

Departamento de Ingeniería Civil - Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires

MAGISTER EN TECNOLOGIA
Y CONSTRUCCIONES
DE HORMIGON

CEMENTOS CON FILLER CALCAREO

Mecanismo de Interacción
y su Influencia sobre las
Propiedades Resistentes

Tesista: **Viviana Bonavetti**

Director: **E.F. Irassar**

Septiembre de 1998

A Sergio, por la colaboración, la paciencia y el apoyo que me brindó, a lo largo de todo el tiempo que duró la elaboración de la tesis.

Contenido

Nomenclatura, VI

Agradecimientos, X

Introducción, 1

CAPITULO 1

Estado de Conocimiento, 4

Cemento portland, 5

Hidratación del cemento portland, 7

Hidratación de los silicatos (C_3S y C_2S), 8

Hidratación del C_3A , 10

Hidratación del C_4AF , 13

Hidratación y desarrollo de la estructura de la pasta de cemento portland, 15

Morfología de los productos de hidratación, 18

Silicato de calcio hidratado (C-S-H), 18

Hidróxido de calcio (CH), 18

Fases Aft y Afm, 19

Modelos del gel de cemento, 20

Modelo de Powers, 22

Determinación del grado de hidratación y la relación gel - espacio en la pasta hidratada, 24

Factores que modifican la hidratación del cemento portland y su efecto sobre la resistencia, 26

Edad de la pasta, 26

Composición del cemento, 27

Finura del cemento, 29

Relación agua - cemento, 30

Temperatura, 31

Relación gel - espacio, 34

Adiciones minerales al cemento portland, 35**Clasificación de las adiciones, 35**

Adiciones puzolánicas, 36

Adiciones cementantes, 39

Adiciones hidráulicamente inactivas (fillers), 41

Cementos con fillers calcáreo, 42**Influencia del CaCO_3 en la hidratación del clinker portland, 42**Sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 42Sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, 44Sistema $\text{C}_3\text{S} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 45**Cemento portland con adición de caliza, 48****Filler calizo como reemplazo de yeso, 48****Filler calizo como reemplazo de cemento portland, 50****Propiedades en estado fresco de los cementos con filler, 52**

Influencia del tamaño de grano sobre las propiedades reológicas de las pastas, 54

Consumo de agua, 57

Tiempo de fraguado, 61

Propiedades resistentes de los cementos con filler calcáreo, 62

Influencia de la cantidad y la finura del filler, 63

Influencia de la composición mineralógica del filler calcáreo, 64

Influencia de la composición mineralógica del clinker portland, 65

Influencia de la porosidad y la relación gel - espacio, 66

Durabilidad de los cementos con fillers, 69

Corrosión de armaduras, 70

Ataque por sulfatos, 72

Ataque por agua de mar, 73

Reacción álcali - agregado, 73

Congelamiento y deshielo, 74

Consideraciones finales, 75

CAPITULO 2

Materiales y Metodologías de Ensayos, 79

Materiales, 79

Filler calcáreo, 79

Características químicas y mineralógicas, 80

Características físicas del filler, 80

Cemento portland, 82

Características químicas y mineralógicas, 84

Características físicas, 84

Compuestos puros, 85

Características del cemento con filler, 86

Requisitos físicos, 86

Finura, 86

Variaciones de volumen, 86

Fraguado, 88

Resistencia a flexión, 88

Resistencia a compresión, 88

Requisitos químicos, 89

Contenido de sulfatos, cloruros, óxido de magnesio y sulfuros, 89

Pérdida por calcinación, 89

Pastas de cemento mezcla estudiadas, 91

Pastas de compuestos puros analizadas, 92

Metodologías de ensayos, 92

Pasta de consistencia normal, 92

Resistencia mecánica, 92

Porosidad, 94

Detención de la hidratación, 94

Contenido de agua evaporable y agua no evaporable, 95

Determinación del grado de hidratación, 95

Determinación de la relación gel - espacio, 96

Determinaciones por DRX, 96

Análisis cuantitativo a través de DRX, 96

CAPITULO 3

Presentación de Resultados y Discusión, 98

Estado fresco de las pastas de cemento mezcla, 99

Consumo de agua del cemento mezcla, 99

Tiempo de fraguado, 101

Pastas en estado endurecido, 103

Efecto químico del CaCO_3 , 103

Sistema C_3A - CSH_2 - CH, 104

Sistema C_3A - CC - CH, 105

Sistema C_3A - CC - CSH_2 - CH, 108

Pastas de cemento + filler, 111

Cemento sin filler (Q), 111

Cemento con filler ($\text{Q}_{\text{S}20}$), 112

Efecto físico del filler, 116

Grado de hidratación de las pastas de cemento mezcla, 116

Comparación del grado de hidratación igual relación $a/(c+f)$, 117

Comparación del grado de hidratación a igual relación a/c , 120

Comportamiento mecánico y porosidad de los cementos mezclas, 124

Resistencia a flexión, 124

Influencia del contenido de filler, 1247

Influencia de la finura del filler, 127

Resistencia a flexión a igual relación agua - cemento efectiva, 130

Resistencia a compresión, 133

Influencia del contenido de filler, 133

Influencia de la finura del filler, 135

Resistencia a compresión a igual relación agua - cemento efectiva, 138

Resistencia compresión versus flexión, 139

Porosidad de las pastas de cemento mezcla, 141

Absorción a igual relación agua - (cemento + filler), 142

Absorción a igual relación agua - cemento efectiva, 145

Relación gel - espacio, 147

CAPITULO 4

Conclusiones, 150

CAPITULO 5

Referencias, 155

Nomenclatura química del cemento

Afm: Forma baja de sulfoaluminato
Aft: Forma alta de sulfualuminato de calcio hidratado
 C_2AH_8 : Aluminato dicálcico hidratado
 C_2S : Silicato bicálcico
 $C_3A.3CC.32H$: Tricarboaluminato de calcio hidratado
 $C_3A.3CS.32H$: Ettringita
 $C_3A.CC.11H$: Monocarboaluminato de calcio hidratado
 $C_3A.CC.xH$: Carboaluminato de calcio hidratado
 $C_3A.CS.12H$: Monosulfoaluminato de calcio hidratado
 C_3A : Aluminato tricálcico
 C_3S : Silicato tricálcico
 $C_3S_2H_3$: Fórmula aproximada del silicato de calcio hidratado
 $C_4(A,F)H_{13}$: Aluminato o ferroaluminato tetracálcico hidratado
 C_4AF : Ferroaluminato tetracálcico
 C_4AH_n : Aluminato de calcio hidratado
 $CaCO_3.CaSO_4.CaSiO_3.H_2O$: Thaumasita
 CC: Carbonato de calcio
 CH: Hidróxido de calcio
 C-S-H: Silicato de calcio hidratado
 CSH₂: Yeso
 H: Agua

Nomenclatura química

Al/Fe: Relación aluminio/hierro
 Al_2O_3 : Oxido de aluminio
 $Ca(OH)_2$: Fórmula química del hidróxido de calcio
Ca/Si: Relación calcio/sílice
 Ca: Calcio
 Ca^{2+} : Ión calcio
 $CaCO_3$: Carbonato de calcio
 $CaSO_4.2H_2O$: Sulfato de calcio dihidratado, yeso
 $CaSO_4$: Sulfato de calcio

CCl_4 : Tetracloruro de carbono

CO_2 : Dióxido de carbono

CO_3^{2-} : Ión carbonato

Cl^- : Ión cloro

Fe : Hierro

Fe_2O_3 : Óxido de hierro

Fe^{3+} : Ión hierro

H_2O : Agua

HCO_3^- : Ión bicarbonato

K^+ : Ión potasio

K_2O : Óxido de potasio

K_2SO_4 : Sulfato de potasio

KCl : Cloruro de potasio

$MgSO_4$: Sulfato de magnesio

Mg : Magnesio

Mg^{2+} : Ión Magnesio

$MgCl_2$: Cloruro de magnesio

MgO : Óxido de magnesio

Na^+ : Ión sodio

Na_2O : Óxido de sodio

$NaCl$: Cloruro de sodio

$(OH)^-$: Ión hidroxilo

P_2O_5 : Anhídrido fosfórico

SO_4^{2-} : Ión sulfato

SiO_2 : Óxido de silíceo

Nomenclatura general

α : Grado de hidratación

ASTM: American Standard Testing Materials

C_0 : Peso de cemento anhidro

DRX: Difracción por rayos X

DTA: Análisis Térmico Diferencial

dV/dy : Gradiente de velocidad

IRAM: Instituto de Racionalización Argentino de Materiales

n : Parámetro de homogeneidad
 R_c : Resistencia a compresión
 SEM : Microscopía electrónica de barrido
 U : Viscosidad plástica
 τ : Esfuerzo de corte
 τ_o : Umbral de cizallamiento o tensión crítica
 V_c : Volumen de poros capilares
 V_h : Volumen de productos sólidos de hidratación
 W_o : Agua de mezclado
 W_g : Poros del gel
 W_n : Agua combinada
 X : Relación gel - espacio
 x' : Parámetro de posición

Nomenclatura particular de la tesis

A_a : Absorción de agua
 A_c : Absorción de CCl_4
 C : Cemento portland normal
 C_p : Concentración del compuesto
 C_{pi} : Concentración del patrón
 E : Ettringita
 G : Yeso
 I_B : Intensidad del background
 I_n : Intensidad neta
 I_p : Intensidad del compuesto
 I_{pi} : Intensidad del patrón
 I_t : Intensidad total
 Hc : Hidróxido de hemicarboaluminato de calcio hidratado
 M : Caliza con finura Blaine de $1020 \text{ m}^2/\text{kg}$
 Mc : monocarboaluminato de calcio hidratado
 Ms : Monosulfoaluminato de calcio hidratado
 P : Pasta de cemento con relación agua - (cemento + filler) = 0.30
 P_c : Peso de cemento
 P_{sss} : Peso saturado superficie seca
 P_s : Peso seco a $100 \pm 5^\circ\text{C}$

P_{950} : Peso seco a 950 ± 50 °C

PxC_c : Pérdida por calcinación del cemento portland

PxC_f : Pérdida por calcinación del filler calcáreo

Q: Pasta de cemento con relación agua - (cemento + filler) = 0.40

S: Caliza con finura Blaine de $710 \text{ m}^2/\text{kg}$

T: Caliza con finura Blaine de $360 \text{ m}^2/\text{kg}$

W_f : Agua libre

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a los integrantes del Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería del Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires; los Ingenieros Viviana Rahhal, Oscar Cabrera, Horacio Donza , Fabián Irassar y Marcelo González; y a los Ingenieros Mónica Trezza y Oscar Batic por todos los valiosos aportes y las colaboraciones prestadas, que hicieron posible la elaboración y redacción de la presente tesis.

Además quisiera agradecer al Ingeniero Carlos Furlán de la empresa Loma Negra CIASA por la realización de los ensayos químicos y la granulometría láser del cemento y la caliza. Y a las siguientes instituciones: Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNCPBA y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, por el apoyo económico recibido para la realización del programa de investigación que dio origen a esta tesis.

Introducción

Estudios previos realizados sobre morteros con reemplazo parcial de arena por distinto tipo de fillers y la aparición en el año 1994 de la norma IRAM 1592 que reglamenta la elaboración del cemento portland con filler calcáreo dieron origen a la tesis: *“Cemento Portland con Filler calcáreo. Mecanismo de Interacción y su Influencia sobre las propiedades resistentes”*.

El objetivo general que se plantea es entender y analizar la influencia del efecto físico y químico del filler calcáreo sobre el mecanismo de hidratación y las propiedades resistentes del cemento portland. Para cumplir con este objetivo se diseñaron varias mezclas de cemento portland con reemplazo parcial de filler y además, también se estudiaron las modificaciones que se producen en las reacciones del aluminato tricálcico en presencia de yeso y carbonato de calcio.

Adicionalmente se desprende otro objetivo que es de orden económico, pues la incorporación de filler durante la molienda del clinker portland produce una disminución del consumo de energía y un aumento de la conservación de los recursos naturales. Conjuntamente con estos efectos se puede controlar y reducir la contaminación ambiental.

La siguiente tesis se encuentra dividida en cuatro capítulos generales. En el capítulo 1: *“Estado del conocimiento”*, se realiza una compilación bibliográfica sobre el cemento portland abordando temas como: la hidratación y el desarrollo de la estructura de la pasta, la morfología de los productos de hidratación, los modelos del gel de cemento, y los factores que modifican la hidratación del cemento y su efecto en la resistencia. Luego se hace una somera descripción de los distintos tipos de adiciones que se pueden incorporar al cemento portland. Y por último, se estudia con mayor profundidad al cemento portland con filler calcáreo. Los temas más importantes que se desarrollan son la influencia del carbonato de calcio en la hidratación de los componentes individuales del clinker y del cemento, la modificación de las propiedades en estado fresco y endurecido, en función del contenido, composición

mineralógica y la finura del filler. Para finalizar se hace una breve reseña de la durabilidad de estos cementos frente a diferentes condiciones de exposición.

La caracterización de los materiales que se emplearon y las técnicas de ensayo que se implementaron, se describen en el capítulo 2 "*Materiales y Metodología de ensayo*". En el cual se desarrollan las propiedades físicas, la composición química y mineralógica del filler y del cemento portland. A continuación se comparan los distintos cementos mezclas con los requisitos físicos y químicos establecidos por la norma IRAM 1592. Y para finalizar se detallan la composición de las pastas que se estudiaron y las distintas técnicas de ensayo que se implementaron.

En el capítulo 3 "*Presentación de Resultados y Discusión*" se muestran y justifican los resultados obtenidos en este estudio. Analizando en primer lugar el efecto químico del carbonato de calcio en sistemas puros y en las pastas de cemento mezcla y posteriormente correlacionando estos resultados. Luego se aborda el efecto físico de aceleración de la hidratación del cemento y se lo vincula con las propiedades mecánicas y porosidad de las muestras con caliza.

Por último en el Capítulo IV se extraen las conclusiones más importantes a las que se ha arribado en el presente estudio.

CAPITULO

1

**ESTADO DEL
CONOCIMIENTO**

CEMENTOS CON FILLER CALCAREO

Viviana Bonavetti

Estado del conocimiento

El objetivo del presente capítulo es analizar en función del conocimiento actual, el mecanismo de interacción físico y químico que produce el filler calcáreo en pastas de cemento portland y su influencia sobre las propiedades de los cementos mezcla, profundizando con mayor énfasis todo lo relacionado con las propiedades mecánicas debido a que estos parámetros son los que se estudian en esta tesis.

Para comprender el rol que juega el filler calcáreo sobre las reacciones de hidratación y las propiedades mecánicas del cemento portland es necesario conocer, en primer lugar las características de los compuestos del cemento portland, su cinética de hidratación, y su influencia sobre las propiedades mecánicas de los cementos en ausencia del filler. Es decir interpretar el comportamiento aislado de cada compuesto del clinker y del cemento portland en general, para posteriormente entender las modificaciones que sobre ellos produce la presencia de filler calcáreo en el sistema. Por este motivo en el inicio de este capítulo se hace referencia a la cinética de reacción, la estructura de la pasta y los factores que modifican la hidratación del cemento portland sin adición y su efecto sobre la resistencia mecánica.

Seguidamente, se analiza la influencia física y química que tiene el carbonato de calcio (CaCO_3) sobre la cinética de hidratación del clinker y del cemento portland, y su repercusión sobre las propiedades reológicas, mecánicas y durables.

Cemento Portland

El clinker portland consta de cuatro componentes principales: el silicato tricálcico (C_3S), el silicato bicálcico (C_2S), el aluminato tricálcico (C_3A) y una fase que se aproxima al ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)¹.

En realidad los silicatos que se encuentran en el clinker no son compuestos puros, pues contienen pequeñas cantidades de óxidos en soluciones sólidas. Estos óxidos tienen efectos importantes sobre el ordenamiento atómico, la forma cristalina y las propiedades hidráulicas de los silicatos².

La *alita* (forma impura del C_3S) presenta un 3 % de óxidos menores que sustituyen al calcio o la sílice dentro del retículo. Las propiedades resistentes del C_3S (*alita*) dependen de la existencia de iones en solución sólida y de los defectos estructurales, pues un cristal perfecto tiene menor energía libre que un cristal imperfecto. El C_3S en el clinker portland, se presenta como cristales incoloros y opacos³ de sección prismática con contornos rectangulares o hexagonales⁴ de unos 50 μm aproximadamente. Esta fase es hidráulicamente activa, presentando una elevada velocidad de hidratación que determina la elevada resistencia inicial (figuras 1.1 y 1.2). La reacción del C_3S es exotérmica y la cantidad de calor liberado total está en el orden de 500 J/g⁵.

La fase *belita* (forma impura de C_2S) es polimórfica y posee tres o cuatro formas cristalinas: αC_2S que se presenta a altas temperaturas (1420 °C) y se transforma a la forma β por el enfriamiento rápido, a temperaturas del orden de los 700 °C, como causa de un enfriamiento lento esta fase se transforma en la forma γC_2S . Esta última forma reacciona muy lentamente con el agua⁶, por este motivo, generalmente en el clinker portland el C_2S se encuentra estabilizado en la forma β con la inclusión de iones extraños en su red cristalina (óxidos de aluminio e hierro y óxidos alcalinos). Los cristales de βC_2S tienen un mayor brillo que los cristales de C_3S ³ y poseen un tamaño en el orden de 30 μm , son de forma redondeada y estriados. Suelen presentarse frecuentemente agrupados en zonas⁴ o de a pares² y también

¹ H.F. Taylor. "La Química de los Cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España, Tomo I, p 16. (1967).

² A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, p 24. (1981).

³ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, pp 7 - 8. (1979).

⁴ D. Veronelli. "Tecnología de la Fabricación del Cemento Portland y Fisicoquímica de las Reacciones de Hidratación". Hormigón Nº 1, pp 39 - 52. (1980).

⁵ R.H. Bogue. "The Chemistry of Portland Cement". The Maple Press Company. USA (1947).

⁶ F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, p 181. (1971).

dispersos. La velocidad de reacción del C_2S es más lenta y libera menor calor total (250 J/g)¹ que el correspondiente al C_3S y confiere al cemento alta resistencia a largo plazo² (figuras 1.1 y 1.2).

El *material intersticial (celita)* está compuesto por la fase C_4AF de cristales prismáticos bien formados, con tonos pardos y de gran poder reflector, y por la fase C_3A de color gris oscuro con forma rectangular, prismática y amorfa. La forma prismática incluye compuestos alcalinos³.

La fase C_4AF reacciona rápidamente con el agua y produce el fraguado (pasaje de estado fluido a sólido de la pasta) en pocos minutos. El calor liberado durante la hidratación es del orden de 420 J/g ¹ y el aporte de resistencia que proporciona al conjunto es controvertido (figuras 1.1 y 1.2).

El C_3A , reacciona inmediatamente con el agua y produce el fraguado instantáneo de la pasta, con una elevada liberación de calor (850 J/g)¹. El fraguado instantáneo de este componente puede evitarse incorporando yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) que modifica las reacciones de hidratación. De acuerdo a las figuras 1.1 y 1.2, produce una pequeña contribución en la resistencia hasta los 28 días, posteriormente su aporte es incierto.

Para la formulación de cementos en base a clinker portland se debe incorporar el yeso durante la molienda con el fin de regular el fraguado. La cantidad óptima de yeso a incorporar depende del contenido de óxidos alcalinos (K_2O , Na_2O), de C_3A y de la finura del cemento⁴. Generalmente, en el cemento portland normal, la relación molar SO_3/C_3A se encuentra comprendida entre 0.7 y 1.2⁵.

Además de estos compuestos principales, el clinker portland posee eventualmente algunos constituyentes menores como son: el óxido de calcio libre, el óxido de magnesio, los óxidos alcalinos, el óxido de titanio, el óxido de manganeso y los cloruros. Algunos de los cuales pueden afectar adversamente la durabilidad del cemento portland⁶.

¹ R.H. Bogue. "The Chemistry of Portland Cement". The Maple Press Company. USA (1947).

² I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, pp 7 - 8. (1979).

³ D. Veronelli. "Tecnología de la Fabricación del Cemento Portland y Físicoquímica de las Reacciones de Hidratación". Hormigón N° 1, pp 39 - 52. (1980)

⁴ H.F. Taylor. "La Química de los Cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España, Tomo I, pp 360 - 361. (1967).

⁵ F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

⁶ S. Popovics. "Concrete Materials, Properties Specifications and Testing". 2° Edition. Noyes Publications. New Jersey, p 23. (1992).

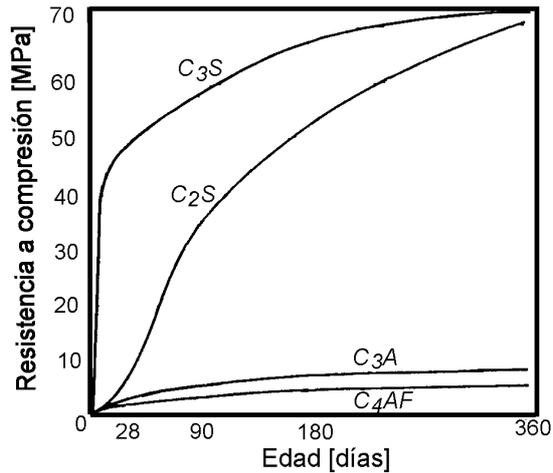


Figura 1.1: Resistencia a compresión de los constituyentes del cemento portland. (Bogue and Lerch)¹

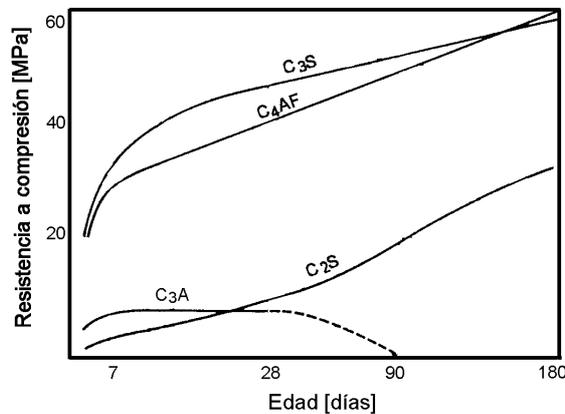


Figura 1.2: Resistencia a compresión de los constituyentes del cemento portland. (Mironov and Malinina)²

Hidratación del cemento portland

La hidratación del cemento involucra dos mecanismos diferentes: por *disolución y topoquímicamente*³. En el primer mecanismo los compuestos reactivos se disuelven y producen iones en solución, estos iones se combinan y dan lugar a la precipitación de compuestos hidratados. Este proceso es predominante en las primeras edades de la hidratación del cemento portland. En el segundo mecanismo,

¹ R.H. Bogue and W. Lerch. "Hydration of Portland Cement Compounds". Ind. Engng Chemistry. N° 8, Vol. 26, pp 837 - 847. (1934)

² Yu M. Butt, V.M. Kolbasov and V.V. Timashev. "High Temperature Curing of Concrete under Atmospheric Pressure". Proc. International Congress of the Chemistry of Cement. Tokyo, Vol. III, pp 437 - 476. (1968)

³ F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, pp 177 - 179. (1971).

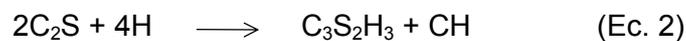
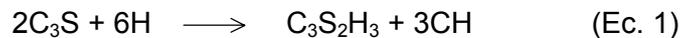
las reacciones tienen lugar directamente sobre las superficies de los componentes sin que los mismos se encuentren en disolución, a este tipo de reacción se la conoce bajo el nombre de reacción en estado sólido o topoquímica y ocurre fundamentalmente en las edades más avanzadas de la hidratación¹.

Como el cemento portland está constituido por varios compuestos y su hidratación involucra un gran número de reacciones simultáneas, para facilitar su comprensión puede asumirse que la hidratación de cada compuesto es independiente de los otros que se encuentran en el cemento. Esta simplificación no es totalmente válida, pues la hidratación de ciertos compuestos puede afectar la reacción de otros, pero en la mayoría de los casos es razonable².

Hidratación de los silicatos (C_3S y C_2S)

Los silicatos de calcio al ser mezclados con agua (H) se hidrolizan y producen un silicato de calcio hidratado, con una relación Ca/Si menor a la correspondiente al silicato anhidro e hidróxido de calcio (CH) proveniente del óxido de calcio liberado³.

Las reacciones que se producen pueden representarse aproximadamente por las ecuaciones 1 y 2:



El principal producto de la hidratación es el *silicato de calcio hidratado*, cuya fórmula aproximada es $C_3S_2H_3$, pues la composición del mismo depende de la edad, de la temperatura y de la relación agua - sólido. Por este motivo es muy común identificar a este compuesto como C-S-H, que no implica ninguna composición o estructura en particular⁴. El hidrato resultante es pobremente cristalino y produce un sólido poroso que puede ser definido como un gel rígido¹.

El otro compuesto resultante de la hidratación de los silicatos es el *hidróxido de calcio (CH)*. En contraste con el C-S-H, el CH es un material bien cristalizado y con una estequiometría definida ($Ca(OH)_2$). La presencia del CH provee una alta alcalinidad (pH = 12.5) a la pasta y es responsable de la buena protección frente a la

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, pp 30 - 32. (1979).

S. Popovics. "Concrete Materials, Properties Specifications and Testing". 2° Edition. Noyes Publications. New Jersey, pp 103 - 104. (1992).

² S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 76. (1981).

³ A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, p 31. (1981).

⁴ F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, p 179. (1971).

corrosión que tiene el acero embebido en el hormigón y de la baja resistencia de la pasta de cemento al ataque por ácidos ¹.

Del análisis de la ecuación (1), se desprende que la cantidad de agua, en peso, que necesita el C_3S para la hidratación es del 24 % y que el 40 % del total del producto de hidratación es el CH. Por su parte, el C_2S necesita 21 % de agua y el 18 % de los productos de hidratación es CH (ecuación 2). En otras palabras, el C_3S durante su hidratación libera más del doble de CH que el correspondiente a la hidratación del C_2S ¹.

El progreso de la reacción del C_3S puede explicarse a través de la curva calorimétrica que se muestra en 1.3. Cuando se mezcla el C_3S con el agua se produce un período de rápida evolución del calor debido a la *hidrólisis* de este compuesto (estado 1), que tiene una duración de aproximadamente unos 15 minutos. A continuación se produce un período relativamente inactivo al que se denomina *período durmiente* (estado 2) que puede durar de 2 a 4 horas. A partir de este último, el C_3S continúa hidratándose rápidamente alcanzando la velocidad máxima al final del *período de aceleración* (estado 3), el cual se corresponde con un máximo en la liberación de calor. A continuación comienza el *período de desaceleración* (estado 4) con una tasa de liberación de calor que decrece hasta alcanzar un *período estacionario* (estado 5).

Inmediatamente después del mezclado con el agua, los iones Ca^{2+} y OH^- pasan rápidamente a la solución y el pH alcanza en pocos minutos un valor cercano a 12. A partir de este momento, la hidrólisis continúa disminuyendo drásticamente pero sin detenerse en el período durmiente. Cuando la concentración de iones Ca^{2+} y OH^- alcanza un valor crítico, los productos de hidratación (C-S-H y CH) comienzan a cristalizar desde la solución y la reacción del C_3S se acelera. El período durmiente es aparentemente causado por la necesidad de alcanzar una cierta concentración de iones en la solución antes de producir el núcleo de cristalización, a partir del cual la generación de productos de hidratación puede incrementarse. El C-S-H supuestamente se desarrolla sobre la superficie de las partículas de C_3S y forma una capa que cubre los granos. Con el avance de la hidratación, el espesor de la capa hidratada continúa aumentando y forma una barrera a través de la cual el agua debe difundir para alcanzar la parte del C_3S no hidratado. Las reacciones que son controladas por la difusión se desarrollan con una tasa decreciente a medida que

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 32. (1979).
A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. México, p 32. (1981).

aumenta el espesor de la capa, por este motivo la curva de calor tiende a ser asintótica ¹.

El C_2S se hidrata de manera similar al C_3S , pero mucho más lentamente pues este compuesto es menos reactivo, como se muestra en la figura 1.4.

Hidratación del C_3A

Dentro de todas las reacciones de hidratación que se producen con los compuestos del cemento portland, la que resultan de especial interés para el tema de esta tesis, es la correspondiente al C_3A . Al mezclar este componente con agua se producen instantáneamente cristales en forma de platos hexagonales. Esencialmente estos hidratos son el C_4AH_{19} y C_2AH_8 , los cuales son metaestables y con el transcurso del tiempo se transforman a una fase menos soluble y más estable de composición C_3AH_6 . La reacción puede representarse aproximadamente por la ecuación 3.



En el cemento esta transformación resulta modificada por la presencia del yeso. La reacción del C_3A involucra reacciones con los iones sulfato (SO_4^{2-}) provenientes de la disolución del yeso. En el inicio de la hidratación y a edades muy tempranas se

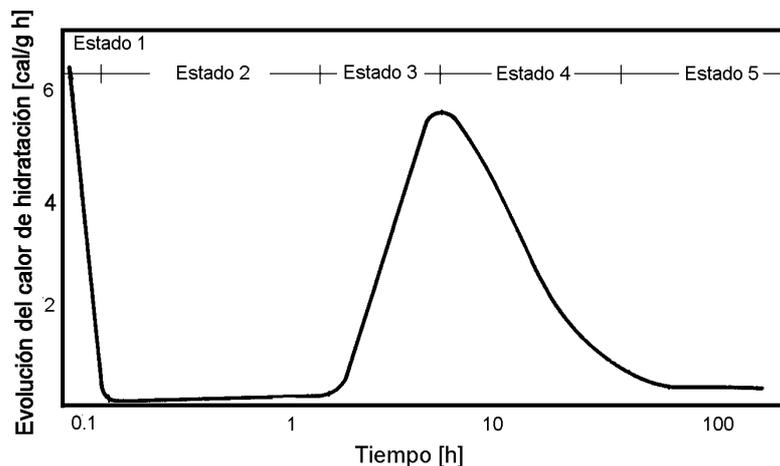


Figura 1.3: Evolución del calor de hidratación del C_3S . (Mindess and Young) ¹.

¹ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 77. (1981).

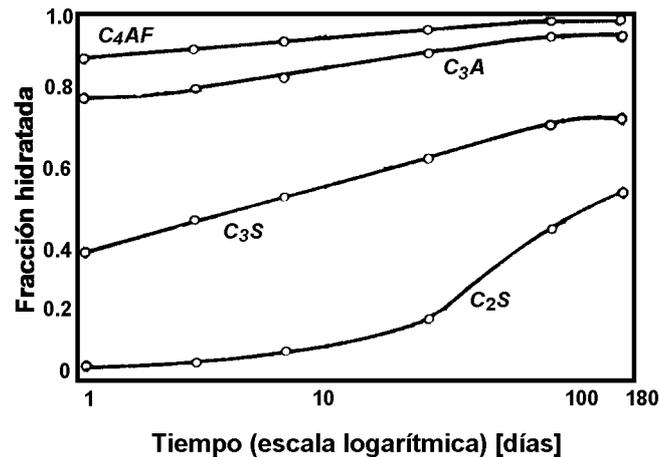
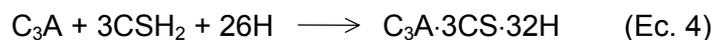


Figura 1.4: Velocidad de hidratación de los compuestos puros. (Copeland and Bragg)¹.

produce un sulfoaluminato de calcio pobre en iones sulfatos². Con el incremento del tiempo de reacción y la disponibilidad de iones SO_4^{2-} , el sulfoaluminato se enriquece en SO_4^{2-} y precipita la *ettringita* ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CS}\cdot 32\text{H}$). La ecuación simplificada de la misma se muestra en la ecuación 4.



Este producto de hidratación, también suele denominárselo como, *forma alta de sulfoaluminato de calcio hidratado (Aft)*³, pues en esta fase se produce la cristalización de tres moléculas de una sal de calcio con una molécula de C_3A o C_4AF , y el producto de hidratación resultante tiene forma de agujas con sección hexagonal⁴.

La *ettringita* es un producto estable sólo si existe suficiente disponibilidad de iones sulfatos⁵. Cuando el yeso se consume antes de la hidratación total del C_3A , la

¹ A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, p 31. (1981).

² H. Kusel and H. Poellmann, "Hydration of C_3A in Presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 ". Cement and Concrete Research. N° 5, Vol. 21, pp 885 - 895. (1991)

³ F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, p 223. (1971).

⁴ W. Klemm and L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminate". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 60 - 72. Abril. (1990).

⁵ H. Poellmann. "Incorporation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH^- in Hydration Products of Tricalciumaluminato". Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. India. Vol. IV, pp. 363 - 369 (1992).

F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

ettringita pierde SO_4^{2-} y se transforma en *monosulfoaluminato de calcio hidratado*¹ ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CS}\cdot 12\text{H}$, ecuación 5).



A este hidrato, también se lo llama simplemente monosulfoaluminato o *forma baja de sulfoaluminato (AFm)*². El compuesto se presenta como placas hexagonales o pseudo hexagonales que cristalizan con una molécula de yeso por cada molécula de C_3A o C_4AF^3 .

Ambas reacciones del C_3A con el $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ec. 4 y 5), son exotérmicas. La curva calorimétrica (figura 1.5) es similar a la del C_3S , sólo que el calor liberado por el C_3A es mucho mayor. El primer pico de la curva se completa a los 10 ó 15 minutos después que se han mezclado los componentes con el agua, la aparición del segundo pico depende de la cantidad de iones SO_4^{2-} en la solución. La conversión a monosulfoaluminato en el cemento portland se produce generalmente entre 12 y 36 horas después de que todo el yeso se ha consumido para formar ettringita⁴.

Ramachandran et al⁵, han observado un progreso similar de la hidratación del sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}$ utilizando la técnica del Análisis Térmico Diferencial (DTA). En este trabajo los autores observaron que el contenido de yeso decrece progresivamente y es consumido casi completamente dentro de los primeros 30 minutos de hidratación, esta disminución se corresponde con la cristalización de la ettringita. Luego de una hora de hidratación, la ettringita comienza a convertirse en monosulfoaluminato y la velocidad de transformación disminuye a medida que aumenta el contenido de yeso.

En la figura 1.6 se muestra esquemáticamente la hidratación del C_3A con distintos contenidos de yeso y la influencia de los mismos sobre las propiedades de la mezcla en estado fresco⁶.

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 32. (1979).

P.K. Mehta and P Monteiro. "Concrete: Structure, Properties and Materials". Prentice Hall, Inc, N.J. USA, p 194. (1993).

² F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, p 223. (1971).

³ W. Klemm and L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminat". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 60 - 72. Abril. (1990).

⁴ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 81 - 82. (1981).

⁵ V. Ramachandran and C. Zhang. "Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System". Matériaux et Constructions. Vol. 19, N° 114, pp 437 - 444. (1986).

⁶ M. Regourd. "Microstructures et Propriétés des Ciments, Mortiers et Bétons". Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux. Vol. 1, N° 734, pp. 41 - 47. (1982).

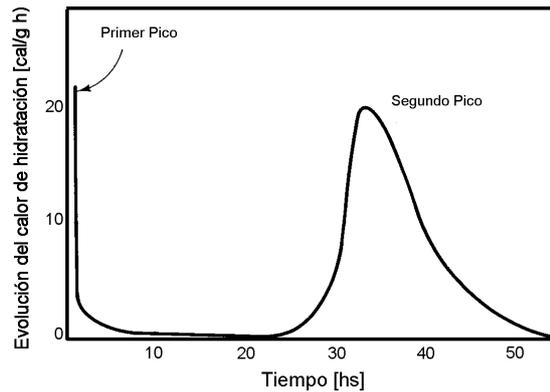


Figura 1.5: Evolución del calor de hidratación del C_3A . (Mindess and Young)¹.

Caso I y II.- Si el contenido de C_3A y la cantidad de iones SO_4^{2-} en la solución es suficiente para la formación de ettringita, ésta cristaliza finamente permitiendo una buena plasticidad de la mezcla. Esta ettringita, también llamada *ettringita de amasado*, recristaliza más tarde en agujas que intervienen en la cohesión del material.

Caso III.- Si el contenido de C_3A es alto, y el contenido de yeso no alcanza para formar la ettringita de amasado, se puede producir un endurecimiento de la pasta durante el período durmiente debido a la cristalización de la *ettringita de reposo*, la cual consume mucho más agua que la de amasado disminuyendo la plasticidad de la muestra.

Caso IV.- Si el contenido de yeso es bajo para el tenor de C_3A de la mezcla, a la formación de *ettringita de amasado* se le adiciona el *monosulfoaluminato* y el *aluminato de calcio hidratado* (C_4AH_{13}) en cristales hexagonales que colmatan los poros ocasionado el *fraguado instantáneo* de la pasta.

Caso V.- Si el contenido de yeso es muy alto en función del C_3A , se pueden observar los *cristales de yeso*, que también ocasionan la pérdida de trabajabilidad de la pasta debido al *falso fraguado*.

Hidratación del C_4AF

El C_4AF aparentemente tiene la misma secuencia de hidratación que la correspondiente al C_3A , aunque las reacciones de este compuesto son más lentas y liberan menor cantidad de calor. El C_4AF no causa el fraguado instantáneo de la

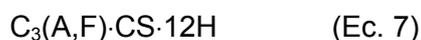
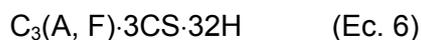
¹ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 81 - 82. (1981).

Reactividad del C ₃ A del clinker	Disponibilidad de sulfatos	Edad de hidratación			
		< 10 min	10 - 45 min	1 - 2 horas	2 - 4 horas
CASO I Bajo	Bajo	Trabajable 	Trabajable 	Menos trab 	Frag normal
CASO II Alto	Alto	Trabajable 	Menos trab 	Frag normal 	Frag normal
CASO III Alto	Bajo	Trabajable 	Frag instant 		
CASO IV Alto	Muy bajo	Frag instant 	Cristalización de C ₄ AH ₁₃ y C ₃ ASH ₁₁		
CASO V Bajo	Alto	Falso frag 	Cristalización de agujas de yeso		

Figura 1.6: Descripción esquemática de la hidratación del C₃A con distintos contenidos de CaSO₄·2H₂O. (Locher et al)¹

pasta debido a que no se hidrata lo suficientemente rápido y la presencia de yeso retarda la hidratación del C₄AF más drásticamente que la del C₃A.

Los cambios en la composición de la fase C₄AF afectan solamente la velocidad de reacción, cuando el contenido de hierro (Fe) aumenta, la hidratación se hace más lenta. Aparentemente el óxido de hierro (Fe₂O₃) tiene el mismo rol que el óxido de aluminio (Al₂O₃) durante la hidratación y el hierro puede sustituirse por aluminio en los hidratos. Como resultado de esta sustitución, pueden aparecer las fases AFt en forma de agujas (ecuación 6) y AFm en forma de platos hexagonales (ecuación 7)².



En las ecuaciones 6 y 7, el uso de (A,F) indica que Fe₂O₃ y Al₂O₃ pueden intercambiarse en el compuesto.

La sustitución del hierro en las fases AFt y AFm ya ha sido comprobada, pero los productos formados durante la hidratación del C₄AF, tienen generalmente una

¹ M. Regourd. "Microstructures et Propriétés des Ciments, Mortiers et Bétons". Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux. Vol. 1, N° 734, pp. 41 - 47. (1982).

² S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, pp 82 - 83. (1981).

relación Al/Fe menor que el C₄AF. Esta deficiencia de Fe es probablemente debida a la baja movilidad que iones Fe³⁺ en soluciones alcalinas. El hierro no incorporado en las fases es usualmente considerado como hidróxido de hierro amorfo, el cual puede contener una baja proporción de calcio, pero este compuesto no ha sido directamente identificado o caracterizado¹.

Hidratación y desarrollo de la estructura de la pasta de cemento portland

En la sección anterior se ha analizado la hidratación de los compuestos individuales del clinker portland, sin embargo durante la hidratación del cemento portland se producen numerosas competencias e interferencias entre los distintos compuestos. El C₃A y el C₄AF compiten por los iones SO₄²⁻ siendo el C₃A el de mayor consumo y el primero en reaccionar. La reacción posterior del C₄AF hace que la cantidad de ettringita que se forme sea menor que la esperada. Estimativamente la cantidad de sulfoaluminatos que cristalizan en la pasta a partir del C₃A puede ser la mitad del calculado teóricamente a partir del compuesto puro². Por otra parte, el C₃S incrementa su velocidad de reacción en presencia de yeso y también compite por los iones SO₄²⁻. Aparentemente, el C-S-H puede incorporar en su constitución significativas cantidades de yeso y de óxidos de hierro y de aluminio³.

En función de las interacciones químicas que se producen entre los distintos constituyentes del cemento portland, la hidratación del mismo resulta compleja y varía en función de la cantidad y proporciones de componentes presentes en el cemento, la finura, la temperatura, la relación agua - cemento y la edad.

A continuación se presenta una descripción generalizada y simplificada del *proceso de hidratación* y el desarrollo de la estructura de la pasta de cemento. Cuando el cemento es mezclado con el agua, se produce una solución sobresaturada de CH como resultado de la hidrólisis de los silicatos. La concentración de los iones SO₄²⁻, Ca²⁺ y alcalinos (Na⁺, K⁺)⁴ es elevada desde los primeros minutos de la hidratación (figura 1.7), a partir de la cual, se produce la precipitación del CH, la ettringita y el C-S-H. La formación de la capa de C-S-H y de ettringita sobre los granos de cemento, retarda la hidratación futura y justifica la existencia de un período durmiente. Este

¹ K. Scrivener and W. Wieker. "Advances in Hydration at Low, Ambient and Elevated Temperatures". Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India. Vol. I, pp. 449 - 482 (1992).

² S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, pp 83 - 84. (1981).

³ F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, p 183. (1971).

⁴ H.F. Taylor. "La Química de los Cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España, Tomo I, pp 341 - 345. (1967).

período se caracteriza por tener una relativa inactividad, una duración de una a dos horas y la pasta de cemento permanece plástica y trabajable.

El final del período durmiente y el inicio del fraguado se atribuye a la ruptura de la capa de C-S-H que permite que continúe el proceso de hidratación. Como el volumen de los productos de hidratación es más del doble del volumen del cemento anhidro, con el progreso de la hidratación, los compuestos formados llenan progresivamente los espacios entre los granos de cemento y los puntos de contactos que se crean causan la rigidización de la pasta (inicio del fraguado). Con el aumento en el tiempo de hidratación, la concentración de hidratos y el aumento de puntos de contactos, restringen totalmente la movilidad de la pasta y se alcanza el fraguado final del cemento y empieza el período de endurecimiento donde la pasta comienza a ganar resistencia. El período de fraguado se caracteriza por una aceleración en la velocidad de hidratación, en tanto que el período de endurecimiento es un estado durante el cual las reacciones se desaceleran¹.

En la figura 1.8 se muestra un diagrama esquemático del proceso de hidratación. Los granos de cements se encuentran representados por las áreas

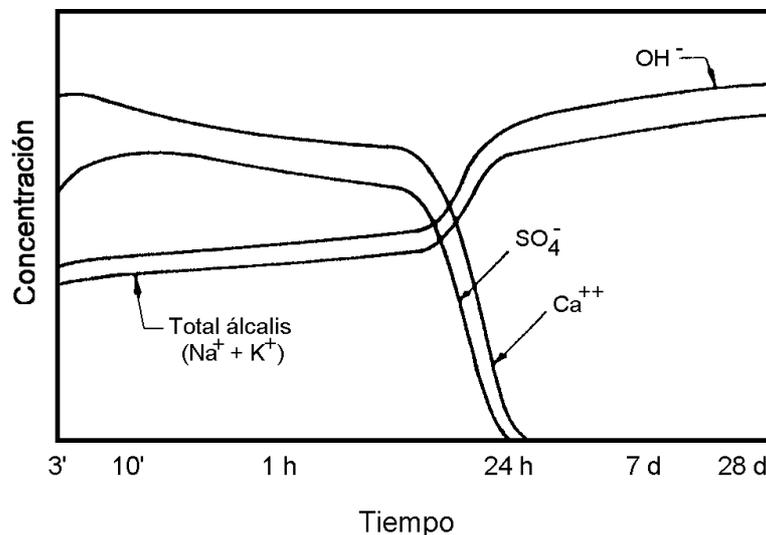


Figura 1.7: Representación esquemática de los iones en solución durante la hidratación del cemento Portland.²

¹ S. Popovics. "Concrete Materials, Properties Specifications and Testing". 2° edition. Noyes Publications. New Jersey, p 108 - 112. (1992).

² ACI 225-85. "Guide to the Selection and Use of Hydraulic Cements". ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete. p 225R-6. (1991)

negras, el CH por platos hexagonales, la ettringita por agujas y C-S-H por líneas delgadas. En la misma se puede observar que durante el período durmiente los granos de cemento se encuentran separados y que los principales productos de hidratación son el CH y la ettringita. Después de unas horas, el C-S-H comienza a evidenciarse en forma de largas fibras. El aumento de la cantidad y el entrecruzamiento de las fibras de C-S-H son los responsables de la rigidización de la pasta¹. Transcurrido el primer día de hidratación, comienza la transformación de la ettringita en monosulfoaluminato y la cristalización de las fases $C_4(A,F)H_{13}$. Los silicatos de calcio continúan hidratándose y cambian su morfología de agujas largas a

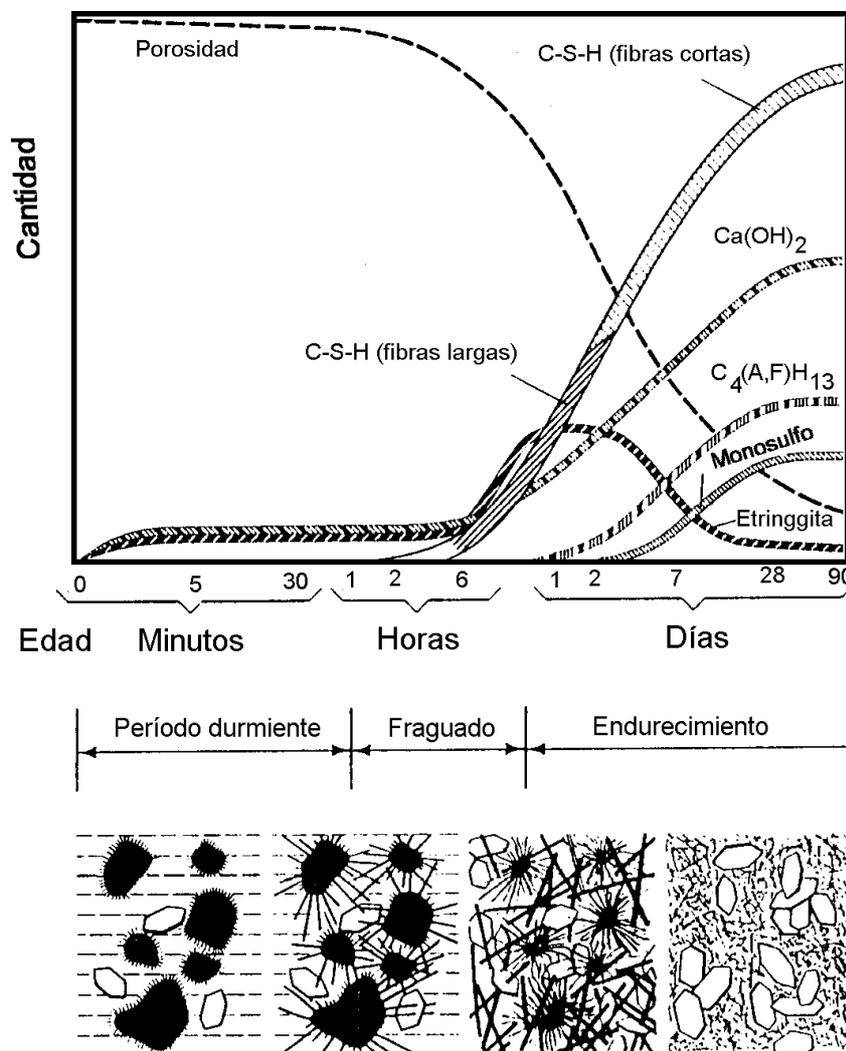


Figura 1.8: Descripción esquemática de la hidratación y el desarrollo de la estructura de la pasta de cemento. (Lorcher and Richartz)¹.

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, pp 35. (1979).

agujas cortas. Con el avance de la reacción, la porosidad disminuye considerablemente, debido al aumento de volumen ocasionado por los productos de hidratación.

Morfología de los productos de hidratación

La pasta de cemento, en cualquier etapa de la hidratación, está constituida por los productos de hidratación, los granos de cemento anhidro y los poros capilares que pueden o no contener agua. Los productos de hidratación son el C-S-H, el CH y pequeñas cantidades de sulfoaluminatos de calcio y eventualmente aluminatos hidratados. En la Tabla 1.1 se muestran las principales características de los productos de hidratación.

Silicato de calcio hidratado (C-S-H)

El C-S-H constituye aproximadamente tres cuarta partes del volumen de la pasta hidratada y en consecuencia es el responsable de la estabilidad volumétrica y del comportamiento mecánico y durable de la misma.

De acuerdo a la morfología y aspecto observado por microscopía electrónica de barrido (SEM), el C-S-H puede clasificarse en cuatro tipos. El *Tipo I* tiene una morfología fibrosa, formada por láminas enrolladas sobre sí mismas y una relación molar Ca/Si entre 0.8 y 1.5. El *Tipo II*, se presenta en forma de panal de abeja con una relación Ca/Si entre 1.5 y 2¹. Los otros dos Tipos (*III* y *IV*) fueron definidos por Diamond² como hidratos tardíos. El Tipo III, está formado por granos de tamaños idénticos entre sí que no sobrepasan los 0.01 µm y el Tipo IV resulta ser un material muy compacto.

Hidróxido de calcio (CH)

Los cristales de CH ocupan entre el 20 y el 25 % del volumen de la pasta hidratada, tienen una forma primástica hexagonal y crecen dentro de los poros capilares. El tamaño de estos cristales es variable (entre 10 y 100 µm) y depende del espacio disponible que tengan para crecer. Cuando se impide el libre crecimiento, los

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 31. (1979).

² M. Regourd. "Microstructures et Propriétés des Ciments, Mortiers et Bétons". Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux. Vol. 1, N° 734, pp. 41 - 47. (1982).

Tabla 1.I: Resumen de los productos de hidratación del cemento portland
(Mindess and Young) ¹

Compuesto	Peso específico [g/cm ³]	Estado cristalino	Morfología de la pasta	Dimensión típica del cristal
C-S-H	2.3 - 2.6 (*)	Muy pobre	Fibras delgadas	1 x 0.1 µm. (Espesor < 0.01 µm)
CH	2.24	Muy bueno	Prismas hexagonales, no porosos	10 a 100 µm
C₃A·3CS·32H	aprox. 1.75	Bueno	Agujas prismáticas largas y delgadas	10 x 0.5 µm
C₃A·CS·12H	1.95	Pobre a bueno	Placas delgadas hexagonales, rosetas irregulares	1 x 1 x 0.1 µm

(*) Depende del contenido de agua

crisales de CH puede detener su crecimiento o bien hacerlo en otra dirección. En algunas ocasiones los crisales de CH pueden envolver completamente a un grano de cemento. Morfológicamente puede encontrarse en la pasta de cemento de varias formas: como pequeños crisales equidimensionales, como grandes crisales chatos o bien como grandes crisales alargados.

Fases AFt y AFm

La fase AFt (ettringita) en el cemento portland es poco estable, debido a que no existe la cantidad suficiente de iones SO_4^{2-} para estabilizarla en el tiempo. En consecuencia la *ettringita* sólo suele ser detectada en las pastas jóvenes. Este hidrato cristaliza en forma de agujas con secciones hexagonales. La morfología de la ettringita, también depende del espacio disponible para su cristalización y del aporte de iones para su crecimiento. En el cemento portland, generalmente se presenta como agujas delgadas creciendo dentro de los poros capilares. Con el transcurso de la hidratación, la ettringita se transforma en *monosulfoaluminato*, estos hidratos se presentan en clastos o rosetas de formas irregulares.

Los *sulfoaluminatos de calcio* son un constituyente menor en la pasta hidratada, y ocupa entre el 10 y 15 % del volumen de la misma. En consecuencia, este hidrato no tiene gran influencia en la microestructura de la pasta, pero si puede tenerla en sus propiedades durables.

¹ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 86. (1981).

Modelos del gel de cemento

De acuerdo a lo descripto anteriormente, el C-S-H es el constituyente mayoritario de la pasta de cemento hidratado, por este motivo los distintos modelos que existen en la actualidad, sólo intentan explicar la estructura y el comportamiento de este hidrato, el cual se hace bajo el nombre de gel de cemento.

Existen varios modelos propuestos del C-S-H siendo los más difundidos los desarrollados por Powers - Brunauer, Feldman - Sereda e Ishai.

El modelo *Powers - Brunauer* se muestra esquemáticamente en la figura 1.9. Las líneas representan las partículas del gel, los espacios intersticiales entre ellas los poros de gel y los espacios de mayor tamaño a los poros capilares. Ambos tipos de poros pueden o no contener agua¹. Este modelo se tratará en detalle más adelante, debido a que el mismo ha sido aplicado en esta tesis.

El *modelo de Ishai*¹ está basado en el modelo de Powers, la diferencias fundamentales entre ellos es la clasificación del agua en la pasta endurecida. El modelo de Ishai distingue cuatro tipos de agua (figura 1.10). El agua Tipo I, presente en el gel y en los poros capilares que resulta ser el agua capilar de Powers, el agua Tipo II, que se encuentra adsorbida sobre la superficie del C-S-H en láminas de una o dos moléculas, el agua Tipo III adsorbida entre cristales adyacentes y unidas más fuertemente que el agua Tipo I y II, y el agua intracristalina o zeolítica (Tipo IV) que se encuentra unida fuertemente al sólido y no puede ser removida durante el secado normal. Este último tipo de agua no ha sido considerada en el modelo de Powers.

