



12-14 de Noviembre del 2012
Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa

MEDICIONES REOLÓGICAS EN CIZALLA OSCILATORIA PARA CALCULAR ESFUERZOS DE CEDENCIA EN MORTEROS DE CEMENTO

F.M. León-Martínez¹, P.F. de J. Cano-Barrita¹, L. Medina-Torres²

1 Instituto Politécnico Nacional CIIDIR Unidad Oaxaca, Hornos No. 1003, Sta. Cruz Xoxocotlán, C.P. 71230, Oaxaca, México.

2 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Conjunto E, L213, C.P. 04510, D.F., México.

RESUMEN

En este trabajo se comparan dos tipos de ensayo reológico para calcular los esfuerzos de cedencia y características de flujo de morteros conteniendo humo de sílice al 10% en peso, reemplazando cemento Portland ordinario. Los morteros se prepararon con cinco relaciones agua/cementantes y siete concentraciones de un aditivo superplastificante basado en polycarboxilatos. Se realizaron barridos de deformación de 0.01 a 100% en cizalla oscilatoria y un ensayos de velocidad de corte en estado estacionario de $0.1-100 \text{ s}^{-1}$ a cada uno de los morteros a $25.5 \text{ °C} \pm 0.2 \text{ °C}$. Se generaron gráficos de contorno de esfuerzos de cedencia y de flujo en función de la relación agua/cementantes y de la concentración del aditivo superplastificante. Los resultados indican que el esfuerzo de cedencia obtenido con el modelo de Herschel-Bulkley es similar al esfuerzo de flujo, indicando a su vez que su significado físico es el mismo.

Palabras claves: morteros, esfuerzo de cedencia, esfuerzo de flujo, curva de flujo, reología

ABSTRACT

In this study, were compared two rheological tests used to calculate the yield stress and flow characteristics of mortars containing 10% of silica fume as Portland cement replacement by mass. The mortars were prepared with five water/cement ratios and seven concentrations of a polycarboxylate based superplasticizer. The rheological tests were amplitude strain sweep test in oscillatory-shear from 0.01-100% and a shear rate ramp in steady-shear from $0.1-100 \text{ s}^{-1}$, both carried out at $25.5 \text{ °C} \pm 0.2 \text{ °C}$. Contour plots were generated from the yield and flow stresses as a function of the water/cementing materials ratio and superplasticizer concentration. The results indicate that the yield stress obtained from the Herschel-Bulkley model is similar to the flow the flow stress in a dynamic test, indicating in turn a similar physical meaning.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades reológicas de materiales basados en cemento es de gran importancia no solo por sus repercusiones en estado fresco (mezclado, transporte, colocación y consolidación), sino también por aquellas propiedades en estado endurecido (acabado de la superficie, homogeneidad, porosidad, permeabilidad y resistencia mecánica a compresión).

La industria del concreto ha reconocido la necesidad de monitorear la trabajabilidad^a del concreto para asegurar su colocación y propiedades adecuadas en estado endurecido. Existen algunos procedimientos de ensayo para determinarla, pero solo el de revenimiento es utilizado rutinariamente en la industria debido a la facilidad de ejecución, aunque la información que provee es limitada. Además el ensayo de revenimiento no es aplicable para concretos con tamaños de agregados grueso mayores a 40 mm y/o cuando el revenimiento del concreto es cero o mayor a 230 mm¹. Por otra parte modelos de flujo como el de Bingham, Herschel-Bulkley y Casson, son usados para calcular parámetros reológicos relacionados con la trabajabilidad, la estabilidad y consistencia del material en estado fresco. Sin embargo, debido a la complejidad del material el análisis por medio de las curvas de flujo no siempre será la mejor técnica.

