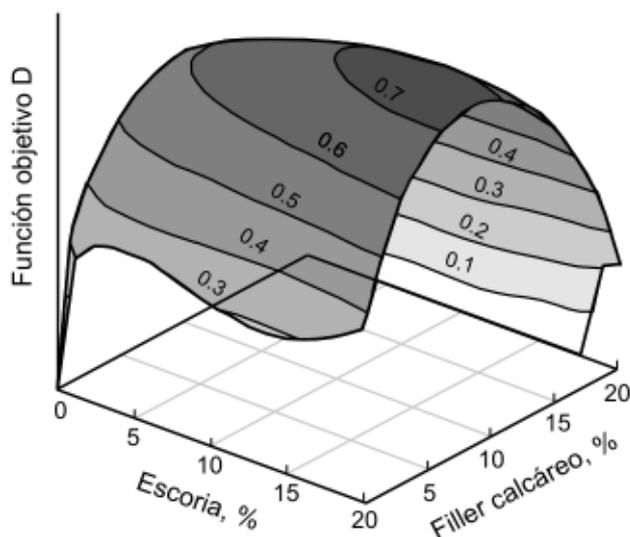


Departamento de Ingeniería Civil - Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires

Tesis de Maestría en Tecnología y  
Construcciones de Hormigón

# Aplicación del Diseño de Experimentos en la Formulación de Cementos Compuestos



Tesista: **Gustavo Menéndez**

Director **E.F. Irassar**

Coodirector: **V.L. Bonavetti**

**Abril de 2006**

*A Pierina, por el tiempo que no le he dedicado durante la realización de esta Tesis.*

*A mis padres, por todo.*

*A mis directores, Viviana y Fabián, por el conocimiento y la amistad.*

# Contenido

## **Agradecimientos, *vii***

## **Introducción, 1**

## **Capítulo 1:**

---

### **Estado del Conocimiento sobre Sistemas Cementíceos Ternarios, 3**

1. Evolución de los materiales cementantes, 3
2. Las adiciones minerales y su utilización en cementos binarios, 6
3. Normalización de cementos binarios, 8
4. Acción de las adiciones minerales, 8
  - 4.1. Escoria granulada de alto horno, 9
  - 4.2. Puzolanas naturales, 10
  - 4.3. Ceniza volante, 10
  - 4.4. Humo de sílice, 11
  - 4.5. Filler calcáreo, 12
5. Tendencia actual en la producción del cemento portland, 13
6. Normalización de cementos ternarios o multicomponentes, 13
7. Los cementos ternarios más conocidos, 14
  - 7.1. Sistema cemento portland + escoria granulada de alto horno + ceniza volante, 14
  - 7.2. Sistema cemento portland + escoria granulada de alto horno o ceniza volante + humo de sílice, 15
8. Acción conjunta de las adiciones, 16
9. Procesos de producción, 17
10. El cemento multicomponente: necesidad de emplear herramientas para su estudio, 19
11. La exploración del sistema cemento portland + material calcáreo + escoria granulada, 20
12. Referencias, 22

## **Capítulo 2:**

---

### **Métodos de Diseño de Experimentos, 25**

1. Introducción, 25
2. Clasificación de los diseños de experimentos, 27
3. Selección de un diseño de experimentos, 28
4. Diseños de experimentos, 29

- 4.1. Diseño completamente aleatorio (1 factor), 29
- 4.2. Diseño por bloque aleatorio, 29
- 4.3. Otros diseños comparativos, 30
- 4.4. Diseño factorial completo ( $2^k$ ), 31
- 4.5. Bloqueo de un diseño factorial completo, 33
- 4.6. Diseño factorial fraccionario ( $2^{k-p}$ ), 34
- 4.7. Diseño Plackett-Burman, 36
- 4.8. Diseño Central Compuesto, 36
- 4.9. Diseño Box – Behnken, 38
- 4.10. Bloqueo de superficies de respuesta, 39
- 4.11. Reducción del número de variables o factores, 40
5. Diseño de mezclas, 40
  - 5.1. Diseño de mezcla Simplex, 40
  - 5.2. Diseño de mezcla por vértices extremos, 42
6. Respuestas múltiples, 44
  - 6.1. Función objetivo, 44
7. Sumario, 46
8. Referencias, 47

### Capítulo 3:

---

#### **Explorando el Sistema Cemento - Filler Calcáreo - Escoria Granulada de Alto Horno, 48**

1. Introducción, 48
2. Materiales, 49
  - 2.1. Cemento, 49
  - 2.2. Filler calcáreo, 50
  - 2.3. Escoria granulada de alto horno, 50
  - 2.4. Agregado fino, 51
  - 2.5. Agua, 51
3. Procedimiento de ensayo, 51
  - 3.1. Resistencia a compresión, 51
  - 3.2. Agua no evaporable, 51
  - 3.3. Absorción de agua, 51
4. Elección del diseño de experimentos, 51
5. Efecto sobre la resistencia, 53
6. Efectos sobre la hidratación, 56
7. Efectos sobre la absorción, 58
8. Discusión de los valores óptimos, 60
9. Empleo de las curvas de isorrespuestas como herramienta de selección, 61
10. Conclusiones, 62
11. Referencias, 62

## Capítulo 4:

---

### **Efecto de los Cementos Ternarios sobre la Hidratación y las Propiedades Resistentes del Hormigón, 63**

1. Introducción, 63
2. Materiales, 64
  - 2.1. Cemento, 64
  - 2.2. Escoria granulada de alto horno, 66
  - 2.3. Agregado fino, 66
  - 2.4. Agregado grueso, 66
  - 2.5. Agua, 66
3. Dosificaciones, 66
4. Procedimiento de ensayo, 66
  - 4.1. Estado fresco, 66
  - 4.2. Resistencia a compresión, 67
  - 4.3. Módulo de rotura, 67
  - 4.4 Agua no evaporable, 67
5. Diseño de mezcla, 67
6. Propiedades del estado fresco, 70
7. Efecto sobre la resistencia , 71
  - 7.1 Resistencia a compresión, 71
  - 7.2. Módulo de rotura, 74
8. Efectos sobre la hidratación, 76
9. Conclusiones, 77
10. Referencias, 78

## Capítulo 5:

---

### **Efecto de los Cementos Ternarios sobre la Permeabilidad del Hormigón, 80**

1. Introducción, 80
  - 1.1. Estructura de poros y mecanismos de transporte, 81
2. Métodos de ensayo, 82
3. Procedimientos de ensayo, 83
  - 3.1. Absorción de agua, 83
  - 3.2. Absorción capilar, 83
  - 3.3. Absorción inicial superficial, 84
  - 3.4. Penetración de agua, 84
4. Diseño de mezcla, 85
5. Efecto sobre la permeabilidad, 86
  - 5.1. Absorción de agua, 86
  - 5.2. Absorción capilar, 87
  - 5.3. Absorción inicial superficial, 89
  - 5.4. Penetración de agua, 91
6. Discusión, 91
7. Conclusiones, 93
8. Referencias, 94

## **Capítulo 6:**

---

### **Resolución del Objetivo de Economía, Resistencia y Permeabilidad en Hormigones con Cementos Ternarios, 95**

1. Introducción, 95
2. Requerimientos de un hormigón, 96
3. Optimización por multicriterios, 99
4. Ejemplo de aplicación, 101
5. Conclusiones, 104
6. Referencias, 104

## **Capítulo 7:**

---

### **Consideraciones Finales, 106**

## **Capítulo 8:**

---

### **Referencias, 108**

## Agradecimientos

En primer término, quisiera agradecer a los integrantes del Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Viviana Rahhal, Viviana Bonavetti, Oscar Cabrera, Horacio Donza, Fabián Irassar y Leandro Gonzalez, por sus valiosas sugerencias, contribuciones y generosa colaboración.

También a las empresas, Cementos Avellaneda S.A y Loma Negra CIASA por la provisión de materiales. Quisiera agradecer a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires por el aporte económico. A mis compañeros de la Maestría por el intercambio y el compañerismo que ha posibilitado crear un entorno agradable.

Por último, mi agradecimiento más sincero a mi familia y a mis amigos por el continuo apoyo.

Gustavo Menéndez

# Introducción

La fabricación del cemento portland requiere de un proceso donde el elevado gasto de energía es determinante en el costo final de este producto y provoca una amenaza constante para el medio ambiente por la deliberada emisión de gases y el alto consumo de recursos no renovables.

Desde hace muchos años, comenzaron a incorporarse durante la fabricación del cemento, otros materiales de naturaleza inorgánica denominados adiciones minerales. Algunos de estos materiales existen como depósitos naturales (puzolanas, filler calcáreo, trass, zeolita, pumicita, etc) requiriendo muy poco procesamiento para su utilización y otros tienen su origen en desechos industriales (ceniza volante, escoria de alto horno, humo de sílice, ceniza de cáscara de arroz).

Durante los años 1990 se produjo un fuerte crecimiento en el uso de cementos fabricados con clinker portland y dos adiciones suplementarias (cementos compuestos, ternarios o multicomponentes) debido a que ciertas combinaciones, presentan mayores ventajas tecnológicas que algunos cementos binarios. Además, estos cementos permiten cumplir con las leyes de protección del medio ambiente, pues durante su fabricación se disminuye la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera (responsable mayoritario del efecto invernadero), decrece la utilización de recursos no renovables y además constituyen el depósito final de algunos desechos industriales (ceniza volante, humo de sílice, escoria granulada de alto horno, etc.).