La figura 1.11 muestra un diagrama esquemático del modelo del gel de cemento propuesto por *Feldman - Sereda*. En este modelo, las partículas del gel se describen como hojas irregulares las cuales pueden unirse para constituir espacios entre capas como en los minerales arcillosos pero no en una forma regular y ordenada. El agua retenida en el gel es el agua entre láminas o el agua físicamente adsorbida. Las uniones entre capas son consideradas como contacto sólido a sólido, las cuales se producen durante el secado de la muestra y se rompen con el posterior humedecimiento. De acuerdo con este modelo el agua puede moverse reversiblemente².

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, pp 49 - 52. (1979).

² S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 90. (1981).

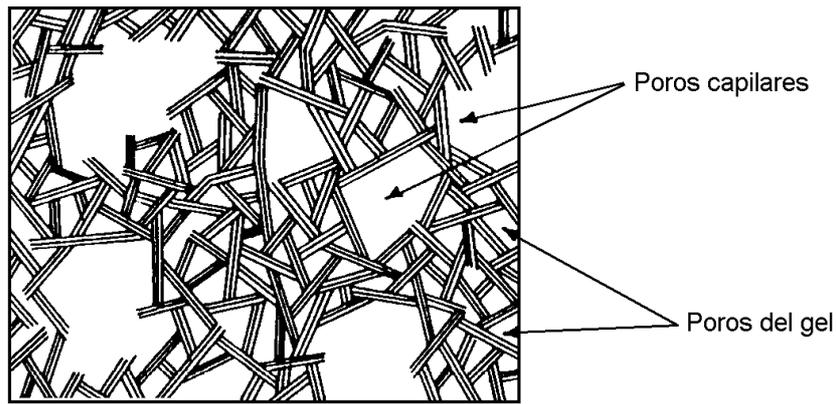


Figura 1.9: Descripción esquemática de la estructura del gel de cemento. (Powers)¹.

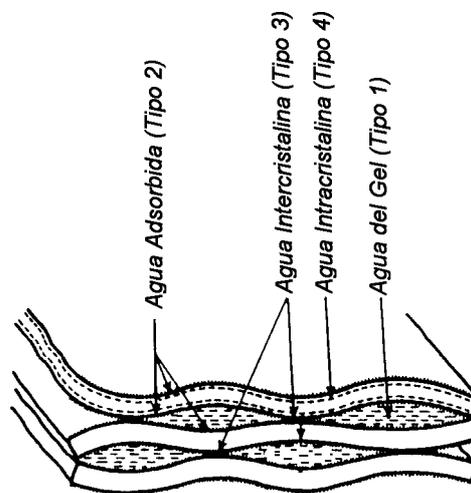


Figura 1.10: Descripción esquemática de la estructura del gel de cemento. (Ishai)¹.

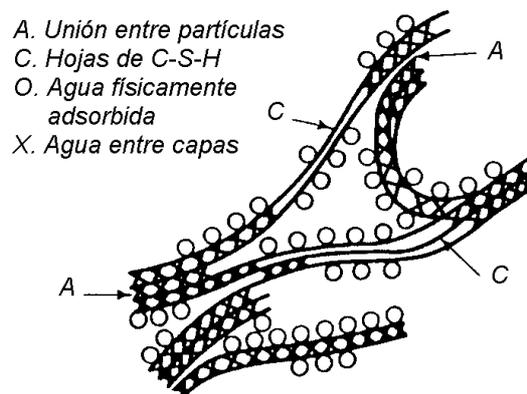


Figura 1.11: Microestructura del gel de cemento. (Feldman and Sereda)¹.

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, pp 49 - 52, 63. (1979).

Esencialmente, los distintos modelos sugeridos difieren en la clasificación e importancia del agua dentro de la pasta. En particular, esta diferencia se refleja en la discusión del agua entre láminas. La diferencia en la clasificación no sólo está limitada a distintas definiciones y terminologías, sino también en valores asignados a algunas propiedades de la pasta como son la superficie específica y la densidad.

Modelo de Powers

De acuerdo al *modelo de Powers*, el C-S-H es una sustancia rígida compuesta por partículas de tamaño coloidal y con una porosidad característica del 28 % en volumen. El tamaño promedio de los poros es de 0.018 μm y se los conoce como poros de gel¹. Por otra parte, los poros grandes presentes en la pasta, son denominados por Powers como poros capilares y son el resultado del agua original incorporada a la mezcla que no se ha combinado (figura 1.9). Como se puede notar, el modelo de Powers clasifica los poros de la pasta de cemento hidratado en sólo dos grupos con diferencias significativas de tamaños. Esta clasificación ha sido fuertemente criticada, entendiéndose que en la pasta existe una distribución continua de tamaños de poros. Una clasificación más adecuada de la distribución del tamaño de poros en la pasta de cemento se muestra en la Tabla 1.II. En la misma se puede ver que existe un rango de tamaños de poros que va desde los 10 μm hasta menos de 0.0005 μm de diámetro y que fueron clasificados, al igual que lo hace Powers, en dos grupos. Los poros capilares de tamaño grande a medio son los espacios llenos de agua que se encuentran entre los granos de cemento hidratado. En tanto que los poros de gel pueden ser considerados como parte del agua del C-S-H.

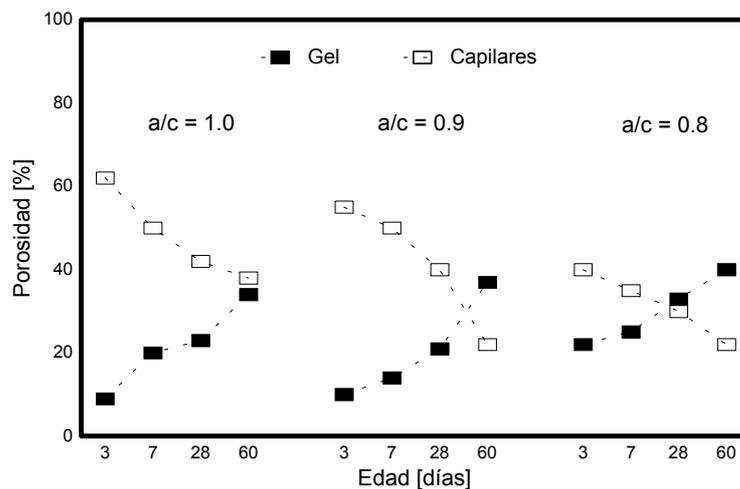
El volumen de los poros del gel (28 %) es independiente de la relación agua - cemento y del grado de hidratación de la pasta. Esto indica que en cualquier etapa de la reacción se forma un gel de propiedades similares y que el avance de la hidratación no afecta a los productos ya existentes. De este modo, al aumentar el volumen de gel, también se incrementa el volumen de poros de gel.

Contrariamente, el volumen de los poros capilares depende de la relación agua - cemento y del grado de hidratación. La porosidad capilar aumenta con el contenido de agua en la muestra, en tanto que a medida que se incrementa el grado de hidratación el volumen de poros capilares disminuye. La figura 1.12 muestra la

¹ H.F. Taylor. "La Química de los Cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España, Tomo I, pp 461 - 463. (1967).

Tabla 1.II: Clasificación de la distribución de tamaños de poros en la pasta de cemento hidratada (*Mindess and Young*)¹.

Designación	Diámetro	Descripción	Rol del agua
Poros capilares	10 - 0.05 μm	Capilares grandes	Agua de volumen. Genera moderada fuerza de tensión superficial.
	50 - 10 nm	Capilares medianos	Genera moderada fuerza de tensión superficial.
Poros del gel	10 - 2.5 nm	Pequeños capilares	Genera elevada fuerza de tensión superficial.
	2.5 - 0.5 nm	Microporos	Agua fuertemente adsorbida, no forma menisco.
	< 0.5 nm	Microporos entreláminas	Agua estructural involucrada en uniones

**Figura 1.12:** Relación entre la composición de la porosidad y la edad de las pastas a distintas relaciones agua - cemento. (Paulini)².

disminución de los poros capilares y el incremento relativo de los poros de gel a medida que transcurre el tiempo para pastas de distinta relación agua - cemento².

El agua contenida en la pasta de cemento de acuerdo al modelo de Powers puede ser clasificada en tres grupos, en función de las fuerzas que la une: agua combinada en los productos de hidratación, también llamada *agua no evaporable* o químicamente combinada, *agua adsorbida* por medio de fuerzas superficiales sobre

¹ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 99. (1981).

² F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

las partículas del gel, también conocida como agua de gel y el *agua libre* presente en los poros capilares, denominada también como agua capilar. El agua entre las capas (agua adsorbida) se mantiene en la pasta hasta que se produce un fuerte secado. Debido a la pérdida de agua, las láminas de C-S-H se contraen y generan nuevos puntos de contactos entre sí. Si la pasta se rehumecta, la fuerza que ejerce el agua no puede vencer a la fuerza de las nuevas uniones formadas y en consecuencia, la contracción de la pasta resulta irreversible en el modelo de Powers.

Determinación del grado de hidratación y la relación gel - espacio en la pasta hidratada

A partir del modelo de Powers, es posible estimar los volúmenes de las distintas fases que se encuentran en la pasta de cemento en cualquier etapa de su hidratación y su correspondiente relación gel - espacio.

No existe una técnica para determinar como se distribuye el agua dentro de la pasta de cemento, tampoco es fácil predecir las divisiones de los distintos tipos de agua a partir de consideraciones teóricas, puesto que la energía de enlace del agua combinada en el hidrato es del mismo orden de magnitud que la energía de enlace del agua adsorbida. Cuando se desea aplicar el modelo de Powers a una pasta de cemento se deben utilizar algunas simplificaciones. En la práctica, se realiza una división arbitraria del agua contenida en la pasta considerando que el *agua evaporable* es la que se pierde cuando la pasta es secada a una temperatura de 105 °C, y el *agua no evaporable* es la que se pierde cuando el secado se realiza a 1000 °C. Pero, el agua evaporable también contiene parte del agua estructural (agua combinada) del sulfoaluminato de calcio hidratado y del aluminato hexagonal hidratado, si bien estos compuestos no están considerados dentro del modelo de Powers producen modificaciones en los contenidos de agua que se evalúan. Resumiendo, y a los efectos de investigación, el agua presente en la pasta de cemento se puede clasificar en agua evaporable y agua no evaporable, considerando que dentro de ésta última se encuentra casi toda el agua químicamente combinada¹.

El cálculo de los distintos volúmenes de las fases y la relación gel - espacio se basan en las siguientes premisas obtenidas empíricamente:

1.- El *volumen total de la pasta permanece constante* durante la hidratación y es igual a la suma de los volúmenes absolutos de cemento anhidro ($C_0/3.13$) y agua de

¹ A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, pp 57 - 59. (1981).

mezclado (W_0). Durante la hidratación, el volumen de la pasta está constituido por: los granos de cementos sin hidratar ($(1-\alpha)C_0/3.13$, donde α es el grado de hidratación), el volumen de productos sólidos de hidratación (V_h), el volumen de poros de gel (W_g) y el volumen de poros capilares (V_c). En la ecuación 8 se muestra dicha premisa y en la figura 1.13 se ejemplifica esquemáticamente la constancia de volumen durante la hidratación del cemento, para una relación agua - cemento constante y diferentes *grados de hidratación* (α).

2.- El agua necesaria para la hidratación completa de un gramo de cemento o el agua combinada (W_n) es 0.24 g (ecuación 9).

3.- El volumen sólido ocupado por los productos de hidratación (V_h) es mayor que el cemento anhidro, sin embargo es menor que la suma de los volúmenes de cemento anhidro más el agua combinada en aproximadamente 25.4 % del agua químicamente combinada (ecuación 10).

4.- El gel de cemento (W_g) posee una porosidad características de 28 % (ecuación 11)

Estas premisas conducen a las siguientes ecuaciones para un grado de hidratación α .

$$W_0 + C_0/3.13 = (1-\alpha)C_0/3.13 + V_h + W_g + V_c \quad (\text{Ec. 8})$$

$$W_n = 0.24 \alpha C_0 \quad (\text{Ec. 9})$$

$$V_h = \alpha C_0/3.13 + 0.24\alpha C_0 - 0.254 (0.24\alpha C_0) \longrightarrow V_h = 0.498\alpha C_0 \quad (\text{Ec. 10})$$

$$W_g/(W_g+V_h) = 0.28 \longrightarrow W_g = 0.194\alpha C_0 \quad (\text{Ec. 11})$$

En función de estas premisas, se define la *relación gel - espacio* (X). Esta relación mide la concentración de productos de hidratación en el espacio disponible para los mismos. En consecuencia, la relación gel - espacio es el cociente del volumen de productos de hidratación y la suma del volumen del cemento hidratado más el agua (ecuación 12).

$$X = \frac{V_h + W_g}{0.319C_0 + W_0} \longrightarrow X = \frac{0.692\alpha}{0.319 + W_0/C_0} \quad (\text{Ec.12})$$

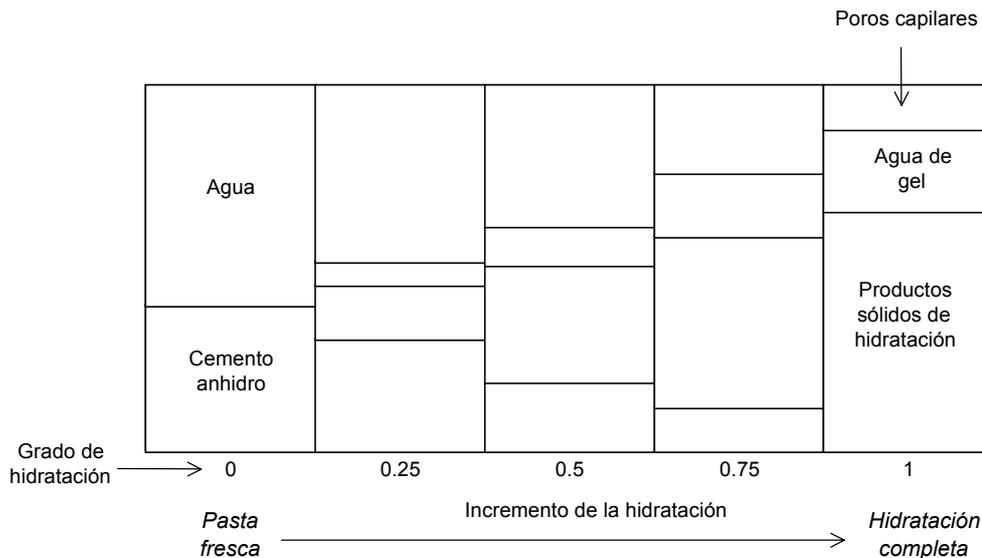


Figura 1.13: Volumen de los compuestos en la pasta de cemento a diferentes grados de hidratación. (Mindess and Young)¹.

Factores que modifican la hidratación del cemento portland y su efecto sobre la resistencia

La velocidad de hidratación del cemento portland depende de muchos factores, a su vez las propiedades de las pastas en estado endurecido dependen en gran medida del desarrollo de la hidratación, en consecuencia todos los factores que afecten a ésta, tendrán un influencia decisiva sobre el comportamiento de la pasta. Entre los factores más importantes que afectan la velocidad de hidratación se encuentran: la edad, la composición y finura del cemento, la relación agua - cemento y las condiciones de curado (humedad y temperatura).

Edad de la pasta

La hidratación del cemento portland es un proceso que prospera con el paso del tiempo en presencia de agua. En las primeras edades, con excepción del período durmiente, la velocidad de hidratación presenta una tasa elevada, que decrece con el tiempo y que puede llegar a detenerse. Este comportamiento se debe a la formación de una capa densa de C-S-H alrededor de los granos de cemento. En presencia de esta capa, para continuar la hidratación es necesaria la difusión del agua a través de la misma. La velocidad de difusión es controlada, entre otros factores, por el espesor de la capa y a medida que éste aumenta, la velocidad de difusión disminuye. Los

¹ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 104. (1981).

cálculos teóricos¹ han determinado que cuando el espesor de la capa alcanza los 25 μm , la hidratación se detiene. La figura 1.14 muestra un esquema del grado de hidratación de la pasta en función de la edad.

A medida que aumenta el grado de hidratación de la pasta, se incrementa la resistencia mecánica de la misma, en consecuencia la resistencia tiene el mismo comportamiento que el grado de hidratación con respecto a la edad.

Composición del cemento

De acuerdo a distintas fuentes bibliográficas la velocidad de hidratación de los componentes principales del cemento portland son diferentes. Para Copeland y Bragg² (figura 1.4) la secuencia es C_4AF , C_3A , C_3S y C_2S , en tanto que para Lea³ el orden es C_3A , C_3S , C_4AF y C_2S (figura 1.15), pues a las 24 horas ha reaccionado, el 65, 40, 35 y 18 % del C_3A , C_3S , C_4AF y C_2S , respectivamente. En cualquiera de los casos presentados, la hidratación resulta selectiva en las primeras edades y el grado de hidratación del cemento está gobernado por la hidratación individual de sus componentes. Yamaguchi et al⁴ determinaron que en las primeras 5 horas de hidratación, el orden de reacción de los compuestos del cemento es el mismo que el dado por Lea para los compuestos puros, mientras que luego de las 24 horas la secuencia es C_3S , C_3A , C_4AF y C_2S debido a la acción reguladora del yeso. En consecuencia, un *cemento de elevado contenido de C_3S* presentará un *mayor grado de hidratación* en las *primeras edades* que un cemento de bajo contenido de C_3S . A edades posteriores, la velocidad de hidratación queda determinada por la velocidad de difusión del agua, en consecuencia, es de esperar que todos los compuestos del cemento tengan una velocidad de hidratación similar.

La resistencia a compresión en función de la edad para pastas con alto y bajo contenido de C_3S se muestra en la figura 1.16, de ella se desprenden las mismas conclusiones que para la velocidad de hidratación: existe una gran diferencia en la resistencia a las primeras edades y este efecto es prácticamente despreciable al final de la hidratación.

¹ T.C. Powers. "The non Evaporable Water Content of Hardened Portland - Cement Paste. Its Significance for Concrete Research and its Method of Determination". ASTM Bulletin. pp 68 - 75. Mayo. (1949).

² A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, p 31. (1981).

³ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 38. (1979).

⁴ H.F. Taylor. "La Química de los Cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España, Tomo I, p 380. (1967).

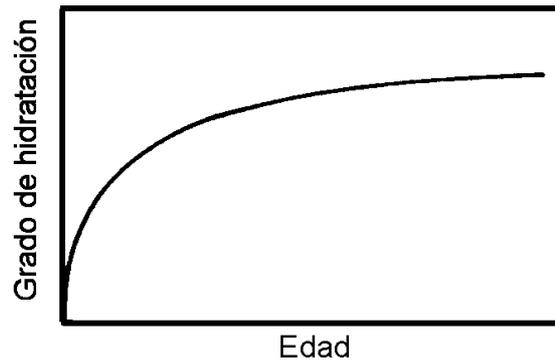


Figura 1.14: Grado de hidratación de la pasta en función de la edad. (Soroka)¹.

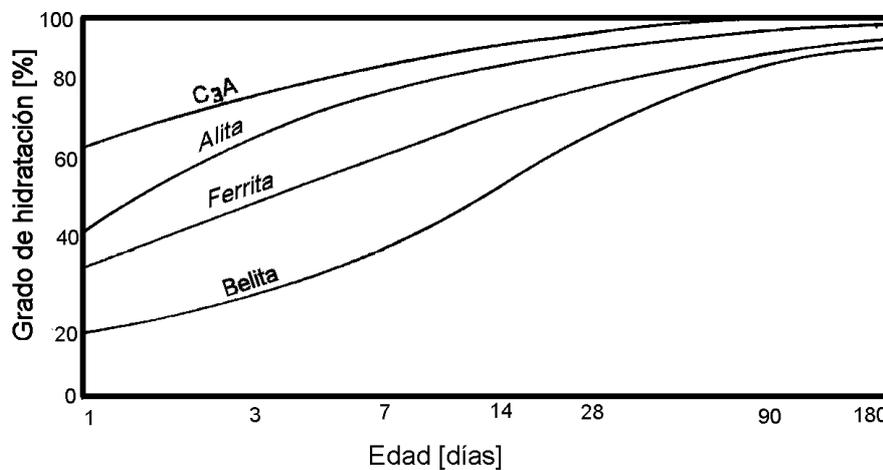


Figura 1.15: Grado de hidratación de los principales compuestos del cemento Portland. (Lea)¹.

En términos de composición del cemento Portland, otro factor que afecta la hidratación es el contenido de yeso. El aumento en el contenido de yeso acelera significativamente la velocidad de reacción del cemento, pero también es fuertemente disminuída cuando su contenido supera el óptimo². Como consecuencia del aumento de la hidratación, la resistencia también se incrementa hasta alcanzar el contenido óptimo de yeso. La razón de este aumento no es totalmente conocida, pues el yeso no parece tener influencia sobre la densidad de los productos formados ni producir un cambio en la distribución de poros³.

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 36, 38. (1979).

² F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, p 310. (1971).

³ F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

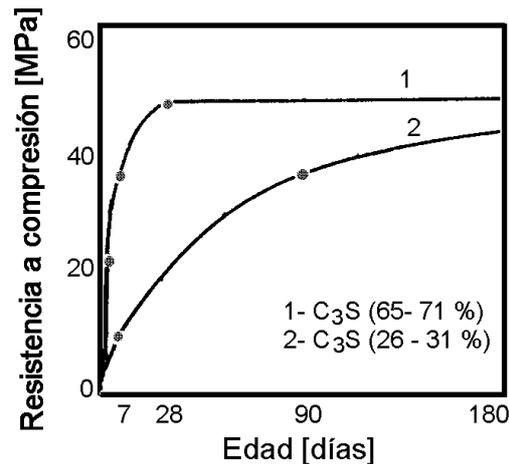


Figura 1.16: Efecto del contenido de C_3S sobre la resistencia a compresión. (Woods et al)¹.

Finura del cemento

El grado de hidratación, fundamentalmente a las primeras edades, incrementa con el aumento de la finura del cemento portland² debido a la mayor área superficial de partículas que se ponen en contacto con el agua. Además, Powers³ ha demostrado que un grano de cemento sólo puede hidratarse completamente cuando su tamaño es menor a 50 μm , pues la difusión del agua a través de la capa de C-S-H, sólo se produce hasta que el espesor es menor a 25 μm .

El incremento de la finura del cemento, también aumenta la resistencia en las primeras edades, pero para las edades más avanzadas su efecto es casi nulo (figura 1.17). Los cementos con granos finos se hidratan más rápido que los cementos de granos gruesos y como resultado se obtienen pastas con baja porosidad y alta resistencia a flexión y a compresión, cuando se comparan a igual relación agua - cemento. Sin embargo, si la comparación se realiza a igual fluidez, los cementos más finos tienen un mayor consumo de agua que los cementos más gruesos. En consecuencia el tamaño óptimo de grano será el que determine las mejores propiedades físicas y el menor consumo de agua⁴.

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 173. (1979).

² S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 393. (1981).

³ T.C. Powers. "The non Evaporable Water Content of Hardened Portland - Cement Paste. Its Significance for Concrete Research and its Method of Determination". ASTM Bulletin. pp 68 - 75. Mayo. (1949).

⁴ F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

Relación agua - cemento

Los productos de hidratación ocupan un volumen mayor que el volumen del cemento anhidro más el agua, en consecuencia, el avance de la hidratación, en condiciones normales dependerá del espacio disponible en la pasta para alojar los hidratos. La *relación agua - cemento* necesaria para hidratar completamente una pasta sellada (sin intercambio de agua con el medio) es 0.42, en tanto que si la muestra puede intercambiar agua del medio es de 0.38¹. En consecuencia, dependiendo de las condiciones de curado de la muestra, habrá una relación agua - cemento mínima que deberá superarse para producir la hidratación total del cemento.

En la figura 1.18 se muestra la composición de la pasta de cemento con distintos grados de hidratación y diferentes relaciones agua - cemento. En la misma se puede observar que para relaciones agua - cemento menor a 0.38, siempre quedará parte del cemento sin hidratar y para relaciones mayores, se producirá la hidratación total. Pero a medida que aumenta la relación agua - cemento, también se incrementan el volumen de poros capilares en la pasta. En consecuencia, la resistencia de la pasta aumentará con la disminución de la relación agua - cemento y de la porosidad (figuras 1.19 y 1.20).

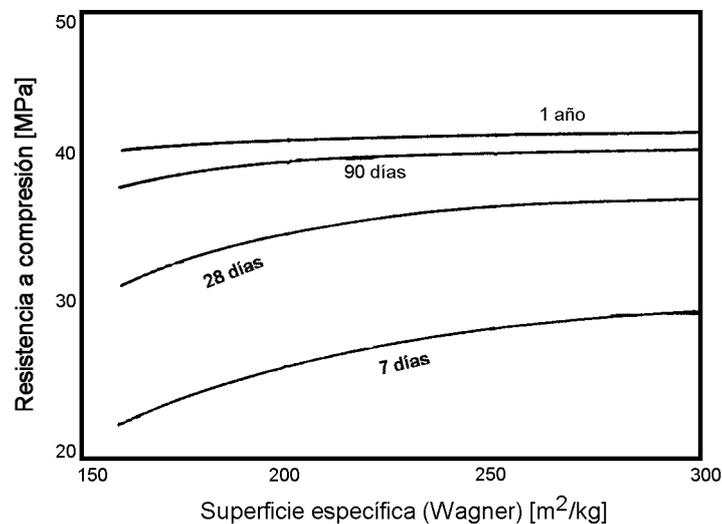


Figura 1.17: Relación entre la resistencia a distintas edades y la finura medida por el método Wagner. (Price)².

¹ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 106. (1981).

² A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, p 39 (1981).

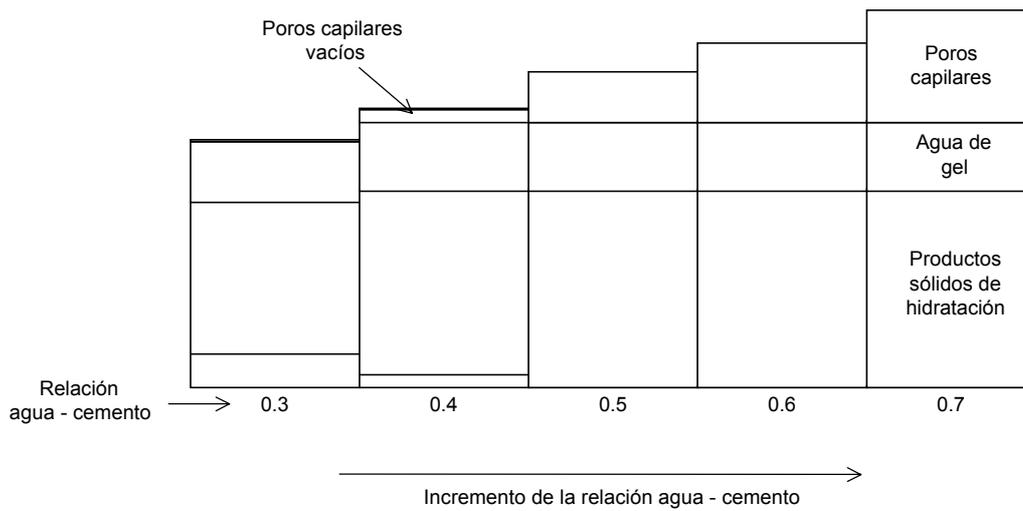


Figura 1.18: Composición de la pasta de cemento en diferentes estados de la hidratación. (Mindess and Young)¹.

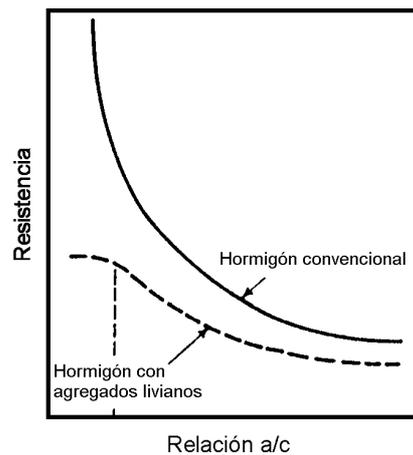


Figura 1.19: Relación entre la resistencia y la relación agua - cemento. (Soroka)².

Temperatura

La temperatura óptima de curado a edades tempranas para lograr la mayor resistencia, depende del tipo de cemento. Para el cemento portland normal, esta temperatura se encuentra en el orden de 13 °C, en tanto que para el cemento de alta resistencia inicial es de 4 °C³.

¹ S. Mindess and J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, p 76. (1981).

² I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 86. (1979).

³ A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo II. Editorial LIMUSA. Méjico, p 160 (1981).

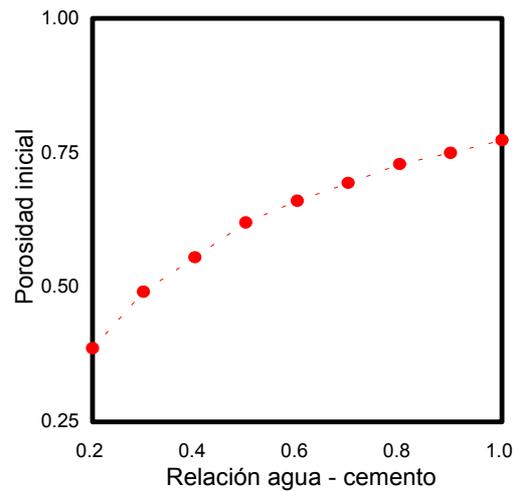


Figura 1.20: Relación entre la porosidad y la relación agua - cemento. (Soroka)¹.

En general, una temperatura por debajo de 0 °C a muy temprana edad puede ocasionar serios problemas a la pasta. Si la pasta aún se encuentra en estado fresco, las reacciones de hidratación puede detenerse debido al congelamiento del agua dentro de la masa. Consecuentemente mientras la temperatura sea baja el proceso de fraguado del cemento quedará detenido, y una eventual elevación de la misma hará que las reacciones continúen sin producir fisuración en la pasta a causa de la formación del hielo. Pero, si la congelación ocurre después de que la pasta ha fraguado y antes que logre una resistencia apropiada, la formación de hielo causará fisuración y pérdida irreparable de la resistencia.

Por otra parte, el aumento en la *temperatura* de exposición de una pasta de cemento incrementa la velocidad de reacción durante las primeras horas (figura 1.21). Este aumento también se pone de manifiesto en las curvas calorimétricas de la figura 1.22, pues a medida que la temperatura disminuye, el tiempo de reacción se hace más prolongado². El efecto de la temperatura sobre la hidratación a edades avanzadas es prácticamente despreciable.

Cuando la temperatura de curado resulta muy elevada en los primeros momentos de hidratación, la velocidad de reacción posterior puede disminuir. Esto puede deberse a que una rápida hidratación inicial forma productos con una estructura

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 86. (1979).

² K. Scrivener and W. Wieker. "Advances in Hydration at Low, Ambient and Elevated Temperatures". Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. India. Vol. I, pp. 449 - 482 (1992).

más pobre, más porosa y no uniformemente distribuida dentro de los espacios intersticiales de la pasta (figura 1.23).

Si se comparan dos muestras que han alcanzado el mismo grado de hidratación a distintas temperaturas, la muestra que ha estado sometida a alta temperatura podrá tener productos de hidratación más porosos¹ y una relación gel - espacio menor, lo que ocasionará una disminución de la resistencia.

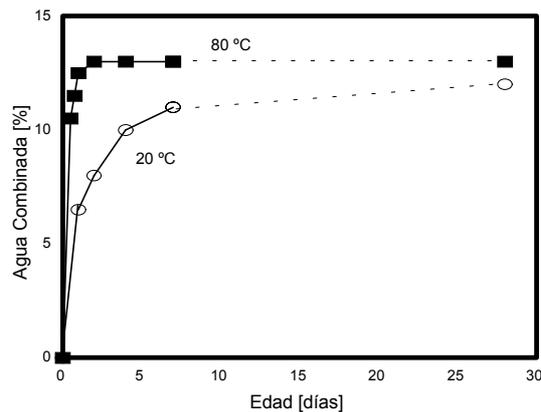


Figura 1.21: Efecto de la temperatura sobre el grado de hidratación. (Odler and Gebauer)².

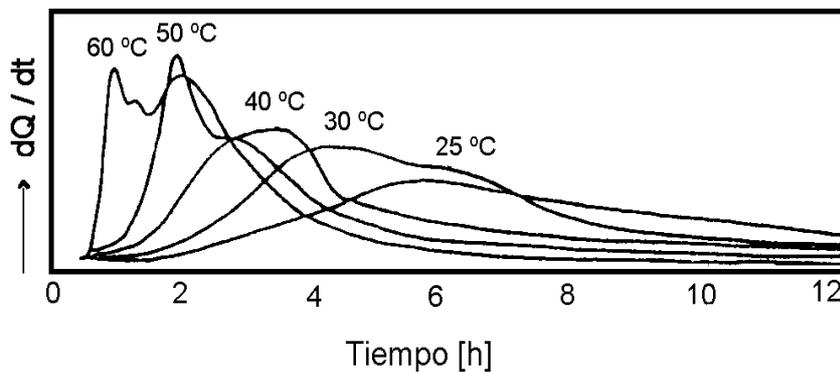


Figura 1.22: Curvas calorimétricas de cemento portland a diferentes temperaturas (Scrivener)³.

¹ F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

² I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York, p 90. (1979).

³ K. Scrivener and W. Wieker. "Advances in Hydration at Low, Ambient and Elevated Temperatures". Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. India. Vol. I, pp. 449 - 482 (1992).

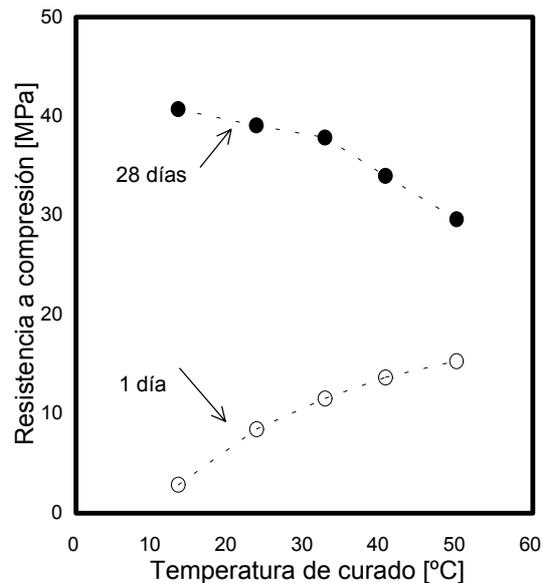


Figura 1.23: Influencia de la temperatura en la resistencia a compresión a distintas edades. (Verbeck and Helmuth)¹.

Relación gel - espacio

Debido a gran variedad de factores que influyen al grado de hidratación y consecuentemente la resistencia a compresión (f'_c) de la pasta de cemento, es más apropiado relacionar este último parámetro con la concentración de productos de hidratación y el lugar disponible para los mismos, es decir vincularla a la *relación gel - espacio* (X). La ecuación que vincula la resistencia con la relación gel - espacio se expresa como (ecuación 13)²:

$$f'_c = A * X^n \quad (\text{Ec. 13})$$

donde A representa la resistencia intrínseca del gel de cemento y n es una constante que dependiendo de las características del cemento puede tener valores comprendidos entre 2.6 y 3. De esta ecuación se desprende que la resistencia no puede aumentar más allá del valor de teórico A^3 . En la figura 1.24 se muestra una curva típica de la resistencia a compresión en función de la relación gel - espacio.

¹ A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo II. Editorial LIMUSA. Méjico, p 56. (1981).

² T.C. Powers. "The non Evaporable Water Content of Hardened Portland - Cement Paste. Its Significance for Concrete Research and its Method of Determination". ASTM Bulletin. pp 68 - 75. Mayo. (1949).

³ H.F. Taylor. "La Química de los Cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España, Tomo I, p 469. (1967).

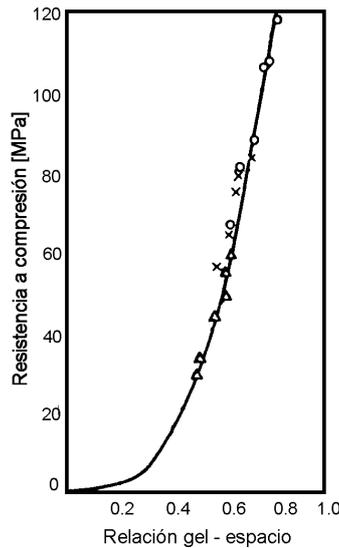


Figura 1.24: Correspondencia entre la resistencia a compresión y la relación gel - espacio. (Powers)¹.

Adiciones minerales al cemento portland

La inclusión de adiciones minerales durante la molienda con el clinker portland para obtener cementos mezclas, es una práctica que se realiza desde hace varios años por razones de índole tecnológicas. Algunas adiciones disminuyen el calor de hidratación, aumentan la resistencia frente al ataque por sulfatos, disminuyen la permeabilidad y los efectos adversos de la reacción álcali - agregado. Otras aumentan el grado de hidratación del cemento, incrementando la resistencia fundamentalmente a las primeras edades. Sin embargo, la gran mayoría de las adiciones que se utilizan, si bien aumentan el grado de hidratación, la resistencia inicial es menor que en el cemento sin adición. Este efecto tiende a revertirse a medida que transcurre el tiempo de hidratación.

En la actualidad, la producción de cementos mezclas también está asociada con la disminución de energía, con la conservación de recursos naturales y con el cuidado del medio ambiente.

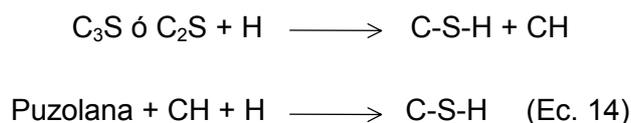
Clasificación de las adiciones

Las adiciones que se incorporan al cemento portland, según su origen se pueden clasificar en naturales y artificiales. Las adiciones naturales pueden requerir diversos procesos para ser utilizadas, tales como: trituración, clasificación y separación en distintos tamaños de partículas y en algunos casos activación térmica.

Por su parte, las adiciones artificiales provienen de desechos de otras industrias y pueden o no requerir un proceso posterior para ser utilizadas como adiciones minerales al cemento². Algunas adiciones son puzolánicas (hidráulicamente activas), otras cementantes (hidráulicamente latente), también existen puzolánicas y cementantes o bien inertes (hidráulicamente inactivas). En la Tabla 1.III se muestra la clasificación, composición química y mineralógica de algunas de las principales adiciones minerales que se pueden incorporar al cemento portland.

Adiciones puzolánicas

Las *adiciones puzolánicas* son materiales silicoaluminosos molidos muy finos que, en presencia de humedad y a temperatura ambiente, reaccionan químicamente con el CH liberado durante la hidratación de los silicatos, para formar compuestos con *propiedades cementantes*. Cuando mayor sea el contenido de sílice amorfa y menor la proporción de impurezas cristalinas más reactiva resultará la adición. La expresión simplificada de esta reacción se muestra en la ecuación 14.



Las características más importantes de la reacción puzolánica son:

- 1.- Es una reacción lenta, en consecuencia la ganancia de resistencia de la pasta es diferida en el tiempo, debido a esto para que la reacción prospere se hace necesario extender el tiempo de curado.
- 2.- Es una reacción en la cual se consume el CH, en consecuencia se permite el reemplazo de cristales grandes y orientados de CH, por pequeños, numerosos y poco orientados de C-S-H. A este efecto se lo denomina "*refinamiento de grano*"¹.
- 3.- Los productos resultantes de la reacción precipitan en los poros capilares, transformándolos en microporos discontinuos (segmentación de poros), y en consecuencia disminuyen la permeabilidad del sistema³. A este efecto se lo conoce como "*refinamiento de poros*"¹.

¹ A. Neville. "*Tecnología del Concreto*". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, p 106. (1981).

² P.K. Mehta and P. Monteiro. "*Concrete: Structure, Properties and Materials*". Prentice Hall, Inc, N.J. USA, p 272, 210. (1993).

³ F. Massazza and M. Daimon. "*Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems*". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

Tabla 1.III: Adiciones minerales al cemento portland.¹

Tipo	Procedencia	Composición química y mineralógica	Características del Material
Escoria granulada de alto horno (Adición cementante)	Producto de desecho de la fabricación del acero.	Mayoritariamente es vidrio silicatado conteniendo principalmente sílice, calcio, magnesio y aluminio .	Sin procesar posee el tamaño de la arena y un contenido de humedad de 10 a 15 %. Para ser utilizado debe ser secado y molido. La textura es rugosa.
Ceniza volante con alto contenido de calcio (Adición cementante y puzolánica)	Producto de desecho de estaciones de fuerza motriz que funcionan a base de carbón.	Mayoritariamente es vidrio silicatado conteniendo principalmente calcio, magnesio, aluminio y álcalis. Puede poseer una pequeña parte de materia cristalina como: cuarzo, C ₃ A, cal y periclusa.	Las partículas son esféricas con superficie lisas y por lo menos de la misma finura del cemento.
Ceniza volante con bajo contenido de calcio (Adición puzolánica)		Mayoritariamente es vidrio silicatado conteniendo aluminio, hierro y álcalis. Puede poseer una pequeña parte de materia cristalina como: cuarzo, magnetita, sillimanita, hematita y mulita.	
Puzolanas naturales Vidrio volcánico. Tobas volcánicas. Tierra diatomeas. (Adición puzolánica)	Proceden de rocas volcánicas, con excepción de las tierras diatomeas que tienen un origen orgánico.	Están compuestos por materiales silíceos o silicoaluminosos con un alto contenido de sílice amorfa. Como impurezas pueden contener cuarzo, feldespato y mica.	Para su utilización deben ser seleccionados, secados, homogeneizados, y pulverizados. Son partículas de textura rugosa.
Puzolanas artificiales Arcillas calcinadas Escoria no ferrosa (Adición puzolánica)	Pueden tener una procedencia natural o bien ser el desecho de alguna industria.	La arcilla calcinada es un material silicoaluminoso con estructura amorfa. Como materia cristalina puede contener cuarzo y feldespato. De acuerdo a su procedencia y al proceso de enfriamiento, pueden presentar contenidos de materia no cristalina y cal variable.	La arcilla debe ser calcinada para obtener un material puzolánico. La escoria no ferrosa debe ser adecuadamente enfriada para poder lograr la mayor cantidad de material vítreo.
Humos de sílice Ceniza de cáscara de arroz (Adición puzolánica rápida)	Los humos de sílice son el producto de desecho en la producción de silíceo y aleaciones de ferrosilíceo. La cáscara de arroz, también es un desecho industrial.	Consisten esencialmente en sílice pura no cristalina. Están constituidas por sílice amorfa.	El humo de sílice es extremadamente fino, Las partículas son esféricas con un diámetro medio de 0.1 µm. La cáscara de arroz debe ser calcinada en forma controlada para obtener la ceniza con propiedades adecuadas. Las partículas son celulares con una alta finura.
Filler calcáreo Calizas sedimentarias Caliza metamórficas Coralinas y secundarias Creta y Carbonatitas (Adición hidráulicamente inactiva o inerte)	Proceden de rocas sedimentarias o metamórficas.	Los materiales calcáreos están compuestos fundamentalmente por carbonato de calcio bajo la forma de calcita y como impurezas, cuarzo, minerales arcillosos, feldespatos, piritita y anhidrita.	Deben ser correctamente seleccionadas para ser utilizadas como adición. Generalmente tienen una finura de por lo menos de la del cemento. Los partículas presentan formas más o menos biseladas y las calizas más duras tienden a aglomerarse.

¹ P.K. Mehta and P. Monteiro. "Concrete: Structure, Properties and Materials". Prentice Hall, N.J. USA, pp 273 - 274. (1993).

La liberación de calor de hidratación es muy baja debido a que la reacción es lenta, y depende del porcentaje de reemplazo de clinker por adiciones. Este efecto se muestra en la figura 1.25, para dos tipos de adiciones puzolánicas.

Si bien los materiales puzolánicos se incorporan finamente divididos al cemento y esto produce una aceleración de la hidratación¹, el *efecto de dilución* inicial que sufre el cemento sumado a la tardía reacción de los materiales puzolánicos, hace que la ganancia de resistencia en las primeras edades sea menor que a edades más avanzadas (figura 1.26). Esto sucede independientemente de la relación agua - cemento de la pasta.

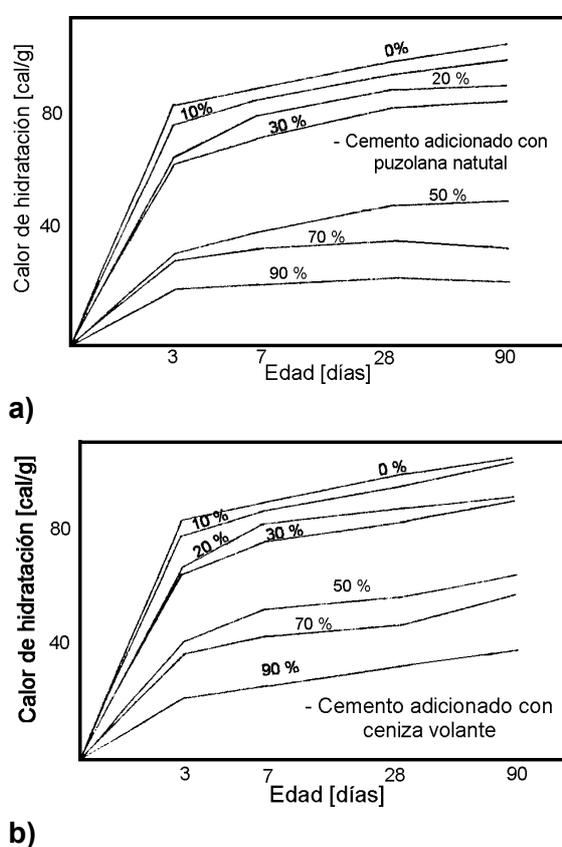


Figura 1.25: Relación entre el calor de hidratación total de cemento mezclas con diferentes porcentajes de adición, en función del tiempo. a) Con puzolana natural. b) Con ceniza volante. (Rahhal y Batic)².

¹ W. Gutteridge and J. Dalziel. "Filler Cement. The Effect on the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part 1: A Fine non - Hydraulic Filler". Cement and Concrete Research. Vol. 20, N° 5, pp. 778 - 782. (1990).

W. Gutteridge and J. Dalziel. "Filler Cement. The Effect on the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part 2: Fine Hydraulic Binders". Cement and Concrete Research. Vol. 20, N° 6, pp. 853 - 861. (1990).

² V. Rahhal y O. Batic. "Influencia de Algunas Adiciones Minerales Activas sobre el Calor de Hidratación". Proc. 10° Reunión Técnica. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Olavarría, Argentina. Tomo 1. pp. 113 - 126. Octubre. (1991).

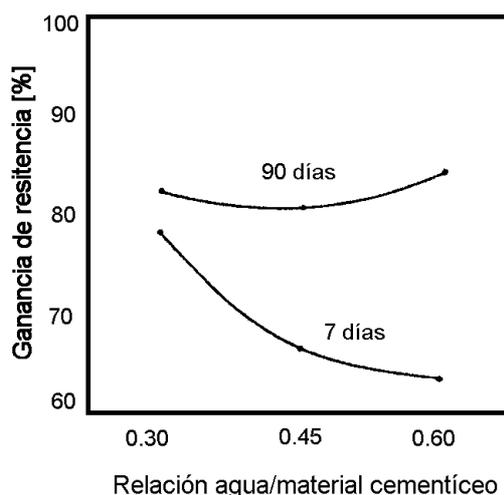


Figura 1.26: Ganancia de resistencia en función de la relación agua - material cementíceo a distintas edades. (Esperjesi)¹.

Adiciones cementantes

El progreso de la hidratación del cemento portland con *adiciones cementantes o hidráulicamente latentes*, como la escoria granulada de alto horno, no se conoce con claridad. Los componentes del cemento se hidratan normalmente, y se ha comprobado que el CH proporciona una correcta alcalinidad para provocar el inicio de la hidratación de la escoria. Sin embargo, la hidratación posterior de la escoria es directa y no depende de la combinación con el CH².

A pesar de esto, en pastas de cementos con escorias curadas a 25 °C, a los 90 días, se ha observado que las fases formadas por la hidratación de la escoria (hidrotalcita, gelenita y masaita) incorporan parte del CH libre. Por este motivo el contenido de CH en los cementos con escoria es significativamente menor que los calculados teniendo en cuenta la dilución del cemento con igual cantidad de material inerte³.

La resistencia del cemento con escoria de alto horno, dependiendo del porcentaje de escoria incorporado, suele ser menor durante los primeros 28 días que el cemento sin adición. En la figura 1.27 se muestra la resistencia a compresión en función de la edad de cemento con distintos porcentajes de escoria. A partir de la misma se puede observar que la mayoría de las muestras con adición no alcanzan la

¹ L. Eperjesi. "Microestructura y Características Mecánicas de Pastas de Cemento Portland con Puzolanas". Proc. 10º Reunión Técnica. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Olavarría, Argentina. Tomo I. pp. 91 - 111. Octubre. (1991).

² A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico, p 107. (1981).

³ F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I. pp. 383 - 446. (1992).

resistencia del patrón en las primeras edades. Este comportamiento tiende a revertirse a edades más avanzadas en las muestra con hasta 50 % de adición.

Por otra parte, el calor de hidratación disminuye a medida que aumenta el contenido de escoria en el cemento (figura 1.28), por lo que este tipo de cementos resulta apropiado para las construcciones masivas. Sin embargo, en clima frío el bajo calor de hidratación junto con el moderado desarrollo de resistencia, puede producir daños por congelación.

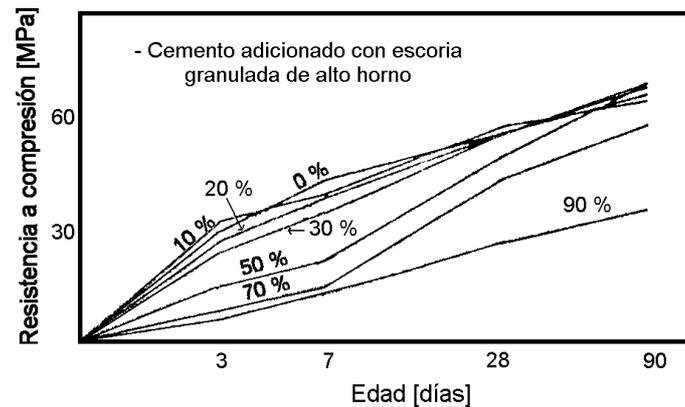


Figura 1.27: Resistencia a compresión en función del tiempo de pastas con escoria. (Rahhal y Batic)¹.

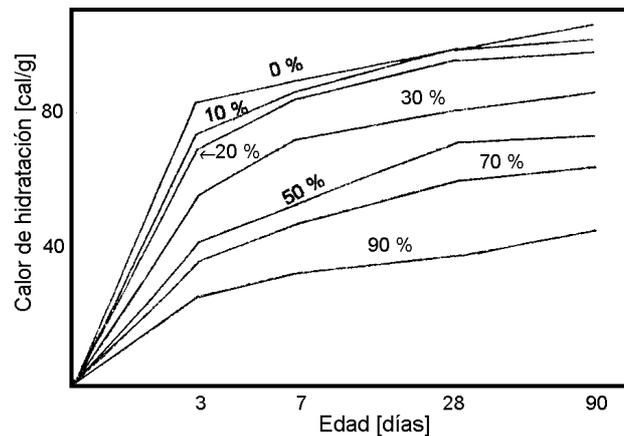


Figura 1.28: Calor de hidratación total en función del tiempo de pastas con escoria. (Rahhal y Batic)¹.

¹ V. Rahhal y O. Batic. "Influencia de Algunas Adiciones Minerales Activas sobre el Calor de Hidratación". Proc. 10º Reunión Técnica. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Olavarría, Argentina. Tomo 1, pp. 113 - 126. Octubre. (1991).