El revenimiento es afectado tanto por el esfuerzo de cedencia como por la viscosidad plástica^b, pero en la mayoría de los casos, el efecto de la viscosidad es despreciado. Algunas ecuaciones tanto teóricas como experimentales se han desarrollado para calcularlo en términos del revenimiento, pero debido a que se han observado variaciones en las mediciones de los valores del esfuerzo para idénticas mezclas de concreto medidas en diferentes viscosímetros, las ecuaciones experimentales no han sido totalmente aceptadas². Además de la complejidad del comportamiento reológico por presentar tixotropía, generando confusión por la histéresis generada y por la aparición de esfuerzos de cedencia “reales” y “aparentes”³. El “esfuerzo de cedencia” como tal se ha puesto en discusión, argumentando que la medición tradicional con el uso de las curvas de flujo presenta problemas con la velocidad con la que se determina, ya que es necesario determinarlo a velocidades de corte que tiendan a cero, así mismo se ha observado que el esfuerzo de cedencia podría depender del tiempo de observación; una cedencia “lenta” ocurre a pequeños valores de esfuerzo, de ahí que su existencia tal y como se estima mediante modelos tradicionales de flujo sea “Fenomenológica”⁴.

Una alternativa de estudio es mediante la aplicación de ensayos reológicos de flujo en cizalla oscilatoria, variando la amplitud de los esfuerzos de corte aplicados en forma de onda sinusoidal a una frecuencia angular constante y monitoreando la respuesta de la deformación resultante. En estos experimentos la excitación y la respuesta de las señales están en el dominio del tiempo, pero los parámetros que describen el comportamiento del material son complejos en el dominio de la frecuencia y son representados por los módulos de almacenamiento y pérdida⁵. De la aplicación de estos barridos de amplitud de esfuerzos podemos estudiar el comportamiento viscoelástico del material tanto en la zona de viscoelasticidad lineal como en la no lineal, y calcular propiedades reológicas del material como lo es un esfuerzo de cedencia lineal y el esfuerzo de flujo. El primero (τ_y) corresponde al esfuerzo de corte que se da en límite crítico del módulo de almacenamiento (G'), es ahí donde el módulo de almacenamiento pierde su comportamiento tipo

^a La trabajabilidad es la propiedad de concreto fresco o mortero que determina la facilidad con la cual este puede ser mezclado, colocado, consolidado y terminado homogéneamente².

^b Parámetros estimados del ajuste de los datos al modelo de flujo de Bingham.

meseta y comienza a variar con el incremento de los esfuerzos de corte). El segundo (τ_f) corresponde al esfuerzo de corte que se da en el punto de cruce cuando ambos módulos son iguales en magnitud (equimódulos) y se le denomina esfuerzo de flujo⁵. Si el esfuerzo de corte excede este punto, el módulo de pérdida será mayor al de almacenamiento, indicando un material más parecido a un líquido.

En ocasiones, bajas relaciones agua/cementantes (a/c) tanto en morteros como en concretos hidráulicos, son requeridas para mejorar la resistencia mecánica y durabilidad de los mismos⁶. Algunos aditivos minerales como el humo de sílice, se emplean con el fin de mejorar su resistencia a edades tempranas y tardías, densificar la matriz, acelerar el proceso de hidratación y disminuir el sangrado⁷. Pero su inclusión puede producir cambios importantes en las propiedades reológicas de las mezclas resultantes, generalmente incrementando la demanda de agua para alcanzar una cierta trabajabilidad, lo cual es debido al pequeño tamaño de partícula del humo de sílice, que aumenta el área superficial disponible.

El uso de un aditivo superplastificante (SP) permite reducir la relación a/c de estos materiales o mantener la misma relación a/c pero incrementar su fluidez. No obstante, una alta dosificación de SP incrementará significativamente el costo de producción del concreto. Por lo tanto, en este trabajo se realizaron ensayos en cizalla oscilatoria y rotacional para caracterizar los esfuerzos de cedencia en morteros con relaciones a/c < 0.32, conteniendo 10% de humo de sílice como reemplazo de cemento con diferentes concentraciones de SP.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Los morteros se elaboraron con cemento Portland ordinario CPO 30 R RS BRA, humo de sílice (EUCO, Microsilica®) al 10% de sustitución en peso de cemento, arena de río con un módulo de finura de 2.97 y una granulometría especificada en la Tabla 1, aditivo superplastificante (SP) basado en policarboxilatos y agua destilada.