En Argentina, y principalmente en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires, el filler calcáreo y la escoria de alto horno son dos de los materiales más utilizados en la formulación del cemento compuesto. La combinación de filler calcáreo y escoria en un cemento ternario puede contribuir a formular un cemento con un desarrollo adecuado de resistencia además de obtener bajos valores de transporte, pues mientras la incorporación de filler calcáreo contribuye a la evolución temprana de la hidratación, la escoria aumenta este parámetro a edades más avanzadas.

No obstante, desde los comienzos en la elaboración del cemento las proporciones óptimas entre sus componentes siempre quedó librado a un proceso de prueba y error, con todo el trabajo experimental y el tiempo asociado que ello implica.

Actualmente, si bien la norma IRAM 50000 limita hasta un 35 % la incorporación de dos o más adiciones (puzolana, filler, escoria) al cemento portland compuesto, desde un punto de vista de la formulación del cemento el principal inconveniente radica en que la cantidad necesaria de cada una de las adiciones, para obtener un comportamiento durable y/o resistente óptimo, es variable con las cantidades relativas entre componentes, el origen de la materia prima y una cantidad de otros factores que participan en el proceso de fabricación del cemento. Por ello, es indispensable el uso de herramientas estadísticas que permitan hallar el conjunto de soluciones a tal sistema de variables, pues en un material compuesto, es imposible decidir cual de los componentes es el más importante conociendo que éste siempre tiene mejores propiedades que la suma de las propiedades individuales de cada uno de los componente (efecto sinérgico).

En consecuencia, para el estudio de los cementos ternarios y con el objetivo de reducir la cantidad de trabajo experimental y permitir el modelado de los mismos es conveniente la utilización de diseños de experimentos y herramientas estadísticas. En este sentido, los métodos de diseño ofrecen una disminución significativa de la cantidad de trabajo experimental y permiten determinar en forma efectiva la multifactorial dependencia de los componentes.

De acuerdo con lo comentado y en virtud del desconocimiento generalizado sobre el empleo conjunto de ambas adiciones y su impacto en las propiedades resistentes y en los mecanismos de transporte, se ha desarrollado el presente tema de tesis.

# Estado del Conocimiento sobre Sistemas Cementíceos Ternarios

### 1. Evolución de los materiales cementantes

El inicio de la fabricación de ligantes cálcicos se considera que coincidió con la utilización de materiales de origen calcáreo y silícico en la elaboración de morteros de asiento [1]; un ejemplo de ello, son las obras ejecutadas por los egipcios donde el sistema constructivo empleado estaba constituido por bloques de piedra vinculados entre sí a través de un mortero. Los egipcios en la Gran Pirámide utilizaron un ligante cálcico cuya materia prima era yeso de baja calidad que contenía cantidades variables de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), el cual se descomponía parcialmente. Se supone que la utilización de yeso, a pesar que la piedra caliza era más abundante y accesible, se debió a la escasez de combustible, pues el  $\text{CaCO}_3$  requiere de una mayor temperatura para lograr su calcinación y consecuentemente una mayor cantidad de energía calórica [1].

Los griegos fueron los primeros en utilizar la cal obtenida por la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  para elaborar morteros, mientras que los romanos adoptaron esta tecnología para elaborar morteros en base a una mezcla de cal y arena. El mejor comportamiento de las construcciones romanas y la elevada resistencia de los morteros obtenidos en estas edificaciones fueron atribuidas en principio a un secreto de los constructores relativo a la composición de las mezclas o de la cal [1]. Sin embargo, Rondelet [1] concluyó que la excelente calidad de los morteros se debía a los cuidadosos procedimientos de *mezclado* y *compactación* usados, que permitían obtener un material con una textura muy cerrada de tal modo que en su interior permanecían cantidades de cal sin carbonatar, evidenciando así la impermeabilidad a los gases que tenían los morteros.

La importancia de la trabajabilidad y de la compactación de la mezcla sobre el comportamiento de los morteros también se confirma con las técnicas utilizadas en Bengal (India), en los cuales parte de la arena del mortero era reemplazada por ladrillo finamente molido (*Surki*) y mezclado con cal y agua hasta conseguir una masa adhesiva [2].

Hace más de dos milenios, los griegos y los romanos también utilizaron ciertos materiales provenientes de depósitos volcánicos que cuando eran molidos finamente e incorporados a la mezcla de cal y arena, proporcionaban una mejor resistencia y un mejor comportamiento frente a la acción del agua. La mayor

resistencia de los morteros elaborados inicialmente por los griegos es atribuida a la utilización de una piedra caliza de menor pureza que la usada por los Romanos [3]. Luego, los griegos comenzaron a emplear un material volcánico proveniente de la Isla de Thera (actualmente conocida como *tierra de Santorin*), para elaborar morteros impermeables capaces de limitar el ingreso del agua y de sales y los efectos de la congelación. Para los romanos el empleo de materiales de origen volcánico en los morteros tenía como principal objetivo lograr una mayor resistencia y trabajabilidad [3]. Empleaban un material volcánico de color variable entre rojizo y púrpura obtenido en las cercanías de la Bahía de Nápoles. La mejor variedad de este material provenía de los alrededores de Pozzoli o Pozzuoli, del cual derivó el nombre de *puzolana*.

Ambas civilizaciones desarrollaron una gran experiencia en la formulación de morteros, particularmente en lo referente al mejoramiento de sus características hidráulicas a través de la adición de puzolanas y polvo de tejas o vasijas de arcilla, a pesar de sus limitados conocimientos sobre la naturaleza de la acción que se producía entre la cal, el polvo y la puzolana. Este tipo de mezcla es una composición ternaria clásica, en la cual la cal reacciona con la adición de puzolana y el polvo actúa como un relleno (filler) que mejora el estado fresco del mortero .

Luego de la era Romana y hasta la Edad Media hubo una disminución en la calidad de los morteros, comúnmente denominado *cemento*, utilizados en las construcciones. Durante los siglos IX, X y XI se perdió completamente el arte de la calcinación del  $\text{CaCO}_3$  y la adición de teja molida en los morteros quedó en desuso. A partir del siglo XII, el  $\text{CaCO}_3$  volvió a ser bien calcinado y tamizado, y luego en el siglo XIV comenzaron a tomarse ciertos recaudos en la elaboración de los morteros relacionados con el agregado fino, como por ejemplo el empleo de arena libre de polvo o arcilla.

Los avances sistemáticos en el conocimiento del cemento se iniciaron con las investigaciones llevadas a cabo por J. Smeaton en 1756, durante la reconstrucción de un faro en Eddystone (Inglaterra). Smeaton observó que los morteros de cal no resistían el ataque del agua de mar, y descubrió que la cal obtenida a partir de piedra caliza proveniente de una formación en Glamorgan tenía mejores propiedades debido a su mayor contenido de material arcilloso [3].

En el año 1796, J. Parker descubrió un cemento hidráulico obtenido a partir de la calcinación de nódulos de *marga caliza* al que denominó *cemento romano* por sus características hidráulicas. Este material fue el primer *cemento natural* y poseía un fraguado muy rápido lo que lo hacía muy aplicable en aquellas obras en contacto con el agua [1]. El mismo fue utilizado hasta el año 1850 siendo reemplazado luego en forma gradual por el cemento portland.

En 1812, Vicat descubrió que era posible obtener un cemento a partir de la calcinación de una mezcla de piedra caliza y arcilla molida en forma conjunta, y comenzaron a registrarse una serie de patentes industriales. Diez años después, J. Frost patentó un cemento similar al propuesto por Vicat cuya mezcla era calcinada en forma incompleta y por lo tanto, se consumía menos combustible, pero el producto obtenido era de menor calidad que el cemento romano. En 1824, J. Aspdin utiliza como cemento una mezcla de caliza extremadamente dura calcinada con arcilla y cal, la cual se molía en forma conjunta.

Este cemento producido por Aspdin no alcanzaba la calcinación completa, competía de igual a igual con el cemento romano y el cemento elaborado por Frost. Estudios posteriores revelaron que su composición contenía 60 % de  $C_2S$  y un alto contenido de fase intersticial (40 %), es decir se trataba de un cemento constituido fundamentalmente por *belita*, el cual requiere una menor temperatura de calcinación [4]. Hoy se considera que la mayor contribución que Joseph Aspdin hizo a la tecnología del cemento fue precisamente darle el nombre de *Cemento Portland* (sugerido previamente por Smeaton) y otorgarle el impulso y la popularidad necesaria como material de construcción ventajoso frente a otros cementos de la época.

A partir del año 1850, W. Aspdin (hijo de J. Aspdin) y algunos de sus competidores produjeron un mejor cemento. Alrededor del año 1870, en Estados Unidos, D. Saylor reconoció la verdadera importancia del proceso de clinkerización especificando en su patente la misma piedra caliza, que comúnmente se utilizaba para producir el cemento natural.

Entre los años 1824 y 1874, la calidad y las propiedades del cemento portland mejoraron notablemente, en gran parte debido a una mejor proporción de los componentes calcáreos y arcillosos, y por otro al aumento de la temperatura de calcinación requerida para alcanzar la clinkerización. En Alemania los avances estuvieron centrados en la molienda del clinker y en el control del proceso, mientras que en Estados Unidos la industria cementera se dedicó a la producción de cementos naturales. Luego, el cemento portland comenzaría a tener una composición similar a la que posee actualmente, pues la proporción de materias primas y la temperatura de clinkerización fueron suficientes para producir cementos con mayor cantidad de  $C_3S$  y baja proporción de CaO libre [3].