Adiciones hidráulicamente inertes (Fillers)

Las adiciones “inertes”, generalmente aceleran el proceso de hidratación, pueden formar nuevos hidratos, pero se desconoce si estos productos producen por sí mismos un aumento de la resistencia. El efecto que producen en el cemento es principalmente físico y el nombre de filler inerte es en raras ocasiones adecuado, pues su sólo presencia incrementa el grado de hidratación de los compuestos principales del clinker¹ (figura 1.29). Dentro de este grupo de adiciones se puede

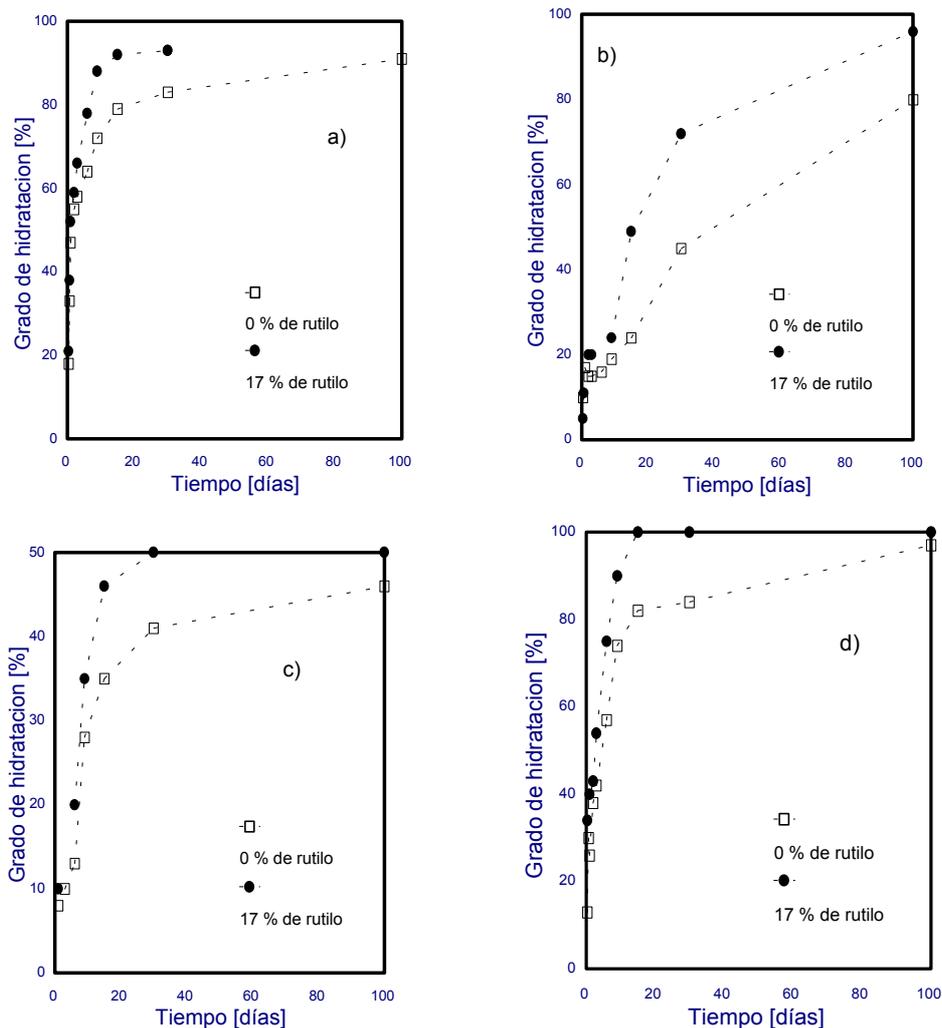


Figura 1.29: Grado de hidratación de las fases del cemento. a) C₃S, b) C₂S, c) C₃A y d) C₄AF. (Gutteridge and Dalziel)¹.

¹ W. Gutteridge and J. Dalziel. “*Filler Cement. The Effect on the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part 1: A Fine non - Hydraulic Filler*”. Cement and Concrete Research. Vol. 20, Nº 5, pp. 778 - 782. (1990).

incluir la piedra caliza molida. La incorporación de esta adición al cemento se trata a continuación más profundamente debido a que la misma es el motivo del presente trabajo de tesis.

Cementos con fillers calcáreo

Es conocido que la adición de materiales calcáreos al cemento puede tener diversas funciones: completar la curva granulométrica de los cementos con deficiencia de finos, obstruir los poros capilares e interactuar en el proceso de hidratación, teniendo en cuenta que este material no presenta actividad puzolánica por lo que no involucra la formación de silicato de calcio hidratado¹.

El efecto de los fillers es mayoritariamente físico. Ellos actúan como un relleno entre los granos del clinker y aceleran la hidratación del C_3S y de la fase aluminato. El efecto beneficioso del filler depende del porcentaje que se incorpora, pues a medida que éste aumenta, el efecto físico empieza a perder importancia y el efecto de dilución puede afectar adversamente la resistencia de la pasta. La composición (contenido de C_3S y C_3A) y la reactividad del clinker tienen una influencia decisiva sobre el rol y el contenido de filler², teniendo en cuenta estos parámetros existe la posibilidad de incorporarlos sin desmejorar las propiedades mecánicas.

Influencia del $CaCO_3$ en la hidratación del clinker portland

Para comprender el efecto sobre la hidratación del clinker portland de la incorporación de $CaCO_3$, es necesario entender la influencia del mismo sobre el C_3A y el C_3S , en presencia o ausencia de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Por este motivo a continuación se desarrollan los procesos de hidratación de los sistemas $C_3A - CaCO_3 - H_2O$, $C_3A - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$ y $C_3S - CaCO_3 - H_2O$, elaborados a partir de compuestos puros.

Sistema $C_3A - CaCO_3 - H_2O$

Los primeros estudios que se realizaron, tenían como objetivo determinar los tipos de reacciones que ocurrían en el sistema. Los trabajos realizados por Feldman et al³, revelaron que la reacción entre el C_3A y el $CaCO_3$ tiene lugar por medio de un

¹ K. Sersale. "Advances in Portland and Blended Cement". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 277 - 279. (1992).

² K. C. Narang. "Portland and Blended Cement". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 244 - 245. (1992).

³ R. Feldman, V. Ramachandran and P. Sereda. "Influence of $CaCO_3$ on the Hydration of C_3A ". Journal of the American Ceramic Society. Vol. 48, N° 1, pp. 25 - 30. Jan. (1965).

mecanismo en estado sólido y que la incorporación de CaCO_3 modifica la reacción instantánea del C_3A debido a la formación de un *carboaluminato de calcio hidratado* ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CC}\cdot x\text{H}$) que se desarrolla sobre la superficie de los granos de C_3A . Por su parte, Fierens et al¹ observaron que la formación de *carboaluminato de calcio hidratado* podía obtenerse a partir de las fases hexagonal y cúbica del aluminato hidratado.

Anteriormente se comentó la existencia de las fases AFt y AFm en el cemento sin adición, provenientes de la reacción del C_3A y el yeso. Cuando se incorpora CaCO_3 al sistema, es de esperar que el CaSO_4 sea reemplazado por el CaCO_3 dando lugar a los compuestos *tricarboaluminato de calcio hidratado* ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CC}\cdot 32\text{H}$) y *monocarboaluminato de calcio hidratado* ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CC}\cdot 11\text{H}$).

Según Lea², la primera reacción que se produce en este sistema corresponde a la formación de tricarboaluminato siempre que el contenido de CaCO_3 sea suficiente. Cuando el CaCO_3 es insuficiente sólo se forma el monocarboaluminato de calcio. Jambor³, utilizando técnicas de identificación de compuestos (DTA y DRX), sobre muestras con hasta 60 % de CaCO_3 halló únicamente la fase AFm en el sistema. Por su parte, Ramachandran y Zhang⁴, por medio de DRX observaron la coexistencia de la fase cúbica del aluminato hidratado y el monocarboaluminato de calcio, hasta los dos días de hidratación.

El grado de hidratación del C_3A aumenta por la adición de sustancias consideradas no activas o inertes⁵. En presencia de CaCO_3 , el primer producto de reacción que se produce es el monocarboaluminato de calcio, y en presencia de grandes cantidades de CaCO_3 , la formación de la fase cúbica (C_3AH_6) se detiene considerablemente y eventualmente este producto puede no formarse. Además, no se revela la presencia de la fase hexagonal del aluminato hidratado⁵.

¹ P. Fierens, A. Verhaegen and J. Verhaegen. "Etude de la Formation de l'hydrocarboaluminate de Calcium". Cement and Concrete Research. Vol. 4, N° 5, pp. 695 - 707. (1974).

² F.M. Lea. "The Chemistry of Cement and Concrete". Chemical Publishing Company, p 230. (1971).

³ J. Jambor. "Influence of $3\text{CaCO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ on the Structure of Cement Paste". Proc. 7th. International Congress on the Chemistry of Cement, París, Francia. Vol. IV, pp. 487 - 492 (1980).

⁴ V. Ramachandran and C. Zhang. "Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System". Matériaux et Constructions. Vol. 19, N° 114, pp 437 - 444. (1986).

⁵ F. Massazza and M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).

Sistema $C_3A - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$

Ramachandran et al ¹ estudiando la cinética de hidratación de este sistema, encontraron que la velocidad de consumo de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ y la formación de ettringita se acelera por la presencia de $CaCO_3$. La transformación a monosulfoaluminato depende fundamentalmente del contenido de sulfatos y esta conversión puede ser demorada e incluso detenida cuando el contenido de sulfatos es muy alto².

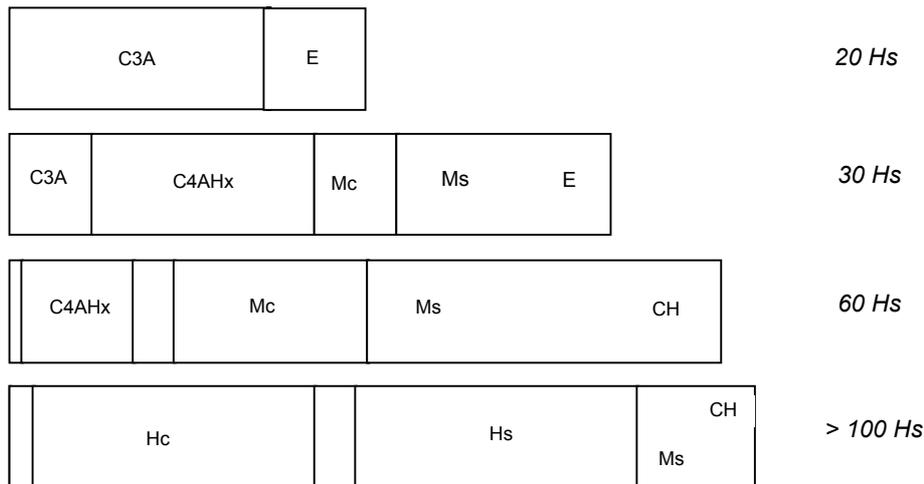
En cambio, la formación de monocarboaluminatos, no resulta sencillo de analizar por calorimetría debido a que el pico de este compuesto se encuentra dentro del mismo rango que el monosulfoaluminato y también posee la misma morfología (placas hexagonales). Sin embargo por DRX, es posible detectar su presencia desde las primeras edades, aunque con picos de poca intensidad.

Vernet et al ³, analizaron la competencia de los iones carbonatos y sulfatos en este sistema con la incorporación de CH. El estudio se realizó por conductimetría eléctrica y la composición de la mezcla fue elegida de manera de favorecer la formación de monosulfoaluminato de calcio ($C_3A \cdot CS \cdot 12H$). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.30. A las 20 horas de iniciada la hidratación, a partir del grano de C_3A , se ha formado ettringita. A las 30 horas coexisten las fases C_3A , C_4AH_n , monocarboaluminato, monosulfoaluminato y ettringita. A las 60 horas, C_4AH_n , semicarboaluminato, monocarboaluminato, monosulfoaluminato y CH; y a más de 100 horas semicarboaluminato, monocarboaluminato, monosulfoaluminato, semisulfoaluminato y CH. La cristalización de los hidratos alrededor del grano de C_3A , depende de su velocidad de precipitación y de los coeficientes de difusión de los iones constituyentes de la mezcla. Entonces, en función de las cantidades de los materiales anhidros que compongan la mezcla, la secuencia de los hidratos que se formarán puede ser diferente. Por ejemplo, la estabilización de la ettringita por el aumento en el contenido de yeso, puede suprimir la formación del monosulfoaluminato y del hidróxido de semisulfoaluminato. En este caso la secuencia de los hidratos que estarán en contacto con el grano de C_3A será: C_4AH_n , hemicarboaluminato, monocarboaluminato y ettringita.

¹ V. Ramachandran and C. Zhang. "Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$ System". *Matériaux et Constructions*. Vol. 19, N° 114, pp 437 - 444. (1986).

² H. Poellmann. "Incorporation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH^- in Hydration Products of Tricalciumaluminato". Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India. Vol. IV, pp. 363 - 369 (1992).

³ Vernet and Noworyta. "Mechanisms of Limestone Reactions in the System ($C_3A - CSH_2 - CH - CC - H$): Competition Between Calcium Monocarbo - and Monosulfo - Aluminate Hydrates Formation". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement, New Delhi, India. Vol. IV, pp. 430 - 436. (1992).



C_3A : Aluminato tricálcico

Mc : Monocarboaluminato de calcio

E : Ettringita

CH : Hidróxido de calcio

C_4AHx : Aluminato de calcio hidratado

Ms : Monosulfoaluminato de calcio

Hc : Hidróxido de hemicarboaluminato de calcio

Hs : Hidróxido de hemisulfoaluminato de calcio

Figura 1.30: Secuencia de precipitación de los hidratos sobre el C_3A en función del tiempo. (Vernet and Noworyta)¹.

En resumen, la hidratación del C_3A en presencia de iones SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y OH^- puede formar algunos de los compuestos y soluciones sólidas que se indican en la Tabla 1.IV, dependiendo de las proporciones relativas de cada uno de ellos.

Sistema C_3S - $CaCO_3$ - H_2O

Varios investigadores² han estudiado la interacción entre el $CaCO_3$ y las fases aluminato del cemento. Sin embargo, el efecto del $CaCO_3$ sobre la hidratación del C_3S , parecería ser más relevante para el desarrollo del modelo de la pasta de cemento, pues si el $CaCO_3$ modifica las reacciones de hidratación del C_3S , también debería influenciar las reacciones del cemento portland.

¹ Vernet and Noworyta. "Mechanisms of Limestone Reactions in the System (C_3A - CSH_2 - CH - CC - H): Competition Between Calcium Monocarbo - and Monosulfo - Aluminate Hydrates Formation". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 430 - 436. (1992).

² R. Feldam, V. Ramachandran and P. Sereda. "Influence of $CaCO_3$ on the Hydration of C_3A ". Journal of the American Ceramic Society. Vol. 48, N° 1, pp. 25 - 30. Jan. (1965).

P. Fierens, A. Verhaegen and J. Verhaegen. "Etude de la Formation de l'hydrocarboaluminato de Calcium". Cement and Concrete Research. Vol. 4, N° 5, pp. 695 - 707. (1974).

J. Jambor. "Influence of $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ on the Structure of Cement Paste". Proc. 7th. International Congress on the Chemistry of Cement, París, Francia. Vol. IV, pp. 487 - 492 (1980).

Tabla 1.IV: Posibles compuestos y soluciones sólidas en el sistema C_3A , $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$. (Poellman)¹.

$C_3A + CaCO_3 + CaSO_4 + Ca(OH)_2 + H_2O$	$C_3A.CC.nH$
	$C_3A.1/2CC.1/2 CH.nH$
	$C_3A.CH.nH$
	$C_3A.3CC.nH$
	$C_3A.3CH.nH$
	$C_3A.3CS.nH$
	$C_3A.1/2CS.1/2 CH.nH$
	$C_3A.1/6CS.1/2 CH.2/6CC.nH$
	$C_3A.1/6CS.1/6 CH.4/6CC.nH$
	$C_3A.(1-x)CS.(x)CH.nH \quad 0 < x < 0.5$
	$C_3A.(3-x)CS.(x)CC.nH \quad 0 < x < 2$
	$C_3A.(3-3x)CS.(3x)CH.nH \quad 0 < x < 0.5$
	$C_3A.xCS.yCC.zCH.nH$
	$1 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 1.5, x+y+z = 3$
$C_3A.xCS.yCH.zCC.nH$	
$0 < x < 0.17, 0.17 < y < 0.5, 0.33 < z < 0.66, x+y+z = 1$	

Debido a que el $CaCO_3$ es prácticamente insoluble en agua, el efecto está determinado por el tamaño de sus partículas. Ramachandran², realizó experiencias utilizando C_3S y $CaCO_3$ finamente dividido, calculando durante el transcurso de 30 días la cantidad de C_3S hidratado. En la figura 1.31 se observa el efecto de aceleración de la hidratación, el cual se incrementa con el porcentaje de $CaCO_3$ incorporado. Por otra parte en la figura 1.32 se muestra la cantidad de $CaCO_3$ que es incorporado a la fase C-S-H.

En el mismo sentido, Ramachandran y Zhang³ realizaron nuevos estudios. Los resultados obtenidos mostraron que a medida que se incrementa la cantidad y finura del $CaCO_3$ se acelera la hidratación del C_3S y el C-S-H incorpora parte del $CaCO_3$ en su estructura. La observación a través del microscopio electrónico, reveló que los productos de hidratación crecen sobre las partículas de C_3S y las de $CaCO_3$. Los

¹ H. Poellmann. "Incorporation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH^- in Hydration Products of Tricalciumaluminat". Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. India. Vol. IV, pp. 363 - 369 (1992).

² V. Ramachandran. "Admixture and Addition in the Cement - Water System". Il Cemento. N°1, pp. 13 - 38. (1986).

³ V. Ramachandran and C. Zhang. "Influence of $CaCO_3$ on Hydratation and Microstructural Characteristics of Tricalcium Silicate". Il Cemento. Vol. 83, N°3, pp. 129 - 152. (1986).

autores concluyen que, los iones silicatos en presencia de CaCO_3 pueden migrar hacia los bordes del C_3S y crecer como C-S-H sobre las partículas de CaCO_3 . La relación Ca/Si del C-S-H se modifica a valores considerablemente altos en pastas de C_3S que contienen CaCO_3 . Con 15 % de CaCO_3 esta relación es del orden de 1.95, en tanto que en la muestra sin adición es de 1.85.

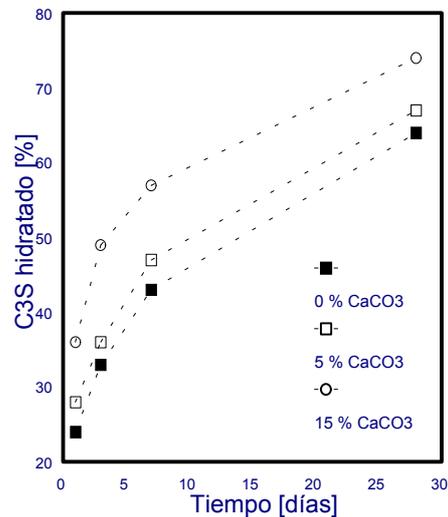


Figura 1.31: Grado de hidratación del C_3S en presencia CaCO_3 . (Ramachandran)¹.

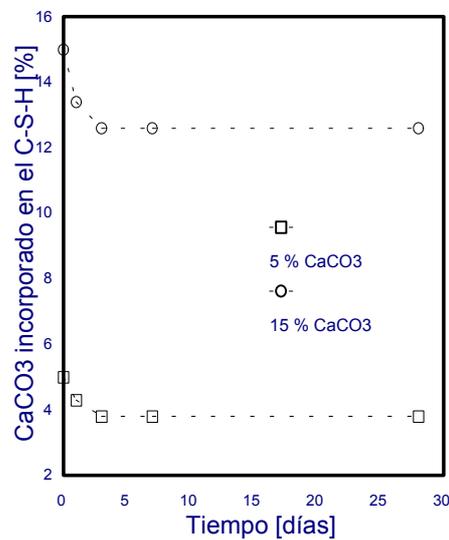


Figura 1.32: Cantidad de CaCO_3 en pastas de C_3S hidratada. (Ramachandran)¹.

Por otra parte Husson et al², también estudiaron este sistema, a través de DRX y calorimetría. Encontraron que a medida que el contenido de CaCO_3 aumenta,

¹ V. Ramachandran. "Admixture and Addition in the Cement - Water System". Il Cemento. N°1, pp. 13 - 38. (1986).

comienza a aparecer e incrementarse el pico correspondiente a la formación de *silicocarbonatos de calcio hidratados* ($2\theta = 14.9^\circ$ (CuK α)). Por calorimetría determinaron que el calor de hidratación de las pastas de C₃S y CaCO₃ era mayor que el correspondiente a la pasta de C₃S puro, demostrando el efecto de aceleración de la hidratación.

La morfología de las pastas de C₃S (a 28 días de hidratación) generalmente tienen una microestructura formada por platos hexagonales paralelos de CH y partículas fibrosas de varios tamaños. Las partículas fibrosas son mucho más pequeñas con 5 % de adición de CaCO₃. Cuando el porcentaje de adición es del 15 %, la microestructura no se asemeja a partículas fibrosas y sólo ocasionalmente se muestran evidencias de platos hexagonales. Estas superficies tienen una apariencia de mallas densamente consolidadas. La estructura en las muestras con 15 % de CaCO₃ contienen una mayor proporción de poros finos que los que muestra sin adición³.

Cemento portland con adición de caliza

La piedra caliza se puede incorporar en la molienda del clinker con dos propósitos definidos: como controlador del fraguado (en reemplazo de yeso) o como diluyente, adición o relleno del cemento. Debido a que estos enfoques son distintos se plantean a continuación por separado.

Filler calizo como reemplazo del yeso

La necesidad de disminuir los costos de producción del cemento portland ha llevado a buscar materiales alternativos para controlar el fraguado del mismo. Desde hace varios años en la fabricación del cemento de albañilería (cemento portland y caliza) se encontraron evidencias que este tipo de cemento sin la incorporación de yeso no mostraba un fraguado instantáneo debido al elevado contenido de caliza que el mismo tenía. Adicionalmente, la sustitución de caliza por yeso puede tener como

¹ V. Ramachandran and C. Zhang. "Influence of CaCO₃ on Hydration and Microstructural Characteristics of Tricalcium Silicate". *Il Cemento*. Vol. 83, N°3, pp. 129 - 152. (1986).

² S Husson, B Guilhaud and J Pera. "Influence of Different Fillers on the Hydration of C₃S". *Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement*. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 83 - 89. (1992).

³ J. Beaudoin and P.W. Brown "The Structure of Hardened Cement Paste". *Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement*. New Delhi, India. Vol. I, pp. 516. (1992).

justificación tecnológica la disminución del efecto del falso fraguado que se produce por la deshidratación del yeso¹.

Numerosos trabajos se han realizando desde hace algunos años con el propósito de reemplazar al yeso por caliza en el cemento portland. Brobowski², Bensted³, Negro⁴ y Klemm⁵, realizaron estudios sobre el tiempo inicial y final de fraguado con diferentes porcentajes de reemplazos de yeso por caliza (0 a 100 %) en clinkers con distinta composición mineralógica (C_3A de 6.5 a 15.8 %). Debido al elevado número de variables involucradas en estas investigaciones, no fue posible hallar una relación entre los tiempos de fraguado y los distintos porcentajes de reemplazos de yeso por caliza. A pesar de ello, los autores concluyeron que el 50 % del yeso que se adiciona al clinker portland puede ser reemplazo por caliza sin ocasionar efectos perjudiciales sobre el mismo.

En general, el contenido óptimo de yeso disminuye a medida que aumenta el contenido de caliza⁶. Esta influencia es atribuida principalmente al efecto de la caliza sobre la distribución del tamaño de los granos de cemento y por supuesto a la formación de nuevos productos de hidratación.

La evolución de las reacciones fueron analizadas por Bobrowski² y Negro⁴ a través de la técnica de DRX. Ellos pudieron observar que los picos de yeso desaparecían coincidiendo con la aparición de los picos de ettringita y a los 7 días de hidratación detectaron la formación del monocarboaluminato de calcio hidratado.

Posteriormente Ingram et al¹, analizaron la formación de compuestos a través de la técnica de FTIR, encontrando que los picos de caliza (712, 877 y 1430 cm^{-1}) desaparecían con el progreso de la hidratación, no pudiendo identificar la formación del monocarboaluminato a través de esta técnica.

¹ K. Ingram and K. Daugherty. "Limestone Additions to Portland Cement: Uptake, Chemistry and Effects". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. II, pp. 181 - 186. (1992).

² G. Brobowski, J. Wilson and K. Daugherty. "Limestone Substitutes for Gypsum as Cement Ingredient". Rock Products. pp 64 - 67. Febrero. (1977).

³ J. Bensted. "Some Hydration Investigation Involving Portland Cement - Effect of Calcium Carbonate Substitution for Gypsum". World Cement Technology. pp 395 - 406. Nov. (1980).

J. Bensted. "Further Hydration Investigations Involving Portland Cement and the Substitution of Limestone for Gypsum". World Cement. pp 383 - 392. Dec. (1983).

⁴ A. Negro and G. Abbiati. "On the Use of Limestone to Control Cement Setting". Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil. Vol. IV, pp. 109 - 113 (1986).

⁵ W. Klemm and L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminate". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 60 - 72. Abril. (1990).

⁶ I. Adams and R. Race. "Effect of Limestone Additions Upon Drying Shrinkage of Portland Cement Mortar". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 41 - 50. Abril. (1990).

Bensted², a través de DTA estudió mezclas de clinker, caliza y yeso, encontrando que en la muestra sin caliza, desde los 5 minutos hasta las dos horas de hidratación, cristaliza y crece la ettringita, mientras que el CH permanece sin modificaciones. Esto evidencia que los silicatos de calcio aún no han comenzado a hidratarse. Cuando el reemplazo de yeso por caliza alcanzaba al 50 %, la cantidad de ettringita a los 5 minutos de hidratación es mayor que la esperada, consecuentemente la formación de este hidrato es acelerada por la presencia de caliza³. Hacia los 90 minutos se evidencia la aparición del tricarboaluminato y del monocarboaluminato de calcio, y a los 120 minutos la cantidad de ettringita y de tricarboaluminato aumentan, mientras que el monocarboaluminato y el CH no lo hacen. Para el cemento que no contiene yeso, el CH se muestra como en los cementos anteriores y aparecen el tricarboaluminato y monocarboaluminato de calcio que continúan incrementándose con el transcurso de la hidratación.

En un trabajo posterior, Bensted⁴, concluye que no sólo la hidratación C_3A es modificada por la presencia de $CaCO_3$, sino también de la fase ferrítica pudiendo producir la cristalización del monocarboferroaluminato ($C_4AF \cdot CC \cdot 12H$) y tricarboferroaluminato de calcio hidratado ($C_4AF \cdot 3CC \cdot 32H$) a una velocidad menor que la correspondiente a la del C_3A .

Filler calizo como reemplazo de cemento portland

La buena calidad del clinker portland que se produce en algunos países ha llevado a incorporar durante la molienda materiales considerados no tradicionales, entre los que se encuentra la piedra caliza. La inclusión de este tipo de materiales, produce un considerable ahorro de energía y recursos naturales, y una importante disminución de la contaminación ambiental, sin afectar las propiedades tecnológicas de los cementos mezclas.

¹ K. Ingram and K. Daugherty. "Limestone Additions to Portland Cement: Uptake, Chemistry and Effects". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. II, pp. 181 - 186. (1992).

² J. Bensted. "Some Hydration Investigation Involving Portland Cement - Effect of Calcium Carbonate Substitution for Gypsum". World Cement Technology. pp 395 - 406. Nov. (1980).

³ V. Ramachandran and C. Zhang. "Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$ System". Matériaux et Constructions. Vol. 19, N° 114, pp 437 - 444. (1986).

⁴ J. Bensted. "Further Hydration Investigations Involving Portland Cement and the Substitution of Limestone for Gypsum". World Cement. pp 383 - 392. Dec. (1983).

Gutteridge y Dalziel¹ concluyeron que la adición de materiales muy finos al cemento acelera el proceso de hidratación del mismo, a través de lo que se denomina el *efecto filler*. Este efecto se produce tanto para materiales inertes (rutilo) como para finos hidráulicamente inactivos (caliza), como para finos activos (escoria, ceniza volante, silica fume), siendo máximo cuando la adición es humo de sílice².

Soroka y Stern³ a partir del estudio de mezclas de cemento y caliza molida, concluyeron que el filler calcáreo actúa como un acelerador de la velocidad de hidratación del cemento portland. Durante las primeras edades la cristalización del CH tiene lugar en el interior de la masa y también sobre la superficie de las partículas de filler que actúan como centros de nucleación⁴.

Gegout et al⁵ por medio de DRX, siguiendo la intensidad relativa del pico ($2\theta = 18.10^\circ$) de hidróxido de calcio, en cementos mezclas con hasta 60 % de reemplazo de cemento por caliza, también arribaron a la conclusión que el filler acelera la hidratación del cemento portland. Además, por medio microscopía electrónica observaron que los cristales de hidróxido de calcio rodeaban los granos de CaCO_3 , pudiendo comprobar el efecto de nucleación de la caliza manifestado por Soroka³.

Anteriormente se describió que el CaCO_3 acelera la hidratación del C_3S incrementado la zona de hidratación cerca del cristal⁶. A partir del análisis de pastas por DRX, Ingram¹ sugiere que el incremento de la intensidad del pico de C-S-H ($2\theta = 32.01$) puede ser atribuido al aumento de la velocidad de formación de C-S-H debido a la presencia del CaCO_3 . Sin embargo, este incremento también puede deberse a que el aumento relativo del pico de CH sea menor, pues el incremento de la velocidad de reacción, en un gran número de puntos de nucleación provocados por el CaCO_3 , podría causar una cierta cantidad de CH pobremente cristalizado.

¹ W. Gutteridge and J. Dalziel. "Filler Cement. The Effect on the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part 1: A Fine non - Hydraulic Filler". Cement and Concrete Research. Vol. 20, N° 5, pp. 778 - 782. (1990).

W. Gutteridge and J. Dalziel. "Filler Cement. The Effect on the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part 2: Fine Hydraulic Binders". Cement and Concrete Research. Vol. 20, N° 6, pp. 853 - 861. (1990).

² K. C. Narang. "Portland and Blended Cement". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 244 - 245. (1992).

³ I. Soroka and N. Stern. "Calcareous Fillers and the Compressive Strength of Portland Cement". Cement and Concrete Research. Vol. 6, N° 3, pp. 367 - 376. (1976).

⁴ V. Bonavetti and E. Irassar. "The Effect of Stone Dust Content in Sand". Cement and Concrete Research. Vol. 24, N° 3, pp. 580 - 590. (1994).

⁵ P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant and Regourd. "Texture et Performance des Ciments Fillérisés". Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp. 197 - 203. Río de Janeiro. Brasil. (1986).

⁶ V. Ramachandran and C. Zhang. "Influence of CaCO_3 on Hydration and Microstructural Characteristics of Tricalcium Silicate". Il Cemento. Vol. 83, N°3, pp. 129 - 152. (1986).

Los productos de hidratación que se desarrollan en los cementos con filler calcáreo fueron estudiados por Klemm y Adams² a través de la técnica de DRX. Ellos encontraron que desde el primer día de hidratación se detecta la presencia de ettringita, en tanto que el carboaluminato sólo se pudo detectar después de los 7 días en la mayoría de las muestras estudiadas. Basados en las solubilidades de los compuestos formados, los autores suponen que la secuencia de reacción sería: *ettringita*, *monocarboaluminato* y *monosulfoaluminato*. La coexistencia de la ettringita y el monocarboaluminato, también fue observada por Gegout³.

La cantidad de caliza incorporada a los productos de hidratación resulta variable y es función del contenido de C₃A. Klemm et al¹ encontraron que cuando incorporaba 15 % de caliza a un cemento con 6.4 % de C₃A cerca del 1.7 % del total de la caliza reacciona después de 129 días de hidratación.

Por su parte, Ingram⁴ determinó que cerca del 3 % de la adición de caliza (5 %) era incorporada a los 28 días de hidratación, cuando el cemento tenía 12.5 % de C₃A. Posteriormente, Ingram⁵ concluyó que el porcentaje de caliza incorporado en los productos de hidratación se incrementa considerablemente por la presencia de yeso.

Todo lo expuesto demuestra que la caliza se comporta como un participante activo en las reacciones de hidratación y que la cantidad de caliza que puede incorporarse a los hidratos se incrementa a medida que aumenta el contenido de C₃A del cemento.

Propiedades en estado fresco de los cementos con filler

La pasta en estado fresco es una suspensión acuosa de partículas de cemento, con diámetros en su mayoría menores de 75 µm. Estas partículas tienden a conservarse juntas, pero no llegan a establecer verdaderos puntos de contacto, manteniendo así un estado de dispersión que le confiere plasticidad a la pasta. Este estado prevalece gracias a un conjunto de fuerzas de atracción y repulsión entre

¹ K. Ingram and K. Daugherty. "Limestone Additions to Portland Cement: Uptake, Chemistry and Effects". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. II, pp. 181 - 186. (1992).

² W. Klemm and L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminato". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 60 - 72. Abril. (1990).

³ P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant and Regourd. "Texture et Performance des Ciments Fillérisés". Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp 197 - 203. Río de Janeiro. Brasil. (1986).

⁴ K. Ingram, M. Poslusny, K. Daugherty and W. Rowe. "Carboaluminato Reactions as Influenced by Limestone Additions". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 14 - 23. Abril. (1990).

⁵ K. Ingram and K. Daugherty. "Limestone Additions to Portland Cement: Uptake, Chemistry and Effects". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. II, pp. 181 - 186. (1992).

partículas¹, siendo el grado de plasticidad consecuencia del balance de las siguientes fuerzas (figura 1.33):

- *fuerzas de gravedad* que tienden a sedimentar las partículas.
- *fuerzas de atracción capilar*, debidas a la tensión superficial del agua en la red de capilares y
- *fuerzas de van der Waals*, que son de origen electrostático pudiendo ser de atracción o repulsión.

La pasta de cemento se caracteriza por tener un comportamiento del tipo *no-newtoniano* ante la acción de esfuerzos de corte (τ); su modo de fluir se corresponde con el "*modelo de Bingham*". En este modelo, el umbral de cizallamiento o tensión crítica (τ_0), es debido a la cohesión y es necesario vencerlo para que la pasta pueda comenzar a fluir. Por debajo del τ_0 el material se comporta como un sólido relativamente elástico. En la práctica, éste umbral no se manifiesta directamente sino que el diagrama presenta una curva, como se observa en la figura 1.34.

El comportamiento de la pasta de cemento puede definirse a partir del modelo de Bingham con la ecuación 16.

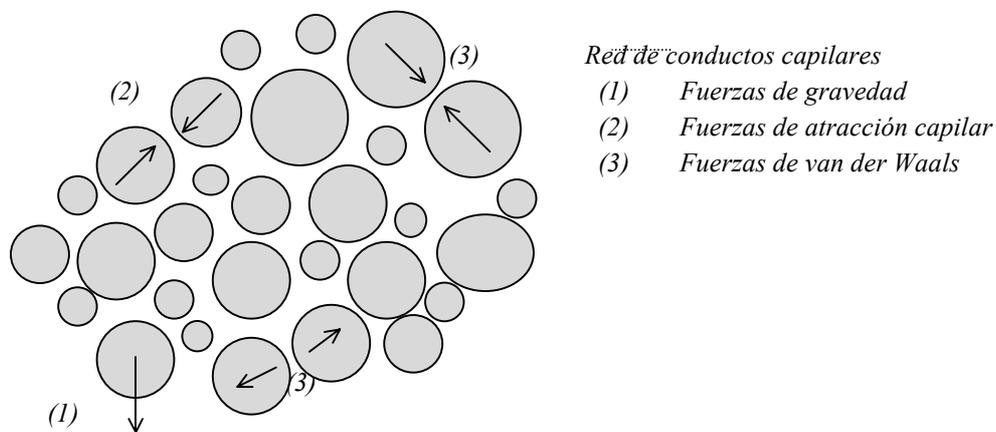


Figura 1.33: Fuerzas que intervienen en la pasta de cemento.

¹ M. Mena Ferrer. "Efecto de las Puzolanas en el Concreto Fresco". Revista IMCYC 112, Vol. 18, pp 23 - 36. Méjico. (1980).

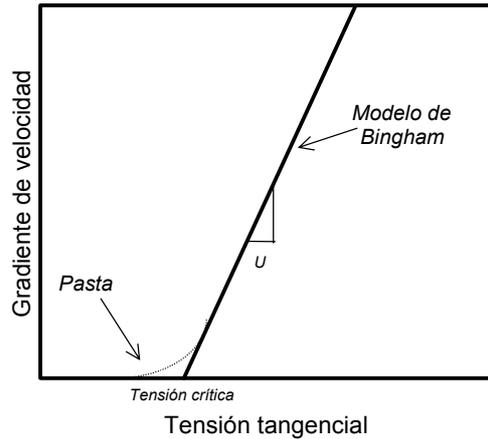


Figura 1.34: Modelo reológico de la pasta de cemento.

$$\tau = \tau_0 + U (dV/dy) \quad (\text{Ec. 16})$$

donde: τ_0 = umbral de cizallamiento, U = viscosidad plástica y dV/dy = gradiente de velocidad.

Varios de los factores que modifican las propiedades en estado fresco de la pasta se encuentran afectados fundamentalmente por el tamaño de grano y la reactividad del clinker y la adición.

Influencia del tamaño de grano sobre las propiedades reológicas de las pastas

Las propiedades reológicas de los cementos mezclas son fuertemente afectadas por la distribución del tamaño de granos de las partículas que se produce como resultado de la molienda conjunta, la composición mineralógica del clinker y de la adición. Es conocida la existencia de la relación entre la distribución de tamaño de las partículas con la demanda de agua, el tiempo de fraguado y la resistencia para el cemento portland y un determinado proceso de molienda ¹.

Los resultados de la operación de molienda, generalmente se expresan como la superficie específica (Blaine o Wagner), material retenido sobre el tamiz 75 μm (N° 200) o por la distribución del tamaño de partículas (granulometría o RRSB grid).

¹ S. Sprung and K. Kuhlmann and H.G. Ellerbrock. "Particle Size Distribution and Properties of Cement. Part II: Water Demand of Portland Cement". Zement-Kalk-Gips. Vol. 38, N°9, pp 528 - 539. (1985).

La curva de distribución del tamaño de granos se puede caracterizar por dos parámetros: x' y n . El parámetro x' , se lo conoce como *parámetro de posición* y se lo define como el *tamaño de partículas* (expresado en μm) para el cual pasa una masa acumulada del 63.2 %. El parámetro n mide el ancho de la distribución de tamaños, queda representado por la pendiente de la curva, también se lo conoce con el nombre de *parámetro de homogeneidad*. El cemento es más fino cuando más pequeño es el valor del parámetro x' , la curva granulométrica tiene menor distribución de tamaños o es más estrecha cuando el parámetro n aumenta.

En los cementos con filler calcáreo, los componentes presentan distinto grado de molturabilidad y el ancho de la curva de distribución de tamaños es determinado por la dureza de la caliza. La presencia de un pequeño porcentaje de caliza extiende considerablemente el ancho de la curva de distribución del cemento mezcla. Esto indica que durante la molienda conjunta, el clinker se concentra en los tamaños de granos más gruesos y la caliza en la fracción mas fina. Es decir, que para un mismo porcentaje de caliza, cuando aumenta la superficie específica se incrementa la finura del clinker, mientras que para un porcentaje mayor de caliza se puede obtener la misma superficie específica con granos de clinker mucho más gruesos¹.

Campitelli et al² estudiaron los tiempos de molienda necesarios para obtener una determinada finura del cemento mezcla con porcentajes variables de caliza (0 a 15 %). De los resultados obtenidos concluyen que para la obtención de cualquier superficie específica, el tiempo de molienda disminuye con la incorporación de caliza y que esta disminución ocasiona un aumento considerable en el tamaño de las partículas, sobre el tamiz de 75 μm y de 45 μm .

Estos resultados verifican la diferencia que existe en el grado de molturabilidad del clinker y de la caliza, y por este motivo la superficie establecida se alcanza, en su mayor parte a expensa de una caliza más finamente dividida y de un clinker más grueso.

¹ B. Schiller and H. G. Ellerbrock. "The Grinding and Properties of Cements with Several Main Constituents". Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 7, pp 325 - 334 (1992).

² V.C. Campitelli and M.C. Florindo. "The Influence of Limestone Additions on Optimun Sulfur Trioxide Content in Portland Cement". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 30 - 40. Abril. (1990).

Varios investigadores ¹ han estudiado el tamaño de partícula de la caliza que resulta de la molienda en conjunto con el clinker, determinando que el mayor porcentaje de caliza (cerca del 40 %) está concentrado en la fracción < 5 μm .

Comúnmente para cementos mezclas de una misma superficie específica se obtienen curva de distribución de tamaño totalmente distintas a la del cemento portland (figura 1.35). En general, *los cementos con fillers calcáreo presentan una distribución de tamaños más amplia, un parámetro n menor y un parámetro de posición x' mayor o menor que el cemento portland.*

El tamaño de las partículas es de interés fundamental debido a que ellas determinan una parte importante del comportamiento reológico y del consumo de agua. Además, como la hidratación comienza sobre la superficie de los granos de cemento, la velocidad y el grado de hidratación que podrá alcanzar el clinker portland dependerá entre otros factores de la finura de las partículas.

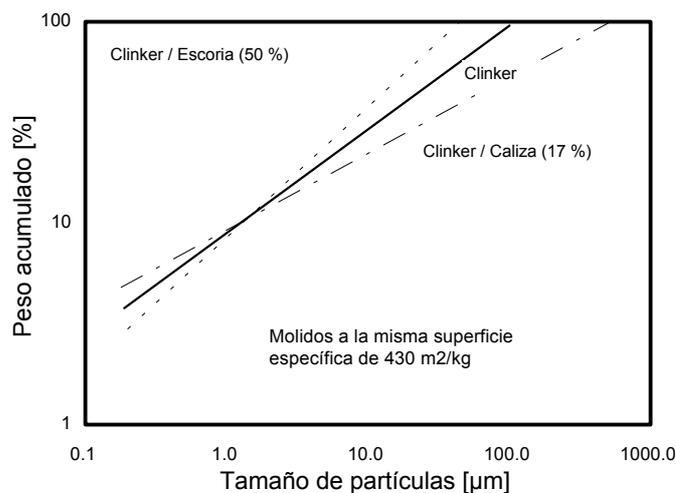


Figura 1.35: Distribución del tamaño de grano que se obtiene de la molienda (Schiller and Ellerbrock)².

¹ J.P. Bombléd, G. Bellina et B. Mortureux. "Détermination des Curves Granométriques et des Aires Massiques des Constituents de Mélanges Cobroyés: Applications aux Fillers et aux Laitiers". Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil. Vol. IV, pp. 74 - 80 (1986).

D.M. Sorrentino. "Particle Size Distribution in Blended Cement". Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil. Vol. IV, pp. 60 - 65 (1986).

Opoczky. "Progress of the Particle Size Distribution During the Intergrinding of a Clinker-Limestone Mixture". Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 12, pp. 648 - 651 (1992).

² B. Schiller and H. G. Ellerbrock. "The Grinding and Properties of Cements with Several Main Constituents". Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 7, pp 325 - 334 (1992).

En los cementos con filler calcáreo, el origen mineralógico de la caliza, la presencia de arcillas y/o impurezas, la cantidad de filler y la geometría de los granos influyen sobre la cohesión y la lubricación.

Bomble¹ analizó el comportamiento del *umbral de cizallamiento* de cementos con distintos contenidos de filler calcáreo y diferentes relaciones agua - cemento. De acuerdo a sus estudios, el autor determinó que cuando existen materiales extremadamente finos, arcillas o se emplean altos porcentajes de fillers (figuras 1.36 a y b) los valores del umbral se incrementan. Los resultados obtenidos permitieron concluir que la *cohesión* y la *tensión de cizallamiento* de las pastas con filler comparadas con las de cemento portland sin adición muestran poca diferencia, cuando los contenidos de filler se encuentran entre 10 y 15 % de reemplazo.

Consumo de agua

En la práctica el parámetro comúnmente usado para valorar las propiedades reológicas es el *consumo de agua*. El agua en el estado fresco de la pasta se encuentra en varias formas. Las primeras capas moleculares de agua adsorbida sobre la superficie de las partículas de cemento consisten en moléculas orientadas que se conservan más o menos inmóviles. Con el aumento de la cantidad de agua, la

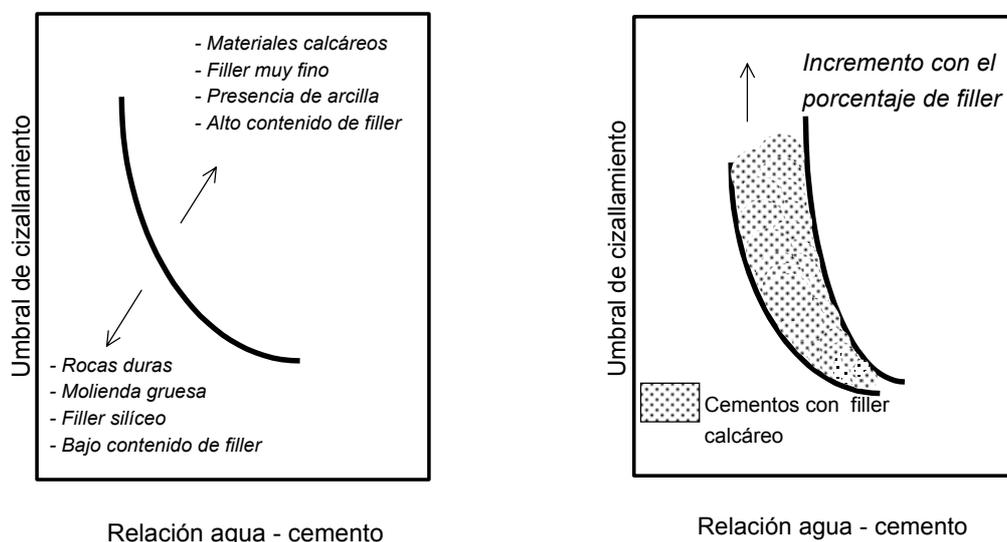


Figura 1.36: Descripción esquemática del umbral de cizallamiento. a) en pastas de cemento con distintos fillers y b) en pastas de cemento con filler calcáreo. (Bomble)¹.

¹ J.P. Bomble. "Rhéologie du Béton Frais: Influence de L'ajout de Fillers aux Ciments". Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil. Vol. IV, pp. 190 - 196 (1986).

capa superficial comienza a aumentar y aparecen capas de agua no orientadas y por lo tanto con una cierta movilidad, pero aún sin propiedades lubricantes. La acción lubricante se desarrolla sólo después de que el contenido de agua ha pasado un valor mínimo, al que Powers¹ denominó *contenido de agua básico*. Las fuerzas de cohesión resultan solamente de las fuerzas de naturaleza electrostática (Fuerzas de van der Waals) que se producen entre partículas de pequeño tamaño como son las de cemento. Cuando el contenido de agua es suficientemente elevado para tener efectos lubricantes pero no suficiente para llenar todos los espacios de aire, la cohesión de la pasta (τ_0) depende de la intensidad de la tensión capilar. Cuando el contenido de agua crece progresivamente, la cohesión primero se incrementa y luego decrece rápidamente ya que la tensión capilar también decrece y los espacios de aire se hacen pequeños. Finalmente se alcanza un punto donde la tensión capilar desaparece porque el agua ha ocupado todos los vacíos.

Para una determinada composición química y mineralógica del clinker y un contenido óptimo de yeso se puede considerar que la distribución del tamaño de partículas tiene una influencia decisiva sobre el requerimiento de agua de la pasta. Esta demanda de agua está compuesta por tres fracciones²: una pequeña porción de *agua químicamente combinada* en los productos de hidratación del estado inicial y del período durmiente, otra el agua necesaria para *lubricar los productos de hidratación* y por último, la mayor cantidad de agua es requerida para *lubricar los granos de cemento* (figura 1.37).

En el caso de filler calcáreo la demanda de agua puede considerarse únicamente la necesaria para lubricar sus granos, pues gran parte de la caliza permanece sin reaccionar. Cuando la finura del clinker y del filler se mantiene dentro de un cierto rango, la inclusión de caliza podrá tener un efecto fluidificante en la pasta. En cambio, si el filler es extremadamente fino la demanda de agua para su lubricación puede conducir a un cemento mezcla con mayor requerimiento de agua que el cemento sin adición (figura 1.38).

La finura del cemento compuesto no es el único factor que puede afectar el consumo de agua, también lo puede hacer la composición de la caliza. La presencia de impurezas, como arcilla, aumenta el requerimiento de agua de las pastas, pues este material puede adsorber agua durante el mezclado disminuyendo la trabajabilidad. Los silicatos con aniones laminares más comunes, encontrados en la

¹ T.C. Powers. "The Properties of Fresh Concrete". Ed. John Wiley & Sons Inc. (1968).

² H.G. Ellerbrock, S. Spung and K.Kuhlmann. "Particle Size Distribution and Properties of Cement. Part III: Influence of Grinding Process". Zement-Kalk-Gips. Vol. 43, N° 1, pp. 13 - 19 (1990).

caliza pertenecen al grupo de las *illitas*, *montmorillonitas* y *caolinitas*. De todos ellos, el grupo que posee mayor adsorción de agua en el espacio interlaminar es el de la montmorillonita. Por el contrario, en el grupo de las illitas, la interacción electrostática que mantiene unidas las láminas, es más intensa y el espacio interlaminar no es accesible para el agua. El espacio permanece fijo, independientemente de la

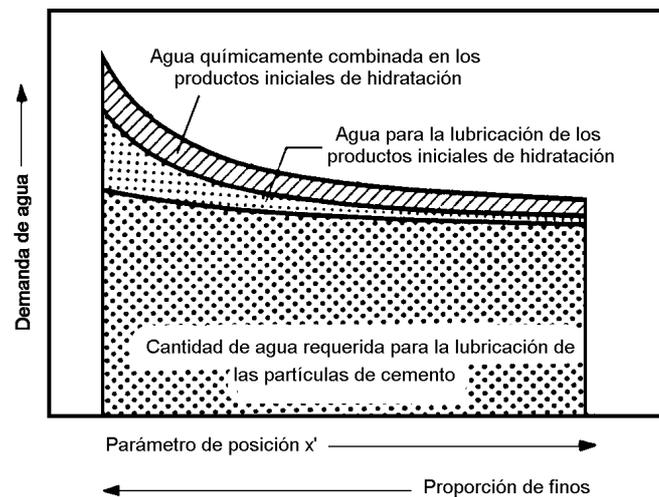


Figura 1.37: Influencia de la proporción de finos sobre la demanda de agua de la pasta (Ellerbrock et al)¹.

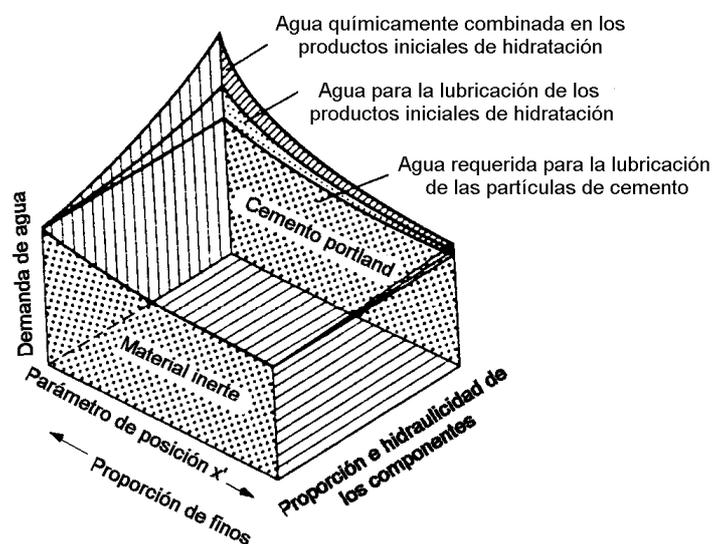


Figura 1.38: Influencia de la proporción de finos del clinker y filler sobre la demanda de agua de la pasta. (Ellerbrock et al)¹.

¹ H.G. Ellerbrock, S. Spung and K.Kuhlmann. "Particle Size Distribution and Properties of Cement. Part III: Influence of Grinding Process". Zement-Kalk-Gips. Vol. 43, N° 1, pp. 13 - 19 (1990).

presencia o no de agua, estos minerales no adsorben agua al modo de la mortmorillonita y el requerimiento de agua se reduce a la superficie de las láminas¹.

Sprung² analizó la influencia de la incorporación de 15 % de caliza (superficie específica Blaine: 500 m²/kg) en pastas de cemento sobre el consumo de agua de las mezclas. Las calizas utilizadas tienen contenidos variables de illitas y caolinitas, pero no mortmorillonita. Los resultados obtenidos por el autor se muestran en la figura 1.39, la cual corrobora lo comentado anteriormente pues, el requerimiento de agua de las mezclas no se incrementa con la presencia del grupo de las illitas y caolinitas, aún para contenidos de materiales arcillosos superiores a los permitidos en la norma IRAM 1593 (1.20 g/100 g).

En resumen, se puede concluir que si la caliza incorporada es adecuada (fundamentalmente en el contenido y tipo de impurezas), el consumo de agua de la mezcla no debería incrementarse³ y la trabajabilidad de morteros y hormigones puede ser mejorada para superficies específicas Blaine comprendidas entre 200 y 550 m²/kg y porcentajes de caliza entre 5⁴ y 35 %⁵.

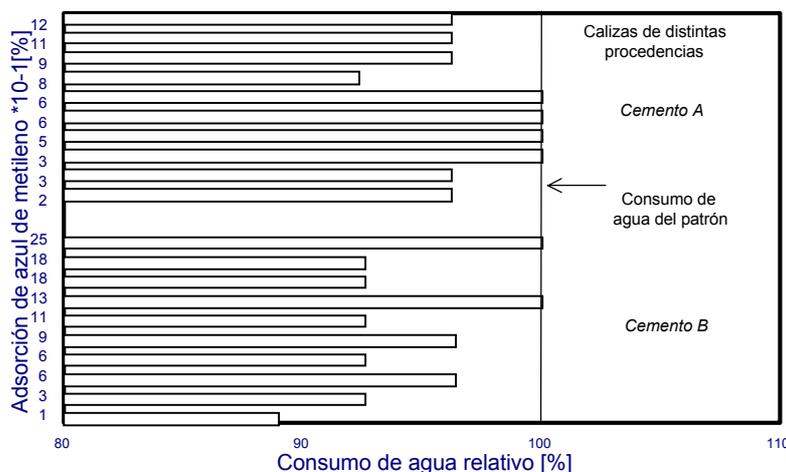


Figura 1.39: Influencia de la absorción de azul de metileno sobre el requerimiento de agua relativo. (Sprung and Siebel)².

¹ E. Gutierrez Ríos. "Química Inorgánica". Ed Reverté, SA. Barcelona, España. pp. 767 - 774. (1984).