Tabla1. Granulometría de la arena de río utilizada.

Abertura (mm)	(% que pasa)
4.75	98.4
2.38	84.1
1.2	64.2
0.599	38.7
0.297	13.9
0.152	3.6
0.075	2.3
Fondo	0.0

Preparación de los morteros

El procedimiento de mezclado que se siguió durante la experimentación se presenta en la Figura 1 como una línea de tiempo. La mezcladora empleada fue una Hamilton Beach, modelo 63221. La cantidad de aditivo SP se varió de 5 a 40 mL por cada kg de cementantes, incrementándose 5 mL por ensayo. Las relaciones agua/cementantes en peso probadas fueron 0.24, 0.26, 0.28, 0.30 y 0.32. La arena de río fue secada a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, antes de su uso. La absorción de la arena fue de 2.15%.

Caracterización reológica de morteros

Las pruebas reológicas se realizaron con un reómetro de esfuerzos controlados de la marca Anton Paar, modelo Physica MCR-301. Para ello se utilizó el sistema de medición de esferas “Ball Measuring System, BMS”, empleando un diámetro de esfera de 8 mm.

Con el fin de obtener los esfuerzos de cedencia de cada una de las mezclas se realizaron dos tipos de ensayos. El primero fue un barrido de amplitud de deformación en cizalla oscilatoria de 0.01-100 % a una frecuencia angular de 10 rad/s, obteniendo como respuesta la evolución de los módulos dinámicos (G' y G''). El segundo consistió en un barrido de velocidad de corte de forma logarítmica de 0.1-100 s^{-1} , registrando la respuesta de los esfuerzos de corte en cizalla rotacional. Ambas mediciones fueron realizadas a $25.5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, controladas por un baño de agua Julabo Modelo F-3, conectado al reómetro. Previo al segundo ensayo, se realizó un proceso de homogeneización empleando un valor de velocidad de corte de 50 s^{-1} durante un minuto con un intervalo de recuperación de 30 s.

Los datos fueron analizados empleando el software Rheoplus/32 versión 3.0 (Anton Paar, Alemania).

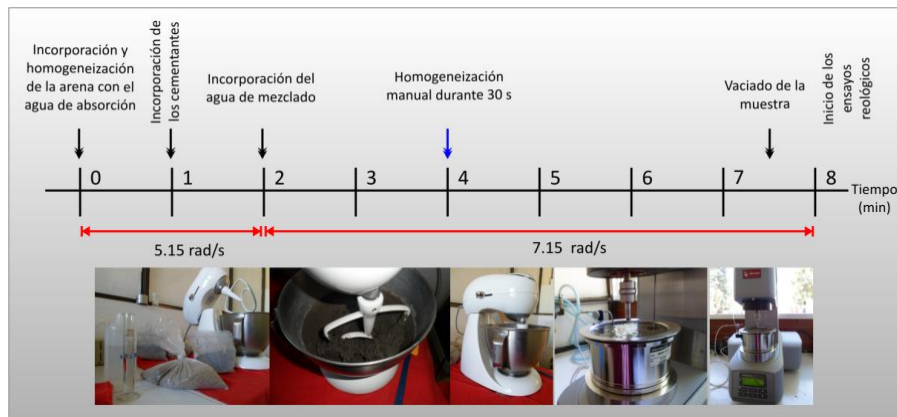


Figura 1. Procedimiento de mezclado para la elaboración de los morteros.