Durante gran parte del siglo XIX, la proporción de cada materia prima para elaborar el cemento fue una ciencia imperfecta pues obedecía a cuestiones relacionadas con la tradición, la costumbre, el sentido común y algunos secretos, y los avances tecnológicos se obtenían por el método de prueba y error. Recién en el año 1880, el material crudo comenzó a analizarse en forma rutinaria y las proporciones de los componentes del cemento se basaron en la composición química. En 1887, Le Chatelier publicó su tesis doctoral sobre la química del cemento portland en la que estableció la relación de óxidos necesarios que permite fijar la cantidad de CaO requerida para producir este material [5].

La demanda de cemento portland, especialmente como un componente del hormigón, fue cada vez mayor, y se redactaron las primeras normas que juzgaban su calidad mediante algún tipo de ensayo. Alrededor del año 1880 ya existían 21 especificaciones diferentes acerca del cemento portland que incluían ensayos de finura, densidad y resistencia [6]. En esta época se redactó la primera norma Alemana y se establecieron las reglas de control de calidad del cemento portland, mientras que la primera norma de especificación inglesa se dió a conocer en 1904. Contemporáneamente, en los Estados Unidos se publicó la primera norma ASTM E1 que definía al cemento portland como un cemento hidráulico producido por molienda del clinker, constituido esencialmente por silicatos de calcio, y una pequeña cantidad de sulfato de calcio como adición.

Pero el principio del entendimiento sobre el fraguado y el endurecimiento del cemento se debió a las investigaciones microscópicas realizadas por Le Chatelier, aunque no era claro si el endurecimiento

se debía a la formación de cristales o a la formación de coloides. La reacción entre el sulfato de calcio y la fase aluminato del cemento fue estudiada por Candlot en el año 1890 quien fue el primero en identificar el sulfoaluminato de calcio, conocido posteriormente con el nombre de *ettringita* [7].

A partir de 1890, se registra otro avance tecnológico cuando se reemplazan los hornos verticales por hornos rotativos de 1,8 a 2,0 m de diámetro y mayor capacidad de producción (30 a 50 tn/día), que asociado al control químico de la mezcla y de la temperatura de clinkerización incrementó la producción de cemento portland en Estados Unidos y trajo aparejada la disminución de la producción de *cemento natural* (Tabla 1.1 [8]).

Posteriormente, con el progreso de los conocimientos referidos a la química del cemento y la mejora en los sistemas de producción, se produjo el desarrollo de los cementos con características especiales, tales como los de alta resistencia inicial, los resistente a los sulfatos, los resistentes a la reacción álcali-sílice, los de bajo calor de hidratación, etc.. La crisis energética de los años 1970 genera la aparición de cementos elaborados con menor consumo de energía (cemento portland con mineralizadores, cementos constituidos por alinita), mientras que una gran gama de cementos se comienzan a estudiar a partir de finales de la década de 1990 con el objeto de producir cementos que contribuyan al desarrollo sostenible de la industria. Entre los más importantes se pueden citar: los cementos modificados energéticamente (Energetically Modified Cement, EMC), los cementos con menor contenido de calcio, los productos cementantes como los geopolímeros y los compuestos cementantes por polimerización de alcohol polivinílico.

## 2. Las adiciones minerales y su utilización en cementos binarios

A principios del siglo XX aparecen los cementos binarios o mezclas, constituidos por una parte de cemento portland y una *adición mineral* (natural o artificial), como una solución tecnológica para prevenir la fisuración producida por el calor de hidratación del hormigón empleado en la construcción de grandes presas. Su producción fue importante en Europa y Japón, incluso antes de la segunda Guerra Mundial, debido a la poca capacidad de producción de los hornos de cemento, sumada a la escasez y al elevado precio del combustible. Aún hoy, el valor de la energía representa la mayor proporción del costo en la producción de cemento debido a que el proceso involucrado requiere de 4 GJ de energía por cada tonelada de producto terminado [9]. Así, cerca del 2 % de la energía primaria global y 5 % de la energía industrial

**Tabla 1.1:** Datos estadísticos de la producción de cementos en Estados Unidos [8] .

Año	Cemento Natural, tn	Cemento Portland ,tn
1880	365.400	10.800
1890	1.274.797	60.300
1896	1.434.681	277.744
1906	730.043	8.363.416
1910	205.063	13.778.991
1920	138.147	17.336.109

se consume en la producción del cemento [10]. Luego de la segunda Guerra Mundial se intensificó aún más el uso de cementos con la incorporación de alguna adición mineral con el fin de reconstruir Europa. A partir de los años 1960, en algunos países comienza a disminuir la producción de tales cementos pues los hornos estaban dotados de una mayor capacidad de producción de clinker. Sin embargo, la crisis energética de los años 1970 impulsó nuevamente la elaboración de cementos binarios. Una muestra de ello fue el empleo en Estados Unidos de escoria granulada de alto horno como reemplazo parcial del clinker portland a partir del año 1975 [11].

Las adiciones minerales naturales (trass, zeolita, pumicita, etc.) fueron utilizadas hace más de dos mil años por los egipcios, griegos, romanos e indios como un ingrediente más del mortero. Sin embargo, el empleo de adiciones minerales artificiales es más reciente. La industrialización producida durante el siglo XX trajo consigo la generación de grandes cantidades de desechos o subproductos y junto a ello el problema de su deposición. De esta manera se originaron importantes volúmenes de escoria granulada de alto horno, ceniza volante, humo de sílice, etc.. Estados Unidos, la ex Unión Soviética, Francia, Alemania, Japón, Inglaterra, China e India se convirtieron en algunos de los países que generaron las mayores cantidades de subproductos [12]. En la Tabla 1.2 pueden observarse los datos de producción y utilización anual de subproductos correspondientes al año 1984 en varios países.

En principio, el empleo de estos materiales como reemplazo parcial del clinker portland resultó beneficioso no sólo desde el punto de vista ecológico, pues la industria del cemento comenzó siendo la receptora de diferentes desechos industriales, sino también desde el punto de vista de la economía debido a la reducción de la cantidad de clinker portland necesaria para producir una tonelada de cemento. Pero la inclusión de adiciones minerales en el cemento no sólo trajo consigo estos beneficios sino también, muchas de ellas comenzaron a incorporarse debido a la mejora de algunas de las propiedades del hormigón en estado fresco, y la mayor parte de ellas, por los beneficios obtenidos en estado endurecido.

**Tabla 1.2:** Producción y utilización anual de subproductos en toneladas correspondiente al año 1984.

País	Ceniza volante, $\times 10^6$		Escoria granulada, $\times 10^6$		Humo de sílice, $\times 10^6$	
	Producción	Utilización	Producción	Utilización	Producción	Utilización
<b>Australia</b>	3.5	0.25	4.7	0.12	60	20
<b>Canadá</b>	3.3	0.8	2.9	0.2	23	11
<b>China</b>	35	7.2	22	16	---	---
<b>Francia</b>	5.1	1.5	10.4	1.9	---	---
<b>Alemania</b>	2.6	2.0	15	2.8	25	---
<b>India</b>	19.0	0.5	7.8	2.8	---	---
<b>Japón</b>	3.7	0.5	24	8.2	25	---
<b>Sudáfrica</b>	12.9	0.1	1.5	0.6	43	---
<b>Reino Unido</b>	13.8	1.3	1.5	0.25	---	---
<b>Estados Unidos</b>	47.0	5.0	13	1.0	100	2

En general, los objetivos de la incorporación de adiciones minerales en distintas proporciones en el cemento u hormigón fueron:

- Mejorar la resistencia a los ambientes agresivos, tales como sulfatos, agua de mar, etc..
- Reducir el calor de hidratación.
- Reducir el nivel de álcalis en el hormigón para minimizar el riesgo de reacción álcali-sílice.
- Incrementar la resistencia temprana de morteros y hormigones.
- Mejorar las características reológicas de la mezcla.
- Aumentar la impermeabilidad del hormigón.

Además de,

- Disminuir la cantidad de combustible y energía requerida para producir una tonelada de cemento portland.
- Conservar los recursos naturales no renovables (materias primas y combustible).
- Reducir el costo de la fabricación del cemento.
- Ofrecer un lugar de deposición de los desechos industriales.

### **3. Normalización de cementos binarios**

Debidos a los beneficios tecnológicos, económicos y ecológicos, los cementos binarios han sido normalizados en todo el mundo. Actualmente, en Europa la norma EN 197 identifica dos tipos de cemento portland binario de acuerdo al nivel de reemplazo por adición mineral (escoria, humo de sílice, puzolanas naturales, ceniza volante, caliza): el tipo II/A-M conteniendo de 6 a 20% y el tipo II/B-M conteniendo 21 a 35%. Por su parte en Estados Unidos la norma ASTM C 595 define dos tipos de cementos binarios: el cemento portland con escoria granulada de alto horno (25 a 70 %) y el cemento portland con puzolana (15 a 40 %).