² S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

³ K. C. Narang. "Portland and Blended Cement". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 244 - 245. (1992).

⁴ P. Krstulovic. "A New Approach in Evaluation of Filler Effect in Cement. Effect on Strength and Workability of Mortar and Concrete". Cement and Concrete Research. Vol. 24, N° 4, pp. 721 - 727. (1994).

⁵ Y Tezuka, D. Gomes Jr, J.M. Martins and J.G. Djanikian. "Durability Aspects of Cement with High Limestone Filler Content". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. V, pp. 53 - 59. (1992).

Tiempo de fraguado

Otro parámetro de importancia práctica del estado fresco es el tiempo de fraguado, el cual está fuertemente influenciado por la cantidad de yeso que se utiliza como modificador del fraguado del cemento portland. El contenido óptimo de yeso es aquel que determina la máxima resistencia, la mínima contracción y un adecuado control de fraguado del cemento. En los cementos con filler calcáreo, el contenido de yeso debe ser algo menor que en el cemento portland normal, debido fundamentalmente a las interacciones químicas que se producen entre el C_3A , el $CaCO_3$ y el yeso.

La modificación del tiempo de fraguado por la incorporación de caliza fue estudiada por Campiteli y Florindo¹, sobre un clinker con distintos reemplazos por caliza y con un contenido óptimo de yeso calculado experimentalmente y corregido analíticamente. Los cementos mezclas se obtuvieron por molienda conjunta. Se ha comentado con anterioridad que el contenido óptimo de yeso, aumenta con la finura y disminuye con el contenido de C_3A . Para los cementos compuestos esta relación no es lineal, debido a que en la molienda conjunta cuando se fija una finura, la fracción fina está constituida mayoritariamente por caliza. En consecuencia no existe un aumento importante en la cantidad de partículas del C_3A que pueden reaccionar, razón por la cual el contenido de SO_3 óptimo resulta menor. Los resultados obtenidos por Campiteli y Florindo indican que con el aumento de la finura, el tiempo de fraguado inicial y final disminuyen, pero no se puede determinar una tendencia a partir del contenido de caliza incorporada al clinker en la molienda conjunta.

Por su parte Menéndez et al², realizaron estudios con reemplazos de cemento por caliza molida de hasta el 50 % (sin modificar el contenido de yeso del cemento base), encontrando que los tiempos de fraguado se adelantan, conforme se incrementa el porcentaje de adición. Este comportamiento se debe a que cuando se adiciona caliza y se mantiene el contenido de SO_3 del cemento, el $CaCO_3$ acelera la formación de ettringita, pudiendo ocasionar un adelanto en el tiempo inicial de fraguado.

¹ V.C. Campiteli and M.C. Florindo. "The Influence of Limestone Additions on Optimum Sulfur Trioxide Content in Portland Cement". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 30 - 40. Abril. (1990).

² Y. Menéndez, F. Triviño y F. Hernández. "Influencia de la Adición de Filler Calizo sobre el Fraguado del Cemento". Materiales de Construcción. Vol. 43, N° 231, pp 25 - 28. (1993).

Propiedades resistentes de los cementos con filler calcáreo

El empleo de adiciones en los cementos influyen sobre el comportamiento mecánico que desarrollan los hormigones o morteros. El efecto de las adiciones siempre es más pronunciado sobre la resistencia a flexión que a compresión. Los morteros u hormigones son materiales frágiles, por lo tanto, su resistencia a la tracción es menor que a compresión y la rotura a flexión está gobernada por los esfuerzos de tracción. Cualquier defecto en su constitución, como poros, imperfecciones o disminución de adherencia en la interfase pasta - agregado afectará en forma predominante a la resistencia a flexión del material compuesto.

Como ya se ha comentado, el filler calcáreo tiene dos efectos sobre el clinker portland, por un lado el *efecto químico* con la formación de carboaluminatos de calcio y por otro, el *efecto físico* de dispersión de los granos de cementos que permite acelerar la velocidad de hidratación. El material calcáreo no genera nuevos componentes cementantes, en consecuencia no es de esperar que la interacción química sea responsable del aumento de la resistencia. Opuestamente, el efecto físico parece ser el más importante, pues en estudios realizados en cementos con adición de caliza y cuarzo con la misma finura¹, el desarrollo de resistencia en ambos cementos resulta similar. Debido a esto, es común considerar a la caliza adicionada como parte integrante de la arena².

La influencia de la adición de caliza al cemento portland sobre la resistencia mecánica es un punto de conflicto, pues por un lado se sostiene que el reemplazo de 5 ó 10 % no afecta o incrementa su valor³. En contraposición, los comités de normas argumentan que la misma es una adulteración del cemento que disminuye la resistencia. Esta última consideración y la falta de información contundente, fueron las premisas sobre las que se basó el comité C-1 de ASTM para negar la propuesta de incorporar 5 % de caliza durante la producción del cemento portland normal⁴.

¹ A.M. Paillère et M. Raverdy. "L' influence d'ajouts Inertes ou Actifs sur les Propriétés des Ciments". Bulletin des Laboratoires des Points et Chaussées. N° 90, pp 49 - 60. Junio (1977).

² P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant and Regourd. "Texture et Performance des Ciments Fillérisés". Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp 197 - 203. Rio de Janeiro. Brasil. (1986).

³ G. Brobowski, J. Wilson and K. Daugherty. "Limestone Substitutes for Gypsum as Cement Ingredient". Rock Products. pp 64 - 67. Febrero. (1977).

M. Nehdi and S. Mindess. "Optimization of High Strength limestone Filler Cement Mortars". Cement and Concrete Research. Vol. 26, N° 6, pp 883 - 893. (1996).

R. Northwood, B. Chojnacki and R. Newell. "Strength and Durability of Concretes Made with Type 10 Cements Used in Ontario". Concrete Durability. Katharine and Bryant Mather International Conference. SP 100-54, pp 973 - 996. (1987).

⁴ L. L. Mayfield. "Limestone Additions to Portland Cement. An Old Controversy Revisited". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 3 - 13. Abril. (1990).

La resistencia de los cementos mezclas se ve afectada en forma diferente por factores tales como: la cantidad, calidad y finura del material calcáreo y la composición y la superficie específica del clinker¹.

Influencia de la cantidad y la finura del filler

Con el incremento en la proporción y en el tamaño de partícula del filler, el efecto físico disminuye, influenciando los mecanismos de hidratación. El filler actúa fundamentalmente como un diluyente del cemento, afectando adversamente la resistencia del conjunto¹.

Sprung² estudió la influencia de la incorporación de 15 % de caliza con diferentes finuras sobre la resistencia a compresión del cemento mezcla. Los resultados obtenidos muestran que en las primeras edades (2 y 7 días), existe un pequeño incremento de la resistencia con la superficie específica, pero a los 28 días, los niveles de resistencia alcanzados por las muestras son del mismo orden, independientemente de la finura de la caliza (figura 1.40).

Por su parte, Escorihuela et al³, analizaron la influencia del porcentaje adición de caliza (0 - 50 %) al clinker portland sobre la resistencia. A partir de este trabajo, los

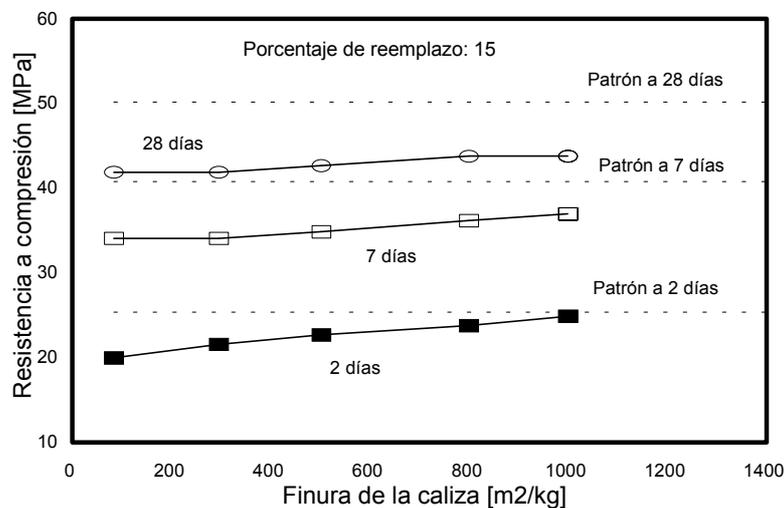


Figura 1.40: Resistencia a compresión en función de distintas finuras de la caliza. (Sprung and Siebel)³.

¹ K. C. Narang. "Portland and Blended Cement". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 244 - 245. (1992).

² S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

³ M.J. Escorihuela, Y. Menéndez y F. Triviño. "Influencia del Filler Calizo en Morteros de Cemento Portland". Materiales de Construcción. Vol. 43. N° 229. pp 17 - 24. (1993).

autores concluyen que la resistencia a la flexión no varía para contenidos de filler inferiores a 20 %, en tanto que la resistencia a compresión disminuye en proporción al filler incorporado. Cuando el porcentaje de adición supera al 20 % se produce una brusca disminución de la resistencia a compresión fundamentalmente a edades avanzadas.

Hernández et al¹, también analizaron la influencia del porcentaje (0 - 50 %) de incorporación de filler calizo sobre la resistencia a flexión y compresión en morteros preparados de manera de alcanzar a 28 días una resistencia predeterminada. De acuerdo a los resultados obtenidos concluyeron que: a igual resistencia, la relación agua - cemento y la fluidez de los morteros disminuye a medida que aumenta el porcentaje de filler incorporado y que la resistencia fijada no es alcanzada con adiciones de caliza al cemento mayores al 15 %. Además, cuando se incorpora 15 % de filler la pérdida de resistencia es tal que para mantenerla, es necesario reducir la relación agua - cemento al orden de 0.33, con esta relación la fluidez del mortero resulta prácticamente nula.

De acuerdo a lo comentado, entre el porcentaje de incorporación y la finura de la caliza, el parámetro que más afectaría a la resistencia mecánica es la cantidad adicionada.

Influencia de la composición mineralógica del filler calcáreo

La composición mineralógica de las calizas y fundamentalmente el contenido de impurezas arcillosas que ésta contenga, puede incrementar el consumo de agua y consecuentemente disminuir la resistencia del cemento mezcla. En la figura 1.41 se muestran algunos de los resultados obtenidos por Sprung² sobre la resistencia a compresión con calizas de distinta composición mineralógica. Las incorporaciones son del 15 % a una superficie específica de 500 m²/kg (Blaine). Los valores de resistencias alcanzados por las muestras con caliza son siempre menores al patrón, independientemente de la cantidad de CaCO₃ y del contenido de arcilla que contenga esta última. Cabe destacar que el tipo de arcilla presente en las calizas estudiadas son illitas y caolinitas, las cuales no producen incrementos significativos en el

¹ F. Hernández, Y. Menéndez y F. Triviño. "Influencia del Filler Calizo en las Propiedades de los Morteros a Resistencia Constante". Materiales de Construcción. Vol. 44, N° 233, pp. 39 - 43. (1994).

² S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

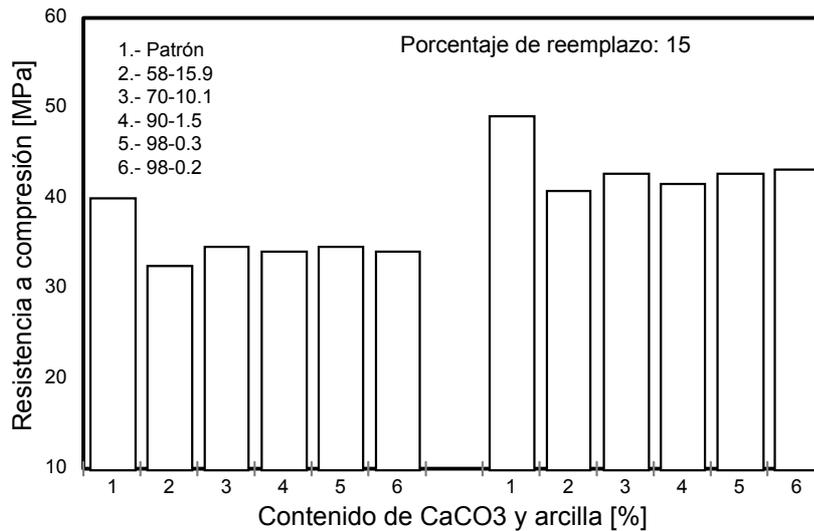


Figura 1.41: Resistencia a compresión para distintas calidades de calizas. (Sprung and Siebel)¹.

consumo de agua de la mezcla. Si el material arcilloso hubiera sido mortmorillonita, es posible que las muestras hubieran sufrido un importante incremento en el contenido de agua y una disminución mayor de la resistencia.

Influencia de la composición mineralógica del clinker portland

Si se mantiene la finura del conjunto clinker - caliza, cuando se incorpora caliza se producirá una disminución de la resistencia², debido a que las partículas mayores están constituidas principalmente por granos de clinker, los que se hidratarán mucho más lentamente. Por este motivo el cemento con filler calcáreo necesita, generalmente mayor finura que el cemento portland normal para alcanzar la misma clase de resistencia a 28 días³.

Paillère et al¹ analizaron el reemplazo parcial de cemento por caliza sobre tres clinkers con distintas composiciones mineralógicas. Los resultados obtenidos muestran que tanto la resistencia a flexión como la resistencia a compresión aumenta cuando se incrementa el contenido de C₃A del cemento portland.

¹ S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

² K. Sersale. "Advances in Portland and Blended Cement". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 277 - 279. (1992).

³ C.E.S. Tango, M.C. Florindo and V.C. Campitelli. "Models for the Development of Strength and Porosity with Time in Cements with and without Carbonate Additions - A Qualitative Durability Evaluation". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 226 - 232. (1992).

La influencia de la finura y calidad del clinker, también fue analizada por Baron et al². En esta experiencia se proponía alcanzar una resistencia de 45 MPa a 28 días. Para ello se utilizaron dos clinkers de diferente procedencia con superficies específicas Blaine de 280, 365, 450 y 535 m²/kg. A partir de ellos se realizan reemplazos de 0, 10 y 30 % de caliza. Los datos obtenidos en este trabajo se muestran en la figura 1.42.

Realizando comparaciones de las finuras extremas de los clinkers utilizados se puede observar que; para una superficie específica de 280 m²/kg del clinker A se puede adicionar hasta 20 % de caliza para obtener la resistencia deseada, mientras que con esta misma finura el clinker B nunca alcanza la resistencia prefijada. Para la finura de 535 m²/kg del clinker A se puede incorporar hasta 34 % de caliza, en tanto que para el clinker B no podrá superar el 24 % de esta última.

En función de lo hasta aquí expuesto se desprende que *la resistencia que alcanzará un el cemento con filler calcáreo, dependerá fundamentalmente de la calidad del clinker portland utilizado en su formulación y de la finura que alcanzan sus partículas durante la molienda conjunta.*

Influencia de la porosidad y la relación gel - espacio

La resistencia de los materiales frágiles está gobernada por la *porosidad*. La relación entre estos parámetros fue estudiada por Gegout et al³ sobre mezclas de cemento con hasta 60 % de filler con diferente finura. La ecuación 17 determina dicha relación.

$$f'_c = K * (\varepsilon_0 - \varepsilon)^n \quad (\text{Ec. 17})$$

donde, f'_c es la resistencia a compresión, ε_0 es la porosidad inicial, ε la porosidad a una edad dada, n y K son constantes. El valor de n es 2 y el coeficiente de correlación r está comprendido entre 0.9 y 0.99. Los resultados se muestran en la figura 1.43 y a partir de la misma, se puede deducir que la resistencia a compresión

¹ A.M. Paillère et M. Raverdy. "L' influence d'ajouts Inertes ou Actifs sur les Propriétés des Ciments". Bulletin des Laboratoires des Points et Chaussées. N° 90, pp 49 - 60. Junio (1977).

² J. Baron and C. Douvre. "Technical and Economical Aspects of the Use of Limestone Filler Additions in Cement". World Cement. Vol. 18, N° 3, pp 100 - 104. Abril. (1987).

³ P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant and Regourd. "Texture et Performance des Ciments Fillérisés". Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp 197 - 203. Río de Janeiro. Brasil. (1986).

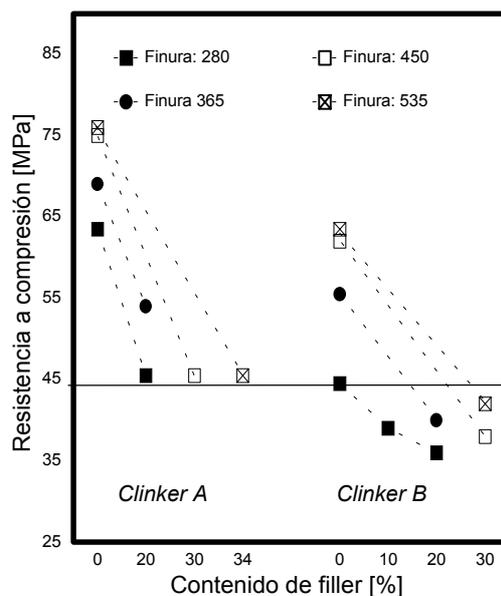


Figura 1.42: Resistencia a compresión a 28 días para distintos porcentajes de calizas y finuras del clínker. (Baron and Douvre)¹.

es proporcional al cuadrado de la disminución de la porosidad y que esta relación es independiente de la finura y la cantidad de caliza adicionada. La diferencia de porosidad ($\varepsilon_o - \varepsilon$) representa el incremento del volumen de los productos de hidratación. El comportamiento de pastas y morteros con respecto a la porosidad, obtenidos en este trabajo, es del mismo tenor como consecuencia de que la distribución de poros en ambos casos resulta similar.

Soroka y Setter², estudiaron cementos con reemplazos de caliza de 0 a 40 % con distintas finuras, a partir de los resultados obtenidos, los autores concluyen que el grado de hidratación y consecuentemente el agua químicamente combinada se incrementan con el contenido y la finura del filler.

En un trabajo posterior, Ranc et al³ realizaron estudios sobre porosidad, resistencia y grado de hidratación de cementos de clase 45 o 55 MPa con y sin filler calcáreo. Los resultados obtenidos muestran que la relación que existe entre la porosidad y el grado de hidratación (medido como agua combinada) por una parte, y entre la resistencia a la compresión y la porosidad por otra, es la misma para los cementos con filler y los cementos sin adición (figura 1.44 a y b). Además, la

¹ J. Baron and C. Douvre. "Technical and Economical Aspects of the Use of Limestone Filler Additions in Cement". World Cement. Vol. 18, N° 3, pp 100 - 104. Abril. (1987).

² I. Soroka and N. Stern. "The Effect of Fillers on Strength of Cement Mortars". Cement and Concrete Research. Vol. 7, N° 4, pp 449 - 456. (1977).

³ R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. "Durability of Cements with Fillers". Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

distribución del tamaño de poros es aproximadamente la misma (figura 1.45). De esta manera, los autores concluyen que cuando el cemento con filler y el cemento portland sin adición tienen la misma clase resistente (28 días), presentan la misma cantidad de hidratos, la misma porosidad y la misma distribución de poros, y como consecuencia la misma calidad que los cementos portland sin adición.

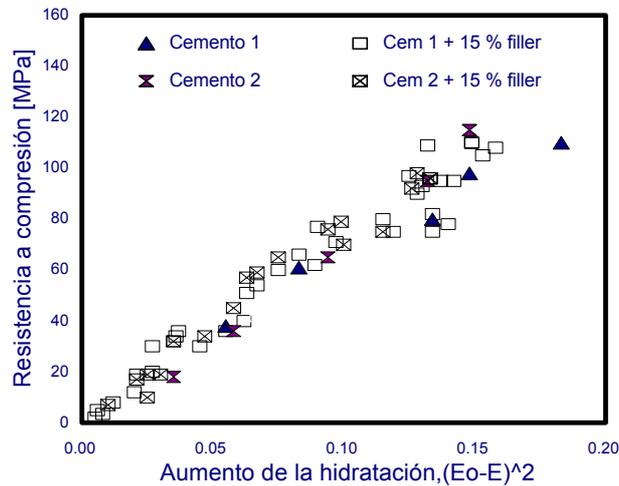


Figura 1.43: Disminución de la porosidad por hidratación del cemento, en función de la resistencia. (Gegout et al)¹.

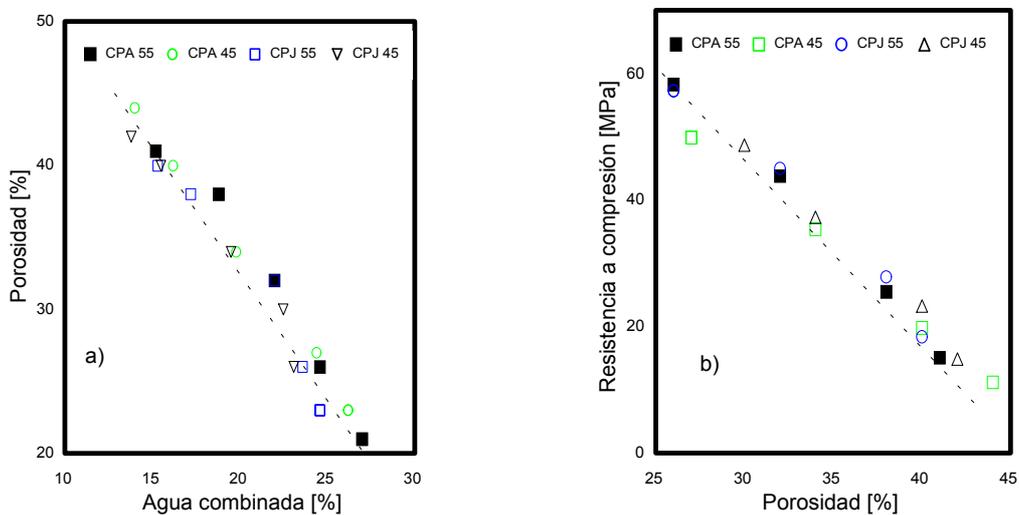


Figura 1.44: Correlación entre: a) la porosidad y el agua combinada y b) entre la resistencia y la porosidad de la pasta. (Ranc et al)².

¹ P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant and Regourd. "Texture et Performance des Ciments Fillérisés". Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp 197 - 203. Rio de Janeiro. Brasil. (1986).

² R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. "Durability of Cements with Fillers". Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

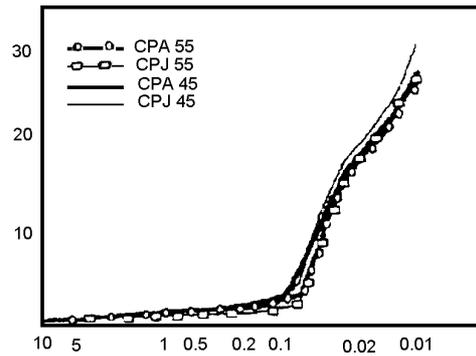


Figura 1.45: Distribución del tamaño de poros a 28 días sobre pastas de 0.50. (Ranc et al)¹.

En conclusión, la composición y la finura del clinker aparecen como las únicas responsables de lograr la resistencia deseada y un aumento en la cantidad de caliza adicionada tendrá que ser compensado por un incremento de la finura y/o de la calidad del clinker.

Durabilidad de los cementos con fillers

Las causas del deterioro del hormigón pueden agruparse arbitrariamente en físicas y químicas. Dentro de las primeras se dividen en dos categorías: el desgaste superficial o pérdida de masa debido a la abrasión, erosión y cavitación, y la fisuración debida a los cambios de humedad, las sobrecargas y el congelamiento y deshielo. Por otro lado, las causas químicas se pueden agrupar en: lixiviación de compuestos de la pasta de cemento (aguas puras), reacciones de cambio de catión entre los agentes agresivos y los compuestos de cemento (ácidos, ataque de Mg^{2+}), reacciones que generan compuestos expansivos (corrosión de armaduras, ataque de sulfatos, reacción álcali - agregado)².

En la mayoría de las causas de deterioro, las sustancias agresivas (iones y moléculas) o el agua deben ser trasladadas hasta donde se encuentra el producto reactivo para poder combinarse, es decir que si no hay transporte no hay ataque. La presencia de agua en estado líquido o gaseoso es condición previa para que las reacciones tengan lugar a un velocidad con cierta repercusión práctica sobre la durabilidad.

¹ R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. "Durability of Cements with Fillers". Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

² P.K. Mehta and P Monteiro. "Concrete: Structure, Properties and Materials". Prentice Hall, Inc, N.J. USA, pp 122 - 123. (1993).

En general, las reacciones entre las sustancias agresivas y las reactivas tienen lugar tan pronto como se ponen en contacto. Sin embargo, a menudo y debido a la baja velocidad de transporte de las sustancias agresivas, tanto desde el exterior como en el interior de la pasta, estas reacciones necesitan muchos años para manifestar sus efectos nocivos. Todos los mecanismos de transporte son principalmente función de la estructura y configuración de poros, como así también del contenido de agua en los mismos, estos factores que determinan la permeabilidad de la pasta son los responsables de controlar la penetración de las sustancias y gases disueltos¹.

Corrosión: En los hormigones de buena calidad, la elevada alcalinidad del medio (pH cercano a 12) genera una película pasivadora en la superficie del acero de refuerzo que lo protege de la corrosión. Esta película se destruye cuando el pH es aproximadamente 9, y en presencia de agua y oxígeno puede iniciarse el proceso de *corrosión del acero*. Todos los procesos que afectan a la corrosión de las armaduras están más o menos controlados por la difusión del dióxido de carbono, del oxígeno y de los cloruros.

Carbonatación: La pasta de cemento es un material poroso y, por lo tanto, el *dióxido de carbono* (CO₂) de la atmósfera puede penetrar a través de los poros hacia su interior. Allí se produce una reacción química con el CH que en términos muy simples puede escribirse de acuerdo a la ecuación 17.



Dado que el CH es principalmente el que desarrolla y mantiene elevado valor del pH de la pasta, cuando ésta se ha carbonatado el valor del pH desciende por debajo de 9¹ y la protección del acero de refuerzo contra la corrosión se ha neutralizado.

Para Ingram², uno de los efectos más interesantes de la incorporación de CaCO₃ al cemento es la reducción del daño causado por la *carbonatación atmosférica*. Esto puede deberse a dos mecanismos posibles. El primero es que los iones CO₃²⁻ y CO₂ reaccionan durante la hidratación del cemento para producir el ión bicarbonato (HCO₃⁻). Para esto dos moles de CO₂ son requeridos por cada mol de

¹ Recomendaciones y Manuales Técnicos. Estructuras y Edificación (E - 2). "Durabilidad de Estructuras de Hormigón". Guía de Diseño CEB. Colegio de Ingenieros de caminos, Canales y Puertos.. (1991)

² K. Ingram and K. Daugherty. "Limestone Additions to Portland Cement: Uptake, Chemistry and Effects". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. II, pp. 181 - 186. (1992).

CO_3^{2-} incorporado al cemento, esto ocurre antes que se produzca el ataque al CH. Otra posibilidad es que el CO_2 ataque normalmente al CH, pero que el sistema permanezca básico debido a la presencia del CaCO_3 .

Los estudios realizados por Ranc et al¹ sobre morteros elaborados con cemento con filler calcáreo (15 y 30 %) y sin adición, muestran que ambos cementos presentan la misma distribución de carbonatación al cabo de un año.

En contraposición en la experiencia realizada por Barker et al², no pudo determinarse una tendencia frente a la carbonatación. De acuerdo con sus resultados los cementos con 15 y 24 % de filler tienen un profundidad de carbonatación menor que el cemento sin adición, en tanto que en el cemento con 9 % es mayor.

Difusión del oxígeno: Como ya se ha comentado, para que la corrosión de las armaduras se produzca es necesario que el oxígeno pueda difundir en los poros de la pasta. En consecuencia, la velocidad de corrosión está vinculada con la velocidad de difusión del oxígeno, la cual depende del contenido de humedad de la pasta.

Barker² determinó que la *permeabilidad al oxígeno* de hormigones realizados con cementos de igual clase resistente era similar cuando incorporaba 0, 9 y 15 % de filler calcáreo. Sin embargo cuando el porcentaje de adición era de 24 % el coeficiente de permeabilidad aumentaba al doble. Cuando el análisis se realizaba a igual resistencia los hormigones con filler tenían un menor coeficiente de permeabilidad que los hormigones sin filler.

Cloruros: Además de los gases (CO_2 , O_2), los *iones cloruros* pueden difundir a través de la estructura de poros de la pasta y producir la corrosión de las armaduras.

El cemento, en general posee cierta capacidad física y química de combinarse con los iones cloruros para formar la *sal de Friedell*. Sin embargo, no todos los cloruros pueden combinarse, pues en la fase acuosa de los poros siempre existe un equilibrio de disolución entre los cloruros libres y los cloruros combinados. A los efectos de la corrosión de armaduras, sólo los cloruros libres son importantes debido a que ellos actúan como catalizadores y aceleran el proceso anódico.

Los cloruros combinados son sólo estables si el pH de la pasta es alto. Es decir que si el pH de la pasta disminuye por algún motivo (carbonatación), los cloruros

¹ R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. "Durability of Cements with Fillers". Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

² A. Barker and J. Matthews. "Concrete Durability Specification by Water/Cement or Compressive Strength for European Cement Types" Durability of Concrete. Third International Conference, Detroit. SP 145-62, pp 1135 - 1159. (1994).

combinados se liberan de nuevamente, aumentando el contenido de cloruros en la fase acuosa y consecuentemente el riesgo de corrosión.

Ranc et al¹ concluyeron que el coeficiente de difusión de cloruros a una determinada temperatura, del cemento portland y del cemento con filler no se modifica cuando los cementos comparados tienen la misma clase resistente.

Por su parte, Hornain et al², estudiando el coeficiente de difusión de cloruros sobre pastas y morteros concluyeron que la incorporación de filler calcáreo hasta 20 % no influye negativamente sobre este coeficiente y que la presencia del filler incrementa la tortuosidad y disminuye la conectividad de la estructura de poros.

Ataque por sulfatos: El deterioro debido a las aguas que contienen *sulfatos*, se produce por la reacción química del ión sulfato con ciertos hidratos de la pasta de cemento (principalmente, aluminatos hidratados, CH y monosulfoaluminatos) para formar yeso y ettringita. Estas reacciones producen compuestos expansivos que conducen a la fisuración.

Klemm³ ha informado que el cemento portland con alto contenido de C₃A puede reaccionar durante la hidratación con los carbonatos, formando significativas cantidades de carboaluminatos de calcio con efectos beneficiosos sobre la resistencia mecánica y la resistencia al ataque por sulfatos.

Deja⁴ estudió el reemplazo de 5 % de arena por filler calizo (250 m²/kg) en morteros de cemento portland con alto contenido de C₃A sobre la resistencia a los sulfatos. La pérdida de resistencia a flexión y a compresión que tuvieron estos cementos fue del mismo orden que la registrada por el patrón con alto C₃A.

La posibilidad de incluir caliza para obtener cementos resistentes a los sulfatos y de bajo calor de hidratación ha sido estudiado por Hooton⁵. De acuerdo a sus resultados la resistencia a los sulfatos está influenciada preponderantemente por

¹ R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. "Durability of Cements with Fillers". Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

² H. Hornain, J. Marchand, V. Duhot and M. Moranville-Regourd. "Diffusion of Chloride Ions in Limestone Filler Blended Pastes and Mortars". Cement and Concrete Research. Vol. 25, N°8, pp 1667 - 1678. (1995).

³ W. Klemm and L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminate". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 60 - 72. Abril. (1990).

⁴ J. Deja, J. Malolepszy and G. Jaskiewicz. "Influence of Chloride Corrosion on the Durability of Reinforcement in the Concrete". Durability of Concrete. Second International Conference. Montreal, Canadá. ACI SP 126-27, pp 511 - 525. (1991).

⁵ R.D. Hooton. "Effects of Carbonate Additions on Heat of Hydration and Sulphate Resistance of Portland Cement". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 73 - 81. Abril. (1990).

el contenido de C_3A y no por la caliza, tampoco la adición de carbonatos muestra efectos consistentes sobre el calor de hidratación del cemento portland.

Agua de mar: El *agua de mar* contiene muchas sales disueltas, algunas de las cuales afectan la durabilidad de la pasta de cemento. Las sales presentes en cantidades suficientes en la mayor parte de los mares son: cloruro de sodio ($NaCl$), cloruro de magnesio ($MgCl_2$), sulfato de magnesio ($MgSO_4$), sulfato de sodio ($NaSO_4$), cloruro de potasio (KCl) y sulfato de potasio (K_2SO_4). Además, el agua de mar también contiene oxígeno y CO_2 disueltos¹.

Baron² sostiene que el uso de cementos con filler en agua de mar puede ser solamente considerado cuando el porcentaje incorporado es menor al 10 %.

Las experiencias realizadas por Ramachandran et al³, mostraron que los morteros que contenían carbonatos de calcio, luego de la exposición al agua de mar, exhibían mayor expansión y menor módulo de elasticidad que los morteros sin adición.

Por su parte Ranc et al⁴, concluyeron que los fillers calcáreos no afectan la resistencia al agua de mar siempre que la composición mineralógica del clinker sea apropiada para el medio de exposición y de igual clase resistente.

Reacción álcali - agregado: Las soluciones alcalinas pueden atacar a la sílice reactiva contenida en los agregados dando lugar a la formación del *gel álcali - sílice*. El gel es de los llamados de expansión ilimitada y en el caso de que exista suficiente cantidad de agua, el mismo la absorbe, con la consecuente tendencia a aumentar de volumen. Debido a que el gel está confinado en la pasta de cemento, se presentan presiones internas que, en un momento dado, causarán expansión, agrietamiento y ruptura de la pasta.

Varios factores afectan esta reacción: la naturaleza, cantidad y tamaño de partícula de la sílice reactiva contenida en los agregados, la cantidad de álcalis aportados por el cemento o por el medio, y las condiciones de humedad y temperatura.

¹ Recomendaciones y Manuales Técnicos. Estructuras y Edificación (E - 2). "Durabilidad de Estructuras de Hormigón". Guía de Diseño CEB. Colegio de Ingenieros de caminos, Canales y Puertos. (1991)

² J. Baron and C. Douvre. "Technical and Economical Aspects of the Use of Limestone Filler Additions in Cement". World Cement. Vol. 18, Nº 3, pp 100 - 104. Abril. (1987).

³ V.S. Ramchandran, R.F. Feldman and J.J. Beaudoin. "Influence of Sea-water on Mortar Containing Calcium Carbonate". Materials and Structure, 23, pp 712 - 717. (1990).

R.F. Feldman, V.S. Ramchandran and J.J. Beaudoin "Influence of Magnesium and Sodium Chloride Solutions on Durability of Mortar Containing Calcium Carbonate". Il Cemento. Vol. 89, Nº 4, pp. 195 - 208. (1992).

⁴ R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. "Durability of Cements with Fillers". Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

En un trabajo realizado por Sota y Batic¹, se concluye que la utilización de filler calcáreo no permite inhibir la reacción álcali - agregado del clinker portland con elevado contenido de álcalis y que la disminución de las expansiones se debe al efecto de la dilución.

Congelamiento y deshielo: Existen varios factores que afectan la resistencia del hormigón a los ciclos de congelación y deshielo: la edad, la distribución de tamaños de poros y el grado de saturación del hormigón, las condiciones del medio ambiente (posibilidad de evaporación de agua) y la frecuencia de los ciclos.

La inclusión de un aditivo incorporador de aire, en una dosis que permita una buena distribución y un correcto factor de espaciamiento, ha demostrado ser el medio más efectivo para reducir los daños de estos ciclos. Se puede considerar que los poros del aire intencionalmente incluido son cuasi estancos y pueden permanecer vacío cuando el hormigón está saturado de agua. Sin embargo, en el proceso de difusión que se desarrolla durante la congelación, el agua puede llegar hasta ellos convirtiéndolos en espacios de expansión.

De acuerdo a la experiencia realizada por Northwood² en Canadá, la adición de 5 % de caliza al hormigón (aire incorporado 6 ± 1 %) no tiene ningún efecto sobre la resistencia al congelamiento y deshielo de los hormigones.

Los trabajos de Ranc et al³ sobre cementos con 15 y 20 % de filler muestran que la incorporación de 4 a 5 % de aire produce un adecuado espaciamiento y en consecuencia hormigones resistentes a los ciclos de congelamiento y deshielo.

Por su parte Sprung et al⁴, han concluido que la incorporación de 15 % de caliza al cemento produce un buen desempeño del hormigón frente a estos ciclos, siempre y cuando la caliza tenga una calidad adecuada.

La experiencia de Barker et al⁵, ha demostrado que para hormigones con la misma relación agua - cemento (0.60), la expansión de las muestras se incrementa a medida que aumenta el contenido de filler. Cuando la comparación se realiza a igual

¹ J. Sota y O. Batic. "Efecto del Carbonato de Calcio sobre la RAS". Proc. XII Reunión Técnica Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. La Plata, Argentina, pp 141 - 147. (1995).

² R. Northwood, B. Chojnacki and R. Newell. "Strength and Durability of Concretes Made with Type 10 Cements Used in Ontario". Concrete Durability. Katharine and Bryant Mather International Conference. SP 100-54, pp 973 - 996. (1987).

³ R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. "Durability of Cements with Fillers". Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

⁴ S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

⁵ A. Barker and J. Matthews. "Concrete Durability Specification by Water/Cement or Compressive Strength for European Cement Types" Durability of Concrete. Third International Conference, Detroit. SP 145-62, pp 1135 - 1159. (1994).

clase resistente no se presentan mayores diferencias entre los hormigones sin adición y los con distintos porcentajes de filler calcáreo. En este trabajo no se utilizó aire intencionalmente incorporado.

Consideraciones finales

A partir de la investigación bibliográfica presentada en este primer capítulo se pueden extraer los siguientes puntos importantes.

- **Efecto químico del filler:** El filler calcáreo reacciona con el C_3A del cemento portland para formar monocarboaluminato de calcio hidratado y acelera la precipitación de ettringita. El aumento de este último compuesto, además de probar la aceleración que produce el filler, prueba la preferencia de reacción del C_3A con el yeso. Además, la presencia del $CaCO_3$ puede demorar e incluso inhibir la transformación de ettringita a monosulfoaluminato de calcio. La cantidad de $CaCO_3$ que permanece sin reaccionar es función de la cantidad de C_3A que posea el cemento, a mayor porcentaje de C_3A menor cantidad de $CaCO_3$ remanente.

Por otra parte, la presencia del $CaCO_3$, también acelera la reacción del C_3S , y puede formar silicocarbonatos hidratados, o bien incorporarse dentro de la estructura del C-S-H. La cantidad de $CaCO_3$ incorporado depende del contenido inicial y de la finura del mismo, pero generalmente la cantidad de $CaCO_3$ que permanece sin reaccionar es elevada.

- **Efecto físico del filler:** El filler calcáreo se puede intercalar entre los granos de cemento produciendo un mejor “empaquetamiento” y una mayor dispersión del mismo dentro de la pasta. Además, también actúan como núcleos de cristalización alrededor de los cuales se deposita el CH. Esto se producen independientemente del contenido y de la finura ($> 300m^2/kg$) del filler. Este efecto es generalmente asumida como el responsable principal de la aceleración en la velocidad de hidratación que poseen los cementos con filler calcáreo.

Cuando se incorpora caliza al clinker portland, se producen dos efectos, que cobran distinta importancia en función del tiempo. Ellos son el *efecto filler*, preponderante en las primeras edades de la hidratación y el *efecto de dilución* del cemento presente durante toda la de hidratación.

Las propiedades mecánicas que resulten en los cementos con filler calcáreo serán consecuencia de la competencia entre estos efectos, pues con el incremento en el contenido de filler puede aumentar en mayor medida el efecto de dilución que el

efecto filler y entonces, el contenido de éste se transforma en un parámetro decisivo sobre las propiedades mecánicas de los cementos resultantes.

- **Influencia del filler sobre las propiedades en estado fresco de los cementos mezclas:** El filler calcáreo tiene influencia sobre el consumo de agua, la cohesión, la tensión de cizallamiento y el tiempo de fraguado de las pastas de cementos mezclas.

Consumo de agua: El consumo de agua de las pastas depende de: el contenido y la finura del filler y de la presencia de materiales arcillosos que el material calcáreo pueda contener. En general, la demanda de agua del filler calcáreo se remite únicamente a la necesaria para lubricar sus granos. En consecuencia, siempre y cuando el filler no sea extremadamente fino es probable que no se modifique el consumo de agua del cemento mezcla. Es más, es posible que el filler posea un efecto fluidificante cuando aumenta el porcentaje incorporado y consecuentemente disminuya el consumo de agua de la pasta.

Propiedades reológicas: La cohesión y el umbral del cizallamiento de los cementos mezclas, también dependen de la finura, el porcentaje y la cantidad de impurezas del filler. Cuando existen materiales arcillosos, extremadamente finos o se emplean altos porcentajes de filler, la cohesión y la tensión de cizallamiento se incrementan.

Tiempo de fraguado: El contenido de yeso en los cementos con filler calcáreo para regular el tiempo de fraguado debe ser menor que en el cemento portland sin adición, debido a las interacciones químicas que se producen entre el C_3A , el $CaCO_3$ y el yeso. Si bien no existe una relación contundente entre el contenido de $CaCO_3$ y yeso que debe tener un cemento para regular efectivamente el fraguado, generalmente el 50 % del yeso se adiciona al clinker portland puede ser reemplazo por caliza sin ocasionar efectos perjudiciales sobre el mismo.

- **Influencia del filler sobre las propiedades en estado endurecido de los cementos mezclas:** las propiedades mecánicas de los cementos con filler calcáreo se ven afectadas en forma diferente por la cantidad, calidad y finura del material calcáreo y por la composición y la superficie específica del clinker.

Cantidad, calidad y finura del filler: En general, si el filler calcáreo no posee materiales arcillosos que puedan incrementar el consumo de agua de la pasta y posee una finura adecuada ($> 300 \text{ m}^2/\text{kg}$), contenidos de filler de hasta el 10 %, no producen pérdidas significativas de resistencia a flexión o a compresión a la edad de 28 días.

Calidad y finura del clinker: Si se mantiene la finura del conjunto clinker - caliza, cuando se incorpora más de 10 % de filler se puede producir una pérdida de resistencia, debido a que las partículas mayores están constituidas principalmente por granos de clinker, los que se hidratarán mucho más lentamente. Por este motivo el cemento con filler necesita, generalmente más finura que el cemento portland normal para alcanzar la misma clase resistente a 28 días.

Si no se modifica la finura del conjunto, el único recurso disponible que queda es la modificación del clinker, es decir utilizar clinkers con mayor contenido de C_3S , para alcanzar la misma resistencia.

- **Influencia del filler sobre las propiedades durables de los cementos mezclas:**
El comportamiento de los cementos con filler frente a los distintos procesos agresivos, no siempre resultan coherentes entre los diferentes estudios analizados. Por una parte, algunos autores sostiene que cuando las muestras que se comparan tienen la misma clase resistente tienen el mismo comportamiento durable. Pero por otra parte, otros respaldan la hipótesis de que la formación carboaluminatos de calcio produce un beneficio sobre la durabilidad de los cementos con filler frente a determinados medios agresivos (sulfatos, carbonatación). Por último, otros autores sustentan que el filler actúa como un diluyente y el aumento de la relación agua - cemento efectiva de estos cementos aumenta la permeabilidad de la pasta, reduce o impide la segmentación de los poros y consecuentemente disminuye la durabilidad frente a los diferentes medios agresivos.

CAPITULO

2

**MATERIALES Y
METODOLOGIAS
DE ENSAYO**

CEMENTOS CON FILLER CALCAREO

Viviana Bonavetti

Materiales y Metodologías de Ensayos

Los materiales, el diseño de las mezclas y las distintas técnicas de ensayos utilizadas en la presente tesis, tienen como objetivo analizar el efecto físico y químico que produce el filler calcáreo sobre el cemento portland.

Los materiales utilizados son cemento portland normal, piedra caliza molida a diferentes finuras y compuestos puros de C_3A , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$ e $Ca(OH)_2$.

Para la interpretación del efecto físico, se han seleccionado series de pastas de cemento + filler sobre las cuales se han determinado en estado fresco, el consumo de agua para pasta normal y el tiempo de fraguado. En tanto que en estado endurecido se ha evaluado: la resistencia a compresión y flexión, la absorción de agua y tetracloruro de carbono, el grado de hidratación y la relación gel - espacio.

El efecto químico que produce la caliza a partir de la formación de carboaluminatos de calcio hidratados, se ha estudiado por medio de la técnica de DRX en mezclas de compuestos puros (C_3A , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$, CH y H_2O) y los resultados se han correlacionado con los obtenidos en las pastas de cemento con filler.

Materiales

Para la elaboración de las pastas de cemento con filler se han utilizado: cemento portland normal y filler calcáreo, ambos procedentes de una fábrica de Olavarría, y como agua de mezclado, agua destilada.

Filler calcáreo: La composición química de las calizas correspondientes a las principales canteras de explotación en la zona de Olavarría, revela que el contenido de óxido de silíceo (SiO_2) varía del 7 al 18 % en los casos de las calizas más impuras, con bajo contenido de óxido de magnesio (MgO) y de óxido férrico (Fe_2O_3), con excepción de la variedad "chocolate", bajo a mediano contenido de azufre (SO_3) y muy bajo en anhídrido fosfórico (P_2O_5). El porcentaje de $CaCO_3$ en la caliza negra está comprendido entre el 85 y 90 %¹.

¹ V Angelelli, J. Villa & J. Suriana. Anales del Lemit 2, pp 89 - 93. (1973).

Características químicas y mineralógicas del filler: La caliza utilizada en el presente trabajo, proviene de una roca de grano fino, de color comúnmente gris oscuro azulado. La composición química en óxidos de la misma se informa en la Tabla 2.I, en tanto que los compuestos mineralógicos cristalinos determinados a partir de la técnica de DRX son: carbonato de calcio (CaCO_3) y cuarzo (SiO_2). En la figura 2.1 se pueden observar los picos principales de estos compuestos en $2\theta = 29.43^\circ$ ($d = 3.04$) y $2\theta = 26.67^\circ$ ($d = 3.34$), respectivamente.

Características físicas del filler: Las propiedades físicas que se evaluaron son: densidad (IRAM 1624), superficie específica (IRAM 1623), material retenido sobre el tamiz de $75 \mu\text{m}$ (IRAM 1621) y $45 \mu\text{m}$ por tamizado en vía húmeda, límite líquido (Vn - E2 - 65), límite plástico e índice de plasticidad (Vn - E3 - 65).

La caliza tiene una densidad de 2.73 y se molió a tres superficies específicas: 360, 720 y $1020 \text{ m}^2/\text{kg}$, para determinar si existe influencia de la finura de esta adición sobre las propiedades del cemento mezcla. Los resultados obtenidos sobre las propiedades físicas se muestran en la Tabla 2.II. La nomenclatura utilizada corresponde a: T, S o M = caliza con superficie específica Blaine de 360, 710 y $1020 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Por otra parte, también se analizó la distribución del tamaño de las partículas, mediante granulometría laser (o RRSB grid), con un equipo Granulometer Cilas. La granulometría de cada una de las calizas se muestran en la figura 2.2.

Tabla 2.I: Composición química y mineralógica

Oxidos	Cemento (C)	Caliza
SiO_2	22.19	10.63
Al_2O_3	4.08	1.20
Fe_2O_3	3.16	0.78
CaO	62.74	47.16
MgO	0.58	0.39
K_2O	1.15	0.34
SO_3	2.48	0.16
Cl	0.00	0.00
P x C	1.86	37.50
C_3S	51	--
C_2S	26	--
C_3A	6	--
C_4AF	10	--
CaCO_3	--	85

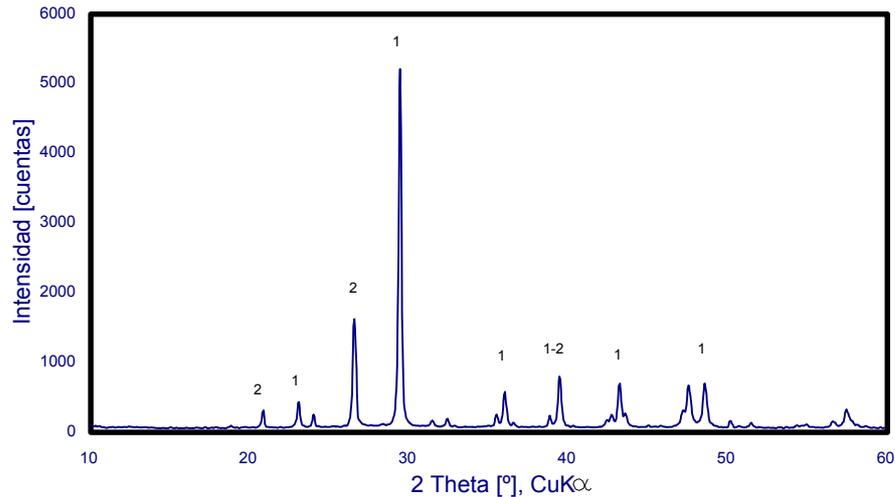


Figura 2.1: DRX de la caliza. 1.- CaCO_3 , 2.- SiO_2

Tabla 2.II: Propiedades físicas de los materiales

Propiedad	C	T	S	M
Densidad [g/cm^3]	3.11		2.73	
Material retenido sobre el tamiz IRAM 75 μm , [%]	3.38	31.10	5.00	1.6
Finura Material retenido sobre el tamiz IRAM 45 μm , [%]	16.20	36.3	14.3	9.0
Superficie específica Blaine [m^2/kg]	285	360	710	1020
Indice de plasticidad	--		0.40	
Resistencia a flexión [MPa]				
7 días	5.60		--	
28 días	6.10		--	
Resistencia a compresión [MPa]				
7 días	33.8		--	
28 días	42.0		--	
Expansión en autoclave [%]	0.006		--	

Como ya se ha comentado en el Capítulo I, la curva de distribución del tamaño de granos se puede caracterizar por dos parámetros: x' y n . El parámetro x' , se lo conoce como *parámetro de posición* y se lo define como el *tamaño de partículas* (expresado en μm) para el cual pasa una masa acumulada del 63.2 %. El parámetro n mide el ancho de la distribución de tamaños, queda representado por la pendiente de la curva, también se lo conoce con el nombre de *parámetro de homogeneidad*. La caliza es más fina cuando más pequeño es el valor del parámetro x' , la curva

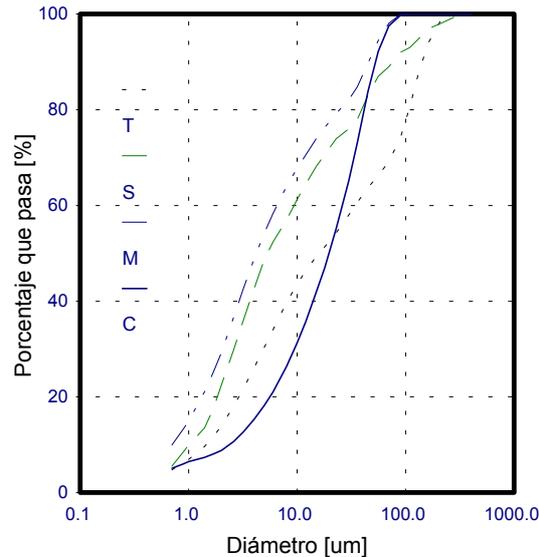


Figura 2.2: Distribución del tamaño de grano de los materiales.

granulométrica tiene menor distribución de tamaños o es más estrecha cuando el parámetro n aumenta.

Opoczky¹ ha estudiado la evolución de los parámetros de la distribución granulométrica en función de la superficie específica del clinker, de la caliza y del conjunto. Los resultados indican que las calizas blandas presentan un coeficiente n que varía entre 0.5 y 0.6 y las calizas duras de 0.8, los granos presentan una forma biselada y muestran tendencia a aglomerarse. El parámetro de homogeneidad de la caliza empleada en este estudio se encuentra entre 0.58 y 0.65, correspondiendo de acuerdo a las observaciones de Opoczky a una caliza blanda. El parámetro de posición x' está comprendido entre 37.4 y 9.8. Este parámetro depende de la dureza de la caliza y del tiempo de molienda, siendo el último el responsable fundamental en este caso. En la Tabla 2.III se informan estos resultados.

En las figuras 2.3 a y b se muestran microfotografías de la caliza. En la primera se puede observar la distribución de partículas del filler, en tanto que en la segunda se puede ver con mayor claridad la forma biselada¹ y la textura rugosa de los granos.

Cemento portland: El cemento portland normal utilizado en este trabajo verifica la norma IRAM 1503, y sólo está compuesto por clinker portland y yeso.

¹ I. Opoczky. "Progress of the Particle Size Distribution During the Intergrinding of a Clinker-Limestone Mixture". Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 12/92, pp. 648 - 651 (1992).



a)



b)

Figura 2.3: Microfotografías del filler calcáreo a) x 1500, 10 μm y b) x 3000, 10 μm .

Tabla 2.III: Parámetros de posición y homogeneidad de los materiales

Propiedad	C	T	S	M
Parámetro de posición [x']	26.6	37.4	13.2	9.8
Parámetro de homogeneidad [n]	0.90	0.58	0.61	0.65

Características químicas y mineralógicas: La composición química en óxido y mineralógica del cemento portland se informa en la Tabla 2.I. El contenido de C_3S y C_3A del mismo es de 51.2 y 5.5, respectivamente.

