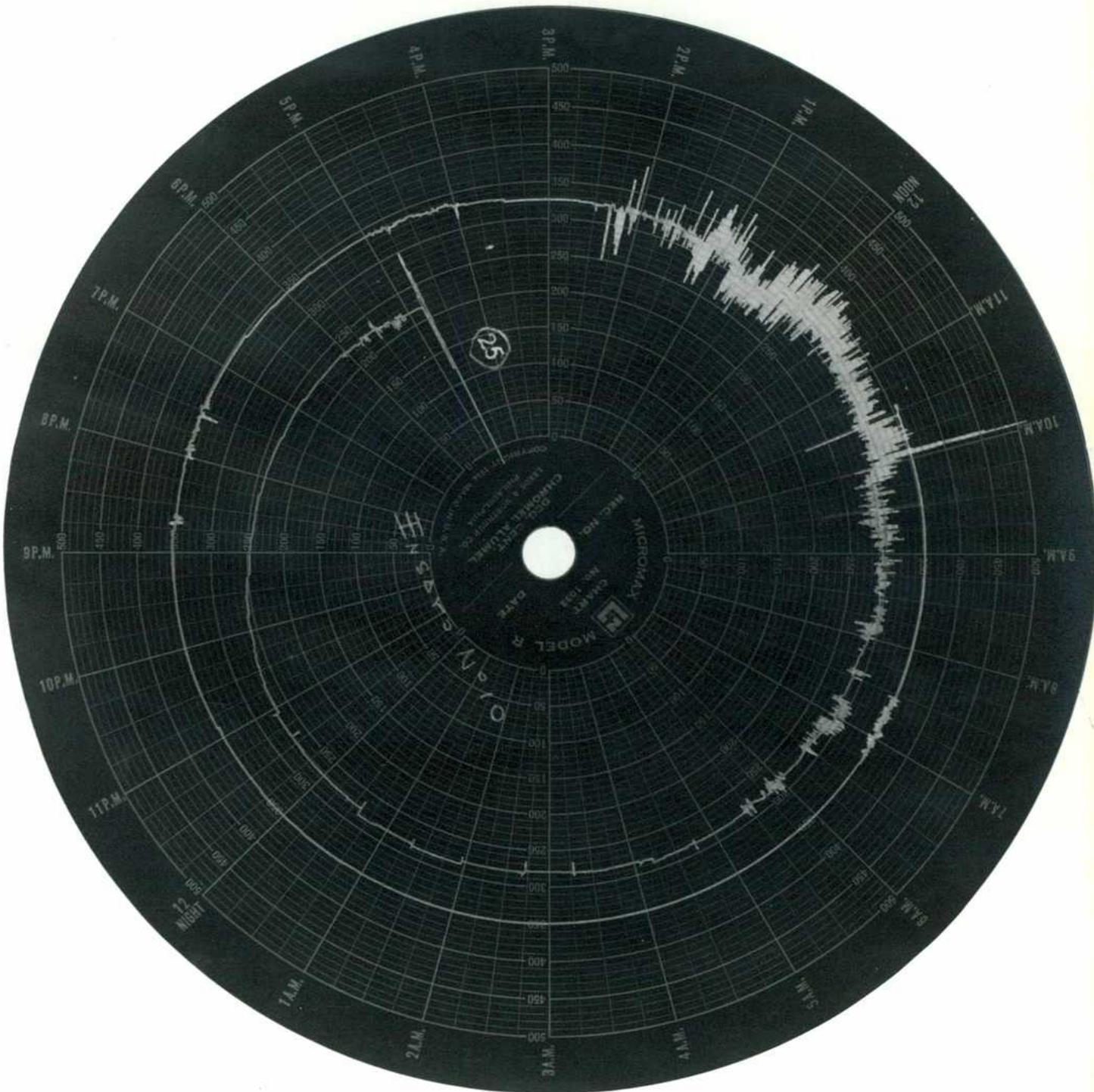
7 8 9 10 11 12

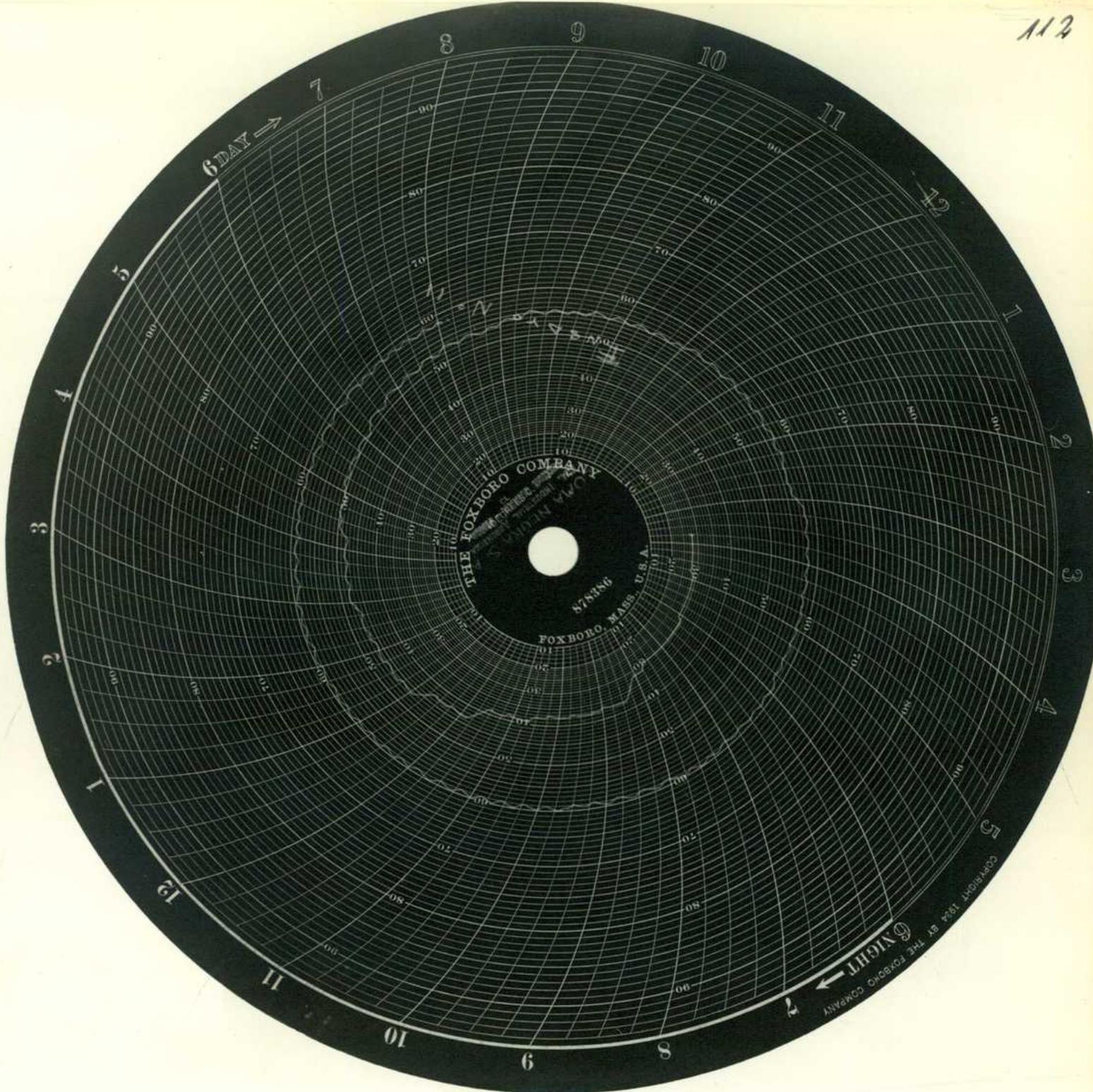
← 6 DAY

7 8 9 10 11 12

THE FOXBORO COMPANY
DEPT. C
878886
FOXBORO, MASS., U.S.A.