En Latinoamérica este tipo de cemento también ha sido normalizado. En Brasil, el cemento portland puzolánico (15 a 50 %), el cemento portland con escoria de alto horno (35 a 70 %) y el cemento portland con material calcáreo (6 a 10 %) se encuentran especificados por las normas EB 758/NBR 5736, EB 208/NBR 5735 y EB 21387/NBR11578. Mientras que, en Argentina, la norma IRAM 50000, establece los requerimientos que deben cumplir el cemento portland con material calcáreo (1 a 20 %), el cemento portland con escoria de alto horno (11 a 35 %) y el cemento portland puzolánico (15 a 50 %). Adicionalmente, esta norma también define al cemento de alto horno (35 a 70 %).

### **4. Acción de las adiciones minerales**

Según el mecanismo de acción, las adiciones minerales se dividen en hidráulicamente activas o inactivas. Las primeras fraguan y endurecen (usualmente en presencia de CH) cuando se muelen finamente y se mezclan con una pequeña cantidad de agua, mientras que las hidráulicamente inactivas no reaccionan como las anteriores pero su incorporación igual produce algunos beneficios como microfiller [13].

La amplia gama de adiciones minerales le proporciona al cemento diferentes propiedades relacionadas con sus características químicas y físicas y su empleo, obedece principalmente a la disponibilidad que se tenga de ellas en cada región.

A través de los años, se han realizado numerosos estudios con el objetivo de conocer los efectos que producen cada una de las adiciones sobre las propiedades del cemento [14, 15]. A continuación se describen las características sobresalientes de las principales adiciones minerales que se utilizan en la industria del cemento.

#### **4.1. Escoria granulada de alto horno**

La escoria granulada de alto horno ha sido utilizada durante más de 100 años como componente del cemento portland. En Alemania, su incorporación al cemento se introdujo en el año 1888 mientras que en Sudáfrica su utilización como adición mineral en el hormigón se inició en el año 1953 [16].

En el mundo se producen aproximadamente 100 millones de toneladas de escoria de alto horno por año, sin embargo su empleo como adición al cemento portland es relativamente bajo, pues en muchos países sólo una escasa proporción de la escoria se dispone en forma granulada. La mayoría de los cementos de escoria de alto horno normalizados en el mundo permiten hasta 60 ó 80 % de adición, no obstante en la práctica los cementos comerciales raramente exceden el 50 %. Japón, China, Alemania, USA y Francia son los mayores productores de escoria de alto horno y, la industria del cemento y del hormigón en los principales países del mundo consume aproximadamente de 1/3 a 2/3 del total de la escoria generada [17].

La escoria de alto horno es un producto no metálico, que consiste esencialmente en silicatos y aluminosilicatos de calcio y de otras bases que se produce durante la fundición del hierro en el alto horno. El enfriamiento rápido en el proceso de granulación transforma a la escoria en un material con estructura mayoritariamente amorfa. El 95 % de la escoria está constituida por óxidos de silicio, aluminio, calcio y magnesio.

El principal compuesto que se forma durante la hidratación de la escoria en combinación con cemento portland y agua es el silicato de calcio hidratado (CSH). La reacción entre la escoria y el cemento portland presenta dos estados, durante la hidratación temprana, la escoria reacciona con los hidróxidos alcalinos, y la reacción subsecuente es predominantemente con el CH [18]. Como resultado de estas reacciones, la porosidad capilar y el contenido de CH decrecen en la pasta de cemento proveyendo una microestructura muy densa y aumentando la dificultad para el ingreso de los agentes agresivos. Las propiedades hidráulicas de la escoria dependen del contenido de material vítreo, la finura y la composición de la escoria, de la presencia de activadores alcalinos y de la composición del cemento portland.

En general, la adición de escoria aumenta la trabajabilidad, disminuye la exudación, el calor de hidratación y la resistencia inicial, mientras que la resistencia a edades avanzadas puede ser similar o mayor a la registrada por el cemento portland normal. También, el hormigón elaborado con este tipo de cemento puede aumentar el riesgo de fisuración por contracción plástica, resultar más sensible a la interrupción temprana del curado, presentar mayor contracción por secado, creep y profundidad de carbonatación, y menor resistencia a las sales de deshielo. Por último, frente a un curado adecuado, la escoria aumenta la resistencia de la interfase matriz-agregado y la adherencia acero-hormigón, reduce la permeabilidad al agua y la difusión de iones cloruro, mejora el comportamiento del hormigón frente al agua de mar, y reduce la expansión debida a la reacción álcali-sílice y al ataque por sulfatos [18].

## 4.2. Puzolanas naturales

Las puzolanas fueron normalizadas en Italia en 1929. En Estados Unidos su utilización como adición mineral comenzó a fines de 1920 en la construcción de la presa Big Dalton, posteriormente el Bureau of Reclamation utilizó la misma adición mineral en la construcción de la presa Friant sobre el río San Joaquín en el año 1942 [19].

La puzolana natural es un material silíceo o silicoaluminoso, con una fase vítrea mayor al 50% y como compuestos cristalinos puede presentar cuarzo, feldespato, mica y calcita [20]. Dentro de este grupo se encuentran materiales tales como, cenizas volcánicas o pumicita, ópalo, vidrios, chert, tobas volcánicas, algunas tierras diatoméas y también pueden incluirse otros materiales que requieran de un proceso de calcinación como son las arcillas o las pizarras.

Cuando se mezcla cemento y puzolana se produce la reacción puzolánica que ocurre entre el CH y los álcalis con los óxidos ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , SAF) de la puzolana, generando un gradual decrecimiento del CH y un incremento en la formación de CSH y aluminosilicatos de calcio similares a los obtenidos durante la hidratación del cemento portland [1]. Como consecuencia de esta reacción química, en la pasta se produce una manifestación física que involucra el refinamiento de poros, de acuerdo a Mehta este efecto es el que mayor influencia tiene sobre las propiedades mecánicas y durables de los hormigones [21].

La forma, finura, distribución de partículas, densidad, composición química de la fase vítrea y grado de vitrificación de la puzolana natural tienen una marcada influencia sobre su actividad hidráulica y consecuentemente sobre las propiedades del hormigón en estado fresco y endurecido [22].

El empleo de puzolana en el hormigón, disminuye el calor de hidratación y la resistencia inicial, mejora la impermeabilidad, la resistencia a los sulfatos, y produce un mejor comportamiento frente a la reacción álcali-sílice. Por otra parte, los cementos conteniendo puzolanas generalmente, poseen una mayor demanda de agua, lo cual puede producir una pérdida de resistencia y una mayor deformación por contracción por secado comparado con un cemento portland normal. Adicionalmente, estos cementos son más sensitivos a la interrupción del curado húmedo y a las bajas temperaturas [22].

## 4.3. Ceniza volante

La ceniza volante es el desecho que se genera por la combustión de carbón pulverizado en las plantas de energía térmica, la cual es recolectada en forma de partículas muy finas. Las partículas de ceniza volante son principalmente de forma esférica y comprenden diámetros entre  $1 \mu\text{m}$  a  $150 \mu\text{m}$ . La distribución del tamaño de esta adición depende principalmente del tipo de equipo empleado como recolector de polvo. La ceniza volante obtenida en las calderas de las plantas antiguas, en las cuales sólo se emplean colectores mecánicos, son más gruesas que las recolectadas en plantas que usan precipitadores electrostáticos.

El primer uso de ceniza volante como adición mineral en los Estados Unidos fue alrededor del año 1932 a partir de la investigación llevada a cabo por las compañías eléctricas Cleveland Electric Illuminating y The Detroit Edison. Pero el primer gran uso de la ceniza volante fue en el año 1948 en la presa Hungry Horse en Montana [19].

Los mayores generadores de este subproducto (incluyendo ceniza volante, ceniza de fondo y escoria) en el mundo son China, Estados Unidos e India [23]. De acuerdo a Manz, en 1992 se produjeron 500 millones de toneladas de ceniza de carbón y sólo 32 millones de toneladas de la ceniza disponible (7 %) fue empleada como adición al cemento o al hormigón. En la actualidad, la producción anual está estimada en aproximadamente 650 millones de toneladas, y para el año 2010 se espera un aumento sin precedente que rondaría los 800 millones de toneladas. De la generación actual se estima que sólo 35 millones de toneladas se emplean en la industria del cemento y del hormigón [17].

La composición química de este subproducto queda determinada por el tipo y la cantidad de material incombustible en el carbón empleado. Más del 85 % de la ceniza está constituido por Si, Al, Fe, Ca y Mg, formando mayoritariamente materiales vítreos y en menor proporción materiales cristalinos como cuarzo, hematita, magnetita, mullita o fases similares. También es posible encontrar carbón sin quemar. Generalmente, las cenizas procedentes de la combustión de carbón subbituminoso o lignita (Clase C, ASTM C 618) contienen más calcio y menos hierro que las cenizas obtenidas a partir de la combustión de carbón bituminoso (Clase F, ASTM C 618). En función de su origen las cenizas volantes se clasifican en cenizas volantes con bajo contenido de óxido de calcio ( $\text{CaO} < 10 \%$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70 \%$ ) y con alto contenido de calcio ( $\text{CaO} > 10 \%$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50 \%$ ), estas últimas generalmente tienen menos de 1 % de carbón.

La diferencia fundamental entre ambos tipos de cenizas está dada por su capacidad de reacción. Mientras las cenizas con bajo contenido de CaO necesitan la presencia de álcalis o CH para reaccionar (adición puzolánica), la fase vítrea de las cenizas con alto contenido de CaO tiene la propiedad de autoendurecimiento (adición autopuzolánica) [22].