El análisis mineralógico por DRX da como resultado el diagrama que se presenta en la figura 2.4. En el mismo se pueden observar los picos correspondientes a los compuestos principales del clinker, los picos correspondientes al 100 % de intensidad son: para el C_3S $2\theta = 34.44^\circ$ ($d = 2.60$), C_2S $2\theta = 32.16^\circ$ ($d = 2.78$), C_4AF $2\theta = 34.22^\circ$ ($d = 2.62$) y C_3A $2\theta = 33.20^\circ$ ($d = 2.70$). Además se puede observar el pico principal del yeso en $2\theta = 11.60^\circ$ ($d = 7.63$).

Características físicas: El cemento portland utilizado, tiene una densidad de 3.11 y una superficie específica Blaine de $285 \text{ m}^2/\text{kg}$. Además de estos parámetros se evaluó, la resistencia a flexión y compresión a 7 y 28 días (IRAM 1622) y la expansión en autoclave (IRAM 1620). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.II.

La distribución del tamaño de partículas del clinker se muestra en la figura 2.2. El parámetro x' del clinker es de 26.6, y a diferencia de la caliza el coeficiente n es 0.9 y sus granos son angulosos (Tabla 2.III).

En los cementos con filler calcáreo, los componentes presentan distinto grado de molturabilidad y el ancho de la curva de distribución de tamaños es determinado por la dureza de la caliza. La presencia de un pequeño porcentaje de caliza extiende considerablemente el ancho de la curva de distribución del cemento mezcla. Esto indica que durante la molienda conjunta, el clinker se concentra en los tamaños de granos más gruesos y la caliza en la fracción mas fina. Es decir, que para un mismo porcentaje de caliza, cuando aumenta la superficie específica se incrementa la finura del clinker, mientras que para un porcentaje mayor de caliza se puede obtener la misma superficie específica con granos de clinker mucho más gruesos¹. Para una

¹ B. Schiller & H. G. Ellerbrock. "The Grinding and Properties of Cements with Several Main Constituents". Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 7/92, pp.325 - 334 (1992).

determinada superficie específica, el tiempo de molienda se reduce cuando se incrementa el contenido de caliza¹.

A partir de la figura 2.1 y la Tabla 2.III, se puede observar que la el parámetro n de las calizas es menor que el cemento portland, en consecuencia estas poseen una distribución tamaños más ancha que el cemento¹. Los parámetros de posición tienen la siguiente secuencia: M (9.8) < S (13.2) < C (26.6) < T (37.4), en consecuencia es de esperar que el cemento mezcla con la caliza T tenga una parámetro x' mayor que el cemento, y con las calizas S y M menor. Por otra parte, independientemente de la finura de la caliza incorporada, a medida que aumente el contenido de la misma, disminuirá el parámetro n , aumentando la franja de tamaños del cemento mezcla.

Compuestos puros: El C_3A utilizado en este trabajo se obtuvo por síntesis en fase sólida a alta temperatura a partir de una mezcla estequiométrica de $CaCO_3$ y Al_2O_3 de calidad p.a. (para análisis). La muestra fue molida y calentada gradualmente al aire en un crisol de platino hasta 800 °C, luego se mantuvo la temperatura por 20 horas entre 800 - 1000 °C y por último se calcinó a 1200 °C por 10 horas². En la figura 2.5 se muestra el difractograma del C_3A y del CH con sus picos característicos más importantes. El yeso y el carbonato empleados también son de calidad p.a..

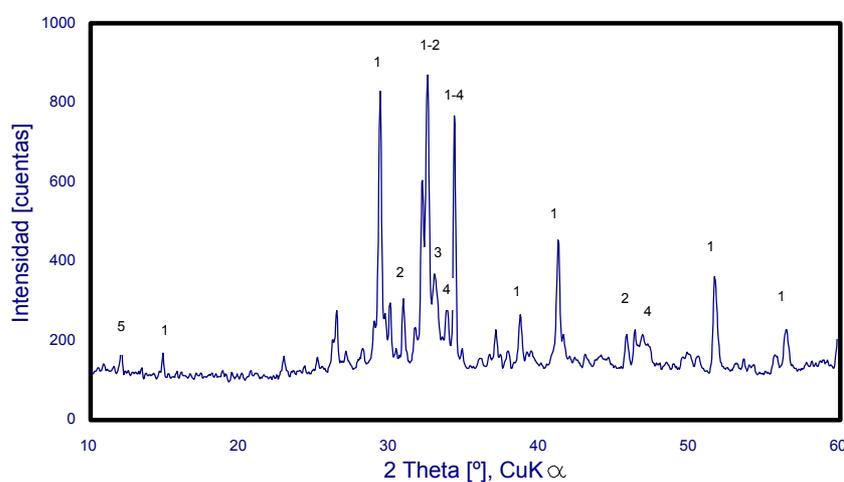


Figura 2.4: DRX del cemento. 1.- C_3S , 2.- C_2S , 3.- C_3A ,
4.- C_4AF , 5.- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

¹ I. Opoczky. "Progress of the Particle Size Distribution During the Intergrinding of a Clinker-Limestone Mixture". Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 12/92, pp. 648 - 651 (1992).

² Sintetizado por la Ing. Mónica Trezza. Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería. U.N.C.P.B.A.

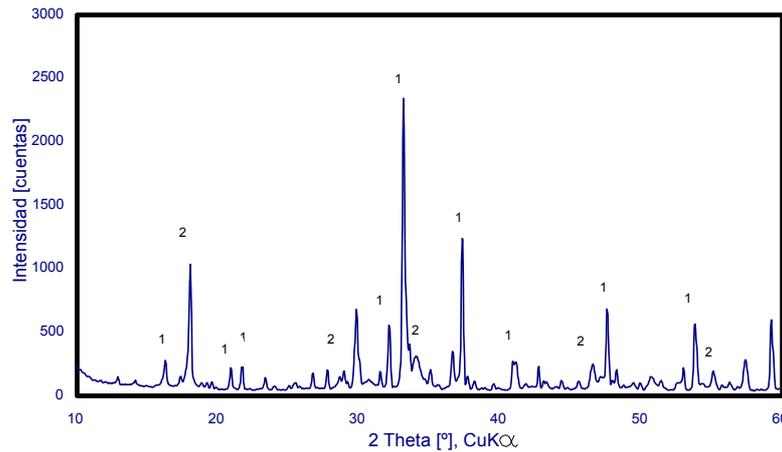


Figura 2.5: DRX del C_3A con CH. 1.- C_3A , 2.- CH

Características del cemento con filler

La norma IRAM 1592/94 limita los requisitos físicos y químicos que debe cumplir el cemento portland con filler calcáreo. A continuación se comparan los requisitos establecidos en esta norma con los obtenidos en los cementos mezclas de este trabajo.

La nomenclatura utilizada para identificar a cada uno de los cementos compuestos es la letra C seguida de la letra T, S o M según sea la finura de la caliza incorporada (T: 360, S: 710 y M: 1020 m^2/kg) y del porcentaje de reemplazo.

Requisitos físicos

La *finura* es una propiedad importante en el cemento portland, puesto que la hidratación comienza sobre la superficie de las partículas, el área superficial total del cemento constituye el material de hidratación durante las primeras edades. Los métodos de ensayos mundialmente usados para obtener información acerca de la finura son dos: el tamizado y la superficie específica Blaine.

La finura mínima de los cementos con fillers calcáreo está limitada por la norma IRAM 1592 de acuerdo a estos dos parámetros. En la Tabla 2.IV se puede observar que los cementos mezclas analizados en este trabajo cumplen esta norma, en lo que refiere a la cantidad de material retenido sobre el tamiz 75 μm (Nº 200) y la superficie específica Blaine. El material retenido sobre el tamiz 75 μm se encuentra comprendido entre 3 y 9 % y la superficie específica entre 285 y 433 m^2/kg .

El inconveniente mayor que tiene la limitación de la superficie específica es que pueden existir infinitas distribuciones de tamaños del cemento mezcla con la misma superficie específica y como consecuencia de ello distintas velocidades y grados de hidratación de las pastas. Por este motivo es más apropiado conocer cual es la curva granulométrica que define al cemento mezcla. En la Tabla 2.IV se dan los parámetros de posición y de homogeneidad de los cementos con filler T, S y M. A partir de la misma se puede observar que los cementos con filler calcáreo poseen una distribución mas ancha de tamaños que el cemento portland, y que si bien la caliza T posee una superficie mayor que el cemento, el parámetro de posición del cemento mezcla para todos los reemplazos, es mayor.

Un cemento puede tener *variaciones de volumen* debidas a la presencia excesiva de óxido de calcio (CaO) libre, óxido de magnesio (MgO) y sulfato de calcio (CaSO₄). Dos son los ensayos normalizados para medir la constancia de volumen de un cemento: la prueba de Le Chatelier y el ensayo en autoclave. El primero sólo detecta la variaciones de volumen debido al CaO, mientras que el segundo es sensible tanto al MgO como al CaO libre. Los resultados de la prueba de autoclave se ven afectados no solamente por los compuestos que causan expansión, sino también por el contenido de C₃A y por las adiciones que pueda tener incorporado el cemento.

Tabla 2. IV: Comparación de los requisitos físicos establecidos en la norma 1592 para el cemento portland con filler calcáreo y los cementos mezclas.

Requisitos	Físicos	C	C _{T10}	C _{T20}	C _{S10}	C _{S20}	C _{M10}	C _{M20}	C _{IRAM1592}
Finura	Retenido tamiz 75 µm [%], máx	3.38	6.15	8.94	3.54	3.70	3.2	3.02	15
	Retenido tamiz 45 µm [%]	16.2	18.2	20.2	16.0	15.8	15.5	14.7	--
	Superficie específica Blaine [m ² /kg], mín	285	293	300	328	370	359	433	250
	Parámetro x'	26.6	27.7	28.8	25.3	23.9	24.9	23.2	--
	Parámetro n	0.9	0.868	0.836	0.871	0.842	0.875	0.85	--
Constancia de volumen	Expansión en autoclave [%], máx	0.006	0.002	0.018	0.014	0.016	0.00	0.00	1.0
Tiempo de fraguado	Inicial [min], mín	126	116	106	105	117	114	113	45
	Final [hs:min], máx	4:31	4:41	4:30	4:36	4:35	4:40	4:45	10:00
Resistencia a flexión	7 días [MPa], mín	5.6	4.7	4.1	5.0	4.6	4.8	4.2	3.5
	28 días [MPa], mín	6.1	6.3	5.8	6.6	5.8	6.3	5.1	5.5
Resistencia a compresión	7 días [MPa], mín	33.8	27.3	26.5	31.4	29.0	31.3	28.9	17
	28 días [MPa], mín	42.0	38.8	34.4	41.3	33.4	39.1	37.5	30

Este ensayo, por lo tanto es un buen indicador en términos generales de la expansión que se puede producir a largo plazo. La norma IRAM 1592 limita el requisito de expansión a través del ensayo expansión de autoclave permitiendo hasta 1 %, los cementos mezclas de este trabajo tienen una expansión comprendida entre 0 y 0.018 %, (Tabla 2.IV).

En la práctica, el hormigón debe permanecer en estado plástico un tiempo suficiente como para que pueda ser transportado, colocado, compactado y terminado de manera conveniente. El *fraguado* implica una pérdida de plasticidad y de la facilidad de manipulación, por lo tanto es necesario que el cemento no comience a fraguar hasta que se hayan completado todas las operaciones. Además de estas razones de índole práctica, limitar el tiempo de fraguado inicial, es otra manera de controlar las cantidades relativas de yeso y C_3A que se encuentran presentes en el clinker portland. El tiempo inicial de fraguado se encuentra limitado en la norma en 45 minutos, en tanto que el final es limitado a 10 horas. Todos los cementos mezclas estudiados cumplen con este requisito (Tabla 2.IV).

Por otra parte, para determinar la resistencia mecánica se realizaron morteros de cemento con reemplazo parcial por filler (1:3) con relación agua - cemento mezcla de 0.50. Los valores mínimos para la *resistencia a flexión* de acuerdo a la norma IRAM 1592 son 3.5 y 5.5 MPa a 7 y 28 días, respectivamente y todos los cementos mezclas analizados cumplen con estos requisitos (Tabla 2.IV). En la figura 2.6 se muestran estos resultados comparados con límites establecidos en esta norma, en la misma se puede observar que a la edad de 7 días, las tres series de morteros superan ampliamente la resistencia estipulada por la norma (28 - 42 %). Comparando a igual porcentaje de adición, el aumento mayor lo registra la serie que tiene incorporada la caliza de 710 m^2/kg de finura. A los 28 días, la ganancia de resistencia es mucho menor que a 7 días y cuando el porcentaje de adición supera el 10 % las muestras sólo logran la resistencia mínima establecida en la norma.

Al igual que en la resistencia a flexión, la *resistencia a compresión* de los cementos mezclas es mayor (Tabla 2.IV) que la establecida por la norma (17 y 30 MPa a 7 y 28 días). En la figura 2.7 se puede observar que todas las series de morteros superan ampliamente estas resistencias y que la caliza de 710 m^2/kg es la que registra un mejor comportamiento.

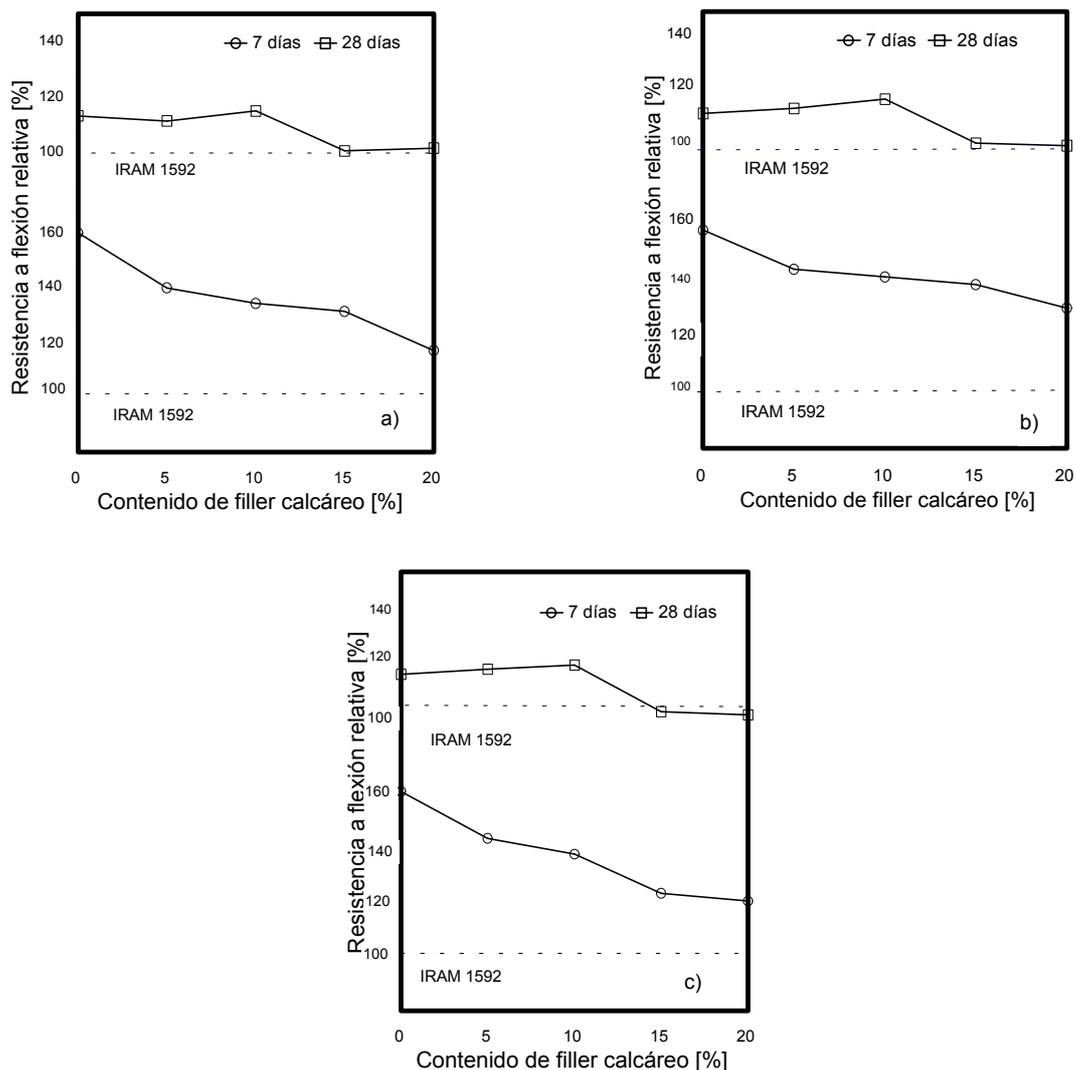


Figura 2.6: Resistencia a flexión relativa (IRAM 1622) en función del contenido de filler, comparada con los límites establecidos en la Norma IRAM 1592. a) Con filler T, b) con filler S y c) con filler M.

Requisitos químicos

Los requisitos químicos referidos al contenido de sulfatos, cloruros, óxido de magnesio y sulfuros dados por la norma IRAM 1592, son verificados por todos los cementos mezclas empleados en este estudio.

La *pérdida por calcinación* es una medida de la carbonatación del MgO y del CaO libre, y de la hidratación del cemento, debido a su exposición a la atmósfera; sumado a la pérdida de peso por la disociación del CaCO_3 del filler calcáreo en

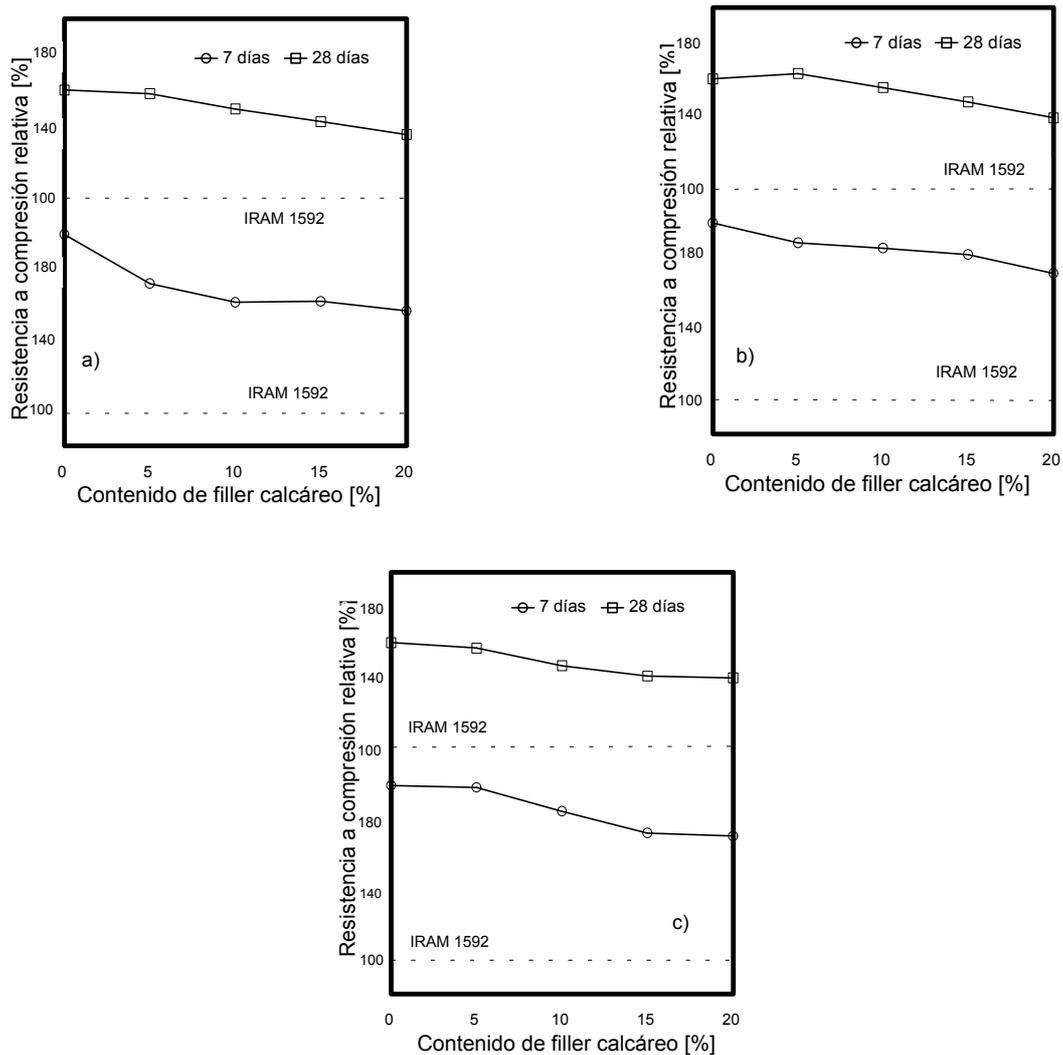


Figura 2.7: Resistencia a compresión relativa (IRAM 1622) en función del contenido de filler, comparada con los límites establecidos en la Norma IRAM 1592. a) Con filler T, b) con filler S y c) con filler M.

$\text{CO}_2 + \text{CaO}$ en el cemento portland con filler. La pérdida permitida por las normas IRAM es de 12 %, el cual es cumplido por los cementos mezclas ya que cuando el porcentaje de filler incorporado alcanza el 20 %, la pérdida por calcinación es de 9 %.

Como se ha podido observar, los cementos mezclas utilizados en el presente estudio cumplen con todos los requisitos físicos y químicos establecidos por la norma IRAM 1592 de cementos portland con filler calcáreo.

Independientemente de esto, se debe considerar que a medida que aumenta el contenido de filler calcáreo en las muestras, tanto la resistencia a flexión como a compresión disminuyen. Esto puede deberse a que el tamaño de los granos del clinker permanecen constante por tratarse de cemento mezcla, en consecuencia la

incorporación de caliza, sin excluir el efecto físico de la misma, puede estar actuando principalmente como un diluyente.

Con anterioridad se ha dicho que para alcanzar la misma resistencia, el cemento con filler debe tener una finura mayor que el cemento sin adición, este aumento debe ser fundamentalmente de los granos del clinker y no a expensa de la caliza¹.

Pastas de cemento mezcla estudiadas

Los cementos mezclas analizados en este trabajo se obtuvieron por remplazo parcial de cemento por caliza, en porcentajes 0, 5, 10, 15 y 20 %. Las pastas se elaboraron con los cementos resultantes y agua destilada, con relación agua - (cemento + filler) de 0.30 y 0.40. En la Tabla 2.V se muestra la composición de las distintas mezclas estudiadas.

Previamente a la elaboración de las pastas se realizaron las determinaciones del tiempo de fraguado de los cementos mezcla de acuerdo a la norma IRAM 1619, con la aguja de Vicat.

El mezclado de las pastas para las determinación de la resistencia mecánica se realizó en una mezcladora accionada eléctricamente de la siguiente manera: se agregó el agua y el cemento y se dejó 30 segundos en reposo. Se mezcló durante 30 segundos a velocidad lenta, se detuvo el mezclado durante 15 segundos y finalmente se mezcló en velocidad rápida durante 2 minutos. Debido a la alta exudación que presentaron fundamentalmente las mezclas con relación agua - (cemento + filler) de 0.40, todas las muestras se remezclaron cada 30 minutos a velocidad lenta durante 30 segundos y se colocaron en los moldes de 2.5 x 2.5 x 27.9 cm 30 minutos antes del inicio del fraguado. La compactación de las mezclas se realizó en dos capas de 45 golpes cada una.

Inmediatamente después de haber sido moldeadas las probetas, se colocaron en cámara húmeda. Después de 24 horas se retiraron de los moldes y se sumergieron en agua saturada con cal donde permanecieron hasta cumplir la edad estipulada para su estudio.

¹ J. Baron & C. Douvre. "Technical and Economical Aspects of the Use of Limestone Filler Additions in Cement". World Cement. Vol 18, N° 3, pp 100 - 104. Abril. (1987).

Las edades preestablecidas de estudio de las muestras con cementos mezclas fueron: 1, 3, 7, 28, 90 y 180 días.

Las muestras de cementos mezclas se identifican con la letra P y Q que corresponde a la relación agua - (cemento + filler) de 0.30 y 0.40, respectivamente; seguida de la letra T, S o M según sea la finura de la caliza incorporada (T: 360, S: 710 y M: 1020 m²/kg) y del porcentaje de reemplazo.

Adicionalmente, con el fin de analizar la influencia del filler calcáreo a igual relación agua - cemento se elaboraron pastas de control de cemento portland sin adición con relaciones de 0.33, 0.375, 0.42, 0.44, 0.47 y 0.50, estas muestras se identifican con la letra P seguida de su correspondiente relación agua - cemento, (Tabla 2.V). El mezclado, la compactación y el curado de estas muestras se realizó de la misma manera que en las anteriores.

Pastas de compuestos puros analizadas

Con el objetivo de analizar y comprender la influencia del CaCO₃ sobre los productos de hidratación del sistema C₃A y CaSO₄·2H₂O en presencia de CH a edades muy tempranas, sin la interferencia del resto de los compuestos del cemento portland se realizaron mezclas de compuestos puros con relación agua - sólido igual a 1. Las mismas se mezclaron por medio manual con una agitación de 1 minuto y se sellaron hasta el momento de su estudio. El reemplazo de C₃A por yeso y/o carbonato de calcio se realizó en peso, en las proporciones que se muestran en la Tabla 2.VI. Las edades a que se estudiaron los productos de hidratación formados fueron: 15, 30, 60, 360, 720 y 1440 minutos.

Metodologías de Ensayos

Los ensayos realizados para determinar el efecto de la adición de filler sobre el consumo de agua, la resistencia y la estructura de la pasta fueron:

- *Pasta de consistencia normal* (Norma IRAM 1612) y por medio de la sonda de Tetmayer se determinó la relación agua - (cemento + filler) resultante en cada caso.
- *Resistencia mecánica*: La resistencia se determinó sobre pastas debido a que se deseaba disponer un parámetro mecánico que se pudiera correlacionar con los

Tabla 2.V: Pastas de cemento mezcla estudiadas.

Muestra	Relación agua - (cemento + filler)	Relación agua - cemento	% de Cemento	% de Caliza
P	0.30	0.30	100	0
P(T ₅ , S ₅ ó M ₅)	0.30	0.315	95	5
P(T ₁₀ , S ₁₀ ó M ₁₀)	0.30	0.33	90	10
P(T ₁₅ , S ₁₅ ó M ₁₅)	0.30	0.35	85	15
P(T ₂₀ , S ₂₀ ó M ₂₀)	0.30	0.375	80	20
Q	0.40	0.40	100	0
Q(T ₅ , S ₅ ó M ₅)	0.40	0.42	95	5
Q(T ₁₀ , S ₁₀ ó M ₁₀)	0.40	0.44	90	10
Q(T ₁₅ , S ₁₅ ó M ₁₅)	0.40	0.47	85	15
Q(T ₂₀ , S ₂₀ ó M ₂₀)	0.40	0.50	80	20
P _{0.33}	--	0.33	100	0
P _{0.375}	--	0.375	100	0
P _{0.42}	--	0.42	100	0
P _{0.44}	--	0.44	100	0
P _{0.47}	--	0.47	100	0
P _{0.50}	--	0.50	100	0

Tabla 2.VI: Composición de los sistemas de compuestos puros estudiados.

Identificación de la muestra	% de C ₃ A	% de CaSO ₄ ·2H ₂ O	% de CaCO ₃
C ₃ A - CSH ₂ - CH	80	20	0
C ₃ A - CC - CH	80	0	20
C ₃ A - CC - CSH ₂ - CH	80	10	10

productos de hidratación que se desarrollan a lo largo del tiempo. La elección de utilizar pastas de cemento en lugar de mortero se realizó fundamentalmente para evitar la interferencia y pérdida de información de los compuestos minoritarios que produce los picos de cuarzo de la arena cuando se realiza estudio por DRX. Además, la presencia de la arena, aunque su tamaño sea superior al filler, también podría modificar el desarrollo de las reacciones, pues en la superficie del agregado silíceo se

podría producir alguna reacción puzolánica¹, consumiendo el CH y afectando el equilibrio del resto de las reacciones involucradas.

La resistencia mecánica se determinó sobre las probetas de 2.5 x 2.5 x 27.9 cm, a partir de las cuales, se realizaron las mediciones de resistencia a flexión y a compresión a las edades antes comentadas. Para mantener la relación de luz entre apoyos y sección transversal de la probeta que establece la norma IRAM 1622 en la determinación de la resistencia a flexión, sobre la longitud de la probeta se efectuaron tres ensayos con una separación entre apoyos de 6.50 cm. Posteriormente los seis fragmentos resultantes del mismo, se ensayaron a compresión.

Las determinaciones a flexión se realizaron con una velocidad de aplicación de carga aproximada de 6 kg/seg, en tanto que los de compresión se realizaron en una prensa con velocidad de carga controlada y constante, de 25 kg/seg, estimándose una duración del ensayo entre 2 y 3 minutos. Los valores individuales de las resistencias no difirieron en ningún caso en $\pm 10 \%$ de la resistencia media.

- *Porosidad de las mezclas* por medio de la absorción de agua (A_a) y la *inmersión en* CCl_4 (A_c). Para la determinación de este parámetro en el primer caso, se retiraron las muestras del agua, se secaron hasta la condición de saturado superficie seca (P_{sss}), se pesaron y luego se secaron (P_s) en estufa a $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante. Por diferencia entre pesos se determinó el porcentaje de vacíos referido al peso seco (ecuación 1). Para realizar el ensayo en CCl_4 , se procedió de la misma manera, salvo que la inmersión se realizó en un desecador de vacío, determinado a partir del mismo el peso de la muestra con CCl_4 absorbido (P_{cc}) y vinculando estos pesos con la densidad del CCl_4 (ecuación 2).

$$A_a = \frac{(P_{sss} - P_s)}{P_s} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$A_c = \frac{(P_{cc} - P_s)}{P_s \times \text{Densidad}(\text{CCl}_4)} \quad (\text{Ec. 2})$$

- *Detención de la hidratación* de las pastas: Con el fin de detener la reacción de hidratación a la edad prevista, las pastas se trituraron parcialmente para aumentar la

¹ de Larrad, François. "Formulation et Propriétés des Bétons à très Hautes Performances". Rapport de Recherche, LPC N° 149, (1988).

superficie de contacto, en estas condiciones las muestras se sumergieron totalmente en acetona durante seis horas. La acetona por sus propiedades físicas desplaza al agua libre de la pasta, aquella que aún no ha reaccionado con el cemento. Después se secaron en estufa a 40 ± 2 °C (temperatura que garantiza la eliminación de la acetona, sin alterar los productos de hidratación), durante 24 horas. Luego se guardaron en bolsas de polietileno convenientemente rotuladas y selladas hasta el momento de hacer las determinaciones de agua químicamente combinada y el análisis por DRX.

- *Contenido de agua evaporable y agua no evaporable.* Para la determinación del contenido de agua evaporable se procedió de la siguiente manera: Cumplida la edad de ensayo, las muestras se retiraron del agua, se secaron hasta la condición de saturada y superficie seca y se molieron hasta que se obtuvo un tamaño de partícula menor a 600 μm (tamiz N° 30). Una vez trituradas y homogeneizadas se pesaron y se secaron en estufa a 105 ± 5 °C hasta peso constante, obteniéndose el peso P_{105} . A continuación la muestra se colocaron en la mufla a 950 ± 50 °C durante dos horas y media y se pesaron nuevamente (P_{950}).

El agua libre o evaporable (W_i) se calculó como la diferencia entre el peso inicial (P_{sss}) y el peso de la muestra a 105 °C (P_{105}), referidos a la cantidad de cemento (P_c) presente en la muestra (ecuación 3).

$$W_i = \frac{(P_{sss} - P_{105})}{P_c} \quad (\text{Ec. 3})$$

El agua no evaporable (W_n) se determinó como la diferencia entre el peso de la muestra a 105 °C, el peso a 950 °C (P_{950}) y el peso de las pérdidas por calcinación del cemento ($P \times C_c$) y del filler calizo ($P \times C_f$) en el porcentaje correspondiente, todos ellos referidos a la cantidad de cemento presente en la muestra (ecuación 4).

$$W_n = \frac{(P_{105} - P_{950} - (P \times C_c + P \times C_f))}{P_c} \quad (\text{Ec. 4})$$

- *Determinación del grado de hidratación (α)* de las muestras: Este parámetro se determinó como la relación entre el contenido de agua no evaporable y el máximo

contenido de W_n en una muestra totalmente hidratada que, según sugiere Powers¹, es del orden de 0.24 del peso del cemento anhidro (ecuación 5).

$$\alpha = W_n / (0.24 \times P_c) \quad (\text{Ec. 5})$$

- Determinación de la *relación gel - espacio*: esta determinación se realizó de acuerdo a lo descrito en el Capítulo I.

- *Determinación de compuestos de hidratación por DRX*: El análisis por DRX se realizó sobre muestras pulverizadas (< a 45 μm) de las distintas pastas. El equipo utilizado es un Philips X'Pert System con generador PW 1830 y un difractor PW 3710 con un goniómetro ($\theta/2\theta$). Las determinaciones se realizaron con ánodo de cobre, a una tensión de 40 kV y una intensidad de corriente de 20 mA. La ventana de divergencia utilizado fue de $1/2^\circ$ y la de recepción de 0.2 mm. Las difracciones se realizaron entre $2\theta = 5^\circ$ y $2\theta = 60^\circ$. La identificación de los compuestos se realizó a través de las fichas editadas por International Centre for Diffraction Data.

- *Análisis cuantitativo a través de DRX*: La determinación de la cantidad de un compuesto presente en una muestra por medio de DRX, puede realizarse a través de varios métodos. El método elegido para ser utilizado en la presente tesis fue el de patrón interno, el cual se basa en la existencia de una relación directa entre la intensidad (I_{pi}) y la concentración (C_{pi}) del patrón y la intensidad (I_p) y la concentración (C_p) del compuesto analizado (ecuación 6).

$$\frac{I_{pi}}{C_{pi}} = \frac{I_p}{C_p} \quad (\text{Ec. 6})$$

A partir del programa PC-APD se calculó la intensidad neta de cada fase en función de las ecuaciones 7, 8 y 9. En la figura 2.8 se muestran gráficamente estas expresiones para una mejor comprensión de los cálculos que se realizaron.

Este método ha sido aplicado para la determinación de la cantidad de CaCO_3 , CH y yeso que se consume durante la hidratación de las distintas muestras de compuestos puros.

$$I_n = I_t - I_B \quad (\text{Ec. 7})$$

¹ T.C. Powers. "The non Evaporable Water Content of Hardened Portland - Cement Paste. Its Significance for Concrete Research and its Method of Determination". ASTM Bulletin. pp 68 - 75. Mayo. (1949).

$$I_t = \frac{C_t}{t_t} \times (C-A) \quad (\text{Ec. 8})$$

$$I_B = \frac{C_A + C_C}{2 t_B} \times (C-A) \quad (\text{Ec. 9})$$

donde: I_t es el área bajo la curva de la fase analizada, C_t son las cuentas medidas en la fase, I_B es el área del background correspondiente a la fase, A y C son los ángulos de inicio y fin de la medición ($^\circ 2\theta$), t_t es el tiempo que dura la medición, C_A y C_C son las cuentas medidas en los ángulos A y C y t_B es el tiempo durante el cual se miden los puntos de la línea de fondo del difractograma (background).

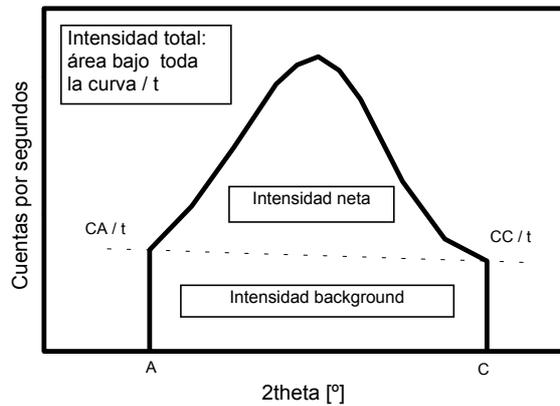


Figura 2.8: Esquema de cálculo de la intensidad neta de una fase a partir del programa PC-APD.

CAPITULO

3

**PRESENTACION
DE RESULTADOS
Y DISCUSION**

CEMENTOS CON FILLER CALCAREO

Viviana Bonavetti

Presentación de Resultados y Discusión

Como se planteó con anterioridad, el objetivo de esta tesis es contribuir a la comprensión y el análisis de los efectos físico y químico que produce el filler calcáreo sobre las propiedades del cemento portland. Con este fin, a continuación se exponen y analizan los resultados obtenidos en la parte experimental sobre las pastas con cemento mezcla. Los temas que se desarrollarán en el presente capítulo son los que a continuación se detallan:

- *Estado fresco de las pastas de cemento mezcla*: Consumo de agua para pasta de consistencia normal, y su relación con los parámetros de posición (x') y homogeneidad (n) y tiempo de fraguado.

- *Efecto químico de CaCO_3 sobre las reacciones de hidratación* de las pastas de compuestos puros y de cemento mezcla.

- *Efecto físico del filler* sobre las pastas de cemento mezcla, a partir del grado de hidratación de las mismas.

- *Comportamiento mecánico y porosidad* de las pastas con cemento mezcla.

- *Vinculación entre las propiedades físicas y mecánicas* de las pastas con el efecto físico y químico.

Estado fresco de las pastas de cemento mezcla

En el estado fresco de las pastas se analiza por una parte, la influencia de los parámetros de posición (x') y de homogeneidad (n) sobre el requerimiento de agua para producir una pasta de consistencia normal, y por otra el tiempo de fraguado de los distintos cementos mezclas resultantes.

Consumo de agua del cemento mezcla

El *contenido de agua* que se necesita para producir una pasta de consistencia normal, se expresa como porcentaje en peso de cemento seco, y el valor normal varía entre 0.22 y 0.33¹.

Cuando se reemplaza cemento portland por filler calcáreo, el consumo de agua de la pasta depende fundamentalmente de la finura y de la composición mineralógica

¹ A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico. pp 74. (1981).

del cemento base y del material calcáreo¹. Una parte de la demanda de agua del cemento mezcla está determinada por el clinker. Ellas son: el agua químicamente combinada en los productos de hidratación durante el período inicial y el período durmiente, y el agua necesaria para lubricar estos hidratos y sus partículas. El resto de la demanda de agua queda determinada por el filler. Si bien se ha comprobado que el C₃A se combina con el CaCO₃ del material calcáreo², debido a que el contenido de C₃A del cemento es relativamente bajo (6 %) gran parte del filler permanecerá sin reaccionar³ principalmente durante las primeras horas. Por lo tanto, este tipo de adición podría considerarse como “no activa” desde el punto de vista del consumo de agua. Sumado a lo anterior y como consecuencia de la ausencia de materiales arcillosos en el filler calcáreo, la demanda de agua de éste sólo se remitirá a la necesaria para lubricar sus granos y será función de su finura.

Los resultados obtenidos en el consumo de agua para producir una pasta de consistencia normal, corroboran lo expuesto. Las muestras con caliza de finura 360 m²/kg y las muestras con hasta 5 % de caliza con finura de 710 y 1020 m²/kg, tuvieron igual demanda de agua que el cemento portland (0.235) y la finura Blaine del cemento mezcla es menor a 320 m²/kg. Para el resto de los cementos compuestos, este parámetro experimentó un pequeño incremento (0.24) y la finura Blaine del conjunto se mantuvo entre 320 y 430 m²/kg.

Como ya se ha comentado, la finura Blaine de un material sólo puede considerarse como un valor relativo, pues pueden existir infinitas distribuciones granulométricas con igual finura Blaine⁴. Es decir que, la relación entre la finura de un cemento y su consumo de agua puede ser incorrecta. En consecuencia, es más adecuado relacionar al requerimiento de agua con los parámetros de posición y homogeneidad del cemento mezcla. En la figura 3.1, se muestra la relación que existe entre los *parámetros de homogeneidad (n) y posición (x')* con respecto al requerimiento de agua de los cementos mezclas estudiados. En la misma se observa que el tamaño de partícula que produce un pequeño cambio en el consumo de agua

¹ J.P. Bomble. “*Rhéologie du Béton Frais: Influence de L'ajout de Fillers aux Ciments*”. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, Vol. IV, pp. 190 - 196 (1986).

² K. Ingram, M Poslusny, K. Daugherty & W. Rowe. “*Carboaluminate Reactions as Influenced by Limestone Additions*”. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 14 - 23. Abril. (1990).

P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant & Regourd. “*Texture et Performance des Ciments Fillérisés*”. Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp 197 - 203. Río de Janeiro. Brasil. (1986).

³ W. Klemm & L. Adams. “*An Investigation of the Formation of Carboaluminate*”. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 106, pp 60 - 72. Abril. (1990).

⁴ A. Neville. “*Tecnología del Concreto*”. Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico. pp 38 - 40. (1981).

es del orden de 25.70 μm , pues para valores de x' comprendidos entre 25.70 y 23.20 μm , el requerimiento de agua se incrementa levemente. Por otra parte, la combinación de $n < 0.88$ y $x' < 25.70$, produce las mismas consecuencias.

En resumen, el requerimiento de agua del cemento mezcla parece estar más influenciado por el tamaño de las partículas (parámetro x) que por la menor o mayor amplitud de la curva de distribución de las mismas (parámetro n).

Tiempo de fraguado

La influencia de incorporación de caliza sobre el tiempo de fraguado, como reemplazo de yeso ó de cemento, ha sido estudiada por varios autores¹. Debido a la gran cantidad de variables que se involucraron en este proceso (contenido de C_3A ; contenido y calidad del yeso y de la caliza), estas investigaciones no han podido encontrar una relación entre el tiempo de fraguado y el efecto de la adición. Los resultados muestran que la adición de hasta 20 % de caliza no modifica substancialmente el tiempo de fraguado.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, el inicio de fragüe de las muestras con caliza se produce antes que en la muestra de control (6 y 21 minutos), en tanto que el final del fragüe se produce al mismo tiempo o un tiempo

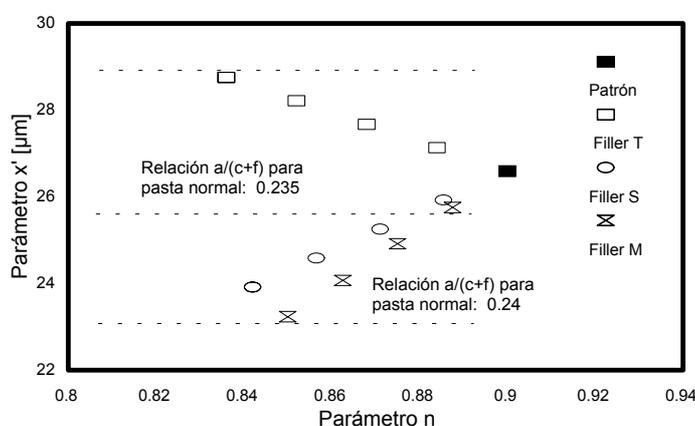


Figura 3.1: Parámetro de homogeneidad en función del parámetro de posición de los cementos mezclas.

¹ W. Klemm & L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminat". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 60 - 72. Abril. (1990).

G. Brobowski, J. Wilson & K. Daugherty. "Limestone Substitutes for Gypsum as Cement Ingredient". Rock Products. pp 64 - 67. Febrero. (1977).

J. Bensted. "Some Hydration Investigation Involving Portland Cement - Effect of Calcium Carbonate Substitution for Gypsum". World Cement Technology. pp 395 - 406. Nov. (1980).

V. Campiteli & M. Florindo. "The Influence of Limestone Additions on Optimun Sulfur Trioxide Content in Portland Cement". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 30 - 40. Abril. (1990).

A. Negro & G. Abbiati. "On the Use of Limestone to Control Cement Setting". Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janiero, Brazil, Vol. IV. pp. 109 - 113 (1986).

levemente mayor (hasta en 15 minutos) al que registra el control (figura 3.2). Por lo comentado y en concordancia con la bibliografía¹, tampoco se ha podido determinar una correlación entre este parámetro y la influencia del porcentaje de reemplazo de cemento por caliza.

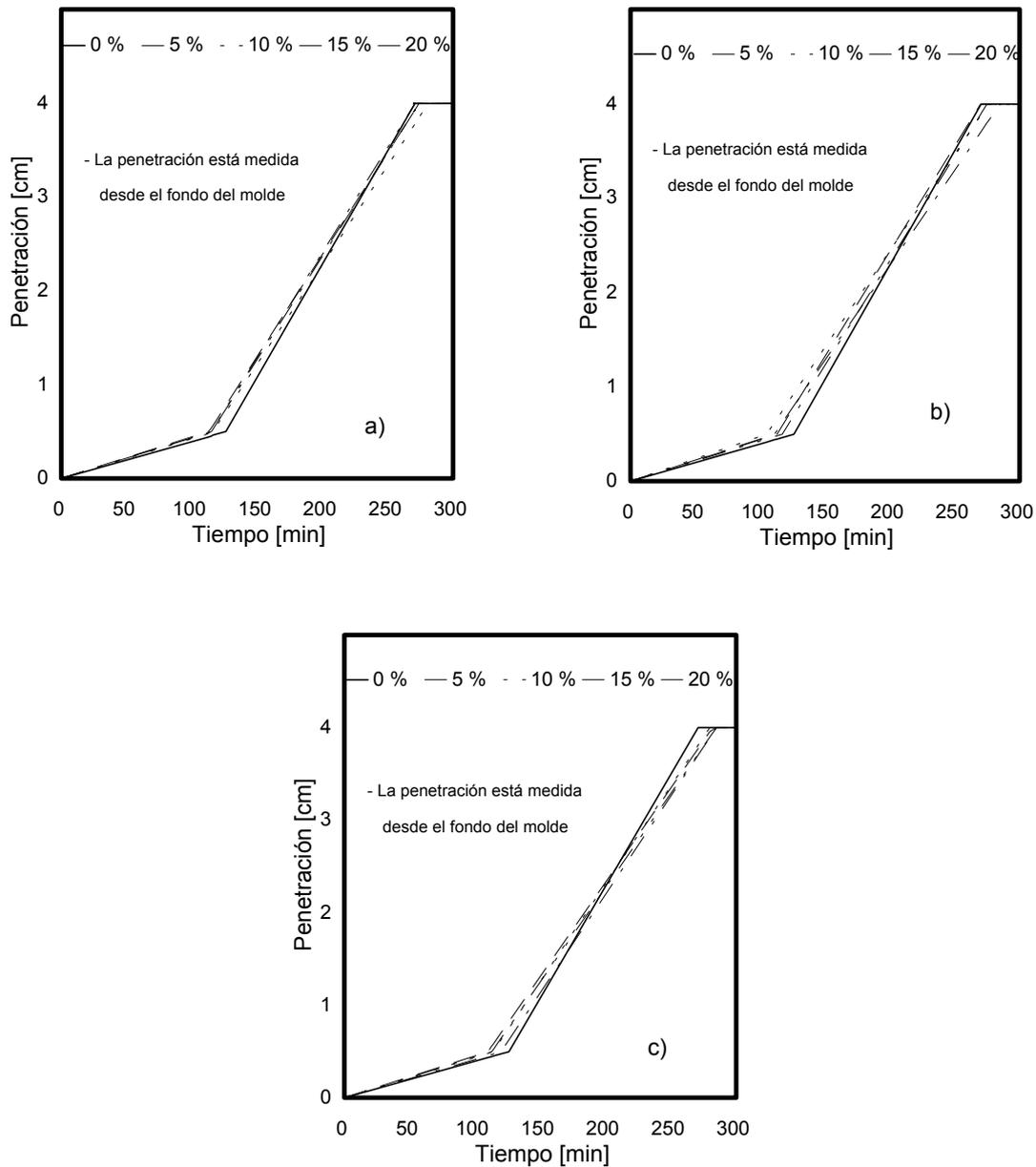


Figura 3.2: Curvas de fraguado de los cementos mezclas.
a) Con filler T, b) con filler S y c) con filler M.

¹ Y. Menéndez, F. Triviño & F. Hernández. "Influencia de la Adición de Filler Calizo sobre el Fraguado del Cemento". *Materiales de Construcción*. Vol. 43, N° 231, pp 25 -28. (1993).

Pastas en estado endurecido

Las propiedades de la pasta de cemento en estado endurecido, están estrechamente ligadas a la formación de productos de hidratación. La velocidad y el grado de hidratación y los distintos tipos de hidratos formados son los que determinarán las características resistentes, la porosidad, la relación gel - espacio y consecuentemente las propiedades durables de un cemento.

Efecto químico del CaCO_3

Las reacciones químicas que se producen durante la hidratación del C_3A en presencia de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son ampliamente conocidas, en un comienzo se produce la cristalización de la *ettringita* y más tarde su conversión a *monosulfoaluminato de calcio*, dependiendo de la cantidad de C_3A y de iones SO_4^{2-} en la pasta. La incorporación de caliza molida al cemento modifica estas reacciones, pues durante la reacción del C_3A , el ión SO_4^{2-} puede ser intercambiado por el CO_3^{2-} dando lugar a nuevos productos de hidratación.

Las reacciones de hidratación del cemento con el filler calcáreo no son sencillas de analizar. No sólo el C_3A se combina con el yeso y el CaCO_3 ¹, sino también lo pueden hacer el C_4AF ² y el C_3S ³, modificando los productos de hidratación del sistema. Por otra parte, como la cantidad de C_3A que posee el cemento empleado en este trabajo, es relativamente baja (6 %), el seguimiento de las reacciones por DRX presenta dificultades debido a que los productos de hidratación de este compuesto tienen en las primeras edades una baja intensidad, además el C-S-H posee una pobre cristalinidad⁴ y sumado a esto algunos de los picos principales del cemento anhidro se superponen con los picos del CaCO_3 y el CH.

Debido a la complejidad de análisis que presenta el sistema cemento portland - filler calcáreo, principalmente cuando se realiza el estudio

¹ V. Ramachandran & C. Zhang. "Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaCO_3 - H_2O System". *Matériaux et Constructions*. Vol. 19, N° 114, pp 437 - 444. (1986).

I. Soroka & N. Stern. "The Effect of Fillers on Strength of Cement Mortars". *Cement and Concrete Research*. Vol 7, N° 4, pp 449 - 456. (1977).

J. Jambor. "Influence of $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on the Structure of Cement Paste". Proc. 7th. International Congress on the Chemistry of Cement, París, Francia. Vol. IV, pp. 487 - 492 (1980).

² J. Bensted. "Further Hydration Investigations Involving Portland Cement and the Substitution of Limestone for Gypsum". *World Cement Technology*. pp 383 - 392. Dec. (1983).

³ S. Husson, B. Guilhaud & J. Pera. "Influence of Different Fillers on the Hydration of C_3S ". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 83 - 89. (1992).

⁴ S. Mindess & J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs. p 87. (1981).

cuantitativo por DRX, en primer lugar se estudian y desarrollan las reacciones de hidratación en pastas elaboradas con compuestos puros.

Sistema C₃A - CSH₂ - CH: Los productos de hidratación determinados por DRX sobre la pasta compuesta por 80 % C₃A y 20 % CaSO₄·2H₂O en presencia de CH, se muestran en la figura 3.3. De la misma se desprende que a los 15 minutos de hidratación coexisten la *ettringita* (E), el *monosulfoaluminato* de calcio (Ms) y el yeso (G), con los picos característicos de $2\theta = 9.09^\circ$ ($d = 9.72 \text{ \AA}$), $2\theta = 9.94^\circ$ ($d = 8.90 \text{ \AA}$) y $2\theta = 11.60^\circ$ ($d = 7.63 \text{ \AA}$), respectivamente. A medida que avanza la hidratación y hacia las 24 horas se registra un crecimiento de la *ettringita* coincidiendo con una importante disminución del monosulfoaluminato de calcio y el yeso.

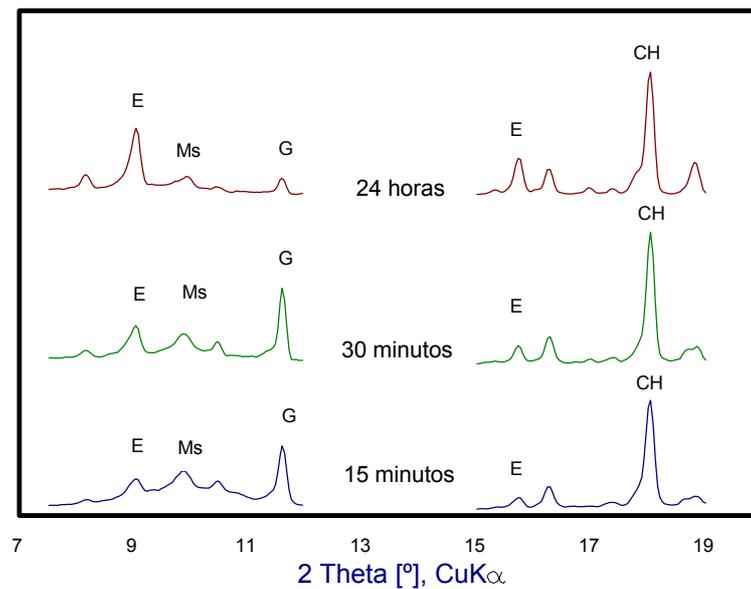
A partir del análisis cuantitativo (Tabla 3.I y figura 3.4), con la determinación del área bajo los picos de monosulfoaluminato de calcio ($2\theta = 9.94^\circ$), de yeso ($2\theta = 11.60^\circ$), de *ettringita* ($2\theta = 15.80^\circ$) y la suma de los picos de $2\theta = 18.10^\circ$ y 34.12° de CH surge que: la suma de los picos de CH, permanece aproximadamente constante en 380 cuentas/seg, en consecuencia parecería que este compuesto no interviene directamente en la hidratación del C₃A y el yeso hasta las 24 horas. Por otra parte, a los 15 minutos de hidratación cerca del 75 % del yeso incorporado se ha combinado con el C₃A para dar *ettringita* y monosulfoaluminato de calcio. A partir de los 30 minutos, el monosulfoaluminato cristalizado no parece permanecer estable, probablemente debido a que el exceso de iones sulfatos en el sistema favorece su transformación a *ettringita*. Por otra parte, el progreso de la hidratación del C₃A con el yeso, a partir de los 30 minutos y hasta las 24 horas parece sólo producir la cristalización de *ettringita*. Este comportamiento puede justificarse a partir de la solubilidad de los productos de hidratación (Tabla 3.II), pues si se comparan las solubilidades de la *ettringita* y del monosulfoaluminato de calcio, el primero es más

Tabla 3.I: Porcentaje consumido aproximado durante la hidratación del sistema C₃A - CSH₂ - H

Tiempo [min]	CSH ₂ consumido [%]	CH consumido [%]
0	0	0
15	75	0
30	76	0
1440	95	0

Tabla 3.II: Productos de solubilidad del CaCO_3 y las fases Afm y Aft¹.