CIN. PLANT





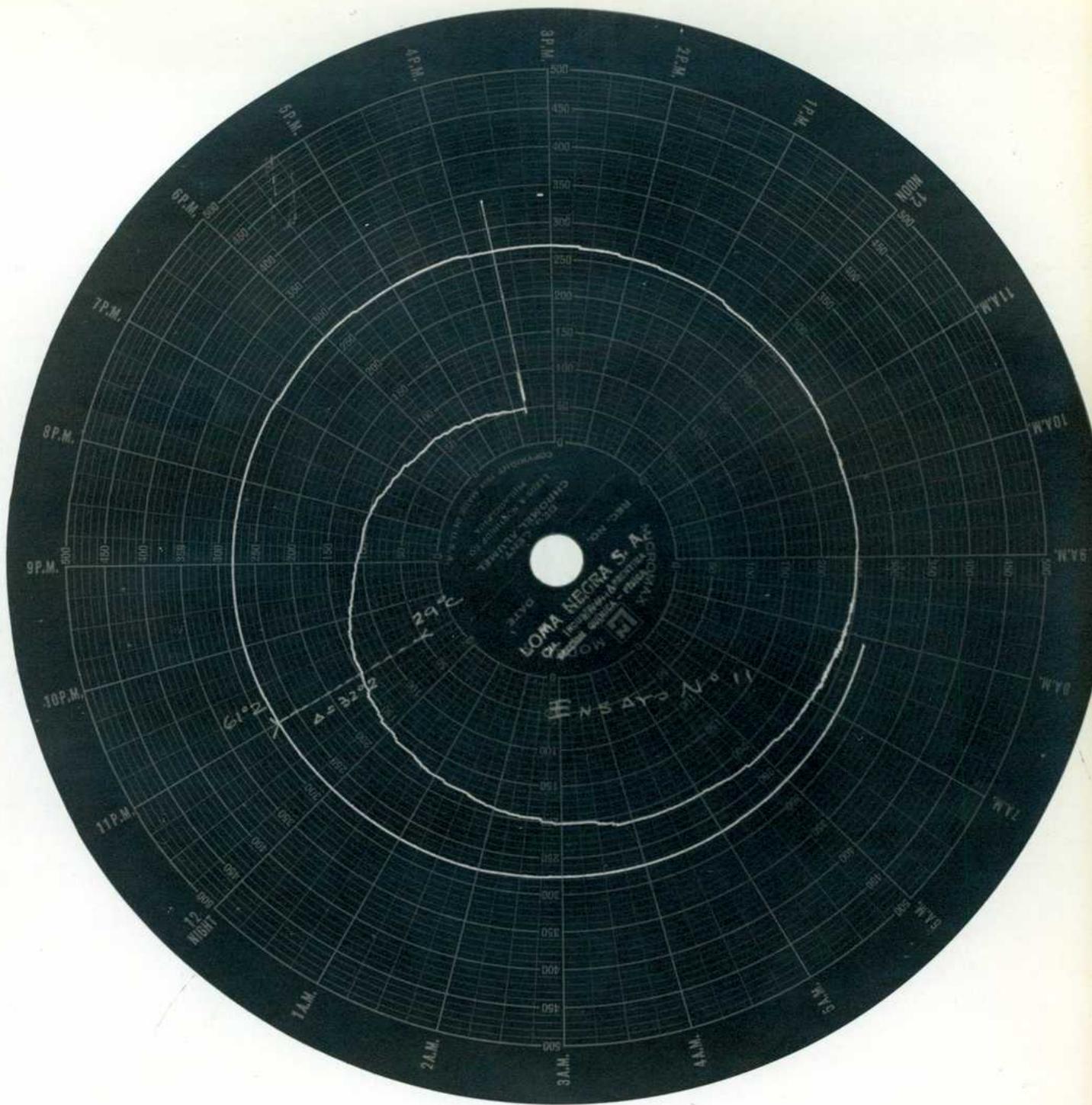
THE FOXBORO COMPANY