La adición de ceniza volante en el cemento produce varios efectos sobre las propiedades del hormigón. Aumenta la trabajabilidad y disminuye la exudación y el calor de hidratación, mejora la resistencia a la fisuración del hormigón y las propiedades mecánicas cuando el hormigón es curado a vapor.

Sin embargo, las ventajas y desventajas del empleo de ceniza volante en el hormigón se encuentran muy relacionadas con su naturaleza. Las cenizas con bajo CaO generalmente proveen buena resistencia frente a la reacción álcali-sílice y al ataque por sulfatos. Sin embargo, el desarrollo de la resistencia a edades tempranas es más bajo que el cemento portland sin adición mineral. Las cenizas volantes con alto CaO son menos eficientes frente a la reacción álcali-sílice y al ataque por sulfatos, pero reaccionan muy rápidamente y son menos sensitivas al mal curado. En general, la mayoría de las cenizas volantes tienden a incrementar la resistencia a la difusión de iones cloruro. Con el desarrollo de la hidratación, la permeabilidad y la difusividad tienden a reducirse especialmente con el uso de cenizas con bajo contenido de CaO.

#### **4.4. Humo de sílice**

El humo de sílice es un subproducto de extrema finura, formado durante la fabricación de metales ferrosilíceos en hornos de arco eléctrico. El material obtenido contiene más del 80 % de sílice en un estado amorfo que le otorga una elevada puzolanidad evidenciada a través de la cantidad de CaO que consume de una disolución de CH como muestra la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3:** Actividad puzolánica de algunas adiciones minerales (CaO removido de la disolución de hidróxido de calcio) [11].

Adición Mineral	mg CaO/g
Diatomeas	250 - 400
Puzolanas	80 - 150
Ceniza volante	40 - 120
Humo de sílice	> 400

Debido a su extrema finura y su alto contenido de material vítreo, aumenta notablemente la resistencia y la durabilidad del hormigón. El humo de sílice disminuye la permeabilidad, mejora la resistencia a los ácidos, a los sulfatos y a la combinación de ácido/sulfato, reduce la penetración de iones cloruros, mejora la resistencia al congelamiento de morteros y hormigones. No obstante, el humo de sílice aumenta notablemente la demanda de agua de la mezcla debido principalmente a su elevada superficie específica, dificulta las operaciones de colocación y tiende a incrementar la contracción plástica del hormigón, posee dificultades de traslado y tiene un costo elevado. Estos factores son las barreras más importantes que tiene el humo de sílice para ser utilizado en hormigones convencionales [24].

#### 4.5. Filler calcáreo

El filler calcáreo se utiliza muy frecuentemente como adición en el cemento y se lo considera *hidráulicamente inactivo*. Tiene como función completar la fracción fina de la curva granulométrica del cemento sin incrementar la demanda de agua, mejorar el empaquetamiento del cemento y bloquear los poros capilares por obstrucción. Esta adición reacciona con el  $C_3A$  formando carboaluminatos y retrasando o impidiendo la transformación de ettringita a monosulfoaluminato. Además las partículas de filler aceleran la hidratación de los granos de clinker, especialmente el  $C_3S$  [25]. Como consecuencia de esta interacción fisicoquímica, el filler aumenta la resistencia temprana del cemento. Pero, como la incorporación de esta adición no produce la formación de CSH, se reduce el volumen de productos de hidratación con características cementantes y genera un efecto de dilución en el cemento que puede ocasionar una disminución de la resistencia a edades más avanzadas. Por otra parte, el filler calcáreo disminuye la exudación del hormigón [26], y produce una menor pérdida de resistencia frente a un curado inadecuado [27]. En contraposición y con respecto a la durabilidad de este cemento han sido reportados algunos problemas. Frente a medios muy agresivos, con el aumento en el contenido de filler calcáreo se incrementa la razón *a/c* efectiva y la porosidad, disminuyendo la resistencia frente a los sulfatos [28] y aumentando la difusión de cloruros [29] en hormigones convencionales.

El filler calcáreo compuesto por un alto contenido de  $CaCO_3$  reduce la demanda de agua, posee una mejor resistencia frente a los ciclos de congelamiento y deshielo y produce hormigones con un color más claro. Mejora las propiedades reológicas, mejora el empaquetamiento granular y reduce la exudación. Si posee una determinada finura, completa la curva granulométrica de los cementos además de obstruir los capilares y aumentar la tortuosidad de los mismos.

## 5. Tendencia actual en la producción del cemento portland

En los últimos años se ha incrementado el uso de adiciones minerales como reemplazo parcial del clinker, por constituirse en una alternativa para mitigar el impacto medioambiental que produce la fabricación de cemento. En condiciones normales, para elaborar una tonelada de clinker portland se requieren entre 1.5 y 1.6 toneladas de materia prima, ocasionando un gran consumo de recursos mineros no renovables. Adicionalmente, se produce una importante emisión de CO<sub>2</sub> al ambiente como consecuencia de la descomposición de los carbonatos y el uso de combustibles fósiles. Esto último contribuye al efecto invernadero y al consecuente sobrecalentamiento del planeta. Se considera que la emisión de CO<sub>2</sub> por parte de la industria cementera alcanza al 7 % de la emisión total en el mundo [17].

En relación a ello, durante la Convención de Cambios Climáticos en el año 1997, se firmó el Protocolo de Kyoto por el cual varios países aceptaron disminuir la emisión de gases que contribuyen al efecto invernadero. De acuerdo a este protocolo, los países industrializados están obligados a reducir la emisión total en 5 % para los años 2008 a 2012 respecto del nivel de 1990 [30]. En el campo de la producción de cemento, se requiere que la emisión actual sea reducida en un 30 a 40 % para el año 2020 [31], para alcanzar finalmente la meta de 0.5 kg de CO<sub>2</sub> emitidos por kg de cemento para el año 2050 [30].

El aumento de la proporción de adiciones en la elaboración del cemento portland, permitirá reducir la cantidad de clinker por tonelada de cemento, disminuir la emisión de CO<sub>2</sub> y consumir menor cantidad de recursos no renovables. Así, el cemento elaborado con menor cantidad de clinker y mayor contenido de adición mineral se constituye en un material más ecológico. No obstante, el nivel de reemplazo de clinker portland que un cemento puede admitir posee un límite dado por razones tecnológicas. Se ha establecido que la resistencia inicial del hormigón es afectada notoriamente cuando el cemento utilizado posee cantidades elevadas de adición mineral [32]. En consecuencia, para reducir la cantidad de clinker por tonelada de cemento sin desmejorar las características del cemento final, se comenzaron a incluir simultáneamente dos adiciones minerales dando lugar a los denominados *cementos compuestos, ternarios o multicomponentes*, los cuales pueden mejorar sustancialmente el comportamiento de los hormigones con ellos elaborados comparado con el cemento sin adición y los cementos binarios [32-35].

De este modo se comenzaron a utilizar como reemplazo parcial del clinker portland diversas combinaciones de adiciones tales como, *ceniza volante + humo de sílice, humo de sílice + escoria granulada, ceniza volante + escoria granulada*, etc., en función de la disponibilidad que se tuviera de cada uno de estos materiales y principalmente teniendo en cuenta que desde el punto de vista racional ambas adiciones deben compensar sus deficiencias y potenciar sus fortalezas a través de lo que se conoce como *efecto sinérgico* [36, 37].

## 6. Normalización de cementos ternarios o multicomponentes

Los cementos ternarios han sido normalizados en la mayoría de los países. En Europa, la norma EN 197 identifica dos tipos de cemento portland compuesto de acuerdo al nivel de reemplazo por material suplementario (escoria, humo de sílice, puzolanas naturales, ceniza volante, caliza): el tipo II/A-M conteniendo

de 6 a 20 % y el tipo II/B-M conteniendo 21 a 35 %. Estos cementos están clasificados para diferentes clases resistentes de acuerdo a la ganancia de resistencia a 28 días. En Estados Unidos, la norma ASTM C 1157 introdujo en 1994 los cementos hidráulicos basados en su performance (*performance-based hydraulic cements*) para los cuales no existe un límite en el tipo y cantidad de material suplementario que se puede introducir en el cemento portland siempre que estos cumplan los requisitos de fraguado, resistencia, contracción y durabilidad. Generalmente en estos cementos se utilizan dos adiciones minerales que presenten efectos complementarios sobre la hidratación del cemento.

En países de latinoamérica también están normalizados los cementos compuestos. En Brasil, la norma EB-2138/91 define dos tipos de cemento portland compuesto: el tipo CPII-E que contiene hasta 34 % de escoria y hasta un 10 % de filler calcáreo y el tipo CPII-Z conteniendo hasta 14 % de material puzolánico y un 10 % de filler calcáreo. En México también se encuentran normalizados estos tipos de cementos a través de la norma NMX C-414-0/99. Por su parte, en Argentina, la normalización de este tipo de cemento es reciente. La norma IRAM 50000 define al cemento portland compuesto como el conglomerante hidráulico obtenido por la molienda del clinker portland y dos o más constituyentes (escoria de alto horno, puzolana natural o artificial y material calcáreo) con la adición de pequeñas cantidades de yeso. En este caso el porcentaje máximo de la combinación de las adiciones es del 35 %.