RESULTADOS

Los materiales que presentan un comportamiento parecido a un sólido por debajo de un valor crítico de esfuerzo (esfuerzo de cedencia) pero que fluyen como un líquido viscoso cuando este esfuerzo es excedido, se conocen como viscoplásticos⁸. Como ejemplos de ellos podemos mencionar suspensiones de partículas altamente concentradas, concretos, morteros, pastas de cemento, lava, lodos, geles de polímeros, entre otros.

A partir de la respuesta de los módulos dinámicos en reometría oscilatoria se calcularon los esfuerzos de cedencia para cada uno de los morteros^c. La Figura 2 presenta los contornos del esfuerzo de cedencia (τ_y) en función de la relación a/c y de la cantidad de agente SP utilizado. Tanto la relación a/c como la concentración del SP mantienen una relación inversa del tipo no lineal con respecto a τ_y , disminuyendo los esfuerzos al aumentar cualesquiera de las dos variables en estudio.

La acción del agente puede explicar los resultados obtenidos, ya que su objetivo es dispersar las partículas de cemento, reduciendo la formación de flóculos. Las moléculas del agente SP se adsorben sobre la superficie de las partículas y las dispersan principalmente por interferencia esteárica. Esta dispersión se incrementa con respecto se incremente la concentración del SP, hasta

^c Para mayor información acerca del cálculo de esfuerzos de cedencia y flujo mediante la evolución de los módulos dinámicos en un ensayo de barrido de amplitud véase la referencia⁵.

llegar a cierto punto de saturación, el cual dependerá tanto del tipo de cemento usado, la relación a/c, así como de la naturaleza del aditivo y agregados utilizados. De esta manera el esfuerzo de cedencia es disminuido y la fluidez alcanzada es incrementada⁹. De acuerdo con el reporte 212.3R-04 del American Concrete Institute¹ este tipo de aditivos no retrasan significativamente el proceso de hidratación a concentraciones menores de 0.75% por peso del cemento. Por lo cual pueden proveer significativas reducciones de agua sin excesiva inclusión de aire o retardo del fraguado.

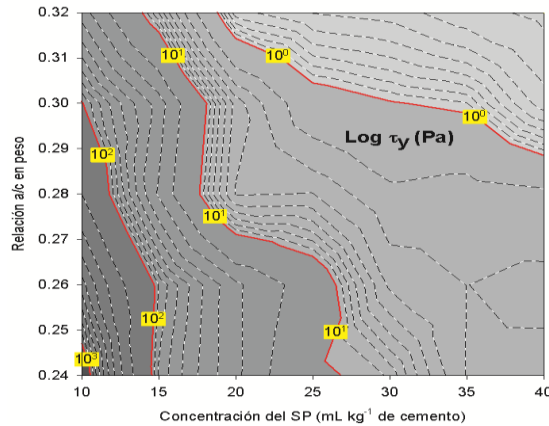


Figura 2. Contornos del esfuerzo de cedencia oscilatorio en función de la relación a/c y de la concentración de SP a 25 °C.

El efecto de relación a/c puede ser explicada por la fracción volumétrica de las partículas en suspensión. Al disminuir esta, existe mayor espacio disponible entre partículas, por lo que la interacción para la formación de flóculos y agregados de partículas es menor, restándole fuerza a la estructura de red que da origen al esfuerzo de cedencia lineal. Mahaut y cols.¹⁰ observaron tendencias similares cuando estudiaron el efecto de la fracción volumétrica de partículas gruesas embebidas en pastas de cemento. Ellos observaron que al aumentar esta los esfuerzos de cedencia incrementaban, sin embargo; este incremento era menor de un factor de 3 a fracciones menores del 45%, cuando la fracción de aproximaba al 60% el esfuerzo de cedencia sufría un cambio abrupto. La fracción volumétrica es importante porque la reología del material depende en gran medida de las fuerzas hidrodinámicas que actúan sobre las superficies de las partículas, generalmente irrespectivamente de la densidad de las mismas.