Compuesto	Producto de solubilidad a 25 °C
CaCO_3	8.7×10^{-9}
$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot 11\text{H}$	1.7×10^{-28}
$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CC} \cdot 11\text{H}$	1.4×10^{-30}
$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$	1.1×10^{-40}

**Figura 3.3:** Avance de la hidratación en el sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CSH}_2 - \text{CH}$.

insoluble que el segundo¹, es decir que frente a un exceso de yeso y en ausencia de C_3A o algún aluminato hidratado, el monosulfoaluminato de calcio se puede convertir en ettringita.

En resumen, *la secuencia de hidratación del sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CSH}_2$ y CH daría lugar a los 15 minutos a la formación de ettringita y monosulfoaluminato de calcio y a partir de los 30 minutos y hasta las 24 horas a la cristalización de sólo ettringita.*

Sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CC} - \text{CH}$: En la figura 3.5 se muestran los productos de hidratación de la pasta que contiene 80 % C_3A y 20 % CaCO_3 en presencia de CH . En ella se observa que a partir de los 15 minutos aparece el *monocarboaluminato de calcio* ($2\theta = 11.68^\circ$, $d = 7.58 \text{ \AA}$), como producto de la reacción del C_3A con el CaCO_3 , y el

¹ W. Klemm & L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminate". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 60 - 72. Abril. (1990).

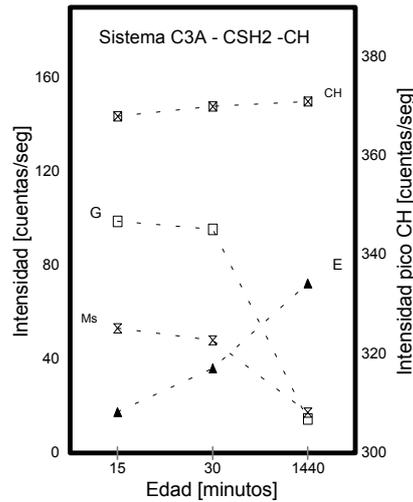


Figura 3.4: Resultados del análisis cuantitativo del sistema $C_3A - CSH_2 - CH$.

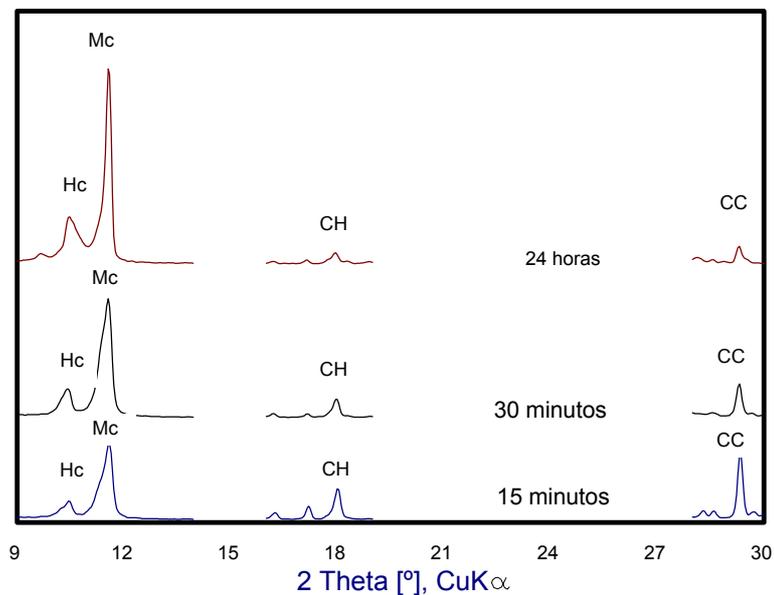


Figura 3.5: Avance de la hidratación en el sistema $C_3A - CC - CH$

hidróxido de hemicalbuminato de calcio ($C_3A \cdot \frac{1}{2}CC \cdot \frac{1}{2}CH \cdot 10.5H$), por la reacción de los dos compuestos anteriores y el CH ($2\theta = 10.79^\circ$, $d = 8.20 \text{ \AA}$). La cristalización de estos hidratos coincide con la disminución del CH y $CaCO_3$. Este comportamiento se registra hasta las 24 horas de hidratación. Por otra parte, como ha sucedido en otros trabajos experimentales¹, no pudo determinarse la presencia de *tricarboaluminato de calcio hidratado*.

¹ J. Jambor. "Influence of $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ on the Structure of Cement Paste". Proc. 7th. International Congress on the Chemistry of Cement, París, Francia. Vol. IV, pp. 487 - 492 (1980).

Del análisis cuantitativo (figura 3.6 y Tabla 3.III) de los picos de hidróxido de hemicarboaluminato de calcio ($2\theta = 10.79^\circ$), monocarboaluminato de calcio ($2\theta = 11.68^\circ$), y la suma de los picos de CH ($2\theta = 34.12^\circ$ y $2\theta = 18.10^\circ$), surge que: a los 30 minutos de hidratación, cerca del 75 % del CH se ha combinado para dar hidróxido de hemicarboaluminato de calcio (*Hc*), el cual parece estabilizarse alrededor de los 30 minutos sin sufrir posteriores modificaciones hasta las 24 horas. Por otra parte, en el orden del 67 % del CaCO_3 es consumido antes de los 30 minutos coincidiendo con un importante crecimiento en el pico de $2\theta = 11.68^\circ$ correspondiente al monocarboaluminato de calcio (*Mc*). A las 24 horas de hidratación, aproximadamente el 77 % del CaCO_3 se ha combinado para formar monocarboaluminato de calcio e hidróxido de hemicarboaluminato de calcio. A partir de los 30 minutos, la hidratación del C_3A con el CaCO_3 y el CH, sólo parece formar

Tabla 3.III: Porcentaje consumido aproximado durante la hidratación del sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CC} - \text{H}$

Tiempo [min]	CC consumido [%]	CH consumido [%]
0	0	0
15	13	35
30	67	75
1440	77	75

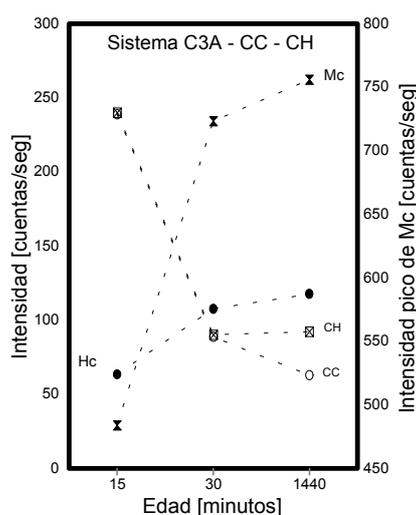


Figura 3.6: Resultados del análisis cuantitativo del sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CC} - \text{CH}$.

monocarboaluminato de calcio. En resumen, *la secuencia de hidratación del C_3A , $CaCO_3$ y CH parecería ser hidróxido de hemicarboaluminato de calcio y monocarboaluminato de calcio hasta a los 30 minutos y sólo monocarboaluminato de calcio hasta las 24 horas de hidratación.*

Sistema C_3A - CC - CSH_2 - CH : Cuando el sistema es compuesto por 80 % de C_3A , 10 % de $CaCO_3$ y 10 % de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en presencia de CH , los productos de hidratación que se forman son: *ettringita, monosulfoaluminato de calcio, monocarboaluminato de calcio e hidróxido de hemicarboaluminato de calcio* (figura 3.7).

La ettringita formada hasta los 15 minutos no parece permanecer estable. Por una parte, a las 24 horas de hidratación el pico correspondiente a $2\theta = 15.80^\circ$, no es posible identificar por medio de esta técnica y además, del análisis cuantitativo surge que el pico de monosulfoaluminato ($2\theta = 22.28^\circ$) sufre un incremento de más del 250 % desde los 30 minutos hasta las 24 horas (figura 3.8). El incremento de este hidrato puede justificar la poca estabilidad de la ettringita en defecto de iones SO_4^{2-} . A los 30 minutos, prácticamente todo el yeso se ha consumido y aproximadamente sólo el 63 % del C_3A ha reaccionado, en consecuencia frente a la deficiencia de iones SO_4^{2-} y el exceso de C_3A se puede favorecer la conversión a monosulfoaluminato de calcio. Pero por otra parte, la ettringita podría perder algo de su cristalinidad y esto se

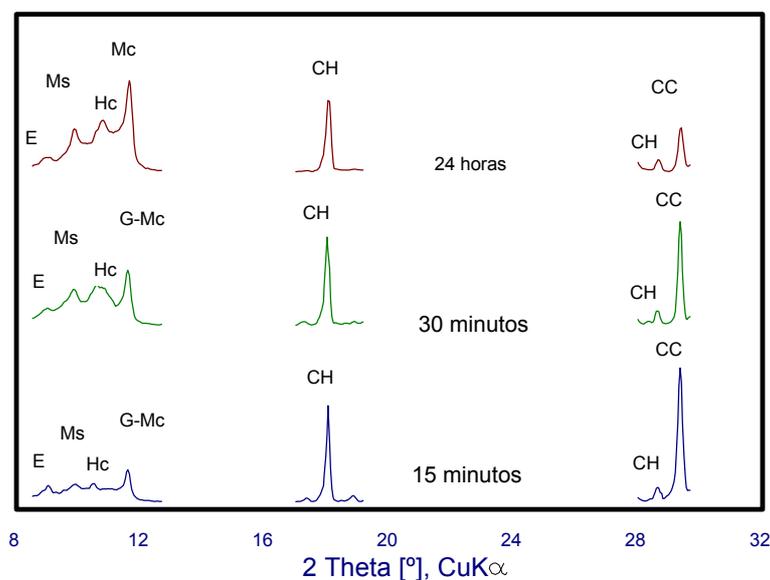


Figura 3.7: Avance de la hidratación en el sistema C_3A - CC - CSH_2 - CH .

pone de manifiesto en el DRX con un ensanchamiento del pico correspondiente a $2\theta = 9.09^\circ$, este fenómeno también puede justificar la no detección del pico en $2\theta = 15.80^\circ$.

El ensanchamiento del pico de a $2\theta = 9.09^\circ$ de ettringita dificulta la determinación del comienzo y fin del mismo y en consecuencia la posibilidad de medirlo correctamente. Por otra parte, el pico de monocarboaluminato de calcio de $2\theta = 11.68^\circ$, aparece hasta los 30 minutos de hidratación superpuesto con el pico correspondiente a $2\theta = 11.60^\circ$ de yeso. Por estos motivos, en la figura 3.8 no se representan los comportamientos de la ettringita, el monocarboaluminato de calcio y el yeso.

Aparentemente, la reacción del C_3A con el $CaCO_3$ y el CH es algo retrasada por la presencia del yeso, pues en el sistema $C_3A - CC - CH$, el hidróxido de hemicarboaluminato de calcio no parece cristalizar más allá de los 30 minutos (Tabla 3.III), en cambio en esta muestra ($C_3A - CC - CSH_2 - CH$) el CH incrementa su consumo hasta la última edad estudiada (Tabla 3.IV). Por otra parte, a los 15 minutos de hidratación aproximadamente el 25 % de $CaCO_3$ se ha consumido en la formación de hidróxido de hemicarboaluminato de calcio y monocarboaluminato de calcio, en tanto que a las 24 horas el $CaCO_3$ consumido sólo alcanza al 50 % (Tabla 3.IV).

Resumiendo, *en presencia de CH, CSH_2 y CC, el C_3A reacciona con los tres compuestos, pero teniendo mayor afinidad con el yeso que con el $CaCO_3$, debido a la mayor solubilidad que presenta el yeso (2.41 g/l) con respecto al $CaCO_3$ (0.014 g/l).*

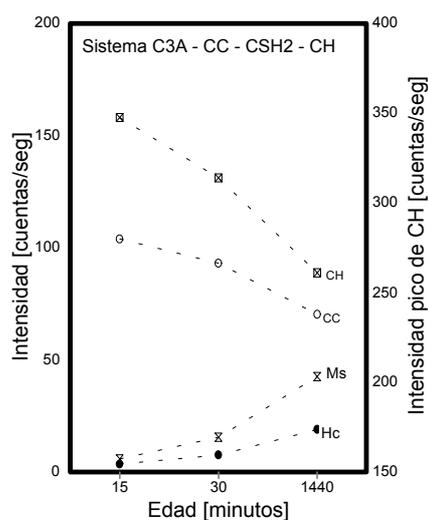


Figura 3.8: Resultados del análisis cuantitativo del sistema $C_3A - CC - CSH_2 - CH$.

Tabla 3.IV: Porcentaje consumido aproximado durante la hidratación del sistema $C_3A - CC - CSH_2 - H$

Tiempo [min]	CSH_2 consumido [%]	CC consumido [%]	CH consumido [%]
0	0	0	0
15	95	25	6
30	98	33	15
1440	100	50	30

En consecuencia, a los 30 minutos casi todo el yeso ha reaccionado quedando una mayor proporción de $CaCO_3$ sin combinar que en la muestra sin yeso ($C_3A - CSH_2 - H$)¹.

Como conclusión de lo hasta aquí expuesto se puede decir que: la cristalización de los hidratos alrededor de los granos de C_3A , depende del tipo y cantidad de material que componen la pasta y de la solubilidad de los productos formados. Como consecuencia de estos factores, los hidratos que se originen en una pasta pueden ser diferentes.

En el sistema $C_3A - CSH_2 - CH$, la estabilización de la ettringita por el alto contenido de yeso, puede impedir la formación de monosulfoaluminato de calcio² e incluso retransformar a este compuesto en ettringita.

En el sistema $C_3A - CC - CH$, desde los primeros minutos de hidratación coexisten los cristales de hidróxido de hemicarboaluminato de calcio y monocarboaluminato de calcio. El progreso de la cristalización de estos hidratos dependerán del espesor de la capa formada y de la velocidad de difusión de los iones constituyentes de la muestra³. En consecuencia, y aún frente al exceso de CH y $CaCO_3$ puede ser que sólo se forme monocarboaluminato de calcio a edades más avanzadas.

¹ J. Bensted. "Some Hydration Investigation Involving Portland Cement - Effect of Calcium Carbonate Substitution for Gypsum". World Cement Technology. pp 395 - 406. Nov. (1980).

² C. Vernet & Noworyta. "Mechanisms of Limestone Reactions in the System ($C_3A - CSH_2 - CH - CC - H$): Competition Between Calcium Monocarbo - and Monosulfo - Aluminate Hydrates Formation". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 430 - 436. (1992).

H. Poellmann. "Incorporation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH- in Hydration Products of Tricalciumaluminate". Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. India. Vol. IV, pp. 363 - 369 (1992).

³ C. Vernet & Noworyta. "Mechanisms of Limestone Reactions in the System ($C_3A - CSH_2 - CH - CC - H$): Competition Between Calcium Monocarbo - and Monosulfo - Aluminate Hydrates Formation". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 430 - 436. (1992).

Por último, cuando el sistema es compuesto por $C_3A - CC - CSH_2 - H$, la presencia del yeso parece retrasar las reacciones del C_3A con el $CaCO_3$ y CH , demostrando así la preferencia del C_3A de reaccionar primeramente con el yeso.

Pastas de cemento + filler

En las figuras 3.9 y 3.11 se muestran los difractogramas correspondientes a las pastas Q y Q_{S20} , a la edad de 1, 3, 7, 28 y 90 días de hidratación. Las muestras restantes con filler que se estudiaron no presentan diferencias mayores a las dadas por la pasta Q_{S20} , en consecuencia sus difractogramas no se informan en la presente tesis.

Luego de la identificación de los compuestos en los difratogramas, se han estudiado y cuantificado los siguientes productos de hidratación: ettringita, monosulfoaluminato de calcio, hidróxido de hemicarboaluminato de calcio y monocarboaluminato de calcio. El C-S-H y CH si bien se han identificado, los picos correspondientes a estos compuestos no se han cuantificado.

Los resultados del análisis cuantitativo de los picos correspondientes al monosulfoaluminato de calcio ($2\theta = 9.94^\circ$), ettringita ($2\theta = 15.80^\circ$), hidróxido de hemicarboaluminato de calcio ($2\theta = 10.79^\circ$), monocarboaluminato de calcio ($2\theta = 11.68^\circ$), y carbonato de calcio ($2\theta = 48.56^\circ$), se muestran en las figuras 3.10 y 3.12, para las pastas de cementos sin (Q) y con filler (Q_{S20}).

Cemento sin filler (Q): A partir de la figura 3.9 a se puede observar que desde el primer día de hidratación, como resultado de la hidratación de los silicatos de calcio, la cristalización y el crecimiento del pico correspondiente al CH ($2\theta = 18.10^\circ$). Por otra parte, también a un día se produce la precipitación de la *ettringita* ($2\theta = 9.09^\circ$), como consecuencia de la reacción del C_3A y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ donde aparentemente todo el yeso se ha consumido, pues no pudo identificarse su pico característico de $2\theta = 11.60^\circ$. A los tres días, la intensidad del pico de ettringita disminuye coincidiendo con la aparición del *monosulfoaluminato de calcio hidratado* ($2\theta = 9.94^\circ$) y poniendo en evidencia la transformación de la ettringita en monosulfoaluminato. Este último producto de reacción continúa incrementando la intensidad de su pico hasta la edad de 90 días, en tanto que la intensidad correspondiente al pico de ettringita comienza a disminuir a partir de los 28 días de hidratación (figura 3.10).

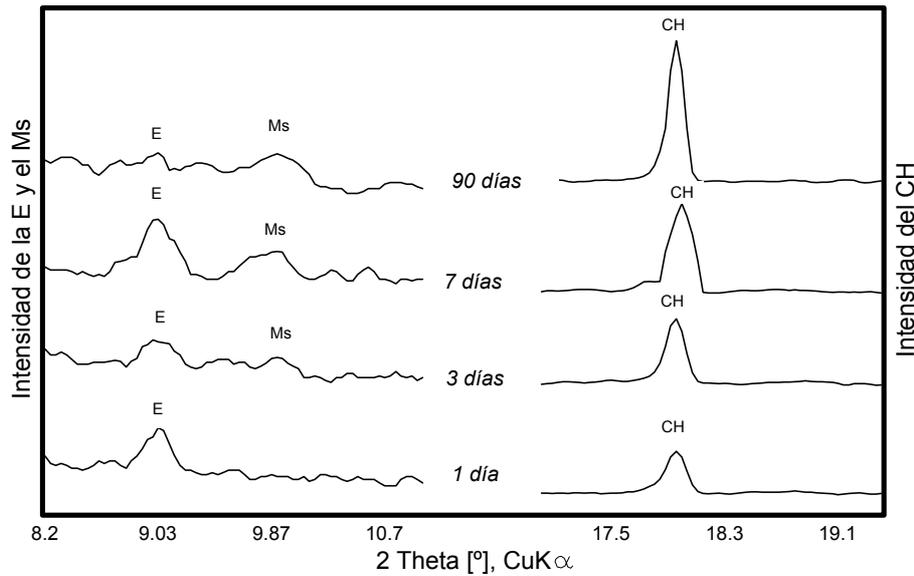


Figura 3.9: Avance de la hidratación en pasta de cemento sin filler (Q).
E: ettringita, Ms: monosulfoaluminato de calcio y CH: hidróxido de calcio

En resumen, en el inicio de la hidratación se produce la cristalización de la ettringita, la cual no permanece estable y con el avance de la hidratación se transforma a monosulfoaluminato de calcio. La transformación de estos compuestos está gobernada fundamentalmente por la cantidad en exceso de C_3A y la deficiencia de iones sulfatos y no por solubilidad relativa de los productos de hidratación¹.

Cemento con filler (Q_{S20}): A partir de la figura 3.11 se puede observar, el crecimiento del CH y la ettringita desde el primer día de hidratación. Este último compuesto permanece aproximadamente estable hasta la edad de 7 días (figura 3.12). Entre los 7 y 28 días, aparentemente se produce la transformación de la ettringita en monosulfoaluminato de calcio. El monocarboaluminato de calcio hidratado ($2\theta = 11.68^\circ$) recién puede detectarse por medio de esta técnica a los 3 días y la cristalización de este compuesto coincide con una disminución del orden del 15 % del carbonato de calcio. Tanto, el monocarboaluminato de calcio como el carbonato de calcio parecen permanecer aproximadamente constantes hasta la edad de 28 días. A partir de esta edad, se produce un importante incremento en el pico de $2\theta = 11.68^\circ$ correspondiente al monocarboaluminato y de la ettringita ($2\theta = 9.09^\circ$), coincidiendo con la desaparición del pico de monosulfoaluminato ($2\theta = 9.94^\circ$) y la disminución del pico de $CaCO_3$ ($2\theta = 48.56^\circ$).

¹ W. Klemm & L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminate". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 60 - 72. Abril. (1990).

La cantidad de *carbonato de calcio remanente* después de 90 días de hidratación es aproximadamente 72 %, lo cual demuestra que buena parte de la caliza incorporada al cemento portland permanece aún sin reaccionar¹.

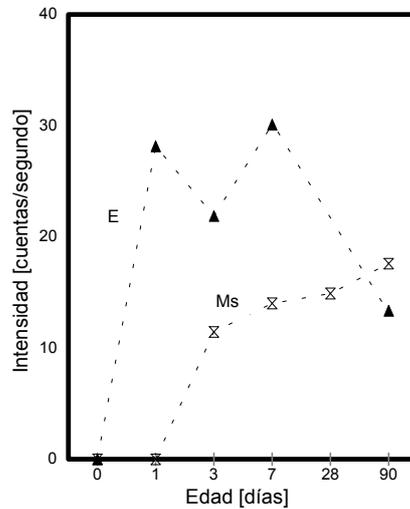


Figura 3.10: Resultados del análisis cuantitativo de la pasta de cemento sin filler (Q).

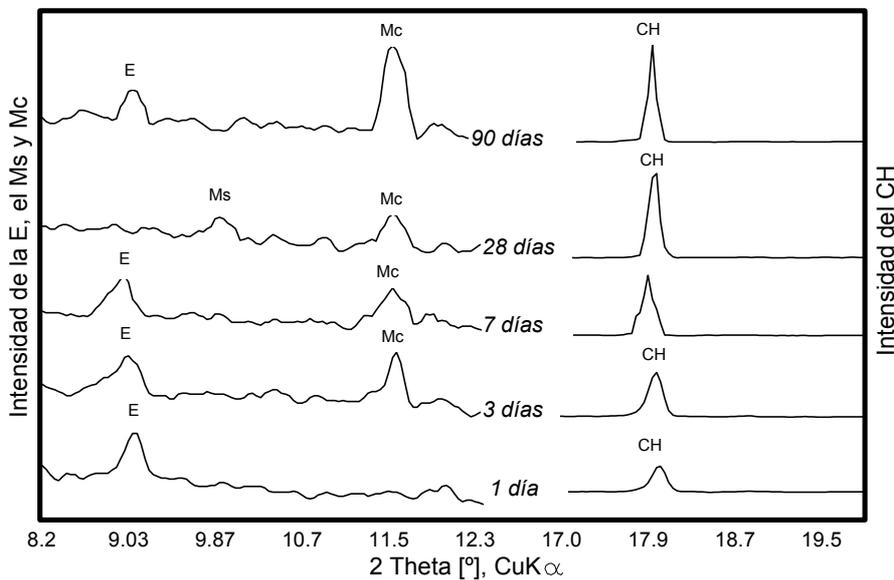


Figura 3.11: Avance de la hidratación en pasta de cemento con filler (Q_{S20}).
 E: ettingita, Ms: monosulfoaluminato de calcio, Mc: monocarboaluminato de calcio y CH: hidróxido de calcio

¹ W. Klemm & L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminate". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 60 - 72. Abril. (1990).

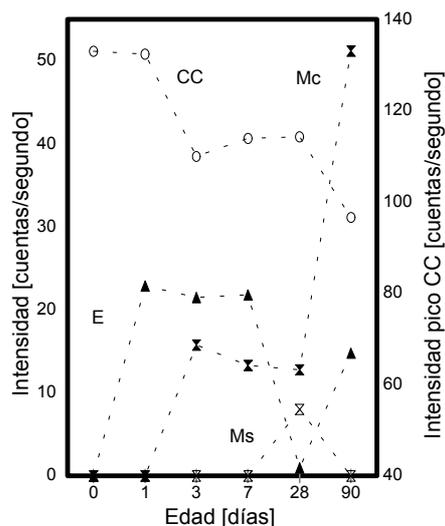


Figura 3.12: Resultados del análisis cuantitativo de la pasta de cemento con filler (Q_{S20}).

Por último y en contraposición a lo hallado por Husson et al¹, no pudo identificarse en esta muestra, el pico correspondiente al *silicocarbonato de calcio hidratado* ($2\theta = 14.9^\circ$ (CuK α)), como tampoco el pico característico del *hidróxido de hemicarboaluminato de calcio* ($2\theta = 10.79^\circ$) hallado cuando se estudió el sistema $C_3A - CC - CSH_2 - H$.

En resumen, en el inicio de la hidratación y como resultado de la reacción del C_3A , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ y $CaCO_3$, se produce ettringita y monocarboaluminato de calcio². Con el avance de la hidratación la ettringita se transforma a monosulfoaluminato por la deficiencia de yeso. Posteriormente parece existir una retransformación de este compuesto a ettringita. Este comportamiento puede justificarse a partir de las solubilidades dadas en la Tabla 3.II. Pues, el $CaCO_3$ remanente puede disolverse y reaccionar con parte del monosulfoaluminato de calcio para formar más carboaluminato de calcio, debido a que este compuesto es más estable por ser menos soluble que el monosulfoaluminato de calcio. Los iones sulfatos liberados en esta reacción se combinan con el resto del monosulfoaluminato para formar nuevamente ettringita. Por último y a pesar de la formación de monocarboaluminato de calcio, una

¹ S. Husson, B. Guilhaud & J. Pera. "Influence of Different Fillers on the Hydration of C_3S ". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 83 - 89. (1992).

² W. Klemm & L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminato". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 60 - 72. Abril. (1990).

P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant & M. Regourd. "Texture et Performance des Ciments Fillérisés". Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp 197 - 203. Río de Janeiro. Brasil. (1986).

buena parte del CaCO_3 aportado por el filler calcáreo permanece sin reaccionar hasta los 90 días de hidratación ($\approx 72 \%$).

Como recapitulación de lo hasta aquí expuesto se puede decir que a pesar de que tiempos de hidratación son distintos, los compuestos de hidratación que se obtienen en el cemento sin adición (Q) son los mismos a los obtenidos en el sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CSH}_2 - \text{CH}$, pero el mecanismo de hidratación resulta diferente. Esto puede estar ocasionado por la deficiencia de iones SO_4^{2-} y la dilución del C_3A en el cemento portland que tiene la muestra Q. Como se había comentado con anterioridad la secuencia de hidratación es función de las cantidad relativa de los compuestos anhidros y de la solubilidad de los compuestos y de los productos de hidratación. A pesar de esto, el grado de conversión de ettringita a monosulfoaluminato depende fundamentalmente de la existencia de C_3A o de aluminatos hidratados. Consecuentemente la deficiencia de iones SO_4^{2-} en el cemento puede producir la falta de estabilidad de la ettringita en el tiempo y ocasionar su transformación a monosulfoaluminato, a pesar de ser este compuestos más insoluble que el monosulfoaluminato de calcio (Tabla 3.II).

Cuando se comparan las reacciones que se producen en el cemento con filler (Q_{S20}) y el sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CC} - \text{CSH}_2 - \text{H}$, se obtienen los mismos productos de hidratación, con excepción del hidróxido de hemicarboaluminato de calcio. Cuando se analizó el sistema puro, se puso en evidencia la preferencia del C_3A para reaccionar primero con el yeso y luego con el carbonato de calcio. De las reacciones del C_3A con el CaCO_3 y CH parece ser que la primera que se produce es la formación de monocarboaluminato de calcio y posteriormente hidróxido de hemicarboaluminato de calcio, en el caso de la muestra Q, es posible que esta reacción no se haya producido por el bajo contenido de C_3A que posee el cemento (6 %).

En este caso, el desarrollo de la hidratación puede no diferir demasiado, pues en el sistema $\text{C}_3\text{A} - \text{CC} - \text{CSH}_2 - \text{H}$, después de 24 horas aún queda suficiente cantidad de CaCO_3 ($\approx 50 \%$) para formar más monocarboaluminato, pero ya no hay aluminato tricálcico disponible. Debido a esto y en función de la solubilidad de los productos de hidratación (Tabla 3.II) es posible que el monosulfoaluminato aporte el aluminato necesario para producir más monocarboaluminato y con los iones SO_4^{2-} liberados se vuelva a cristalizar ettringita tal como sucede con la muestra Q_{S20} .

Efecto físico del filler

Cuando se incorpora una adición mineral activa en reemplazo de cemento, se producen tres efectos, que dependiendo de las características físicas y químicas de la adición, cobran distinta importancia en función del tiempo. Ellos son el efecto filler, preponderante en las primeras edades de la hidratación, la reacción puzolánica que se manifiesta diferida en el tiempo y el efecto de dilución del cemento portland presente durante toda la de hidratación del cemento.

El efecto negativo de dilución del cemento sobre las propiedades mecánicas de la pasta tiende a ser compensado en principio por el efecto filler y posteriormente por el efecto puzolánico. El grado de compensación depende fundamentalmente de la reactividad, la cantidad y la finura de la adición.

Como el filler calcáreo no tiene propiedades puzolánicas¹ su incorporación al cemento portland no genera la formación de C-S-H, muy por el contrario la microestructura de los monocarboaluminatos de calcio es similar a la de los monosulfualuminatos de calcio (placa hexagonal), en consecuencia la cristalización de este producto de hidratación no sería responsable del aumento de la resistencia. Debido a esto, el efecto de dilución del cemento sólo podrá ser compensado por el efecto filler que se produce en las primeras edades.

Grado de hidratación de las pastas de cemento mezcla

El efecto filler, causa una aceleración de la hidratación del cemento portland y generalmente se asume que es debido al “empaquetamiento” y la mayor dispersión del mismo dentro de la pasta. Además, también actúan como núcleos de cristalización alrededor de los cuales se deposita el CH².

En la figura 3.13a se muestra una descripción esquemática del período durmiente y del período de endurecimiento de la estructura de cemento sin y con filler. Los granos de cemento se encuentran representados por las áreas negras, el filler por las áreas rayadas, el CH por platos hexagonales, la ettringita por agujas y el C-S-H por áreas grises. En la misma se puede observar que en el inicio de la hidratación los granos de cemento se encuentran separados y que los principales compuestos de hidratación son el CH y la ettringita, tanto para el cemento sin filler como para el cemento con filler.

¹ K. Sersale. “*Advances in Portland and Blended Cement*”. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol I, pp. 277 - 279. (1992).

² I. Soroka & N. Stern. “*The Effect of Fillers on Strength of Cement Mortars*”. Cement and Concrete Research. Vol. 7, Nº 4, pp 449 - 456. (1977).

Con el avance de la hidratación y en la etapa del endurecimiento en el cemento sin filler se pueden observar los platos de CH diseminados en toda la masa de C-S-H, en tanto que en el cemento con filler se pone en evidencia el efecto de nucleación, pues alrededor de los granos de caliza se encuentran agrupados los cristales de CH.

En morteros y hormigones, la inclusión de adiciones activas o no activas puede mejorar sensiblemente la resistencia de la interface matriz - agregado¹. En la descripción esquemática que se presenta en la figura 3.13b se puede observar que con cemento portland sin filler, en la zona de interface se encuentran agrupados y orientados los cristales de CH alrededor de las partículas de agregados (áreas grises). Con cemento portland con filler calcáreo, el filler rompe la orientación de los cristales de CH, pudiendo consecuentemente mejorar la resistencia de la zona más débil de un hormigón convencional. En general, todas las adiciones actúan de la misma manera, cabe destacar que si el filler posee propiedades puzolánicas a medida que avanza la reacción se reduce la concentración de CH formando nuevos silicatos de calcio hidratado, mejorando aún más la resistencia de la zona de interface².

Comparación del grado de hidratación a igual relación $a/(c+f)$: Para que cualquier cemento pueda alcanzar la hidratación total, entre otros factores se requiere que dentro de la pasta exista lugar suficiente para alojar los productos de hidratación, pues estos productos ocupan un volumen mayor que el correspondiente al cemento anhidro. El espacio disponible para los productos de hidratación estará dado por los volúmenes relativos de cemento y agua de mezclado y más específicamente por la relación agua - cemento.

En general, para que una pasta de cemento portland pueda alcanzar la condición de hidratación total, la relación agua - cemento mínima, de acuerdo al modelo de Powers³, se encuentra comprendida entre 0.36 a 0.38. En el caso particular del cemento empleado en este trabajo esta relación es 0.36. El modelo desarrollado por Powers y ya descrito en el Capítulo I es de aplicación en los cementos sin adición. Aún así, en los cementos con fillers calcáreo, debido a que gran parte de la

¹ A. Goldman and A. Bentur. "Effects of Pozzolanic and non-reactive Microfillers on the Transition Zone in High Strength Concretes". Interfaces in Cementitious Composites. Proc. N° 18 of the RILEM International Conference. pp 53 - 61. (1993).

² G. Giaccio, A. Giobanbatista y R. Zerbino. "Hormigones Especiales". LEMIT. Año 2 N° 3 pp 19 - 20.

³ S. Mindess & J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs. p 106. (1981).

A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico. p 48. (1981).

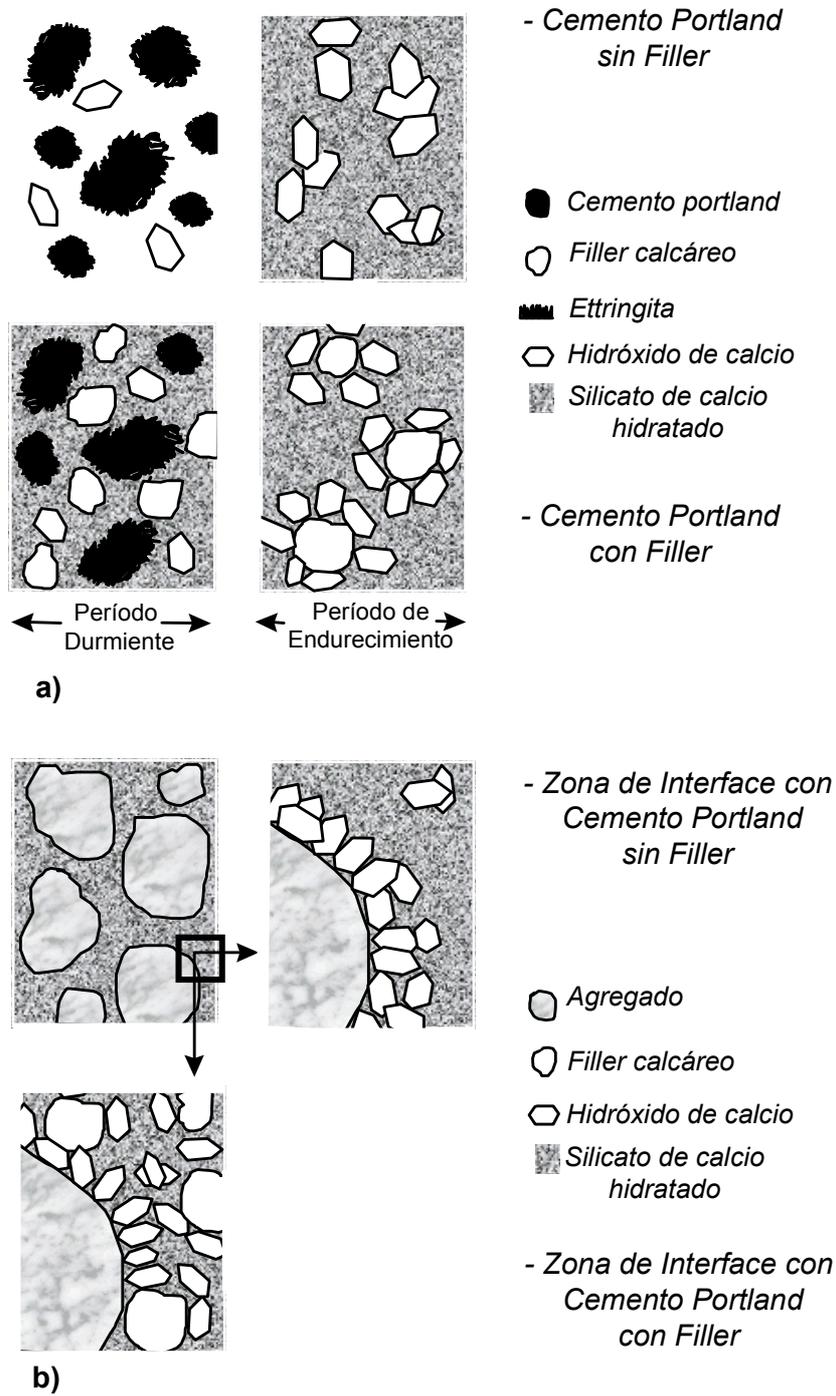


Figura 3.13: Descripción esquemática del cemento sin filler y con filler. a) hidratación inicial y final y b) Modificación de la zona de interface.

la caliza permanece sin reaccionar¹, puede adoptarse la hipótesis de que la misma es “no activa” durante toda la hidratación del cemento y de esta manera aplicar el modelo.

De acuerdo a estas consideraciones, en la Tabla 3.V se muestran las relaciones agua - cemento efectiva que poseen las pastas de la serie P y el máximo grado de hidratación que podrán alcanzar, calculado según el modelo de Powers. De ella se desprende que las muestras P con hasta 10 % de filler calcáreo no podrán alcanzar la hidratación total, dado que no tienen lugar suficiente para alojar los productos de hidratación ($a/c < 0.36$). Por otra parte, las pastas P con 20 % de filler y toda la serie Q podrá desarrollar la hidratación total.

En las figura 3.14 se muestra la evolución del grado de hidratación de las dos series estudiadas hasta la edad de 28 días. En ella se puede observar que el mayor incremento en el grado de hidratación del cemento se produce entre los 3 y 7 días, independientemente de la relación agua - (cemento + filler) y la finura del filler.

En general, los factores que más influyen al grado de hidratación son: por una parte, el efecto negativo de la dilución que tiene el filler sobre el cemento, provocando una menor cantidad de clinker para hidratar y por otra parte, el beneficio otorgado por el efecto acelerador del filler. Para las relaciones agua - (cemento + filler) menores a 0.33 se sumará también la disponibilidad de espacio para alojar los productos de hidratación.

Si se comparan las figuras 3.14 a y b, se puede observar que el grado de hidratación se incrementa con el contenido de filler, en estos casos es probable que

Tabla 3.V: Relación agua - cemento efectiva y máximo grado de hidratación calculado de acuerdo a Powers de la serie P.

Muestra	Relación agua - cemento efectiva	α máximo calculado
P	0.300	0.83
P _{(t,s,m)10}	0.333	0.92
P _{(t,s,m)20}	0.375	1 ^(*)

(*) Las muestras con 20 % de filler podrán alcanzar la condición de $\alpha=1$ y además contendrán vacíos capilares

¹ W. Klemm & L. Adams. “An Investigation of the Formation of Carboaluminate”. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064. pp 60 - 72. Abril. (1990).

el aumento de espacio para los productos de hidratación que produce el filler calcáreo, compense en parte efecto de dilución. Ante la posibilidad de que existan dos efectos superpuestos como son el aumento de la relación agua - cemento efectiva y la aceleración de la hidratación provocada por el filler, se dificulta la determinación de cual de los dos factores tienen mayor influencia sobre la hidratación del cemento compuesto.

Por otra parte, cuando la relación agua - (cemento + filler) es de 0.40, el grado de hidratación también se incrementa con el aumento en el contenido de filler (figura 3.14 c y d). En estos casos, la disponibilidad de espacio deja de ser importante y el efecto de dilución sólo podrá ser compensado por el efecto acelerador del filler.

En función de los resultados obtenidos se puede concluir que con el incremento de hasta 20 % de filler en la pasta, aumenta el efecto de aceleración de la hidratación del cemento portland¹.

Estudios posteriores realizados con el mismo grupo de materiales sobre morteros con relación agua - (cemento + filler) de 0.50 y reemplazos de cemento entre 0 y 20 %, mostraron un comportamiento semejante a las pastas. El grado de hidratación de los morteros con caliza hasta la edad de 7 días, se incrementó entre el 30 y el 60 % con respecto al mortero de control, en tanto que a los 28 días este aumento se encontró entre el 5 y el 26 %.

Comparación del grado de hidratación a igual relación a/c efectiva: En general, se asume que el aumento de la relación agua - cemento efectiva de una pasta por encima de 0.38, no modifica el desarrollo de los productos de hidratación². En consecuencia, el grado de hidratación para un cemento portland dado, a una edad, temperatura y curado determinado es el mismo, debido a que el exceso de agua en la mezcla sólo afectará a la cantidad de poros capilares presentes en el sistema.

Cuando la pasta contiene filler calcáreo esta hipótesis no se cumple, pues las muestras con filler generalmente presentan un grado de hidratación mayor que las muestras sin filler a igual relación agua - cemento efectiva. En la figura 3.15 se puede observar que en la mayoría de las muestras analizadas existe un importante aumento del grado de hidratación cuando se incorpora el filler y que este efecto disminuye a la

¹ V. Ramachandran & C. Zhang. "Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$ System". *Matériaux et Constructions*. Vol. 19, N° 114, pp 437 - 444. (1986).

I. Soroka & N. Stern. "The Effect of Fillers on Strength of Cement Mortars". *Cement and Concrete Research*. Vol 7, N° 4, pp 449 - 456. (1977).

² S. Mindess & J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs. p 104. (1981).

edad de 28 días. En función de los resultados obtenidos se puede considerar que el efecto acelerador de la hidratación ocasionado por la presencia del filler queda determinado por la diferencia entre el grado de hidratación de la muestra con filler y la muestra sin filler. Por otra parte, también debe considerarse que este efecto es aún más importante debido a que las pastas con filler poseen una menor cantidad de clinker portland para hidratar.

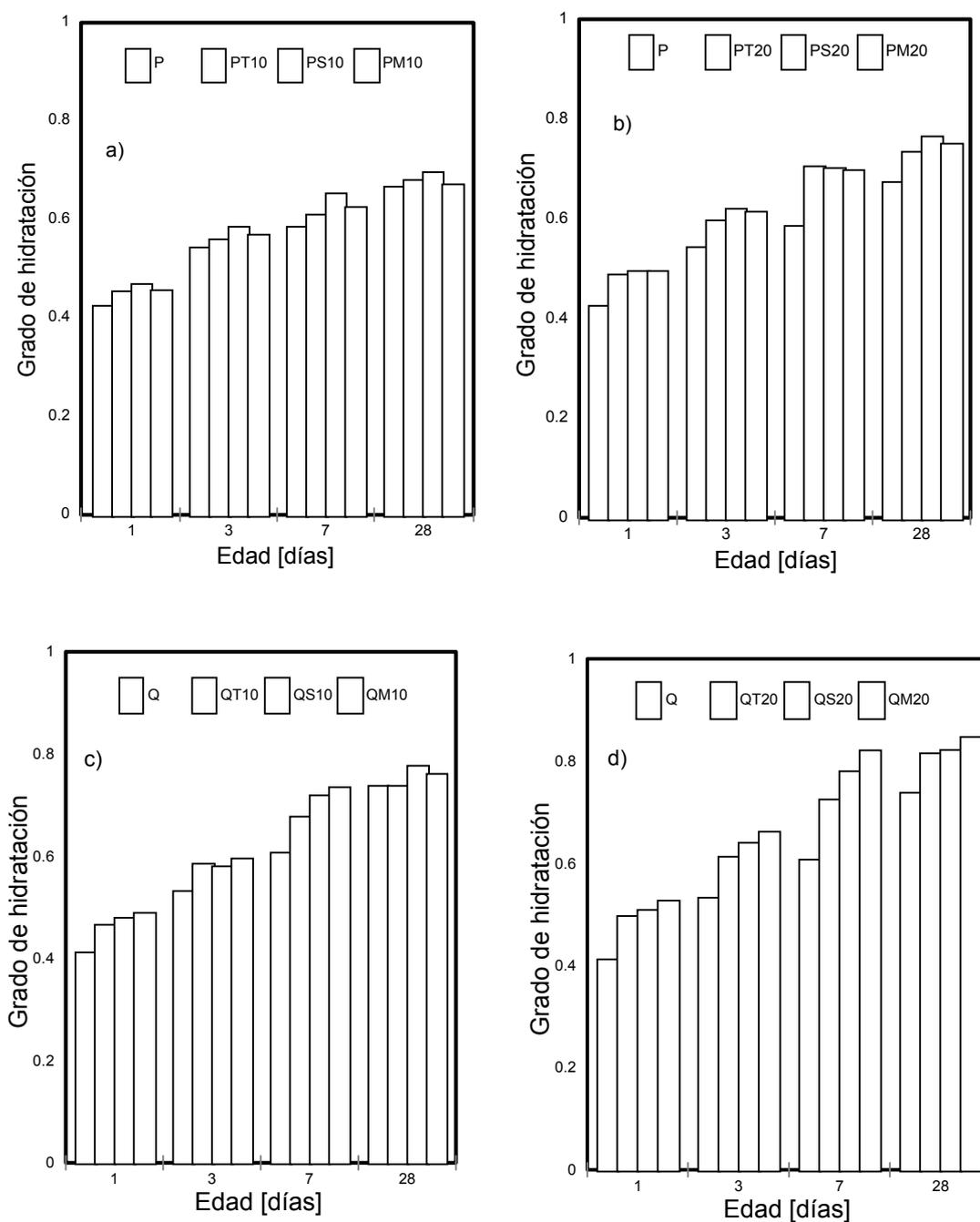


Figura 3.14: Grado de hidratación de las muestras en función de la edad.
a) serie 0.30, 10% de filler, b) serie 0.30, 20 % de filler,
c) serie 0.40, 10 % de filler y d) serie 0.40, 20 % de filler.

En la figura 3.16 se muestran esquemáticamente las composiciones en volumen de las pastas a la edad de 0, 1, 3, 7 y 28 días, adoptando la hipótesis de que el volumen de caliza permanece constante durante toda la hidratación. Estos volúmenes se calcularon en función del grado de hidratación alcanzado en las pastas con y sin filler e igual relación agua - cemento (0.33, 0.38, 0.44 y 0.50) y edad. En la misma se puede observar que durante todo el transcurso de la hidratación en las

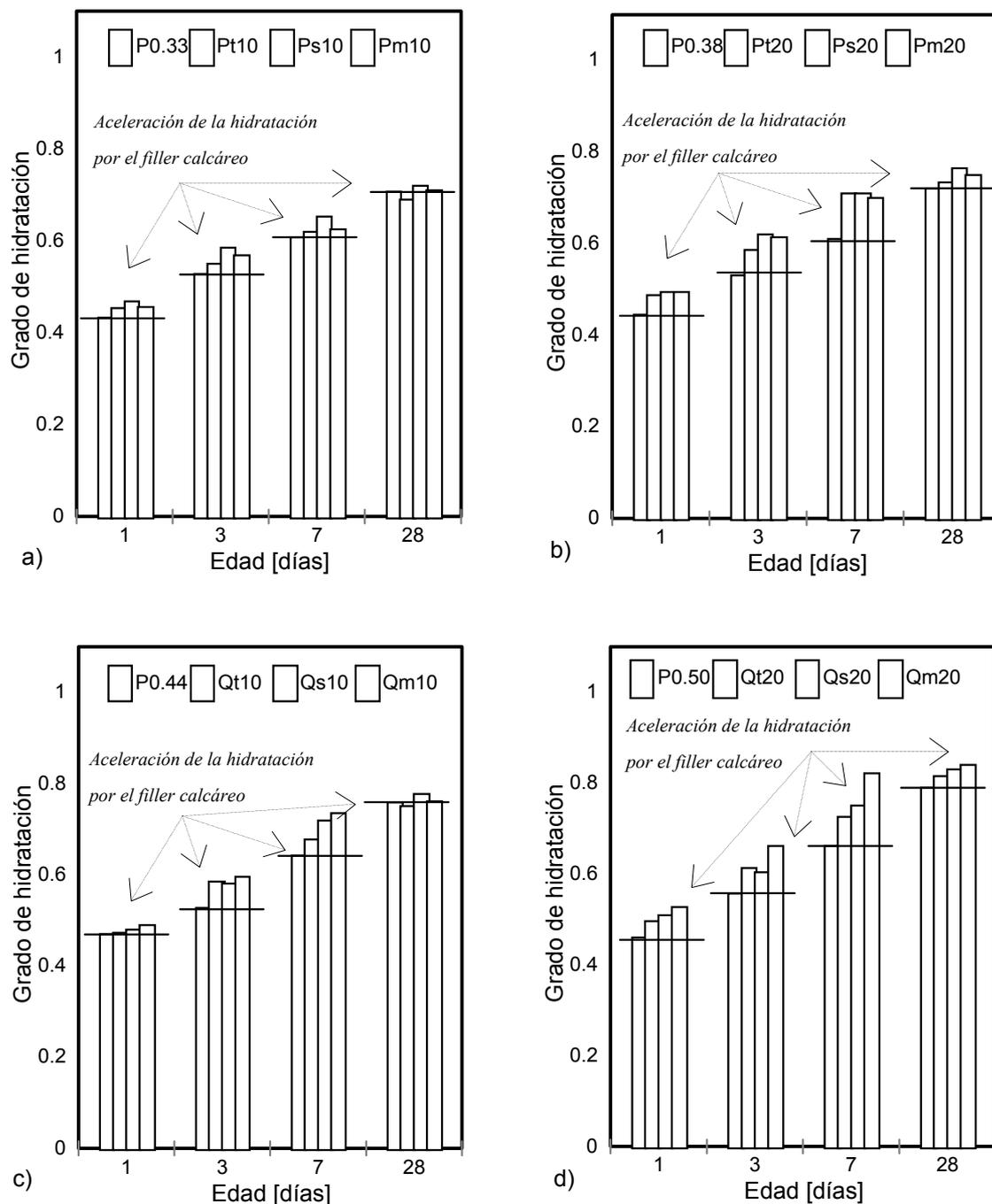


Figura 3.15: Aceleración del grado de hidratación del cemento por la acción del filler. a) Relación a/c: 0.33, b) a/c: 0.38, c) a/c: 0.44 y d) a/c: 0.50.

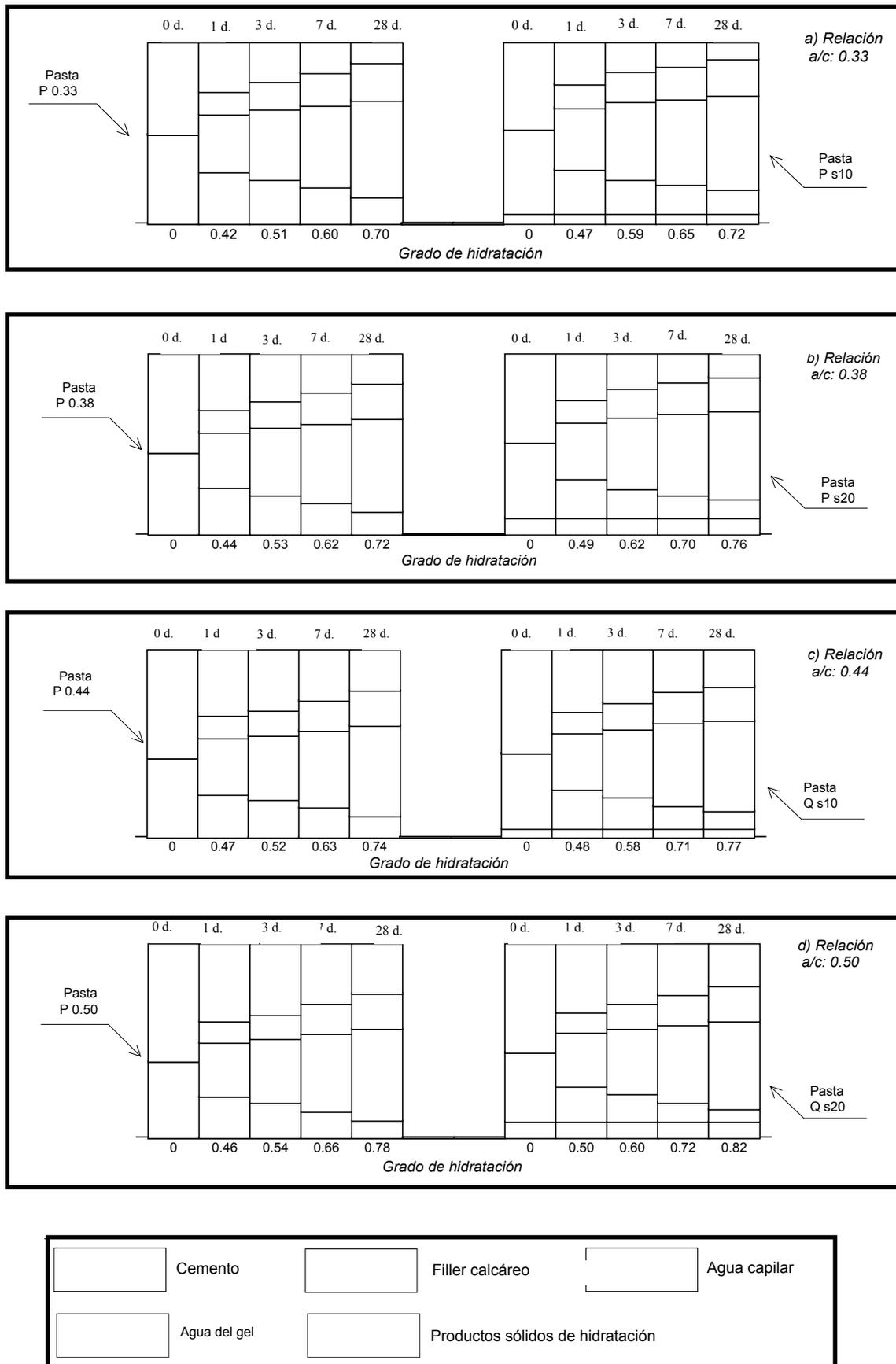


Figura 3.16: Composición en volumen de la pasta a distintos grados de hidratación. a) Relación a/c: 0.33, b) a/c: 0.38, c) a/c: 0.44 y d) a/c: 0.50.

pastas con filler el volumen de cemento anhidro es menor que en las pastas sin adición y que esta disminución no siempre ocasiona un aumento en el volumen de productos de hidratación.