## **7. Los cementos ternarios más conocidos**

### **7.1. Sistema cemento portland + escoria granulada de alto horno + ceniza volante**

El cemento ternario formado por el sistema *cemento portland + escoria + ceniza volante* fue desarrollado en Japón para ser empleado en construcciones masivas con el propósito de evitar el desarrollo de fisuras debido al calor de hidratación generado por el cemento [32, 38].

Entre los años 1950 y 1960, en otros países también se estudió esta combinación. En Australia, los trabajos de investigación acerca de este cemento fueron aplicados en hormigones para la construcción de obras marítimas en Newcastle y en Puerto Kembla [39], también en Canadá el CANMET estudió esta combinación. Actualmente, este tipo de cemento ternario está disponible comercialmente en Francia y Australia [12].

La adición conjunta de estas adiciones produce un incremento de la trabajabilidad y una reducción de la exudación del hormigón, además de presentar una baja tasa de penetración de iones cloruros y una elevada resistencia a los sulfatos [16]. En contrapartida, la incorporación de escoria granulada de alto horno y ceniza volante produce un hormigón muy sensible a la interrupción temprana del curado húmedo pues el desarrollo de resistencia a edades tempranas es relativamente lento [33, 40]. R.P. Khatri *et al.* [41] explican al respecto, que como el mecanismo de hidratación de las adiciones minerales es un proceso controlado por difusión y disolución, el tamaño o la superficie específica de las partículas juega un rol fundamental, en consecuencia las partículas relativamente grandes que caracterizan a ambas adiciones, causan una lenta hidratación. W. Dehuai *et al.* [38] han informado que la resistencia a compresión en morteros elaborados con cemento ternario depende casi exclusivamente del contenido de cemento portland durante los primeros 7 días de hidratación. Luego hasta completar 56 días de hidratación la resistencia

depende del contenido de escoria, mientras que a partir de esta edad la ceniza volante es quien contribuye con el desarrollo resistente. El aumento de la tasa de carbonatación se ha puntualizado también como un punto crítico del sistema *cemento portland + escoria + ceniza volante*.

## **7.2. Sistema cemento portland + escoria granulada de alto horno o ceniza volante + humo de sílice**

La incorporación de humo de sílice en cementos con escoria y cementos con ceniza volante respectivamente, dio lugar al desarrollo y a la comercialización en Canadá de los cementos ternarios constituidos por *cemento portland + escoria + humo de sílice* y *cemento portland + ceniza volante + humo de sílice* [32]. La construcción del puente túnel Stoerbelt en Dinamarca y el puente Chek Lap Kok en Hong Kong son algunos de los ejemplos de aplicación de estos cementos ternarios [42].

Las ventajas tecnológicas que posee la combinación de humo de sílice y escoria son: otorgar una elevada impermeabilidad y mejorar la durabilidad del hormigón con un desarrollo de la resistencia aceptable [43]. También, se ha establecido que ambas adiciones son más sinérgicas que antagónicas, pues su combinación produce hormigones con mejores propiedades comparadas con los resultados obtenidos por cada una de ellas utilizadas en forma separada [44].

Jianyong *et al.* [35] aseguran que el modo más eficiente de obtener un hormigón de alta performance es mediante el empleo de un cemento que posea humo de sílice y escoria, junto con un aditivo superplastificante. La reacción del humo de sílice, debido a su elevada superficie específica se produce más rápidamente que la reacción de la ceniza volante o la escoria. No obstante, el empleo de humo de sílice ocasiona una alta demanda de agua y un aumento en el costo del hormigón. Estudios comparativos llevados a cabo por Khatri *et al.* [41], con cemento portland sin adición y sistemas cementíceos binarios y ternarios, permitieron concluir que la mejora más significativa relacionada con el empleo de cementos ternarios en hormigones está asociada con los aspectos durables vinculados al ambiente marino. En 1998 en la ciudad de Ontario, Bleszynski *et al.* [45] estudiaron las propiedades durables de este cemento ternario. Sus resultados indican que el uso de la combinación humo de sílice y escoria granulada de alto horno presentan un mejor comportamiento frente a la expansión por reacción álcali-sílice e ingreso de cloruros, que el correspondiente a los cementos binarios y el cemento portland sin adición. Más recientemente, Lane *et al.* [46] aseguraron que el empleo de esta combinación tiene un efecto positivo frente a la reacción álcali-sílice sin desmejorar la resistencia a edades tempranas. Se ha encontrado que la combinación de 60-70% de escoria granulada de alto horno y 10-20% de humo de sílice reduce la expansión debido a la reacción álcali-sílice [12]. Desde el punto de vista de la resistencia mecánica Jianyong *et al.* [35] han encontrado que la mezcla ternaria *clinker portland + humo de sílice + escoria granulada de alto horno* mejora la resistencia a compresión, a tracción por compresión diametral y a flexión.

La combinación *ceniza volante + humo de sílice* también produce un efecto sinérgico. De acuerdo a Thomas *et al.* [24], el humo de sílice aumenta la baja resistencia temprana de los hormigones con ceniza volante y reduce la cantidad de ceniza volante requerida para resistir el ataque por sulfatos y prevenir la reacción álcali- sílice. Adicionalmente, el bajo costo relativo de la ceniza volante compensa

el elevado costo del humo de sílice. Por su parte, la ceniza volante equilibra el incremento en la demanda de agua ocasionado por el humo de sílice, incrementa el desarrollo de la resistencia a edades avanzadas y disminuye el elevado calor de hidratación producido por el humo de sílice.

Por su parte, Khan *et al.* [47] sostiene que el cemento ternario constituido por *clinker portland + ceniza volante + humo de sílice* mejora la reología y cohesividad, disminuye el calor de hidratación, la permeabilidad y eleva la resistencia frente a los ataques químicos.

También se ha demostrado que la incorporación de estas adiciones, no afecta la trabajabilidad comparado con aquellos hormigones elaborados con cemento sin adición mineral, por otro lado, dependiendo de las cantidades incorporadas de cada adición la resistencia puede no aumentar más allá de los 28 días pues, el CH generado por la hidratación del cemento portland se consume preferentemente por la reacción puzolánica del humo de sílice y en consecuencia existe menor cantidad de CH remanente para reaccionar con la ceniza volante [32].

Nagataki *et al.* [48] han informado que el hormigón elaborado con *ceniza volante y humo de sílice* resulta con una elevada resistencia y fluidez. Swamy *et al.* [49] han observado que el hormigón con alto contenido de ceniza volante al que se le incorpora humo de sílice mejora el comportamiento del hormigón con ceniza volante. No obstante, los autores coinciden en que la clave para el normal desarrollo de la resistencia en este sistema ternario lo constituye la cantidad de cemento portland y agua que se incorpore.

Recientemente, esta combinación ha sido empleada durante la construcción del puente Confederación ubicada entre la Isla Príncipe Eduardo y Canadá. En el año 1998, también fue empleado en la rehabilitación del puente Concorde (Casino de Montreal).

## **8. Acción conjunta de las adiciones**

Como se ha comentado, cada una de las adiciones minerales y sus combinaciones le otorgan al cemento portland diferentes características, esto permite que a través de una adecuada selección y combinación de las mismas, el producto final pueda adaptarse al mercado de una manera más ágil y efectiva, optimizando además los recursos disponibles. La necesidad de satisfacer las diferentes solicitudes del usuario y la idea que la producción de cementos se halle orientada a cada una de estas, han llevado a que desde el punto de vista de la fabricación y el diseño existan hoy en día cementos con diferentes composiciones y sea necesario incluir otras tecnologías para su fabricación [13]. Estos cementos multicomponentes, independientemente del tipo y cantidad de adiciones que incluyan, se conocen actualmente con el nombre de *cementos a medida* o *tailor made*.

Es conocido que la reactividad de las adiciones minerales activas aumenta cuando se muelen a una mayor finura (activación física). Los cementos multicomponentes deben molerse a una mayor finura que un cemento portland sin adición debido a la menor cantidad de clinker que poseen. Pero no sólo la finura de los cementos multicomponentes posee un rol fundamental en diferentes propiedades tales como la

demanda de agua, la resistencia, etc. sino también la distribución del tamaño de sus partículas. Esta distribución es afectada por el grado de molturabilidad que posean cada uno de los componentes del cemento y el proceso de molienda a utilizar [50].

A través de la elección de las adiciones minerales, su calidad y su finura, las posibilidades de desarrollar un cemento multicomponente es muy amplia. Sin embargo, desde el punto de vista tecnológico, la demanda de agua que causan las adiciones es fundamental, las investigaciones y experiencias prácticas muestran que la demanda de agua de los cementos multicomponentes es afectada de forma diferente por cada una de las adiciones minerales recomendadas y/o permitidas por las normativas. Así, el incremento en la demanda de agua disminuye según el siguiente orden: *humo de sílice* > *ceniza volante* > *puzolanas naturales* > *escoria* > *filler calcáreo*.

Consecuentemente, las combinaciones más ventajosas desde este punto de vista son: *clinker* + *escoria granulada de alto horno* + *filler calcáreo*, *clinker* + *puzolana* + *filler calcáreo* y *clinker* + *ceniza volante* + *filler calcáreo*.

La incorporación de 10 a 15 % de filler calcáreo amplía la banda de distribución de tamaños del cemento y permite disminuir la demanda de agua, mejorando la trabajabilidad y otras propiedades en el estado endurecido.