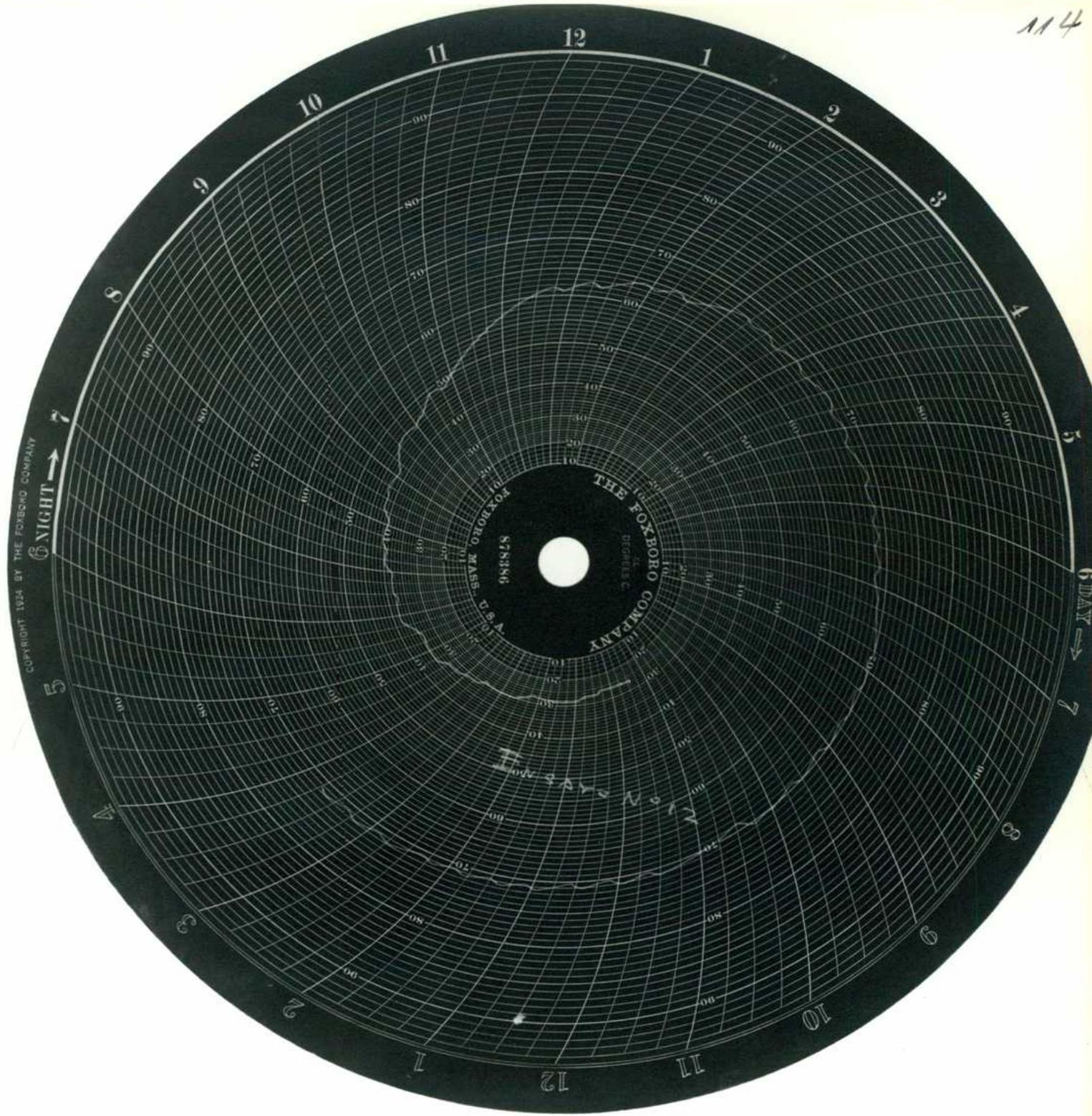
FOXBORO MASS. U.S.A.