Roussel y cols.¹¹ mencionan que el esfuerzo de cedencia que se da a pequeñas amplitudes de deformación, de algunas cuantas decimas de % de deformación, se deben principalmente a los “puentes” de enlace entre los productos tempranos de hidratación (hidrato de silicato cálcico y etringita), los cuales forman puntos de contacto entre los granos agregados del cemento.

La Figura 3 presenta los contornos del esfuerzo de flujo (τ_f) en función de la relación a/c y de la cantidad de SP utilizado. τ_f fue mayor a 100 Pa para las relaciones a/c estudiadas con concentraciones menores de 15 mL del aditivo SP por kg de cementantes. Esto no se observó para τ_y , el cual si presentó esfuerzos menores a 100 Pa para relaciones a/c mayores a 0.30. Indicando que es esfuerzo de flujo es más importante para cálculos ingenieriles, como podría ser en el diseño de bombas, mezcladora o tuberías donde se requiera transportar materiales que presentan esfuerzo de cedencia. Tal y como se observó con τ_y , existe una relación inversa no lineal de τ_f con respecto a la relación a/c, así como con la concentración del aditivo SP.

El límite crítico de la amplitud de la deformación para los morteros fue calculado con respecto al módulo elástico (G') y su respuesta con respecto a la concentración del agente SP y de la

relación a/c se presenta en la Figura 4. La amplitud de deformación soportada por los morteros varió de 0.01-1 %, siendo afecta con mayor intensidad por la concentración del agente SP, indicando una menor interacción entre partículas a mayores concentraciones del mismo.

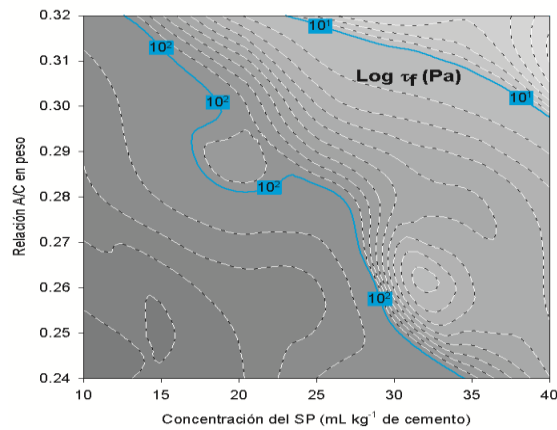


Figura 3. Contornos del esfuerzo de flujo oscilatorio en función de la relación a/c y de la concentración del SP a 25 °C.

Nachbaur y cols.¹² reportaron valores para la deformación crítica en pastas de cemento y pastas de silicato de tricalcico puro de alrededor de 0.03%. Ellos mencionan que las fuerzas responsables de las propiedades mecánicas observadas en sus muestras son influenciadas en alto grado por la distancia existente entre partículas. Pequeñas deformaciones críticas están asociadas a fuertes fuerzas entre partículas.

Por su parte, Roussel y cols.¹¹ mencionan que los pseudo-contactos que pueden llegar a darse entre partículas de cemento segundos después del cese del mezclado, son principalmente de corto alcance (nm), y se deben a la nucleación de los primeros productos de los hidratación, estos enlaces son de importancia y afectan la amplitud crítica soportada por el material, lo cual le permite resistir cierto nivel de esfuerzos de corte sin sufrir un cambio significativo, entonces se habla de que el material exhibe un comportamiento del tipo sólido de Hooke. Este valor crítico de deformación provee de una fuerte evidencia del fenómeno dominante como por ejemplo, materiales rígidos y frágiles tienen valores de amplitud crítica pequeños, mientras que materiales basados en polímeros, frecuentemente presentan valores de órdenes de magnitud mayores.