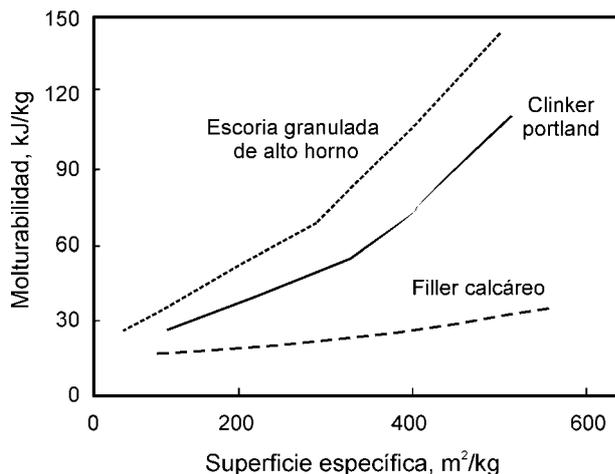
Usualmente en la elaboración de los cementos multicomponentes la base utilizada es *clinker* + *escoria granulada de alto horno* y como tercer componente puede utilizarse puzolana (por ejemplo, para mejorar la impermeabilidad), ceniza volante (para mejorar la resistencia a la fisuración) o humo de sílice (para mejorar la durabilidad). No obstante, la demanda de agua de cada una de estas combinaciones resultará mayor que las enumeradas anteriormente.

Existen dos maneras de disminuir el aumento de la demanda de agua: utilizando un reductor de agua en el caso de los cementos multicomponentes que incluyan humo de sílice o adicionando filler calcáreo como cuarto componente en el caso de otros cementos. En nuestro país, existe actualmente en forma comercial un cemento cuaternario compuesto por *clinker* + *puzolana natural* + *escoria granulada de alto horno* + *filler calcáreo*. Sin embargo, en estos casos debe contemplarse que la adición de filler calcáreo como cuarto componente del cemento podría utilizarse sólo si el proceso de fabricación del cemento se obtiene a través de un proceso de molienda separada y posterior mezclado [13].

## 9. Procesos de producción

Los cementos ternarios o multicomponentes pueden producirse de formas diferentes, por molienda conjunta o por molienda separada.

El proceso de *molienda conjunta* es más fácil, tecnológicamente más simple y en este caso el molino posee dos funciones al mismo tiempo, produce la molienda y también la homogeneización de la mezcla. Si la molienda conjunta se realiza a través de un circuito cerrado que permite un amplio ajuste del



**Figura 1.1:** Molturabilidad de los componentes de un cemento compuesto [14] .

molino y del clasificador de aire, teóricamente podría producirse una adecuada distribución del tamaño de partículas. Sin embargo esta tecnología está muy lejos de ser la óptima pues el clinker y las diferentes adiciones minerales poseen un grado de molturabilidad diferente como puede observarse en la Figura 1.1, lo que produce que el producto final resulte con una distribución de tamaños inapropiada. Esto muestra porqué la distribución de tamaños en un cemento multicomponente elaborado a través de molienda conjunta depende principalmente de la molturabilidad de los componentes y en menor medida del ajuste del molino y el clasificador de aire. Aquellos componentes que poseen baja molturabilidad son más difíciles de optimizar y consecuentemente la utilización de su potencial hidráulico a través de su molienda más fina no puede efectuarse.

El proceso de *molienda separada + mezclado* posee varias ventajas en la formulación de un cemento a medida o multicomponente, debido a que la finura y distribución del tamaño de partículas de los componentes puede definirse muy bien. Esto permite que la finura del cemento multicomponente pueda variarse entre límites amplios para satisfacer la demanda de los usuarios. Sólo esta tecnología permite elaborar cementos a medida en una forma económica.

La misma consiste en almacenar en forma separada los componentes ya molidos y por último mezclarlos de acuerdo a una determinada proporción. Con respecto al yeso es conveniente que sea molido conjuntamente con el clinker, pues permite obtener una mayor uniformidad y controlar su deshidratación

Cuando se emplea humo de sílice es más difícil molerlo que mezclarlo conjuntamente con otro componente debido a que por naturaleza es un material finamente disperso. Generalmente, se adiciona entonces un cuarto componente (filler calcáreo) para corregir o ajustar la curva de distribución de partículas en el cemento multicomponente.

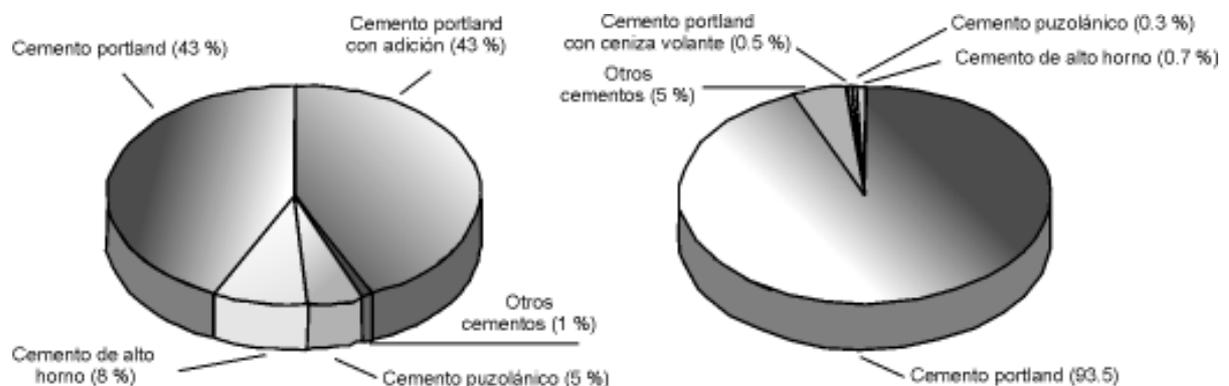
Esta forma relativamente nueva de producción de cemento se ha comenzado a utilizar desde hace algunos años en Argentina. Las plantas de cemento ubicadas en Vicente Casares y Campana producen cementos multicomponentes a partir de la molienda separada de sus constituyentes.

Por último, Longo *et al.* [51] consideran un tercer procedimiento que consiste en una molienda separada de los componentes del cemento y luego su incorporación a la mezcla en forma individual sin un mezclado previo en la planta elaboradora de hormigón. Esta práctica es común en los Estados Unidos y Canadá, una muestra de ello es que en Estados Unidos sólo existe una planta que produce cementos mezcla y en cantidad limitada, mientras que en Canadá sólo dos producen estos cementos [52]. La compañía de cemento Dundee ubicada en Michigan es quien produce un cemento mezcla binario incorporando 20 % de ceniza volante clase F, mientras que en Canadá desde el año 1983 existe la producción de cementos mezclas binarios incorporando humo de sílice. En ambos países las adiciones minerales se incorporan directamente como un componente separado en el mortero u hormigón a través de plantas dosificadoras, permitiéndole al usuario variar el nivel de incorporación. Malhotra *et al.* [52] aseguran que los productores de cemento rechazan la posibilidad de elaborar cementos mezcla debido a que por el momento tienen suficiente capacidad en los hornos como para afrontar las demandas. En la Figura 1.2. puede observarse que en Estados Unidos la producción de cemento portland sin adición alcanza a más del 90 % de la producción total de cementos mientras que en la Comunidad Europea la situación es completamente diferente.

Desde el punto de vista de la energía e independientemente del lugar donde se mezclen los componentes, varias investigaciones aseguran que en el proceso de molienda separada el consumo de energía es menor que cuando los componentes se muelen en forma conjunta [53-54].

## 10. El cemento multicomponente: necesidad de emplear herramientas para su estudio

Aunque el conocimiento actual que existe sobre el cemento portland es importante este material no deja de ser cada vez más complejo. Actualmente, con el afán de encausar la industria del cemento hacia un proceso cada vez más ecológico, económicamente rentable y sin desmejorar las características tecnológicas del producto, el número de variables que inciden en cada etapa de la producción del cemento portland ha crecido de forma notable. Además, el empleo de combustibles alternativos (aceites, tintas, pinturas y solventes) como reemplazo parcial de los tradicionales combustibles fósiles (carbón, coque, fuel oil,



**Figura 1.2:** Producción de cemento: (a) Comunidad Económica Europea (1994-1997) y (b) Estados Unidos (1994) [18].

petróleo y gas natural) es una muestra de ello pues su utilización genera entre otros constituyentes inorgánicos, una cantidad de compuestos metálicos extremadamente volátiles tales como mercurio, cadmio y talio que se incorporan como variables adicionales al proceso y los cuales deben ser controlados [55].

Así, cada etapa involucrada en la cadena de producción del cemento portland forma en sí misma un sistema de variables interrelacionadas que necesariamente debe abordarse mediante la utilización de herramientas analíticas que permitan a través de su ley de variación, controlar y optimizar el proceso de una manera más ágil y efectiva que la que podría efectuarse a través del método de *tanteos sucesivos* [56]. Más aún si se tiene en cuenta la creciente necesidad del mercado de producir cementos a medida.

De la misma manera, las características tecnológicas del cemento portland también debieran manejarse a través de una expresión analítica donde los componentes del cemento fuesen las variables del sistema. En el caso de los recientes cementos cuaternarios cada uno de los cuatro constituyentes que forman la mezcla representa una variable a optimizar respecto de una determinada propiedad.