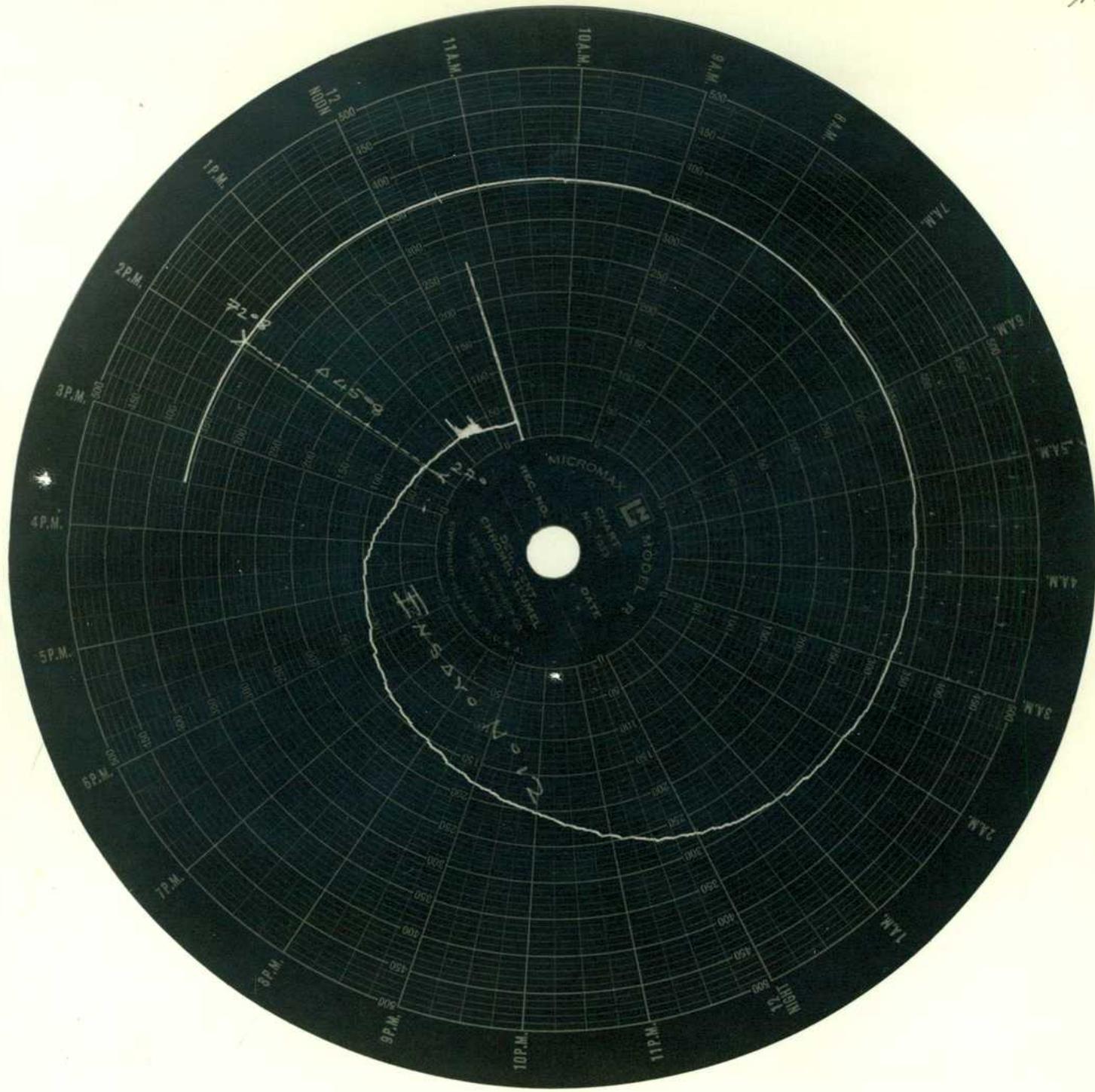
6 DAY →

← 6 NIGHT

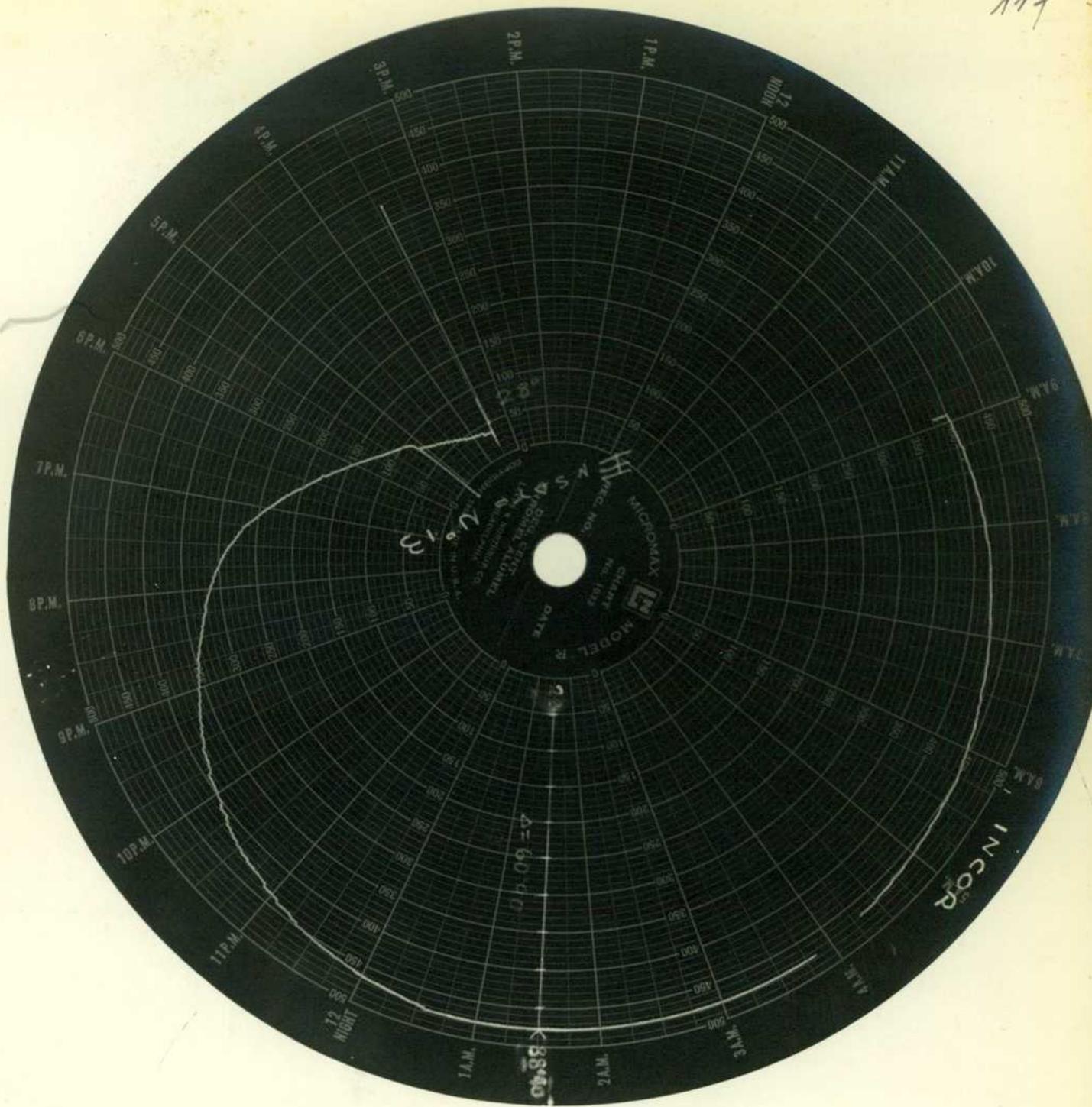
COPYRIGHT 1934 BY THE FOXBORO COMPANY







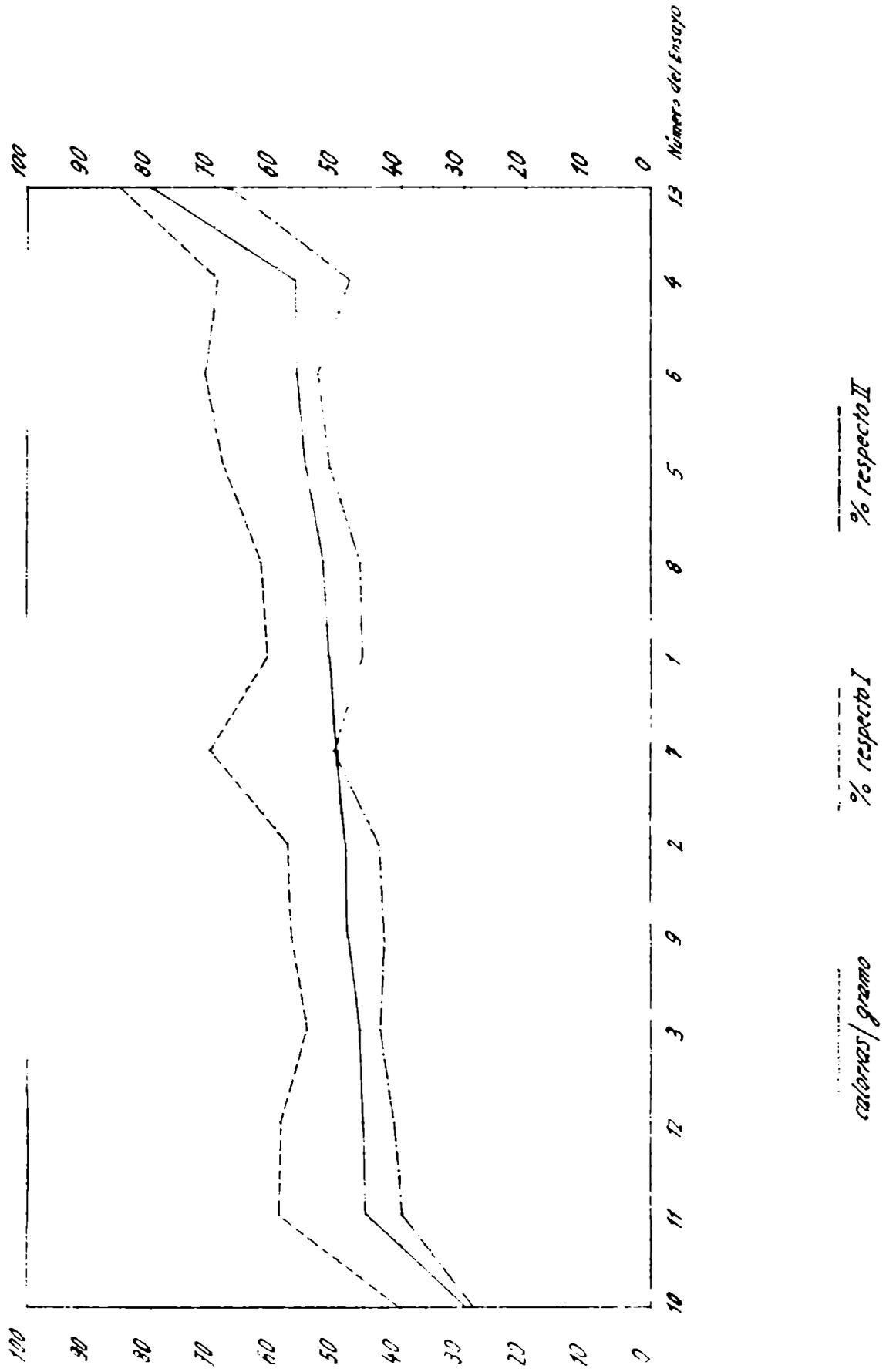
117



Resumen de los resultados practicos de la determinación del calor de hidratación y su comparación gráfica con el calor a desarrollar por el cálculo de sus componentes químicos.

Ensayo N°	Cal/gr determ. pract.	Porcentaje desarrollado de calorías:	
		Según tabla I	Según tabla II
1	51.8	61.5	46.1
2	48.9	58.0	45.5
3	46.1	55.1	45.2
4	57.0	69.6	48.5
5	55.4	68.2	51.6
6	56.9	71.5	53.4
7	50.4	70.6	50.7
8	52.5	62.7	46.8
9	48.4	57.6	42.4
10	29.6	40.1	28.2
11	45.8	59.6	39.8
12	46.1	59.1	41.1
13	80.1	85.0	68.2

RESULTADOS



Conclusiones:

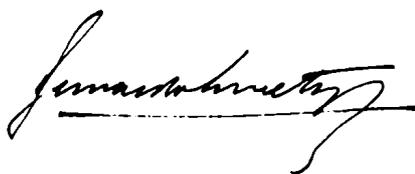
Nuestra investigación ha tenido por objeto determinar prácticamente el calor desarrollado por la hidratación de cementos de Industria Argentina.

Además, hemos relacionado con que aproximación puede calcularse a partir de datos tabulados el calor que desarrollan por hidratación los cementos nacionales.