Esto sucede pues los factores más importantes que gobiernan este comportamiento son: el efecto de dilución y el efecto filler. El primer efecto se pone de manifiesto en una menor cantidad de clinker para hidratar, en tanto que el segundo efecto produce un aumento del grado de hidratación de las pastas con filler.

En función de los resultados obtenidos se puede concluir que el filler produce una aceleración del proceso de hidratación fundamentalmente en las primeras edades, tanto a igual relación agua - (cemento + filler) como a igual relación agua - cemento efectiva. Pero este fenómeno no necesariamente implica una compensación total del efecto negativo de la dilución del cemento, pues una aceleración en la hidratación del C_3S (mayor α) no siempre producirá un mayor volumen de productos de hidratación debido a la menor cantidad de clinker que existe en la muestra para hidratar. Por lo comentado, un aumento del grado de hidratación de las pastas con filler no necesariamente conducirá a un mejor comportamiento mecánico de las mismas, pues en estos casos, este comportamiento está gobernado en mayor medida por el volumen de productos de hidratación y la porosidad que se obtenga que por el grado de hidratación alcanzado por el cemento portland.

Comportamiento mecánico y porosidad de los cementos mezclas.

Los estudios que se llevaron a cabo sobre estos temas en la presente tesis son: resistencia a flexión, resistencia a compresión, absorción de agua, absorción de CCl_4 y relación gel - espacio.

Resistencia a flexión

Influencia del contenido de filler: En la figura 3.17 se muestra los resultados obtenidos de la *resistencia a flexión* de las pastas en función del tiempo, para la serie con relación agua - (cemento + filler) de 0.30 con las tres finuras de filler calcáreo. En ella se puede observar que a la edad de un día todas las muestras con filler, independientemente de la finura de la caliza tienen una resistencia a flexión menor al patrón (muestra P) de hasta un 10 %. Entre los 3 y los 7 días, la mayoría de las muestras alcanzan o superan la resistencia del patrón, en tanto que a los 28 días las mismas están comprendidas entre el 95 y 110 %. A la edad de 90 y 180 días, las

muestras con 10 y 20 % de adición tienen una resistencia hasta un 10 % mayor que la muestra de control. Además, en estas figuras se puede ver que el mejor comportamiento lo registran las muestras con 20 % de filler calcáreo.

El comportamiento de esta serie puede justificarse con los resultados obtenidos en el grado de hidratación de cada muestra. Pues, el efecto combinado del aumento del espacio para alojar los productos de hidratación y el mayor grado de

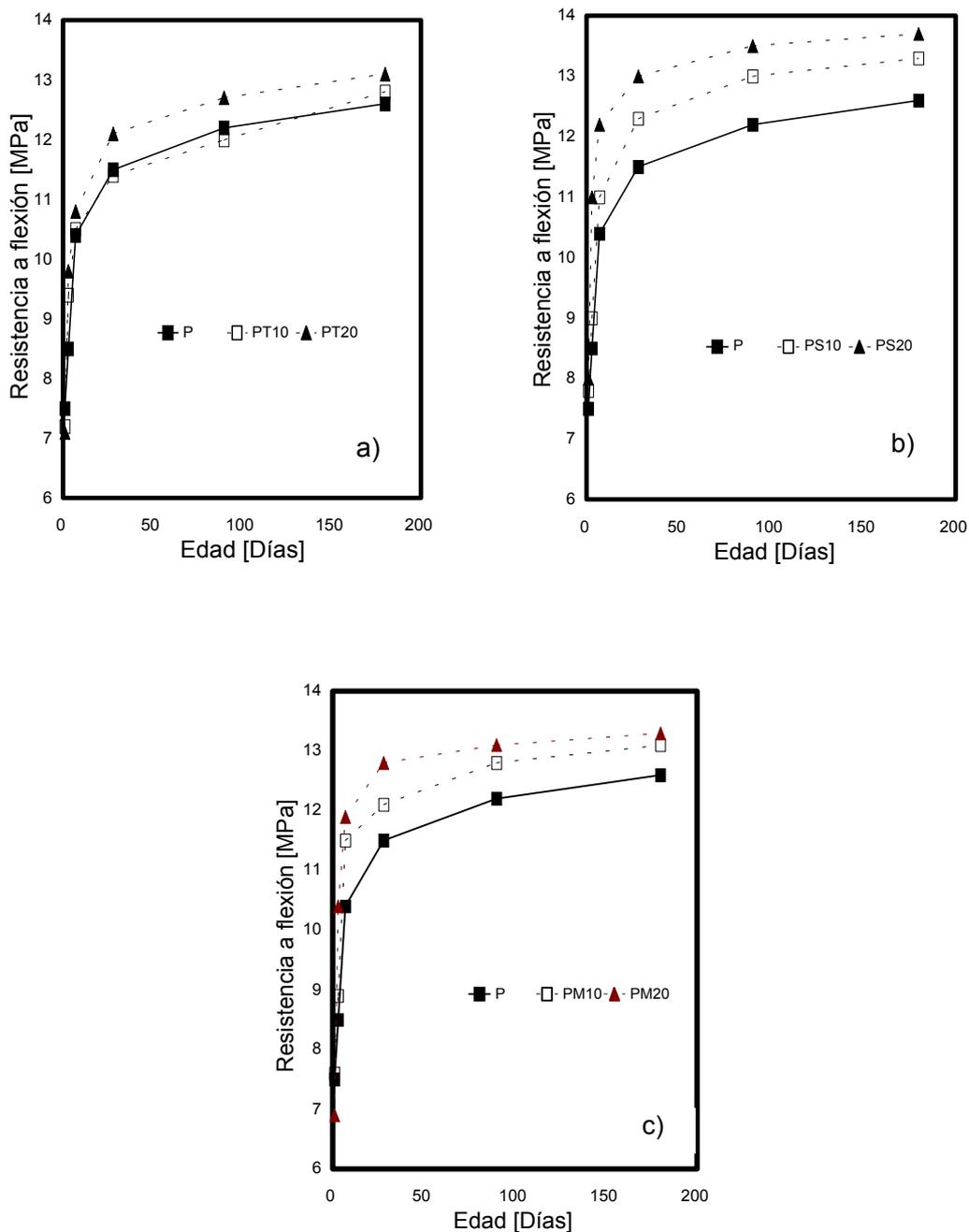


Figura 3.17: Resistencia a flexión en función de la edad de la serie 0.30.
a) Con filler T, b) con filler S y c) con filler M.

hidratación que poseen las muestras con 20 % de filler pueden contrarrestar el efecto negativo de dilución del cemento, ocasionado un incremento de la resistencia a flexión.

Los resultados que se han obtenido en las pastas con relación agua - (cemento + filler) de 0.40 se muestran en la figura 3.18. En ella se observa

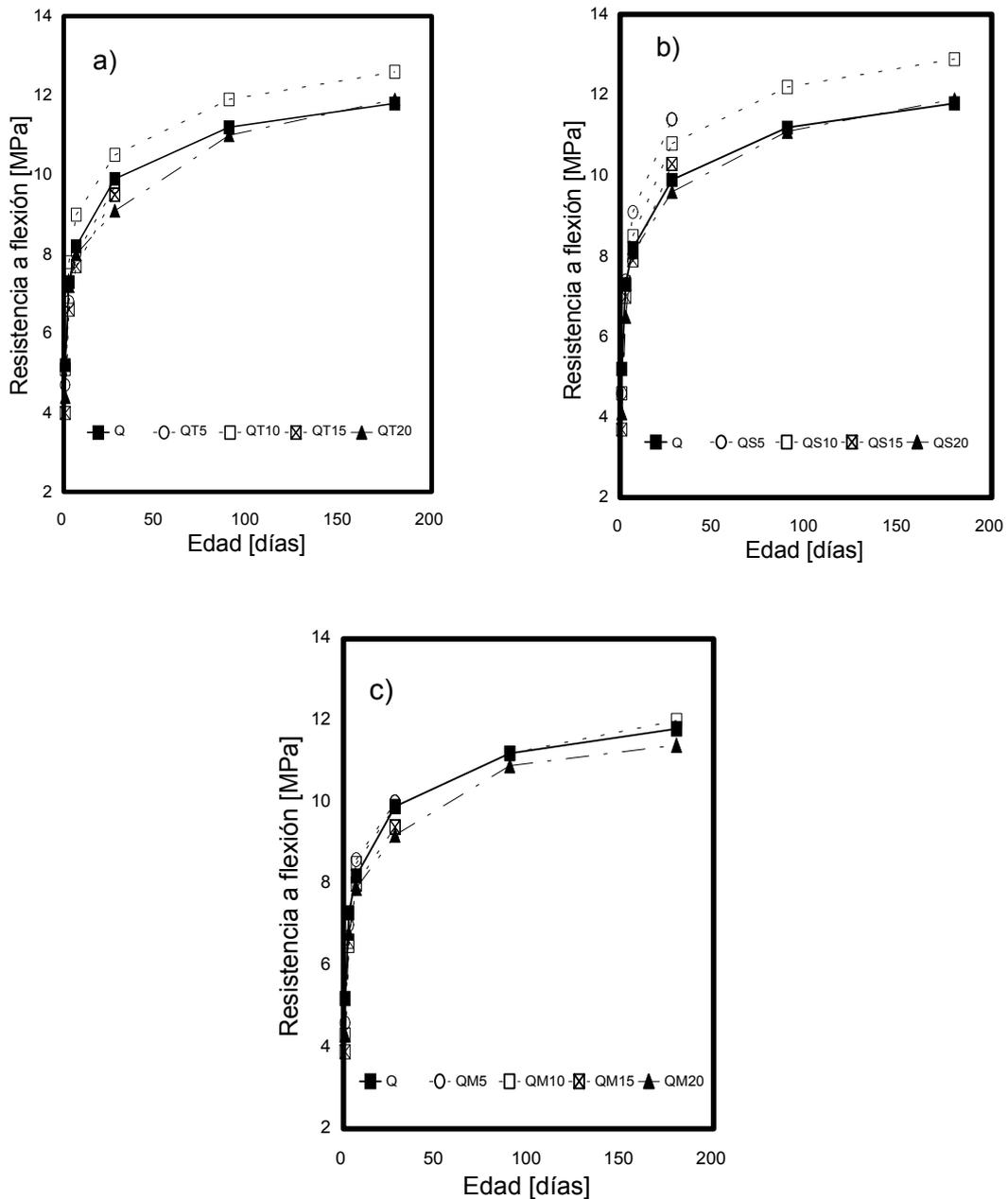


Figura 3.18: Resistencia a flexión en función de la edad de la serie 0.40. a) con filler T, b) con filler S y c) con filler M

que, independientemente de la finura de la caliza, a un día de hidratación, todas las muestras con reemplazo parcial de cemento por filler tienen una resistencia hasta un 28 % menor que el patrón (muestra Q). En el período comprendido entre los 3 y los 7 días, la mayoría de las muestras alcanzan o superan levemente la resistencia del patrón, en tanto que a los 28 días las mismas están comprendidas entre el 92 y 115 %. A la edad de 180 días, la resistencia de las mezclas con sustitución de cemento por filler calcáreo se encuentra entre el 95 y 110 % de la muestra de control.

En este caso, contrariamente a lo que sucedía con las muestras con relación agua - (cemento + filler) de 0.30, todas las muestras tienen la posibilidad de alcanzar el 100 % de la hidratación, por lo tanto el aumento del espacio para el desarrollo de los productos de hidratación dentro de la pasta deja de ser un parámetro importante. Pero, a pesar de que todas las muestras alcanzan un grado de hidratación mayor que la pasta de control (figuras 3.14 c y d), esto no siempre produce un aumento de resistencia proporcional al incremento del grado de hidratación. Esto puede deberse por una parte a que el aumento de la relación agua - cemento efectiva incrementa la porosidad capilar de las muestras y por otro lado, el efecto de dilución es preponderante sobre el efecto de dispersión y aceleración de la hidratación del filler.

En morteros con reemplazo parcial de cemento por filler se determinó que las muestras con hasta 10 % de caliza, independientemente de la finura del filler, a los 7 días registraron una pérdida entre el 9 y 16 % con respecto a la resistencia del mortero de control, en tanto que a los 28 días la resistencia de los morteros con filler era del orden del patrón o hasta un 5 % mayor. Las muestras con más de 10 % de filler alcanzaron pérdidas de 15 a 27 % y de 5 % a 20 %, a los 7 y 28 días respectivamente. En resumen, las pérdidas de resistencia registradas por los morteros son superiores a las obtenidas en la pastas, y sólo se producen incrementos de resistencias cuando el porcentaje de reemplazo de cemento por filler es inferior al 10 %.

Influencia de la finura del filler: La influencia de la finura del filler sobre la resistencia a flexión se muestra en la figura 3.19. Si se comparan los resultados obtenidos en la serie 0.30, se puede observar que, en general el mejor comportamiento lo registran las muestras en las que la caliza tiene una superficie específica de 720 m²/kg.

Por otra parte, de la comparación de la figura 3.20 (serie 0.40) surge que al igual que sucedía con la relación agua - (cemento + filler) de 0.30, el mejor

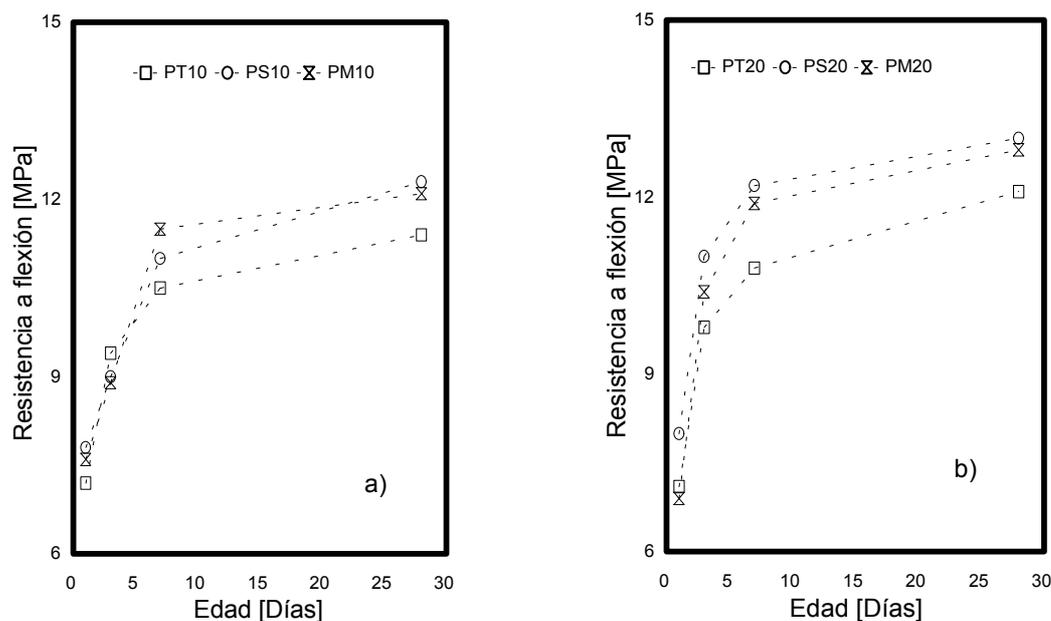


Figura 3.19: Resistencia a flexión en función de la edad de la serie 0.30. a) 10 % de filler y b) 20 % de filler .

comportamiento se obtiene cuando la caliza tiene una finura de $720 \text{ m}^2/\text{kg}$ y 5 % de adición. Para el resto de los porcentajes estudiados, en general, todas las finuras de caliza producen un comportamiento similar.

Si bien en algunos casos parecería haber una mejora de la resistencia a flexión para la finura del filler de $720 \text{ m}^2/\text{kg}$, esta no resulta demasiado importante, según otros autores¹ finuras superiores a $350 \text{ m}^2/\text{kg}$, podrían producir efectos similares en la pasta de cemento. Además, se debe tener en cuenta que el filler calcáreo no es un material puzolánico por lo tanto, no necesita una alta finura para producir un incremento de la reacción y que sólo será suficiente que el mismo tenga un tamaño de grano que le permita intercalarse entre los granos de clinker para producir el efecto de dispersión y un mejor “empaquetamiento” del cemento mezcla.

A manera de resumen, en la Tabla 3.VI y 3.VII se muestran los valores relativos de resistencia a flexión, grado de hidratación y volumen total de productos de hidratación obtenidos en las series 0.30 y 0.40, en función del porcentaje del filler y la finura del cemento mezcla, comprendiendo las edades de 1, 3, 7 y 28 días. En ellas se puede observar que el importante aumento en el grado de hidratación provocado por el efecto filler generalmente no se traduce en un aumento proporcional de la

¹ S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44. N°1. pp 1 - 11. (1991).

resistencia a flexión, y esto puede deberse a que al disponer de un menor volumen de cemento anhidro, el volumen de productos de hidratación (V_h+W_g) que poseen las muestras con filler también es menor (efecto de dilución).

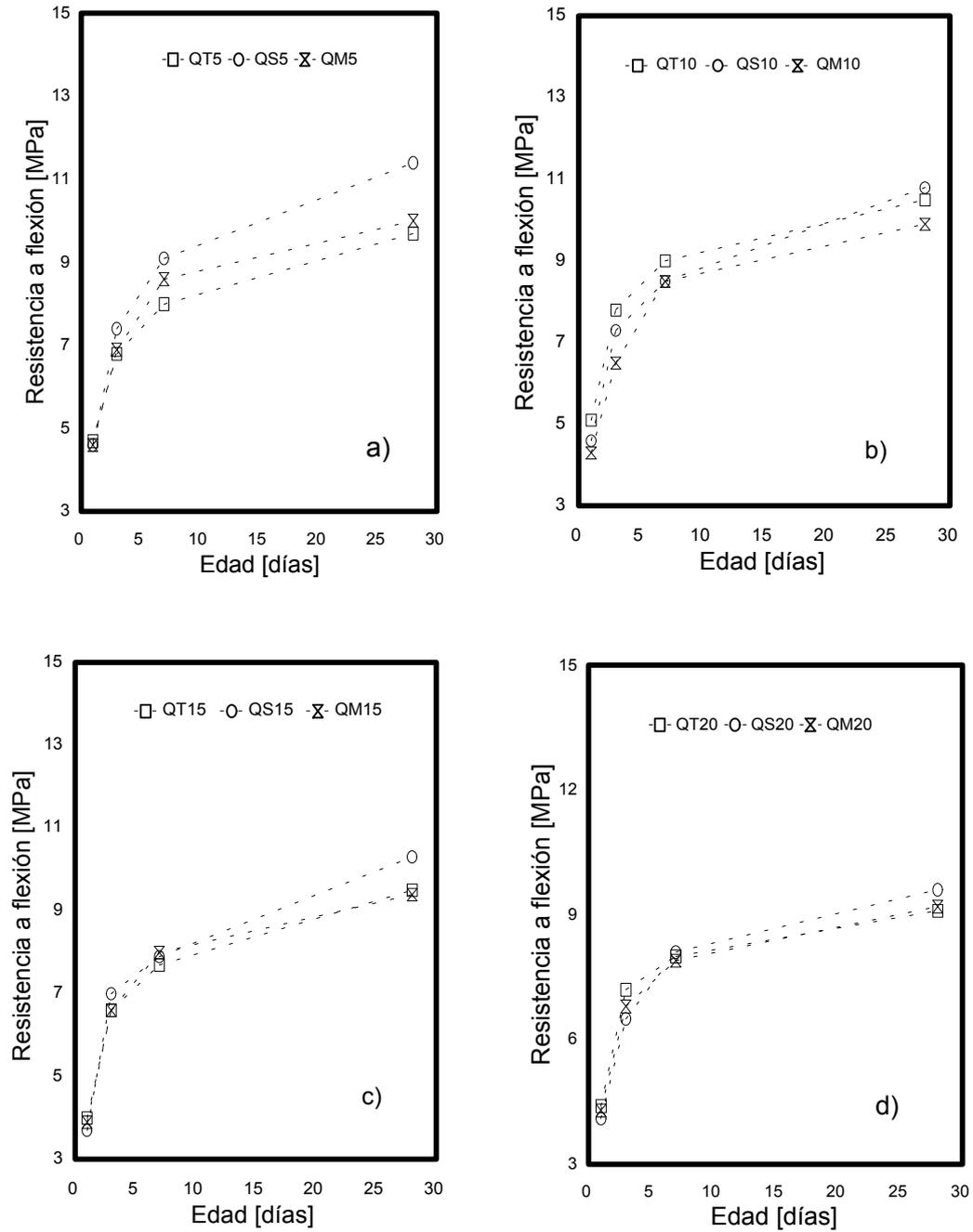


Figura 3.20: Resistencia a flexión en función de la edad de la serie 0.40. a) 5 %, b) 10 %, c) 15 % y d) 20 % de filler.

Tabla 3.VI: Valores relativos al patrón de la serie 0.30.

Finura cemento mezcla		Valores relativos al patrón P [%]			
% Filler	[m ² /kg]	Resist. flexión	Resist. compresión	α	V _h + W _g
10	293	96 - 111	88 - 106	108 - 120	87 - 97
	328	104 - 106	86 - 109	104 - 111	93 - 100
	359	101 - 111	97 - 100	105 - 110	90 - 98
20	300	95 - 115	89 - 100	108 - 120	87 - 96
	370	107 - 120	88 - 99	114 - 119	90 - 96
	433	92 - 122	90 - 101	109 - 116	89 - 95

Tabla 3.VII: Valores relativos al patrón de la serie 0.40.

Finura cemento mezcla		Valores relativos al patrón Q [%]			
% Filler	[m ² /kg]	Resist. flexión	Resist. compresión	α	V _h + W _g
10	293	98 - 110	92 - 108	99 - 113	89 - 100
	328	88 - 109	100 - 110	105 - 116	95 - 105
	359	83 - 103	95 - 106	119 - 128	93 - 105
20	300	84 - 99	73 - 91	110 - 120	88 - 96
	370	82 - 99	78 - 98	111 - 123	89 - 99
	433	83 - 96	91 - 102	114 - 135	91 - 103

Resistencia a flexión a igual relación agua - cemento efectiva: El análisis de la resistencia a flexión relativa, a igual relación agua - cemento efectiva se muestra en las figura 3.21 a 1, 3, 7 y 28 días, respectivamente. Este estudio se realiza con el mismo propósito que cuando se analizó el grado de hidratación: evitar que la disponibilidad de espacio para los productos de hidratación, fundamentalmente a razones más bajas de 0.36 - 0.38 puede aparecer como un factor demasiado importante, que oculte el efecto acelerador del filler o el de dilución del cemento.

En el caso que la relación agua - cemento es igual a 0.33 (Serie 0.30, 10 % de filler), se puede ver que la resistencia a flexión de las pastas con filler tiene un incremento de hasta 20 % a la edad de un día, y que este incremento no se mantiene para el resto de las edades, pues a 28 días todas las muestras tienen una resistencia similar. El incremento inicial puede deberse al efecto acelerador y a los centros de

nucleación ocasionados por el filler, en tanto que la disminución de ganancia de resistencia posterior puede ser atribuida al efecto de dilución¹.

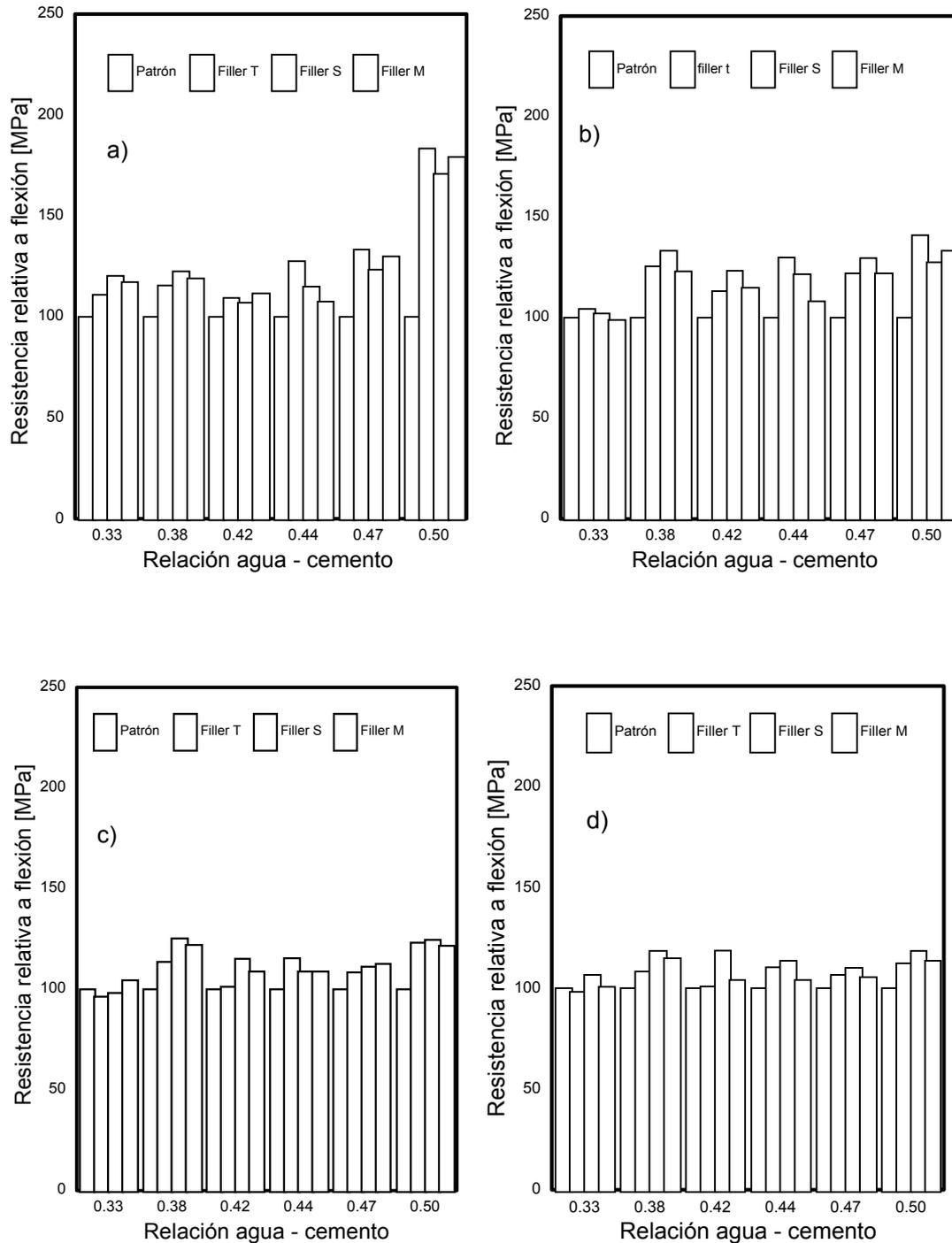


Figura 3.21: Resistencia a flexión relativa en función de la relación agua - cemento efectiva. a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días y d) 28 días.

¹ K. C. Narang. "Portland and Blended Cement". Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I. pp. 244 - 245. (1992).

Para la relación agua - cemento de 0.38 (Serie 0.30, 20 % de filler), la ganancia de resistencia a un día se encuentra entre 20 y 40 % del patrón, esta ganancia comienza a disminuir con el transcurso de la hidratación, llegando a ser entre 10 y 20 % a los 28 días. Las causas que pueden explicar este comportamiento son: el efecto filler que disminuye con la edad de las muestras, el aumento de la relación agua - cemento real de las muestras de control y el efecto de la dilución del cemento. Probablemente el primer efecto sea más importantes que los otros dos efectos desfavorables y en consecuencia la resistencia de las muestras con caliza resulte mayor que la resistencia del control.

Para relaciones mayores a 0.38 (Serie 0.40, 10 y 20 % de filler), en la figura 3.21 se puede observar que en la mayoría de los casos existe una importante ganancia de la resistencia a las primeras edades y que esta ganancia se atenúa a medida que avanza la hidratación. Este comportamiento es similar al comentado en el párrafo anterior (relación agua - cemento: 0.38) y puede justificarse a partir de los mismos argumentos.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede considerar que la incorporación de filler calcáreo con finuras comprendidas entre 350 y 1020 m²/kg y con reemplazos de cemento portland de hasta 20 % aumenta la resistencia a flexión entre los 3 y 7 días y no la disminuye sensiblemente a 28 días¹. De los efectos físicos y químicos puestos en juego en el sistema, el primero parece ser el principal responsable de contrarrestar al efecto negativo de la dilución, pues como ya se comentado la mayor parte de la caliza incorporada permanece sin reaccionar² (con 20 % de filler, el CaCO₃ remanente a los 90 días es aproximadamente el 72 %). Por otra parte, si bien la hidratación es acelerada por la presencia y el contenido del filler, este aumento no se traduce en una aumento proporcional de la resistencia a flexión. El producto de hidratación responsable en mayor grado de la resistencia mecánica que alcanzará un cemento es el C-S-H y debido a que en las muestras con filler el volumen de este compuesto es menor (Tabla 3.VI y 3.VII) puede ser uno de los motivos que expliquen el comportamiento de estas muestras frente a la resistencia a flexión. Por último, otro de los factores que también pueden explicar este comportamiento, fundamentalmente en la serie 0.40, es el aumento de la relación agua - cemento efectiva.

¹ M.J. Escorihuela, Y. Menéndez & F. Triviño. "Influencia del Filler Calizo en Morteros de Cemento Portland". Materiales de Construcción. Vol. 43, N° 229, pp 17 - 24. (1993).

² W. Klemm & L. Adams. "An Investigation of the Formation of Carboaluminate". Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 106, pp 60 - 72. Abril. (1990).

Resistencia a compresión

Influencia del contenido de filler: En la figura 3.22 se muestra la resistencia a compresión en función de la edad de las series con relación agua - (cemento + filler) de 0.30, con las tres superficies específicas del filler incorporado. En la misma se puede observar que a la edad de un día, la resistencia de las muestras con filler se encuentra comprendida entre el 95 y 110 % del patrón, en el período comprendido entre los 3 y los 28 días de hidratación entre el 85 y 100 % del patrón. Entre los 90 y 180 días, las muestras con caliza tienen una resistencia en el orden del patrón (95 a 105 %). Por otra parte, en estas mezclas, la resistencia no sigue un patrón determinado para el contenido de filler.

El comportamiento a compresión de las muestras con relación agua - (cemento + filler) de 0.40, se muestra en las figura 3.23. A un día de hidratación las muestras con filler calcáreo alcanzan una resistencia entre el 70 y 100 % del patrón, a tres días entre el 80 y el 120 % y en el período de tiempo comprendido entre los 7 y 28 días entre 90 y 130 % del control. En las últimas edades de hidratación todas las muestras tiene una resistencia en el orden de la pasta de referencia (100 a 105 %). Además, hay que considerar que los mayores incrementos en la resistencia se alcanzan cuando el porcentaje de adición es del orden del 5 %, coincidiendo con estudios previos¹.

En función de los resultados obtenidos se puede considerar que: la influencia del aumento en el contenido de filler (hasta el 20 %) tiene un efecto aún menor que en la resistencia a flexión. Aquí, también se encuentran en juego el efecto acelerador del filler, el aumento de la relación agua - cemento efectiva y el efecto de dilución, y este último afecta los volúmenes de productos de hidratación. La diferencia en el comportamiento a flexión y a compresión, tal vez pueda justificarse por el mecanismo de rotura de estos materiales, pues el efecto del filler sobre la porosidad capilar es más importante frente a sollicitaciones de flexión que de compresión.

¹ G. Brobowski, J. Wilson & K. Daugherty. "Limestone Substitutes for Gypsum as Cement Ingredient". Rock Products. pp 64 - 67. Febrero. (1977).

R. Northwood, B. Chojnacki & R. Newell. "Strength and Durability of Concretes Made with Type 10 Cements Used in Ontario". Concrete Durability. Katharine and Bryant Mather International Conference. SP 100-54. pp 973 - 996. (1987).

En estudios posteriores, se determinó que la influencia del contenido de filler en el cemento es un parámetro más importante en morteros que en pasta, pues los morteros con hasta 10 % de filler presentaron resistencias del 77 al 100 % y del 92 al 103 % del mortero de control, a la edad de 7 y 28 días, respectivamente. Mientras que las muestras con más de 10 % de caliza alcanzaron resistencias del 72 al 86 % a los 7 y 28 días.

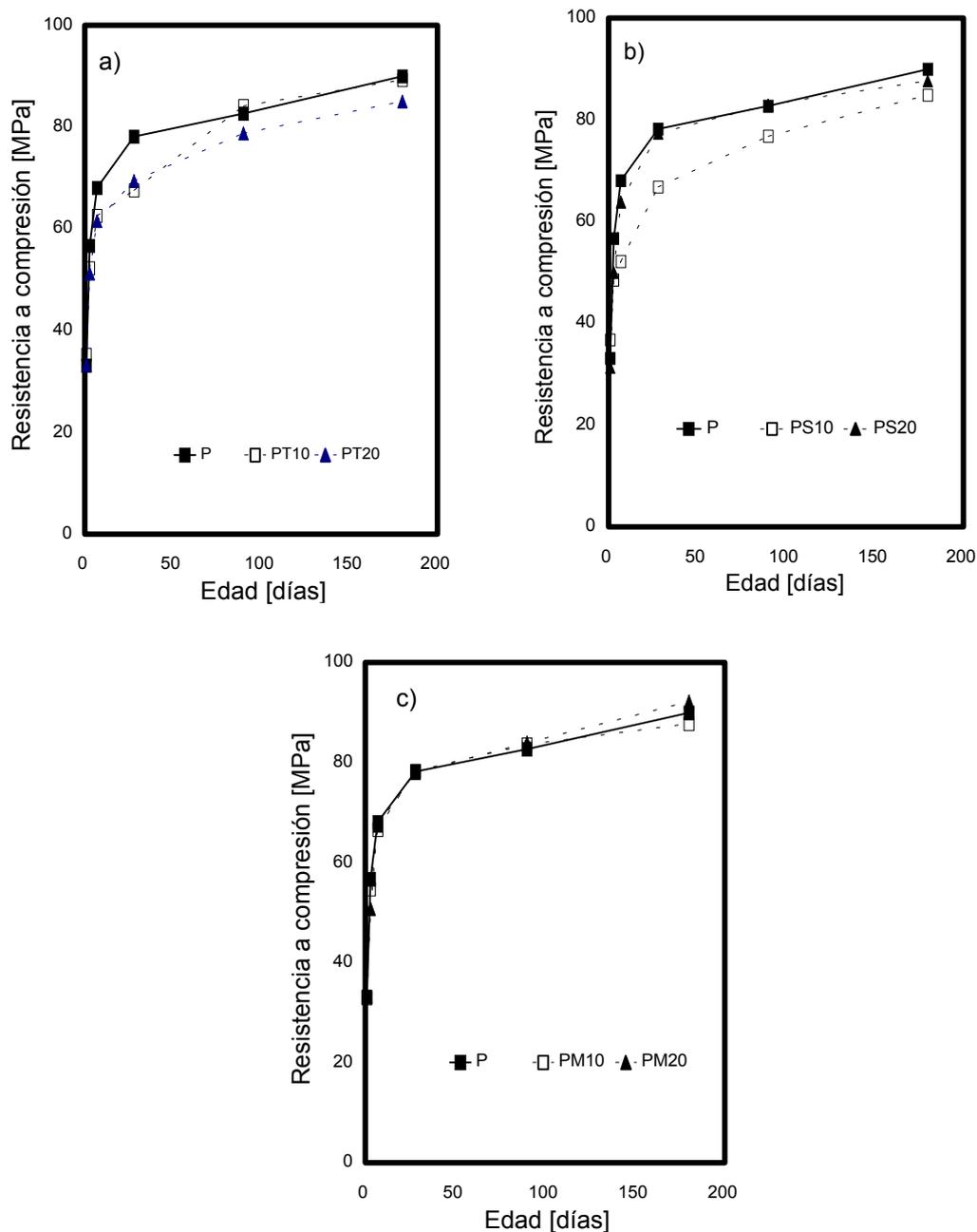


Figura 3.22: Resistencia a compresión en función de la edad de la serie 0.30. a) con filler T, b) con filler S y c) con filler M.

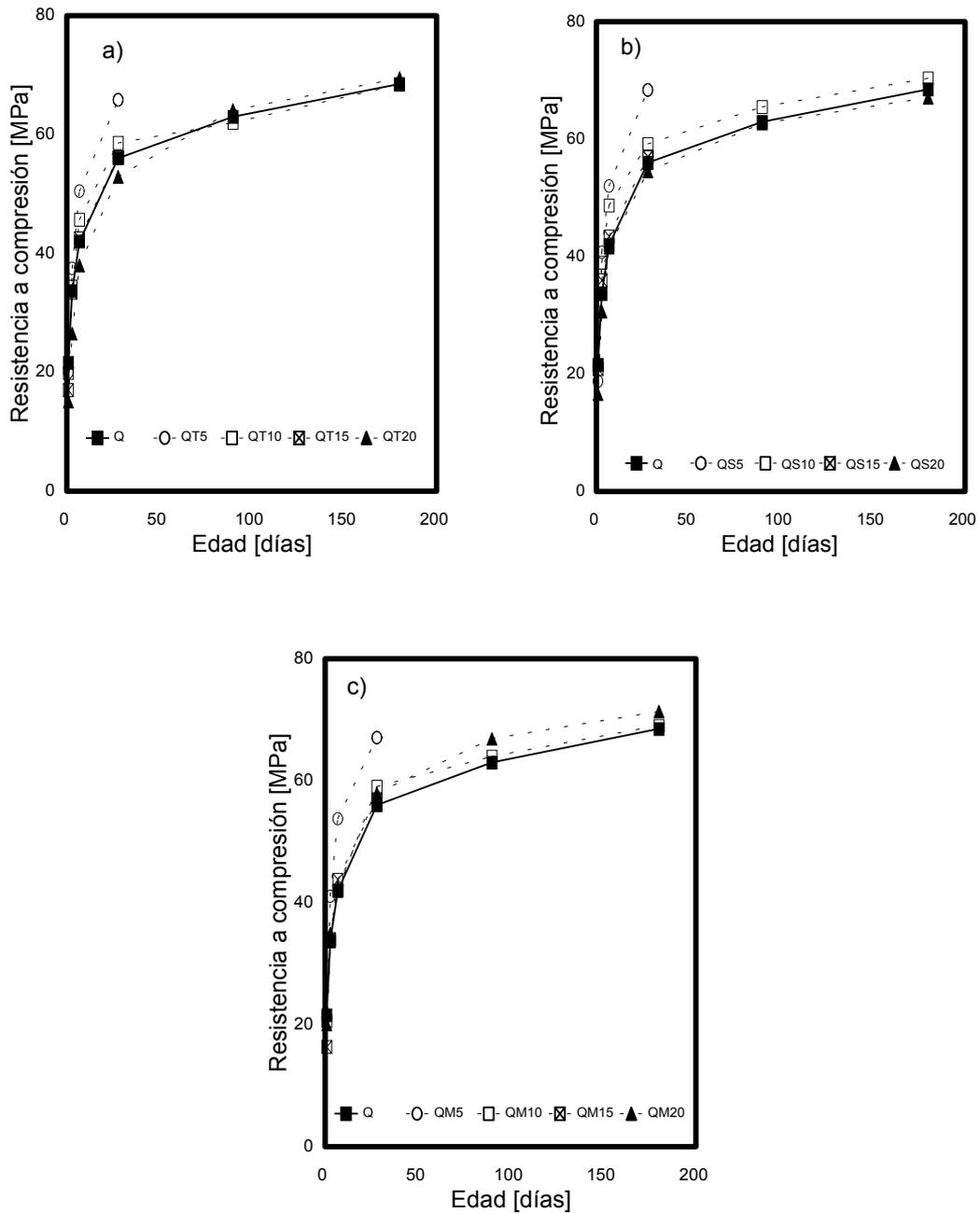


Figura 3.23: Resistencia a compresión en función de la edad de la serie 0.40. a) con filler T, b) con filler S y c) con filler M.

Influencia de la finura filler: La influencia de la finura del filler sobre la resistencia a compresión de la serie 0.30 se muestran en la figura 3.24. De ella se desprende que en la mayoría de las muestras la finura de 1020 m²/kg es la que beneficia en mayor medida a la resistencia compresión.

Por otra parte, de la comparación de la figura 3.25 (serie 0.40) surge que: para los porcentajes de 5 y 15 % no existen diferencias entre la resistencia lograda con las tres finuras, cuando el porcentaje de reemplazo es del orden del 10 %. Las mayores resistencias iniciales se alcanzan con filler de finura 720 m²/kg, y para el 20 % la mayor resistencia la produce la finura de caliza de 1020 m²/kg.

Por último, con la modificación de la finura del filler calcáreo incorporado no se verifica un cambio considerable en la resistencia en la mayoría de los casos estudiados. Probablemente para finuras de filler mayores a 350 m²/kg, se logren efectos similares de dispersión y “empaquetamiento” del cemento mezcla dando como resultado un comportamiento semejante a compresión¹.

Como recapitulación de lo comentado en el párrafo anterior se muestran en las Tablas 3.VI y 3.VII los valores a compresión relativos al patrón para las series 0.30 y 0.40, dichos valores comprenden las edades de 1, 3, 7 y 28 días. De manera análoga al comportamiento registrado en flexión, el aumento en el grado de hidratación no se traduce en un aumento proporcional de la resistencia, pues en la mayoría de los casos el volumen de productos de hidratación de las muestras con filler resulta menor que el de las muestras de control. Por otra parte, el aumento en la disponibilidad de espacio para alojar los productos de hidratación que presentan las muestras con filler de la

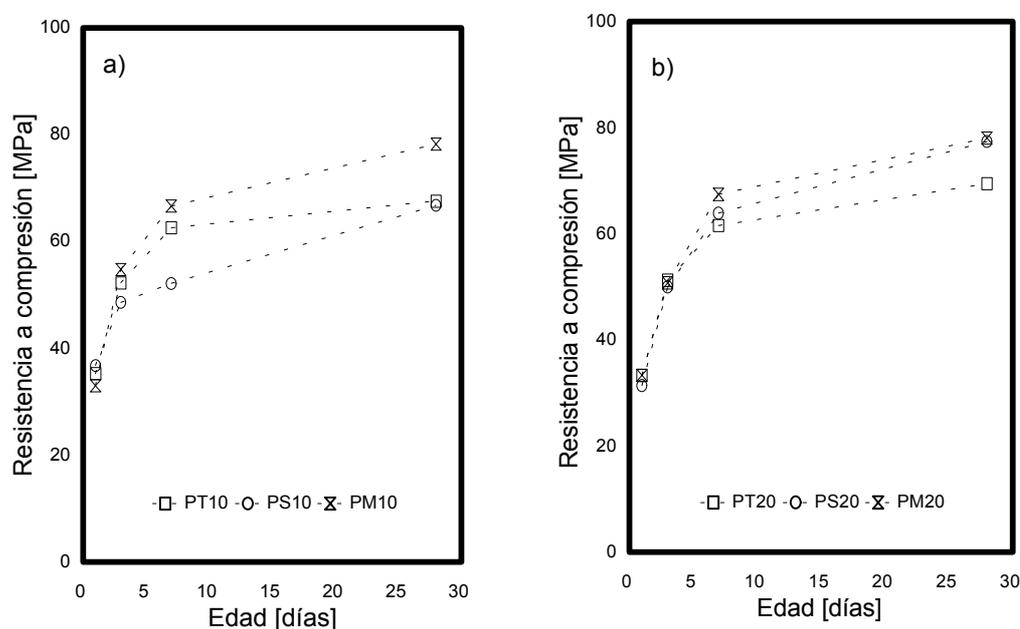


Figura 3.24: Resistencia a compresión en función del contenido de filler de la serie 0.30. a) 10 % y b) 20 % de filler.

¹ S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

serie 0.30, no parece ser un factor tan importante como lo era en la resistencia a flexión, pues la resistencia a compresión alcanzada por las muestras con 10 y 20 % son del mismo orden (Tabla 3.VI). En consecuencia, en estos casos parece ser que el efecto filler tendrá que compensar sólo al efecto de dilución y al aumento de la porosidad capilar debido al incremento de la relación agua - cemento efectiva de las muestras con filler.

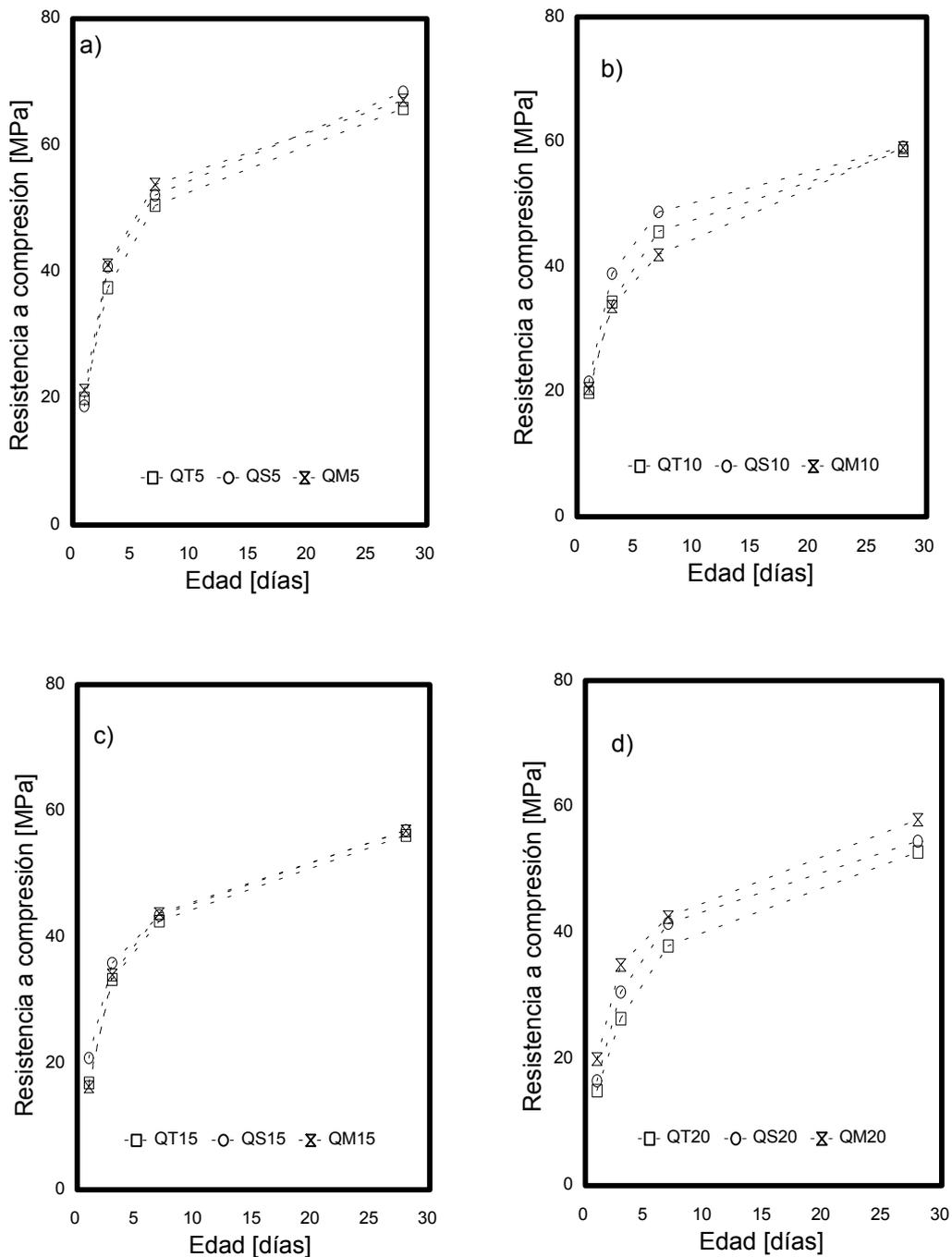


Figura 3.25: Resistencia a compresión en función de la edad de la serie 0.40. a) 5 %, b) 10 %, c) 15 % y d) 20 % de filler.

Resistencia a compresión a igual relación agua - cemento efectiva: En la figura 3.26 se muestra la resistencia relativa a compresión en función de la relación agua - cemento efectiva de las pastas, a las edades de 1, 3, 7 y 28 días. De la misma se desprende que, para relaciones menores a 0.38, las pastas con filler presentan

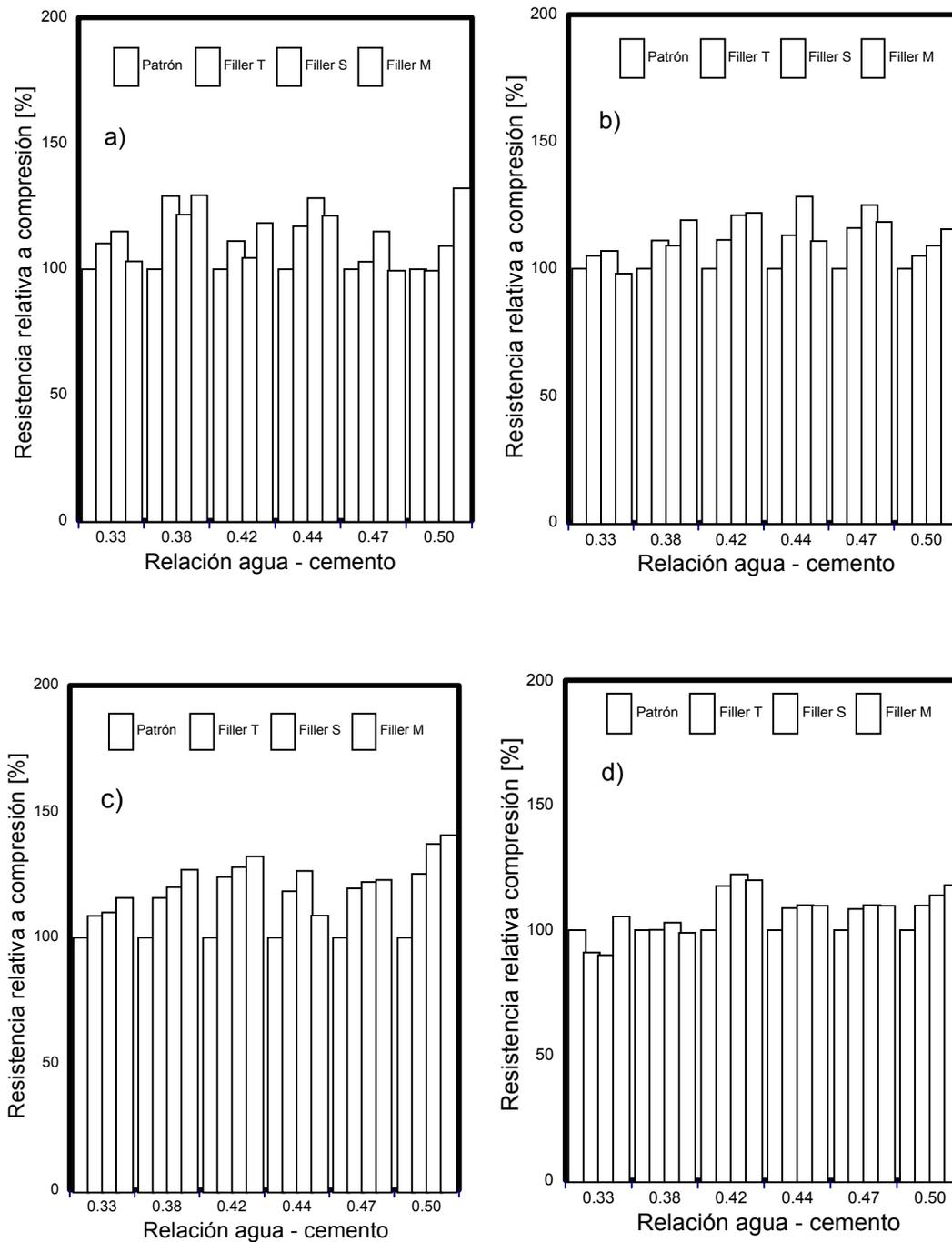


Figura 3.26: Resistencia a compresión relativa en función de la relación a/c efectiva. a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días y d) 28 días.

una ganancia de resistencia hasta los 3 días de hidratación. A partir de esta edad la resistencia relativa de estas disminuye y hacia los 28 días se encuentra comprendida entre el 80 y el 100 % de las pastas de control.