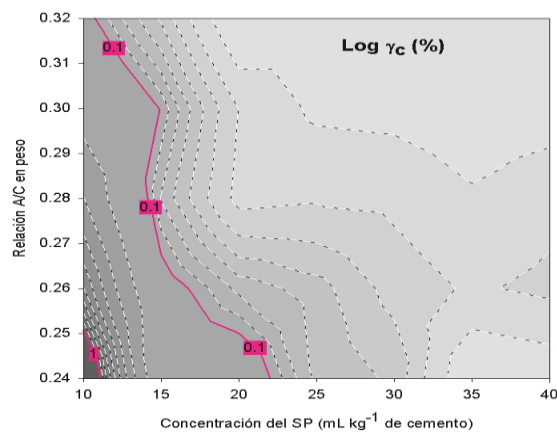


Figura 4. Contornos del límite crítico de deformación en función de la relación a/c y de la concentración del SP a 25 °C.

Resumiendo, el esfuerzo de cedencia τ_y está claramente asociado a un fuerte comportamiento elástico a pequeñas deformaciones, mientras que τ_f es asociado con la cedencia del material para iniciar el flujo.

La principal limitante de la técnica es debido al esfuerzo cortante máximo ejercido por el equipo, ya que para materiales que presenten esfuerzos de flujo superiores a 1000 Pa, la identificación del mismo es imposible, debido al límite permisible. Sin embargo, los recursos actualmente disponibles son adecuados para estudiar materiales que se encuentren dentro de la ventana de observación como lo podrían ser pastas y morteros con esfuerzos de flujo <1000 Pa.

Los esfuerzos de cedencia y flujo obtenidos del ensayo dinámico fueron respectivamente comparados con el obtenido a partir del ajuste de las curvas de flujo (esfuerzo de Herschel-Bulkley, H-B) y estos se presentan en ejes logarítmicos como círculos cerrados en la Figura 5. Este modelo de flujo fue elegido debido a que los datos presentaron curvas no lineales con respecto a la velocidad de corte del tipo de adelgazamiento a la cizalla. En algunos casos el esfuerzo de H-B estimado generó valores negativos de τ_{H-B} , lo cual puede ser causado por el rango de velocidad de corte utilizado en el estudio, el cual no permitió observar la verdadera magnitud del esfuerzo. Muchas veces este problema genera lo que se conoce como esfuerzos de cedencia “aparentes”.

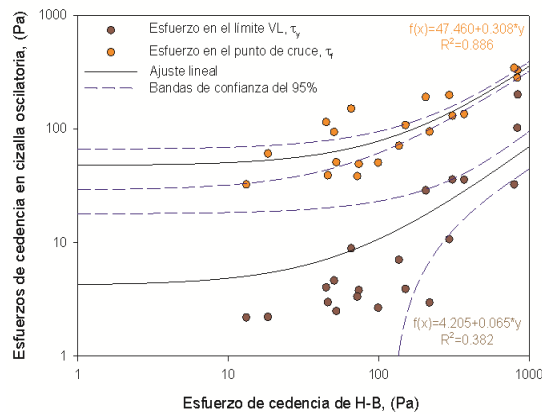


Figura 5. Relación entre los esfuerzos de cedencia y flujo en corte oscilatorio contra el esfuerzo de cedencia de Herschel-Bulkley en corte rotacional.

Se realizó un ajuste lineal para cada uno de ellos y estas se observan como líneas continuas. Es posible observar la deficiente correlación que existe cuando se intenta comparar τ_y con τ_{H-B} , confirmando lo antes mencionado con respecto al significado real de τ_y . De acuerdo a un análisis estadístico no paramétrico de comparación de grupos denominada prueba de U de Mann-Whitney que realizamos a ambos grupos de datos por separado. Existe diferencia significativa entre las medias de los grupos τ_y - τ_{H-B} . Pero la diferencia entre los grupos τ_f - τ_{H-B} no es lo suficientemente grande para excluir la posibilidad de que la diferencia se debe a la variabilidad de muestreo aleatorio, de ahí que no existe diferencia significativa entre estos grupos. Por lo cual el esfuerzo de cedencia de H-B tiene un significado similar al que se obtiene de las pruebas dinámicas “esfuerzo de flujo”, el cual indica un punto crítico de cambio donde el material dejará de ser más elástico y comenzará un comportamiento viscoso dominante, rompiendo entonces aquellas estructuras coloidales que mantenían estabilizada la estructura interna del material, dándose a partir de este punto el flujo.