Se nos hacía evidente, que no es dable aplicar exclusivamente un cálculo teórico para determinar el calor de hidratación, ya que estos cálculos teóricos, se basan, en una composición química ideal, que solo se consigue en determinados cementos perfectamente estudiados o preparados en laboratorios especializados. Se entiende que la industria argentina del cemento, que trabaja con cifras de producción del orden de las 2750 toneladas diarias, de cemento, no puede lanzar al mercado, productos que son en todo momento de las mismas características químicas y físico mecánicas. Ya que, si bien se mantienen dentro de límites muy estrechos las composiciones químicas en sus fórmulas porcentuales, los componentes químicos varían continuamente en función de la marcha de cada horno, del material empleado en la elaboración, del estacionamiento etc.

Es por ello que acompañamos un gráfico en el que destacamos que para las primeras 72 horas del fraguado, el calor desarro-

llado, prácticamente, en condiciones adiabáticas por el cemento en pastas puras, morteros u hormigones es el 45 a 62% del que desarrollaría teóricamente por la hidratación total y según dos tipos de cálculo basados en las tabla N° 1 y 2 es decir según Bogue y el otro según el análisis porcentual. Se observa además en el gráfico que cuanto mayor es el calor de hidratación de un cemento más alto es el porcentaje de calorías desarrolladas en las primeras 72 horas y puede verse que es prácticamente una paralela la curva que corresponde al calor de hidratación determinado por nosotros en las primeras 72 horas del fraguado y el que teóricamente debería desarrollar. Como ejemplo notamos que en un cemento de muy alto calor de hidratación -cemento de alta resistencia inicial ensayo N°13- el porcentaje de calorías desarrolladas en 17 horas ya es el 85 % del teórico según la tabla 1 o el 68.2 % según la tabla 2. Por último hemos llegado a la conclusión de que nuestra combinación de los métodos con botellas termo y adiabático, empleando registradores y reguladores automáticos, da resultados constantes y reproducibles para cada marca o tipo de cemento.



Bibliografía.

Michel M. Jaspers: La constitution chimique du ciment portland et le developpement de ses proprietes techniques. Revue des Materiaux de Construction et de Travaux Publics 1937 pag. 83 y sig.

E. Marcotte: Caracteristiques chimiques des ciments. Chimie et Industrie vol.31 año 1937 pag. 1291-1300.

Mitsuzo Fujii y Katsuhiko Asaoka: Bestimmung der Hydrationswärme von Handelzementen. Chemisches Zentralblatt 1938 II pag. 1657.

R. Bogue y W. M. Lerch: The hidratisation of portland cement components. Industrial and Engineering Chemistry 26 pag. 837 a 847.

Lennart Forsen: The Chemistry of Portland Cement. Concrete, Cement Mill Edition Oct. 1937 pag. 250-51.

Jean Cleret de Langavant: Importance des phénomènes colloïdaux dans l'etude des ciments a base de laitier.

de haut fourneau.

Revue des Materiaux de Construction et
de Travaux Publics 1937 pag. 109.

H. Insley: Composition and Heat of Solution

Concrete Cement Mill Edition Mayo 1939
pag. 164.

Antoni Eiger: Determination du degré d'hydratation des ci-
ments.

Revue des Materiaux de Construction et de
Travaux Publics 1937 pag. 161-2.

G. Baire: Echauffement des liants hydrauliques pendant leur
prise.

Revue des Materiaux de Construction et de
Travaux Publics 1936 pag. 8 y sig.

R. H. Bogue: Calcul of Portland cement components.

Portland Cement association Fellowship N^o-
ta N^o: 21.

P. H. Bates: Control of portland cement hydratation's heat

National Bureau of Standards EEUU 1938.

Bureau of Reclamation Washington Specification N^o: 526

Boulder Dam.

A. A. Caldas Branco: Aplicacao do ensaio a 8 horas au ensaio normal de cimentos Monografia N°: 10 S. Paulo e Porto Alegre Sept. 1943 Rio de Janeiro pag. 34-35.

H. Albert: Die Herstellung und die technischen eigenschafften von Ferrari-Zementen 1937 pag. 22 y sig. Tonindustrie Zeitung Seger y Kramer Berlin.