Por otra parte cuando la relación agua - cemento efectiva supera 0.38, en la mayoría de las pastas con filler se registra un importante incremento de la resistencia hasta la edad de 7 días, y a partir de esta edad la velocidad de ganancia de resistencia disminuye. Este comportamiento es similar al mostrado en la resistencia relativa a flexión y demuestra que, a pesar de la mayor cantidad de agua que tienen las muestras de control en todas las edades y el aumento del grado de hidratación del cemento de las muestras con filler, posteriormente este actúa como un diluyente del cemento portland.

En resumen, en función de lo hasta aquí comentado, se puede decir que en la mayoría de los casos, la resistencia a compresión de las pastas con filler calcáreo aumenta entre los 3 y 7 días debido a que el efecto acelerador del filler es mayor que el efecto de dilución. A los 28 días, este parámetro no es afectado en forma considerable por su finura¹ ni por el incremento del porcentaje de la adición; aunque debe considerarse que los aumentos más importantes lo registran las muestras con 5 %.

Resistencia a compresión versus a flexión:

La relación que existe entre la *resistencia a la flexión* (f'_f) y a *compresión* (f'_c) de una muestra puede determinarse a través de ecuaciones empíricas, varias de las sugeridas son del tipo de la siguiente ecuación²:

$$f'_f = k (f'_c)^a \quad (\text{Ec. 1})$$

donde k y a son constantes. La expresión de la ecuación 1, indica que a medida que aumenta la resistencia a compresión de una muestra, la resistencia a flexión también se incrementa, pero a velocidad decreciente. Esto se debe fundamentalmente a que después de 28 días de hidratación, la resistencia a la

¹ S. Sprung and E Siebel. "Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)". Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

² A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I. Editorial LIMUSA. Méjico. pp 103 - 108. (1981).

I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York. p 83. (1979).

tracción aumenta más lentamente que la resistencia a la compresión, de manera que la relación f'_f/f'_c disminuye con el tiempo.

En la figura 3.27, se vuelcan los valores de resistencia a flexión en función de resistencia a compresión de todas las muestras analizadas; la línea llena corresponde a la regresión del patrón, y la línea de puntos a la de las muestras con incorporación de caliza.

Las ecuaciones representativas de las funciones para las muestras sin adición y con adición de filler calcáreo, obtenidas con 36 y 96 observaciones, respectivamente, quedan determinadas por las ecuaciones 2 y 3.

$$f'_f = 0.419 (R_c)^{0.78} \quad r = 0.96 \quad (\text{Ec. 2})$$

$$f'_f = 0.546 (R_c)^{0.71} \quad r = 0.98 \quad (\text{Ec. 3})$$

Del análisis de las ecuaciones 2 y 3 y de la figura 3.27 surge que, para las primeras edades la resistencia a flexión es beneficiada entre el 12 y el 5 %, por la adición de caliza al cemento; en tanto, que para edades superiores a los 28 días este efecto tiende a revertirse.

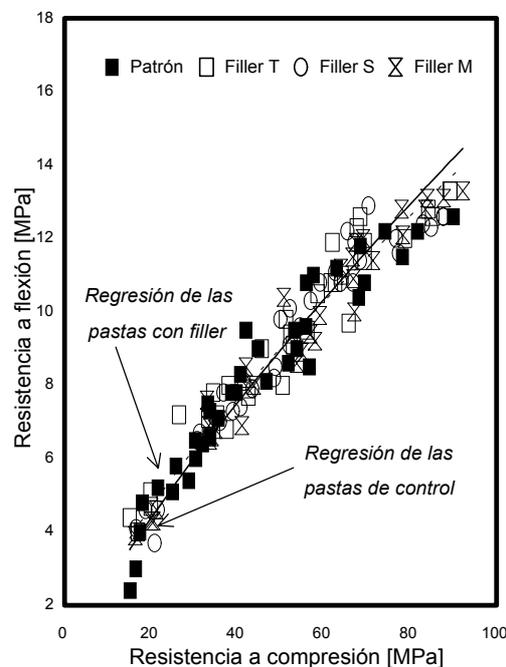


Figura 3.27: Resistencia a compresión en función de la resistencia a flexión de las series 0.30 y 0.40.

A pesar de las bajas variaciones que se producen, las ecuaciones obtenidas verifican que la resistencia a flexión en las primeras edades de hidratación es levemente aumentada por la incorporación de caliza, y a edades más avanzadas, el filler actúa como un diluyente del cemento que aumenta la relación agua - cemento efectiva.

Porosidad de las pastas de cemento mezcla

La porosidad de una pasta de cemento está compuesta por:

1. poros interconectados que forman un espacio continuo dentro del entramado poroso y participan en el transporte de materia a través de la pasta,
2. poros aislados que no se encuentran conectados al medio exterior, y
3. brazos muertos o poros conectados por un sólo lado y pueden ser accesibles desde el exterior pero no participan en el transporte.

Los poros interconectados y los brazos muertos forman parte de lo que se conoce como porosidad abierta o accesible.

La porosidad de la pasta de cemento es un factor dominante con respecto a la resistencia que la misma puede alcanzar. Como en otros sólidos porosos, la relación entre la resistencia (f'_c) y la porosidad (p), puede expresarse de acuerdo a la ecuación 4 ¹.

$$f'_c = f_o e^{(-bp)} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde f_o , corresponde a la resistencia a porosidad nula y b es una constante que depende del tipo de cemento, la edad de la pasta, el grado de hidratación, la relación agua - cemento. Esta ecuación no se ha obtenido teóricamente pero en la mayoría de los casos prácticos puede ser utilizada con un resultado satisfactorio.

Si se asume que la absorción es una medida indirecta de la porosidad abierta, la ecuación 4 puede escribirse como:

$$f'_c = f_o e^{(-bA)} \quad (\text{Ec. 5})$$

¹ I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co, Inc. New York. p 81 (1979).

donde A , corresponde a la absorción de agua o de tetracloruro de carbono (CCl_4) de la pasta.

Absorción a igual relación agua - (cemento + filler): Las figuras 3.28 y 3.29 muestran la relación entre la resistencia a compresión y los resultados obtenidos en los ensayos de absorción de las series con relación agua - (cemento + filler) de 0.30 y 0.40. Las extensiones a y b de estas figuras corresponden a la absorción de agua y de CCl_4 , respectivamente.

Las curvas de regresión para la serie de relación 0.30, quedan determinadas por las ecuaciones 6 (a y b) y 7 (a y b), para la absorción de agua y CCl_4 , respectivamente. El número de observaciones que se ha utilizado para determinar la regresión es de 16 para el patrón y de 36 para las pastas con caliza.

$$\text{Absorción en agua } f'_c = 1398.73 e^{(-14.1 A)} \quad r = 0.88 \quad (\text{Ec. 6.a})$$

$$f'_c = 1416.98 e^{(-18.4A)} \quad r = 0.97 \quad (\text{Ec. 6.b})$$

$$\text{Absorción en } \text{CCl}_4 \quad f'_c = 299.3 e^{(-16.4 A)} \quad r = 0.84 \quad (\text{Ec. 7.a})$$

$$f'_c = 308.98 e^{(-21.2 A)} \quad r = 0.93 \quad (\text{Ec. 7.b})$$

Para la serie correspondiente a la relación de 0.40, las regresiones fueron obtenidas con 24 y 60 observaciones para la muestra de control (ecuación 8.a y 9.a) y con caliza (ecuación 8.b y 9.b), respectivamente.

$$\text{Absorción en agua } f'_c = 1914.06 e^{(-14.7 A)} \quad r = 0.89 \quad (\text{Ec. 8.a})$$

$$f'_c = 1877.24 e^{(-15.0 A)} \quad r = 0.89 \quad (\text{Ec. 8.b})$$

$$\text{Absorción en } \text{CCl}_4 \quad f'_c = 239.9 e^{(-13.6 A)} \quad r = 0.88 \quad (\text{Ec. 9.a})$$

$$f'_c = 229.9 e^{(-15.2 A)} \quad r = 0.90 \quad (\text{Ec. 9.b})$$

Si se comparan los valores de f'_c que se han obtenido en agua y en CCl_4 se puede observar lo siguiente:

1.- Cuando el medio de inmersión es agua, el valor de f_0 correspondiente a la serie 0.40 es mayor que el valor correspondiente a la serie 0.30. Esto puede deberse a que debido a la menor disponibilidad de espacio que posee esta serie ocasionará un menor volumen de productos de hidratación.

2.- Si se analiza cada par de ecuaciones, se puede observar que el valor de la constante f_0 , cuando se estudia la absorción de agua o CCl_4 de las muestras con y sin filler es aproximadamente el mismo, pues este valor depende de la resistencia intrínseca del cemento portland.

3.- Si se comparan para una misma serie el valor de f_0 obtenido en agua y CCl_4 se puede observar que el valor de f_0 es mayor cuando la muestra se sumergió en agua. Esto es ocasionado por la diferencia de tamaños de poros que mide cada uno de estos líquidos.

Por último, a partir de las figuras 3.28 y 3.29 y de las ecuaciones 6 a 9, se puede ver que, en la mayoría de las pastas estudiadas se observa que, para un mismo nivel de resistencia a compresión, la absorción en agua y en CCl_4 en general disminuye con la adición de caliza.

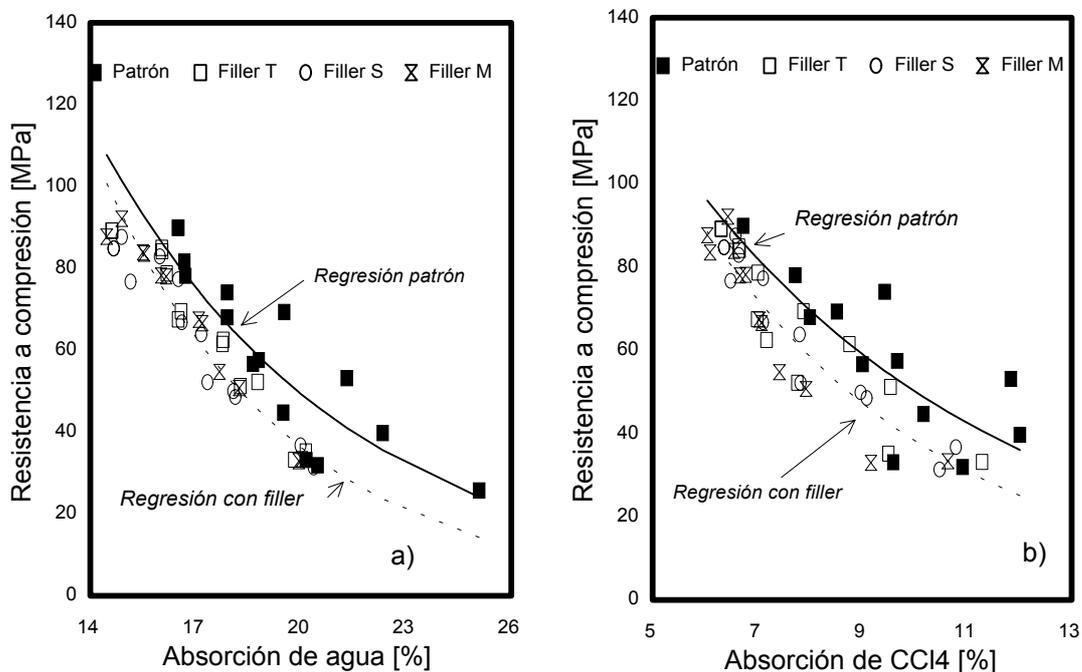


Figura 3.28: Resistencia a compresión en función de la porosidad de la serie 0.30. a) absorción de agua y b) absorción de CCl_4 .

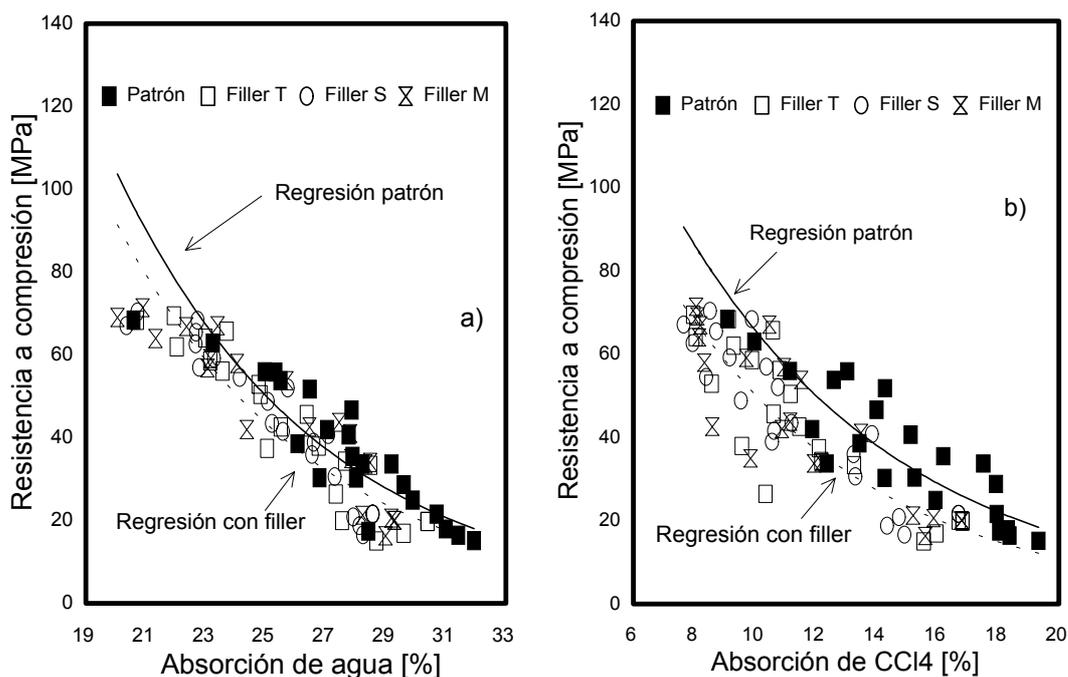


Figura 3.29: Resistencia a compresión en función de la porosidad de la serie 0.40. a) absorción de agua y b) absorción de CCl_4 .

En la matriz de los cementos con filler existen dos efectos contrapuestos que afectan a la porosidad de las muestras a cualquier edad, por un lado el aumento del grado de hidratación y por otro el incremento de la relación agua - cemento efectiva. De acuerdo a las figuras 3.28 y 3.29, el primero de los efectos siempre resulta predominante sobre el segundo. Pero, los valores de absorción, también se encuentran influenciados por la distribución de tamaños de poros, la conectividad que exista entre ellos y su tortuosidad. En las pastas con filler, la presencia de éste puede incrementar el tamaño y la tortuosidad de los poros y disminuir su conectividad¹, en consecuencia una disminución de la absorción no siempre conllevará a una disminución de la porosidad.

Por estos motivos, resulta más apropiado conocer como se modifica la porosidad capilar (P_c), la cual puede calcularse según Powers² como lo indica la ecuación 10.

$$P_c = a/c - 0.36 \alpha \quad (\text{Ec.10})$$

¹ H. Hornain et al. "Diffusion of Chloride Ions in Limestone Filler Blended Cement Pastes and Mortars". Cement and Concrete Research. Vol. 25, N° 8. pp 1667 - 1678. (1995)

² S. Mindess & J. Young. "Concrete". Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs. p 105. (1981).

De esta ecuación se desprende que en cualquier estado de la hidratación los poros capilares representan la parte del volumen de la pasta que no ha sido llenado por productos de hidratación. Como estos productos ocupan más del doble del volumen del cemento anhidro, el volumen del sistema capilar se reduce a medida que avanza la hidratación. Por otra parte, y debido a que se ha adoptado la hipótesis de que el filler calcáreo permanece "no activa" durante la hidratación, en cualquier etapa de la misma, el volumen de filler permanecerá constante y la porosidad capilar de la muestra dependerá de los volúmenes iniciales de cemento y agua y del volumen total de productos de hidratación.

En la figura 3.30 se muestra la porosidad capilar calculada en función de la edad para las series con relación agua (cemento + filler) de 0.30 y 0.40. En ella se puede observar que este parámetro aumenta a medida que se incrementa el contenido de filler en el sistema, contradiciendo el comportamiento registrado en absorción y verificando que el filler calcáreo produce un incremento de la tortuosidad y modifica la conectividad de la estructura de poros.

Absorción a igual relación agua - cemento efectiva: En la figura 3.31 se muestra la relación que existe entre la relación agua - cemento efectiva y la porosidad capilar calculada. De ellas se desprende que para relaciones agua - cemento menor a 0.38, la porosidad de las pastas con filler sólo es levemente menor que la correspondiente al control hasta la edad de 7 días, para relaciones mayores esta diferencia se acentúa. A la edad de 28 días la porosidad calculada de las pastas con y sin filler son del mismo orden, esto pone de manifiesto que el aumento de la porosidad debido al incremento de la relación agua - cemento efectiva de las pastas de control es compensado con el posterior incremento en el grado de hidratación del cemento portland.

Como resumen de lo comentado sobre este tema, puede decirse que a igual relación agua - (cemento + filler), la presencia de caliza molida en el cemento aumenta la porosidad capilar total y disminuye la absorción de las pastas de cemento mezcla, debido a un incremento en la tortuosidad de los poros y su conectividad. En tanto que a igual relación agua - cemento efectiva, a 28 días la porosidad capilar de las muestras de control y con filler son del mismo orden, es probable que en este caso el aumento de porosidad de las muestras de control por mayor contenido de agua se compense con el efecto de dilución del cemento de las muestras con filler. La porosidad capilar es un factor predominante sobre la resistencia mecánica que alcanzarán los cementos mezcla, en tanto que la tortuosidad y la conectividad de los

poros resultan parámetros muy importantes cuando se analiza la durabilidad de los cementos con fillers.

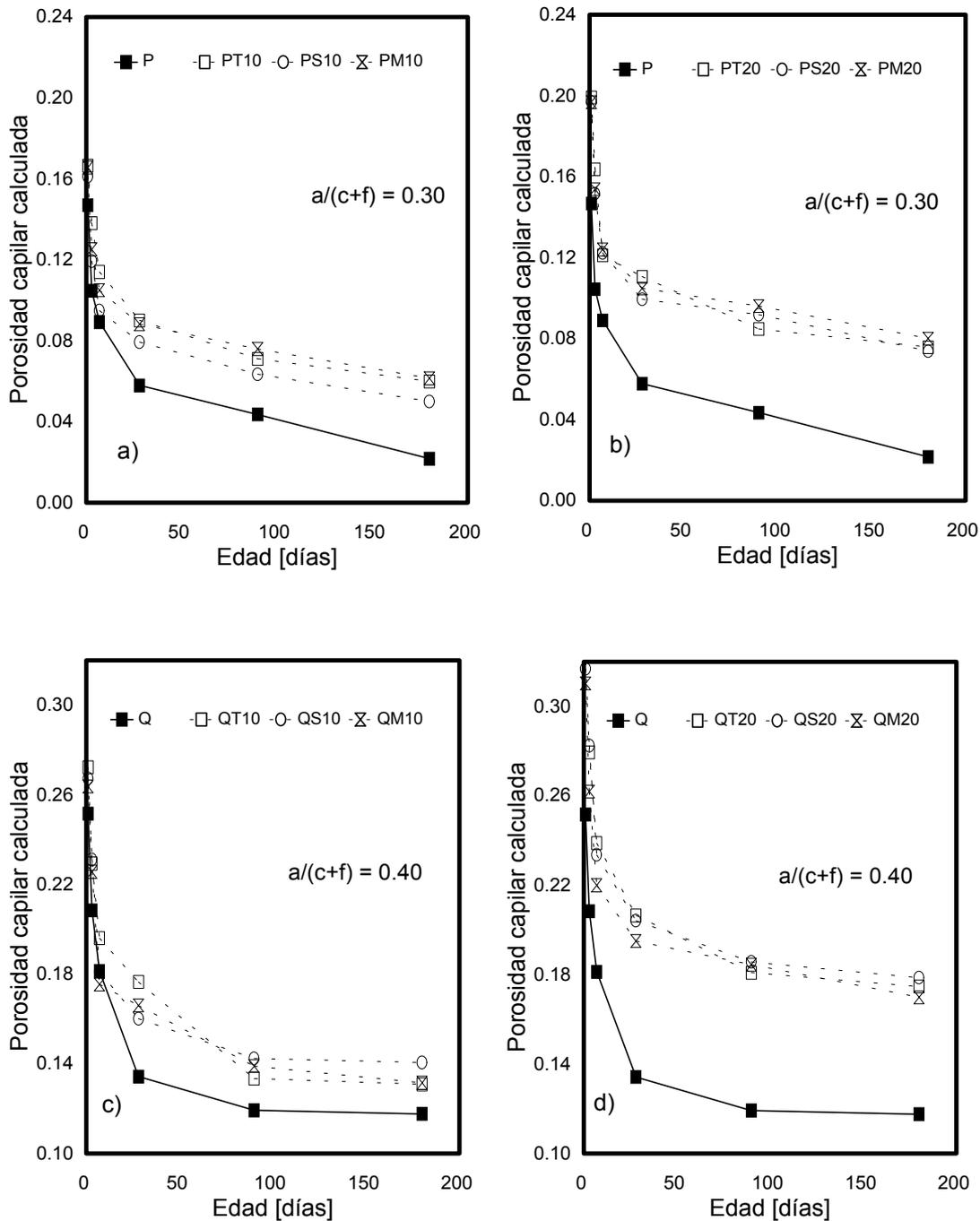


Figura 3.30: Porosidad capilar calculada en función de la edad. a) Serie 0.30 con 10 % de filler, b) Serie 0.30 con 20 % de filler, c) Serie 0.40 con 10 % de filler y d) Serie 0.40 con 20 % de filler.

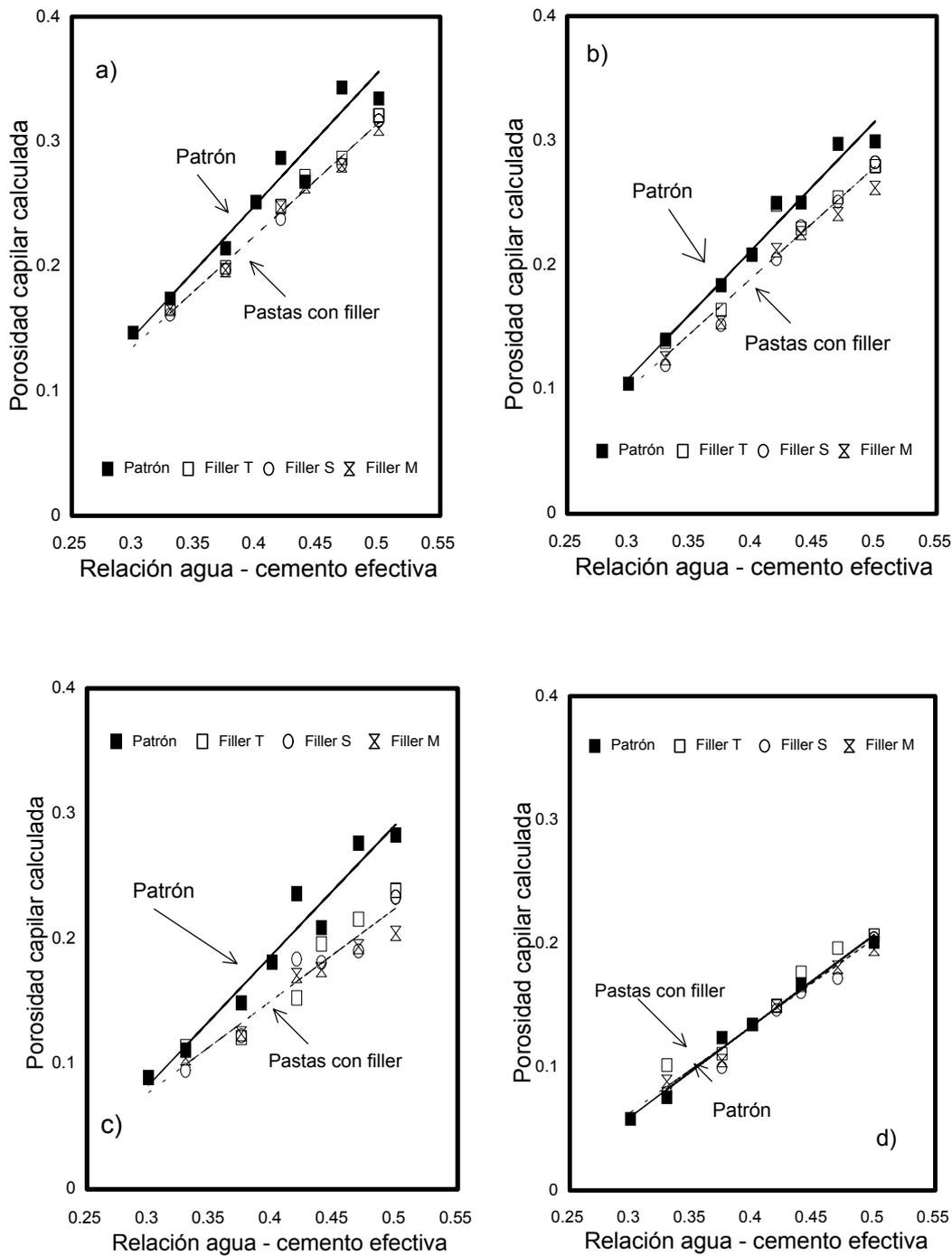


Figura 3.31: Porosidad capilar calculada en función de la relación agua - cemento efectiva de las pastas. a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días y d) 28 días.

Relación gel - espacio

Específicamente, la resistencia de una pasta de cemento portland a un determinado grado de hidratación depende de la composición química y propiedades

físicas del cemento, de la presencia o ausencia de adiciones, del tipo de adiciones y de la temperatura a la que se producen los procesos de hidratación. Todos estos parámetros determinan el tipo y el volumen de los productos de hidratación y consecuentemente la relación gel - espacio (X) de la pasta¹.

En la figura 3.32 se muestra la resistencia a compresión (f'_c) de todas las muestras en función de la relación gel - espacio (X). La ecuación representativa de esta variación para todas las pastas estudiadas queda determinada por la ecuación 11 obtenida a partir de 132 observaciones.

$$f'_c = 133.21 X^{2.85} \quad r = 0.97 \quad (\text{Ec. 11})$$

A partir de la ecuación 11, se desprende que la máxima resistencia que pueden alcanzar las muestras es 133.21 MPa cuando $X = 1$. Además, la constante n tiene un valor de 2.85 comprendido entre 2.6 y 3.0 coincidiendo con la bibliografía².

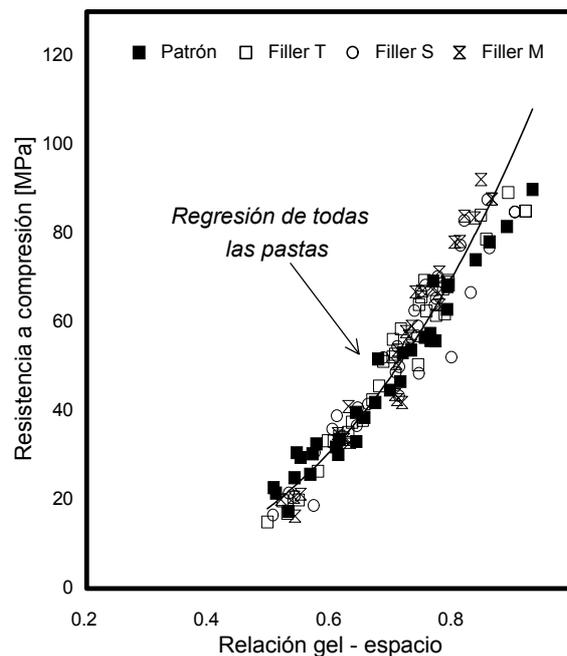


Figura 3.32: Resistencia a compresión en función de la relación gel - espacio de las pastas estudiadas.

¹ T.C. Powers. "The non Evaporable Water Content of Hardened Portland - Cement Paste. Its Significance for Concrete Research and its Method of Determination". ASTM Bulletin. pp 68 - 75. Mayo. (1949).

² P.K. Mehta & P. Monteiro. "Concrete: Structure, Properties and Materials". Prentice Hall, Inc, New Jersey. USA. pp 44 - 45. (1993).

El análisis de la figura 3.32 permite ver que, tanto las muestras con filler como las muestras de control, siguen el mismo comportamiento con respecto a la resistencia que alcanzarán a una determinada relación gel - espacio.

Como ya se ha demostrado, a igual relación agua - (cemento + filler), las muestras con caliza poseen un mayor grado de hidratación y una mayor porosidad capilar. Cuando el efecto de dilución del cemento es compensado o equilibrado por el efecto acelerador de la hidratación dado por el filler, la porosidad capilar de las muestras deberá ser la misma. En consecuencia la relación gel - espacio también lo será, independientemente de la cantidad y finura de la caliza incorporada al cemento.

Por otra parte, que las muestras posean la misma relación gel - espacio y consecuentemente la misma resistencia, no necesariamente implicará que tengan la misma distribución y tamaños de poros, tortuosidad y/o conectividad, por lo que el comportamiento de las muestras con filler, frente a los problemas de durabilidad podrá ser diferente.

En resumen y en función de lo expuesto, se puede determinar que el reemplazo parcial de cemento por filler produce dos efectos favorables que pueden incrementar la resistencia: la aceleración de la hidratación del cemento y la disminución de la macroporosidad abierta. En contraposición la resistencia puede disminuir por el efecto de dilución del cemento ocasionado por el filler. Consecuentemente, la conjugación de todos estos factores es la que determinará la cantidad de filler que se puede reemplazar por cemento para obtener las propiedades mecánicas deseadas.

CAPITULO

4

CONCLUSIONES

CEMENTOS CON FILLER CALCAREO

Viviana Bonavetti

Conclusiones

De acuerdo a los estudios realizados, los resultados obtenidos y para el conjunto de materiales analizados en la presente tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. *Efecto químico CaCO_3* : Las reacciones de hidratación que se producen en los sistemas puros o en las pastas de cemento con filler, dependen de las cantidades relativas de los compuestos que forman la mezcla, la velocidad de difusión de los iones constituyentes y de solubilidad relativa de los productos de hidratación que cristalizan.

Sistema C_3A - CSH_2 - CH : El C_3A en presencia de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CH reacciona para formar en el inicio *ettringita* y *monosulfoaluminato de calcio hidratado* y posteriormente sólo *ettringita*. Además durante el transcurso de esta reacción no parece involucrarse directamente el CH .

La falta de estabilidad del monosulfoaluminato de calcio puede justificarse por la ausencia de C_3A o aluminatos hidratados y el exceso de $\text{SO}_4^{=}$ en el sistema. Pues bajo estas condiciones, y debido a la solubilidad de estos productos, el monosulfoaluminato se descompone para formar *ettringita*, el cual es un compuesto más estable por ser menos soluble.

Sistema C_3A - CC - CH : Con la incorporación de CaCO_3 y CH , las reacciones del C_3A que se producen son: *hidróxido de hemicarboaluminato de calcio* y *monocarboaluminato de calcio* y a continuación sólo *monocarboaluminato de calcio*. En este sistema cerca del 77 % de CaCO_3 y el 75 % de CH es consumido durante la reacción.

Sistema C_3A - CSH_2 - CH : El C_3A en presencia de CaCO_3 , CH y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, reacciona con los tres compuestos para dar *ettringita*, *monosulfoaluminato de calcio*, *hidróxido de hemicarboaluminato de calcio* y *monocarboaluminato de calcio*. A pesar de esto, el C_3A tiene mayor afinidad con el yeso que con el CaCO_3 , pues a los 30 minutos casi todo el yeso ha reaccionado quedando una mayor proporción de CaCO_3 sin combinar que en la muestra sin yeso (C_3A - CSH_2 - CH).

Pasta de cemento portland: Los productos resultantes de la reacción del C_3A con el yeso son: *ettringita* y *monosulfoaluminato de calcio*. La *ettringita* no permanece estable y con el avance de la hidratación comienza su conversión a

monosulfoaluminato de calcio. A pesar de ser la ettringita un compuesto más estable (por ser menos soluble) que el monosulfoaluminato de calcio, la transformación está gobernada por la cantidad en exceso de C_3A y la deficiencia de iones $SO_4^{=}$ y no por la solubilidad relativa de los productos de hidratación.

Pasta de cemento portland con filler: En la pasta de cemento con filler y como resultado de la reacción del C_3A con el yeso y el $CaCO_3$ de la caliza, cristaliza primero la *ettringita* y posteriormente el *monocarboaluminato de calcio*. Con el transcurso de la hidratación se produce la conversión de la ettringita a *monosulfoaluminato de calcio*, mientras que después de los 28 días se produce la descomposición de este último compuesto.

De acuerdo a los productos de solubilidad, el más estable de estos tres compuestos es la ettringita y en forma decreciente le siguen el monocarboaluminato de calcio y el monosulfoaluminato de calcio. Consecuentemente, en ausencia de C_3A o aluminatos hidratados, parte del *monosulfoaluminato de calcio* se descompone y se combina con el $CaCO_3$ para formar *monocarboaluminato de calcio* y el resto del monosulfoaluminato de calcio se combina con los iones $SO_4^{=}$ liberados por esta reacción para dar *ettringita*.

Comparación entre el sistema $C_3A - CSH_2 - CH$ y la pasta de cemento portland: Los productos de hidratación que se obtienen por la reacción del C_3A y el yeso en ambos casos son los mismos: *ettringita* y *monosulfoaluminato de calcio*. Pero, el desarrollo de la hidratación es diferente, pues en las reacciones que se producen en el sistema $C_3A - CSH_2 - CH$ se encuentran gobernadas por la solubilidad de los productos de hidratación, provocando la transformación del monosulfoaluminato de calcio en ettringita. En tanto que las reacciones en la pasta de cemento portland están regidas por el exceso de C_3A o aluminatos hidratados y la deficiencia de yeso, originando la conversión de la ettringita en monosulfoaluminato de calcio.

Comparación entre el sistema $C_3A - CC - CSH_2 - CH$ y la pasta de cemento con filler: El mecanismo de hidratación de ambas muestras no parece diferir demasiado. Después de los 28 días de hidratación, los productos de reacción en la pasta de cemento con filler dependen de la solubilidad de los mismos. Esta situación también podría ocasionarse con posterioridad a las 24 horas de hidratación en el sistema $C_3A - CC - CSH_2 - CH$ debido a que a partir de esa

edad no existe C_3A remanente y queda suficiente cantidad de $CaCO_3$ para reaccionar.

2. *Efecto físico del filler*: En la evaluación del efecto físico que produce el filler calcáreo sobre el cemento portland, se producen dos efectos contrapuestos: el *efecto filler* y el *efecto de dilución*. El primero produce un incremento en el grado de hidratación del cemento, en tanto que el segundo provoca una menor cantidad de cemento para hidratar. Además cuando la relación agua - (cemento + filler) es menor a 0.37 se adiciona un tercer factor que es la disponibilidad de espacio para alojar los productos de hidratación.

Para cualquier relación agua - cemento o relación agua - (cemento + filler) la incorporación de filler produce un importante aumento en el grado de hidratación del cemento fundamentalmente en el período de tiempo comprendido entre los 3 y los 7 días.

Por otra parte, el aumento en el contenido del filler en la pasta, independientemente de la finura del mismo, incrementa el efecto físico. Es probable que para una finura de filler mayor a $360 \text{ m}^2/\text{kg}$, los efectos de *dispersión del cemento* y la *formación de núcleos de cristalización* que el filler crea produzcan comportamientos similares.

Pero, a pesar de la acción beneficiosa que produce el filler en las primeras edades, no siempre existirá una compensación total del efecto de dilución el cual se encuentra presente durante toda la hidratación del cemento.

3. Comportamiento mecánico y porosidad de los cementos mezclas

Resistencia a flexión: La resistencia a flexión de todas las muestras con filler a las distintas edades estudiadas se encuentran comprendidas entre el 90 y 110 % del patrón. Cuando la relación agua - (cemento + filler) es menor a 0.38 el mejor comportamiento lo registran las muestras con 20 % de adición, en tanto que para la relación agua - (cemento + filler) mayor a 0.38 las resistencias más altas se registran cuando el porcentaje de adición no supera el 10 %.

La diferencia en el comportamiento de ambas series puede deberse a que, en la serie 0.30 está gobernada en mayor medida por el aumento en la disponibilidad de espacio para alojar los productos de hidratación y por el efecto filler, que por el efecto de dilución. En tanto que en la serie 0.40 el efecto de dilución se hace preponderante sobre el efecto filler a medida que el contenido del mismo aumenta y transcurre el tiempo de hidratación.

Resistencia a compresión: La incorporación de hasta 20 % de filler calcáreo al cemento portland no afecta la resistencia a compresión última que poseen las pastas. Aunque la mayor ganancia de resistencia con respecto al patrón se obtiene, en la mayoría de las muestras, en el período comprendido entre los 3 y los 28 días.

La disminución de la ganancia de resistencia a edades avanzadas de las pastas con filler pone en evidencia que el efecto filler pierde importancia a medida que transcurre el tiempo de hidratación y que el efecto de dilución se hace cada vez más preponderante. En consecuencia las propiedades mecánicas que tendrá un cemento portland con filler calcáreo será función exclusiva de la competencia entre estos dos efectos.

Resistencia a compresión versus resistencia a flexión: La relación entre la resistencia a flexión y la resistencia a compresión en las primeras edades de la hidratación es levemente mayor en las muestras con filler que en las pastas de control. A edades más avanzadas este comportamiento se revierte probablemente debido a que el efecto de dilución del cemento afecta en mayor medida a la resistencia a flexión que a compresión.

Porosidad de las pasta de cemento mezcla: En general, a igual relación agua - (cemento + filler), la presencia de caliza molida en el cemento aumenta la porosidad capilar total y disminuye la absorción de las pastas de cemento mezcla, debido a un incremento en la tortuosidad de los poros y su conectividad. En tanto que a igual relación agua - cemento efectiva, a 28 días la porosidad capilar de las muestras de control y con filler son del mismo orden, es probable que en este caso el aumento de porosidad de las muestras de control por mayor contenido de agua se compense con el efecto de dilución del cemento de las muestras con filler.

Finalmente, de los efectos analizados en esta tesis, el responsable mayoritario de las propiedades resistentes y la porosidad de las muestras con cemento mezcla, es el efecto físico otorgado por la presencia del filler calcáreo en la pasta.

CAPITULO

5

REFERENCIAS

CEMENTOS CON FILLER CALCAREO

Viviana Bonavetti

Referencias

- ACI 225-85. *"Guide to the Selection and Use of Hydraulic Cements"*. ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete. p 225R-6. (1991).
- I. Adams and R. Race. *"Effect of Limestone Additions Upon Drying Shrinkage of Portland Cement Mortar"*. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 41 - 50. Abril. (1990).
- V Angelelli, J. Villa & J. Suriana. *Anales del Lemit* 2, pp 89 - 93. (1973).
- A. Barker and J. Matthews. *"Concrete Durability Specification by Water/Cement or Compressive Strength for European Cement Types"* Durability of Concrete. Third International Conference, Detroit. SP 145-62, pp 1135 - 1159. (1994).
- J. Baron and C. Douvre. *"Technical and Economical Aspects of the Use of Limestone Filler Additions in Cement"*. World Cement. Vol. 18, N° 3, pp 100 - 104. Abril. (1987).
- J. Beaudoin and P.W. Brown *"The Structure of Hardened Cement Paste"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 516. (1992).
- J. Bensted. *"Some Hydration Investigation Involving Portland Cement - Effect of Calcium Carbonate Substitution for Gypsum"*. World Cement Technology. pp 395 - 406. Nov. (1980).
- J. Bensted. *"Further Hydration Investigations Involving Portland Cement and the Substitution of Limestone for Gypsum"*. World Cement. pp 383 - 392. Dec. (1983).
- R.H. Bogue and W. Lerch. *"Hydration of Portland Cement Compounds"*. Ind. Engng Chemistry. N° 8, Vol. 26, pp 837 - 847. (1934).
- R.H. Bogue. *"The Chemistry of Portland Cement"*. The Maple Press Company. USA (1947).
- J.P. Bomble, G. Bellina et B. Mortureux. *"Détermination des Curves Granométriques et des Aires Massiques des Constituents de Mélanges Cobroyés: Applications aux Fillers et aux Laitiers"*. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil. Vol. IV, pp. 74 - 80 (1986).
- J.P. Bomble. *"Rhéologie du Béton Frais: Influence de L'ajout de Fillers aux Ciments"*. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, Vol. IV, pp. 190 - 196 (1986).

- V. Bonavetti and E. Irassar. *"The Effect of Stone Dust Content in Sand"*. Cement and Concrete Research. Vol. 24, N° 3, pp 580 - 590. (1994).
- G. Brobowski, J. Wilson and K. Daugherty. *"Limestone Substitutes for Gypsum as Cement Ingredient"*. Rock Products. pp 64 - 67. Febrero. (1977).
- Yu M. Butt, V.M. Kolbasov and V.V. Timashev. *"High Temperature Curing of Concrete under Atmospheric Pressure"*. Proc. International Congress of the Chemistry of Cement. Tokyo, Vol. III, pp 437 - 476. (1968).
- V.C. Campiteli and M.C. Florindo. *"The Influence of Limestone Additions on Optimum Sulfur Trioxide Content in Portland Cement"*. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 30 - 40. Abril. (1990).
- de Larrad, François. *"Formulation et Propriétés des Bétons à très Hautes Performances"*. Rapport de Recherche, LPC N° 149, (1988).
- J. Deja, J. Malolepszy and G. Jaskiewicz. *"Influence of Chloride Corrosion on the Durability of Reinforcement in the Concrete"*. Durability of Concrete. Second International Conference. Montreal, Canadá. ACI SP 126-27, pp 511 - 525. (1991).
- H.G. Ellerbrock, S. Spung and K.Kuhlmann. *"Particle Size Distribution and Properties of Cement. Part III: Influence of Grinding Process"*. Zement-Kalk-Gips. Vol. 43, N° 1, pp. 13 - 19 (1990).
- L. Eperjesi. *"Microestructura y Características Mecánicas de Pastas de Cemento Portland con Puzolanas"*. Proc. 10° Reunión Técnica. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Olavarría. Argentina. Tomo 1, pp. 91 - 111. Octubre. (1991).
- M.J. Escorihuela, Y. Menéndez y F. Triviño. *"Influencia del Filler Calizo en Morteros de Cemento Portland"*. Materiales de Construcción. Vol. 43, N° 229, pp 17 - 24. (1993).
- R. Feldamn, V. Ramachandran and P. Sereda. *"Influence of CaCO₃ on the Hydration of C₃A"*. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 48, N° 1, pp. 25 - 30. Jan. (1965).
- R.F. Feldman, V.S. Ramachandran and J.J. Beaudoin. *"Influence of Magnesium and Sodium Chloride Solutions on Durability of Mortar Containing Calcium Carbonate"*. II Cemento. Vol. 89, N° 4, pp. 195 - 208. (1992).
- P. Fierens, A. Verhaegen and J. Verhaegen. *"Etude de la Formation de l'hydrocarboaluminate de Calcium"*. Cement and Concrete Research. Vol. 4, N° 5, pp. 695 - 707. (1974).

- P. Gegout, H. Hornain, B. Theret, B. Mortureux, J. Volant and Regourd. *"Texture et Performance des Ciments Fillérisés"*. Proc. 8th International Congress of the Chemistry of Cement. Vol. IV, pp 197 - 203. Río de Janeiro. Brasil. (1986).
- G. Giaccio, A. Giobanbatista y R. Zerbino. *"Hormigones Especiales"*. LEMIT. Año 2 N° 3. pp 19 - 20.
- A. Goldman and A. Bentur. *"Effects of Pozzolanic and non-reactive Microfillers on the Transition Zone in High Strength Concretes"*. Interfaces in Cementitious Composites. Proc. N° 18 of the RILEM International Conference. pp 53 - 61. (1993).
- E. Gutierrez Ríos. *"Química Inorgánica"*. Ed Reverté, SA. Barcelona, España. pp. 767 - 774. (1984).
- W. Gutteridge and J. Dalziel. *"Filler Cement. The Effect on the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part 1: A Fine non - Hydraulic Filler"*. Cement and Concrete Research. Vol. 20, N° 5, pp. 778 - 782. (1990).
- W. Gutteridge and J. Dalziel. *"Filler Cement. The Effect on the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part 2: Fine Hydraulic Binders"*. Cement and Concrete Research. Vol. 20, N° 6, pp. 853 - 861. (1990).
- F. Hernández, Y. Menéndez y F. Triviño. *"Influencia del Filler Calizo en las Propiedades de los Morteros a Resistencia Constante"*. Materiales de Construcción. Vol. 44, N° 233, pp. 39 - 43. (1994).
- R.D. Hooton. *"Effects of Carbonate Additions on Heat of Hydration and Sulphate Resistance of Portland Cement"*. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 73 - 81. Abril. (1990).
- Hornain, J. Marchand, V. Duhot and M. Moranville-Regourd. *"Diffusion of Chloride Ions in Limestone Filler Blended Pastes and Mortars"*. Cement and Concrete Research. Vol. 25, N°8, pp 1667 - 1678. (1995).
- S Husson, B Guilhaot and J Pera. *"Influence of Different Fillers on the Hydration of C₃S"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 83 - 89. (1992).
- K. Ingram, M Poslusny, K. Daugherty and W. Rowe. *"Carboaluminate Reactions as Influenced by Limestone Additions"*. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 14 - 23. Abril. (1990).

- K. Ingram and K. Daugherty. *"Limestone Additions to Portland Cement: Uptake, Chemistry and Effects"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. II, pp. 181 - 186. (1992).
- J. Jambor. *"Influence of $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on the Structure of Cement Paste"*. Proc. 7th. International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Francia. Vol. IV, pp. 487 - 492 (1980).
- W. Klemm and L. Adams. *"An Investigation of the Formation of Carboaluminate"*. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 60 - 72. Abril. (1990).
- P. Krstulovic. *"A New Approach in Evaluation of Filler Effect in Cement. Effect on Strength and Workability of Mortar and Concrete"*. Cement and Concrete Research. Vol. 24, N° 4, pp. 721 - 727. (1994).
- H. Kusel and H. Poellamnn, *"Hydration of C_3A in Presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 "*. Cement and Concrete Research. N° 5, Vol. 21, pp 885 - 895. (1991).
- F.M. Lea. *"The Chemistry of Cement and Concrete"*. Chemical Publishing Company. (1971).
- F. Massazza and M. Daimon. *"Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 383 - 446. (1992).
- L. L. Mayfield. *"Limestone Additions to Portland Cement. An Old Controversy Revisited"*. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, pp 3 - 13. Abril. (1990).
- P.K. Mehta and P Monteiro. *"Concrete: Structure, Properties and Materials"*. Prentice Hall, Inc, New Jersey. USA. (1993).
- M. Mena Ferrer. *"Efecto de las Puzolanas en el Concreto Fresco"*. Revista IMCYC 112, Vol. 18, pp 23 - 36. Méjico. (1980).
- Y. Menéndez, F. Triviño y F. Hernández. *"Influencia de la Adición de Filler Calizo sobre el Fraguado del Cemento"*. Materiales de Construcción. Vol. 43, N° 231, pp 25 - 28. (1993).
- S. Mindess and J. Young. *"Concrete"*. Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs. (1981).
- K. C. Narang. *"Portland and Blended Cement"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 244 - 245. (1992).
- M. Nehdi and S. Mindess. *"Optimization of High Strength limestone Filler Cement Mortars"*. Cement and Concrete Research. Vol. 26, N° 6, pp 883 - 893. (1996).

- A. Negro and G. Abbiati. *"On the Use of Limestone to Control Cement Setting"*. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil. Vol. IV, pp. 109 - 113 (1986).
- A. Neville. *"Tecnología del Concreto"*. Tomo I y II. Editorial LIMUSA. Méjico. (1981).
- R. Northwood, B. Chojnacki and R. Newell. *"Strength and Durability of Concretes Made with Type 10 Cements Used in Ontario"*. Concrete Durability. Katharine and Bryant Mather International Conference. SP 100-54, pp 973 - 996. (1987).
- I. Opoczky. *"Progress of the Particle Size Distribution During the Intergrinding of a Clinker-Limestone Mixture"*. Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 12, pp. 648 - 651 (1992).
- A.M. Paillère et M. Raverdy. *"L' influence d'ajouts Inertes ou Actifs sur les Propriétés des Ciments"*. Bulletin des Laboratoires des Points et Chaussées. N° 90, pp 49 - 60. Junio (1977).
- H. Poellmann. *"Incorporation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH in Hydration Products of Tricalciumaluminum"*. Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. India. Vol. IV, pp. 363 - 369 (1992).
- S. Popovics. *"Concrete Materials, Properties Specifications and Testing"*. 2° edition. Noyes Publications. New Jersey. (1992).
- T.C. Powers. *"The non Evaporable Water Content of Hardened Portland - Cement Paste. Its Significance for Concrete Research and its Method of Determination"*. ASTM Bulletin, pp 68 - 75. Mayo. (1949).
- T.C. Powers. *"The Properties of Fresh Concrete"*. De. John Wiley & Sons Inc. (1968).
- V. Rahhal and O. Batic. *"Influencia de Algunas Adiciones Minerales Activas sobre el Calor de Hidratación"*. Proc. 10° Reunión Técnica. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Olavarría. Argentina. Tomo 1, pp. 113 - 126. Octubre. (1991).
- V. Ramachandran. *"Admixture and Addition in the Cement - Water System"*. Il Cemento. N°1, pp. 13 - 38. (1986).
- V. Ramachandran and C. Zhang. *"Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$ System"*. Matériaux et Constructions. Vol. 19, N° 114, pp 437 - 444. (1986).
- V. Ramachandran and C. Zhang. *"Influence of $CaCO_3$ on Hydratation and Microstructural Characteristics of Tricalcium Silicate"*. Il Cemento. Vol. 83, N°3, pp. 129 - 152. (1986).

V.S. Ramchandran, R.F. Feldman and J.J. Beaudoin. *"Influence of Sea-water on Mortar Containing Calcium Carbonate"*. Materials and Structure. 23, pp 712 - 717. (1990).

R. Ranc, M. Moranville-Regourd, G. Cochet and G. Chaudouard. *"Durability of Cements with Fillers"*. Durability of Concrete. Second International Conference. SP- 126. Vol. II, pp 1239 - 1255. Montreal, Canadá. (1991).

Recomendaciones y Manuales Técnicos. Estructuras y Edificación (E - 2). *"Durabilidad de Estructuras de Hormigón"*. Guía de Diseño CEB. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. (1991)

M. Regourd. *"Microstructures et Propriétés des Ciments, Mortiers et Bétons"*. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux. Vol. 1, N° 734, pp. 41 - 47. (1982).

B. Schiller and H. G. Ellerbrock. *"The Grinding and Properties of Cements with Several Main Constituents"*. Zement-Kalk-Gips. Vol. 45, N° 7, pp 325 - 334 (1992).

K. Scrivener and W. Wieker. *"Advances in Hydration at Low, Ambient and Elevated Temperatures"*. Proc. 9th. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. India. Vol. I, pp. 449 - 482 (1992).

K. Sersale. *"Advances in Portland and Blended Cement"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. I, pp. 277 - 279. (1992).

I. Soroka and N. Stern. *"Calcareous Fillers and the Compressive Strength of Portland Cement"*. Cement and Concrete Research. Vol. 6, N° 3, pp 367 - 376. (1976).

I. Soroka and N. Stern. *"The Effect of Fillers on Strength of Cement Mortars"*. Cement and Concrete Research. Vol. 7, N° 4, pp 449 - 456. (1977).

I. Soroka. *"Portland Cement Paste and Concrete"*. Chemical Publishing Co, Inc. New York. (1979).

J. Sota y O. Batic. *"Efecto del Carbonato de Calcio sobre la RAS"*. Proc. XII Reunión Técnica Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. La Plata, Argentina, pp 141 - 147. (1995).

S. Sprung and K. Kuhlmann and H.G. Ellerbrock. *"Particle Size Distribution and Properties of Cement. Part II: Water Demand of Portland Cement"*. Zement-Kalk-Gips. Vol. 38, N°9, pp 528 - 539. (1985).

S. Sprung and E Siebel. *"Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)"*. Zement-Kalk-Gips. Vol. 44, N°1, pp 1 - 11. (1991).

D.M. Sorrentino. *"Particle Size Distribution in Blended Cement"*. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil. Vol. IV, pp. 60 - 65 (1986).

C.E.S. Tango, M.C. Florindo and V.C. Campitelli. *"Models for the Development of Strength and Porosity with Time in Cements with and without Carbonate Additions - A Qualitative Durability Evaluation"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 226 - 232. (1992).

H.F. Taylor. *"La Química de los Cementos"*. Ed. Urmo. Bilbao, España, Tomo I. (1967).

Y Tezuka, D. Gomes Jr, J.M. Martins and J.G. Djanikian. *"Durability Aspects of Cement with High Limestone Filler Content"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. V, pp. 53 - 59. (1992).

C. Vernet and Noworyta. *"Mechanisms of Limestone Reactions in the System (C₃A - CSH₂ - CH - CC - H): Competition Between Calcium Monocarbo - and Monosulfo - Aluminate Hydrates Formation"*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. Vol. IV, pp. 430 - 436. (1992).

D. Veronelli. *"Tecnología de la Fabricación del Cemento Portland y Fisicoquímica de las Reacciones de Hidratación"*. Hormigón N° 1, pp 39 - 52. (1980).