CONCLUSIONES

-Los análisis reológicos dinámicos de pequeña amplitud de deformación pueden servir para caracterizar materiales basados en cemento. En nuestro caso el sistema de medición de esferas con un diámetro de esfera de 8 mm fue bueno para caracterizar materiales que presentan esfuerzos de flujo en un intervalo de 0.1-1000 Pa. Las curvas generadas podrían de ser de utilidad para identificar zonas de fluencia y estabilidad de las suspensiones.

-El esfuerzo de cedencia estimado a partir de los ajustes de datos de flujo al modelo de Herschel-Bulkley tienen un significado y un orden de magnitud similar al esfuerzo de flujo en cizalla oscilatoria, siendo τ_{H-B} ligeramente mayor para altos valores de esfuerzo (>100 Pa). El valor de este esfuerzo se ve afectado por la velocidad de corte mínima alcanzada durante el ensayo generando en algunos casos valores de “esfuerzo de cedencia aparente”.

-Los morteros que se estudiaron presentan valores de deformación crítica menores a 1%, reduciéndose al incrementar la concentración del aditivo superplastificante o al aumentar la relación a/c.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la SIP del IPN por su valioso apoyo al proyecto “Desarrollo y caracterización no destructiva de materiales de alto desempeño basados en cemento”, Clave SIP 20120415.

REFERENCIAS

1. American Concrete Institute Committee 212, “Chemical Admixtures for Concrete: ACI 212.3R-04”, (Farmington Hills, U.S.A., 2004): p. 28.
2. American Concrete Institute Committee 238, “Report on Measurements of Workability and Rheology of Fresh Concrete: ACI 238.1R-08”, (Farmington Hills, U.S.A., 2008): p. 70.
3. Lu, Gang, y Kejin Wang, “Investigation into Yield Behavior of Fresh Cement Paste: Model and Experiment”, *ACI Materials Journal* 107, 1 (2010): pp. 12-19.
4. Renardy, Michael, “The mathematics of myth: Yield stress behavior as a limit of non-monotone constitutive theories”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 165 (2010): pp. 519-526.
5. Mezger, Thomas G., “The Rheology Handbook”, 2nd revised (Hannover, Germany: Vincentz Network, 2006): p. 299.
6. Leemann, Andreas, y Frank Winnefeld, “The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete”, *Cement and Concrete Composites* 29 (2007): pp. 341-349.
7. Fung, W.W.S., y A.K.H. Kwan. «Role of water film thickness in rheology of CSF mortar.» *Cement and Concrete Composites* 32 (2010): 255-264.
8. Hackley, Vincent A., y Chiara F. Ferraris, “Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate System”, *NIST Special Publication* 946, 2001: p. 31.
9. Mikanovic, Nikola, y Carmel Jolicoeur, “Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes”, *Cement and Concrete Research* 38 (2008): pp. 907-919.
10. Mahaut, Fabien, Samir Mokéddem, Xavier Chateau, Nicolas Roussel, y Guillaume Ovarlez, “Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials”, *Cement and Concrete Research* 38, 11 (2008): pp. 1276-1285.
11. Roussel, N., G. Ovarlez, y C. Brumaud, “The origins of thixotropy of fresh cement pastes”, *Cement and Concrete Research* 42 (2012): pp. 148-157.
12. Nachbaur, L., J.C. Mutin, A. Nonat, y L. Choplin, “Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting”, *Cement and Concrete Research* 31 (2001): pp. 183-192.