Desde un punto de vista cualitativo la forma de evaluar un determinado cemento portland ha sido siempre a través de su resistencia a compresión a 28 días. Adicionalmente hace varios años, esta práctica se hacía extensiva para ponderar indirectamente el comportamiento durable de morteros y hormigones, sin embargo hoy en día, ello no es correcto debido al cambio en la composición y finura del clinker, y a la presencia de un elevado contenido de adiciones en la formulación de los cementos. Quizás por ello los códigos y reglamentos actuales ponen de manifiesto un mayor énfasis en el diseño por durabilidad basados en que dos cementos multicomponentes de igual clase resistente no necesariamente poseen la misma capacidad de transporte, debido a la insidencia que tienen los distintos productos de hidratación en la distribución de poros.

No obstante cuando se diseña un hormigón para una estructura determinada, el mismo debe cumplir con frecuencia más de un requisito por vez, consecuentemente no sólo deben conocerse las expresiones analíticas que vinculan las variables de la mezcla respecto de cada uno de los requisitos impuestos, sino que es necesario conectarlas analíticamente de modo que se logre cumplir con todos los requisitos simultáneamente. En forma habitual los requisitos corresponden a imposiciones en el estado fresco, endurecido y otros que debe cumplir el hormigón final tales como, los de orden económico y reglamentario.

## **11. La exploración del sistema cemento portland + material calcáreo + escoria granulada**

De acuerdo a la normativa actual sobre cementos (Norma IRAM 50000), en nuestro país los cementos compuestos pueden incluir hasta un 35 % de dos o más adiciones como reemplazo del clinker portland. Las adiciones minerales permitidas son puzolanas, escoria de alto horno y filler calcáreo. En la presente tesis, se estudia el sistema formado por cemento portland, material calcáreo y escoria debido a que en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires, estas adiciones son las más comúnmente empleadas por la industria del cemento en la producción de cementos multicomponentes.

Se conoce que en general la incorporación de una adición mineral (hidráulicamente activa o no) finamente molida en el cemento portland puede generar una gran cantidad de sitios de nucleación donde

precipitan los productos de hidratación, lograr un mejor empaquetamiento del cemento portland y una mayor dispersión de los granos de clinker aumentando el área de contacto agua-clinker [57-58]. Este efecto al cual se le denomina *efecto filler* es preponderante en las primeras edades de la hidratación y se asume que es el responsable principal del aumento en la velocidad de hidratación que poseen los cementos con filler calcáreo [59-60].

Por otra parte, la incorporación al cemento portland de una adición mineral hidráulicamente no activa, como el caso del filler calcáreo, genera a edades avanzadas un efecto adicional conocido como *efecto de dilución*. Por tal motivo, en una tonelada de cemento con filler calcáreo habrá una menor cantidad de partículas reactivas capaces de generar CSH a medida que el contenido de adición aumente [60]. En este caso, la *razón a/c efectiva* se incrementa pues surge de dividir la cantidad de agua utilizada y la cantidad de cemento portland (contenido de material cementante menos el contenido de filler calcáreo).

El progreso de hidratación de un cemento marca en cierto modo el grado de desarrollo que han alcanzado las propiedades de un cemento en un tiempo determinado y una de las formas de conocerlo es a partir del cálculo del *grado de hidratación  $\alpha$*  utilizando el modelo de Powers [61]. Sin embargo, el *grado de hidratación  $\alpha$*  se calcula teniendo en cuenta que la cantidad de agua necesaria que se necesita para hidratar completamente un grano de cemento (*agua combinada*) es de 0.18 a 0.24 gramos, lo cual sólo es cierto en el caso de los cementos sin adición. La división del agua dentro de la pasta propuesta por el modelo es arbitraria considerando que el agua no evaporable es aquella que se pierde cuando el secado de la muestra se realiza a 1000 °C y que dentro de ella se encuentra casi la totalidad del agua químicamente combinada.

En consecuencia, para el caso de los cementos con adiciones la cantidad de *agua no evaporable* puede utilizarse como un estimador del progreso de la hidratación asumiendo que el filler calcáreo es una adición hidráulicamente inactiva y que en el caso de la escoria granulada de alto horno cada uno de sus granos puede producir CSH.

Por todo ello, el cálculo de la cantidad de agua no evaporable podría ayudar no sólo a estimar el desarrollo de la hidratación en el tiempo sino también, a poder visualizar los efectos físicos antes mencionados además del efecto químico que consiste en la generación de CSH. Por otra parte, en el caso de los cementos sin adición o con adiciones hidráulicamente inactivas puede calcularse la cantidad de material cementante hidratado (MCH) como el producto del *grado de hidratación  $\alpha$*  y el contenido unitario de material cementante. A medida que progresa la hidratación, el volumen de los productos de hidratación aumentará como consecuencia de la formación de CSH y el volumen de poros será cada vez menor.

Resumiendo, desde el punto de vista de la fabricación de un cemento multicomponente la incorporación de filler calcáreo es beneficiosa fundamentalmente debido a la poca demanda de agua que genera y a sus efectos en la curva granulométrica de los cementos. Desde el punto de vista tecnológico, a edades tempranas el empleo de filler calcáreo produce cementos con una velocidad de hidratación mayor, no obstante a edades avanzadas debido al efecto de dilución existen algunas deficiencias como la baja o nula ganancia de resistencia.

El empleo en forma conjunta de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno podría ayudar a reducir estas deficiencias a edades avanzadas y reducir el consumo de clinker portland por cada tonelada de cemento portland, no obstante, dicha combinación no ha sido explorada convenientemente. La presente tesis ayuda a comprender el mecanismo de interacción de ambas adiciones como componentes del cemento ternario mediante la aplicación de un diseño de experimentos en morteros y hormigones en base a su comportamiento durable y resistente.

## 12. Referencias

- 1.- F.M. Lea, *The chemistry of cement and concrete*, Edward Arnold, Londres, 1970.
- 2.- S.N. Ghosh, *Portland cement: Introduction, composition and properties*. Advances in Cement Technology, Chemistry, manufacture and testing. Tech Books International, New Delhi, India, 1-30, 2002.
- 3.- W.A. Klemm, *Cementitious Materials: Historical notes*. Materials Science in Concrete, Tomo I.
- 4.- P. Gooding, P.E. Halstead, *The early history of cement in England*, Proc. Third International Symposium on the Chemistry of Cement, Cement and Concrete Association, London, 1954.
- 5.- H. Le Chatelier, *Experimental researches on the constitution of hydraulic mortars*. McGraw Publishing Company, New York, 1905.
- 6.- G.R. Redgrave, C. Spackman, *Calcareous cements*. Charles Griffin and Co. Ltd, London 1905.
- 7.- R.H. Bogue, *The chemistry of Portland cement*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.
- 8.- E.F. Burchard, *The cement industry in the United States in 1907*, U.S. Geological Survey, Government Printing Office, Washington, 1922.
- 9.- V.M. Malhotra, *Fly ash, slag, silica fume, and rice-husk ash in concrete: A review*, Concrete International, 15 (4), 1993.
- 10.- Battelle, *How innovation can help the cement industry move toward more sustainable practices*. World Business Council for Sustainable Development. Substudy 7, March, 2002.
- 11.- L.U. Spellman, *Granulated blast furnace slag as mineral admixture*, Concrete International, 4, 7, 66-71, 1982.
- 12.- R.P. Lothia, R.C. Joshi, *Mineral admixtures, Concrete admixtures handbook: Properties, science and technology*, Edited by V.S. Ramachandran, Chapter 10, 657-739, Noyes Pub, 1995.
- 13.- L. Opoczky, F.D. Tamás, *Multicomponent composite cements*. Advances in Cement Technology, Chemistry, manufacture and testing. Tech Books International, New Delhi, India, 559-594, 2002.
- 14.- American Concrete Institute, Proc. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete, ACI SP 91, Madrid, España, 1381-1400, 1986.
- 15.- American Concrete Institute, Fly ash, Slag, Silica fume, and Natural Pozzolans, Proc. CANMET/ACI 6<sup>o</sup> International Conference, ACI SP-178, Bangkok, Thailand, 331-359, 1998.
- 16.- J. Bijen, *Benefits of slag and fly ash*, Construction and Building Materials, 10, (5), 309-314, 1995.
- 17.- P.K. Metha, *Concrete technology for sustainable development*, Concrete International, 21, (11), 47-53, 1999.
- 18.- ACI 233. *Ground granulated blast-furnace slag as a cementitious constituent in concrete*. ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- 19.- R.C. Mielenz, *Mineral admixtures-History background*, Concrete International, 5, (8), 34-42, 1983.
- 20.- K.C. Narang. *Portland and blended cement*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. I, 244-245, 1992.
- 21.- P.K. Mehta. *Natural pozzolans*. Supplementary cementing materials for concrete. Canadá. Chapter 1, 3-33, 1987
- 22.- ACI 232. *Fly ash in concrete*. ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- 23.- V.M. Malhotra. *Making concrete "greener" with fly ash*. Supplementary cementing materials can reduce greenhouse gas emissions into the environment. Concrete International. 21, (5), 61-66, 1999.
- 24.- M.D.A. Thomas, M.H. Shehata, S.G. Shashiprakash, D.S. Hopkinns, K.Cail, *Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete*, Cement and Concrete Research, 29, 1207-1214, 1999.
- 25.- V. Ramachandran, C. Zhang. *Influence of CaCO<sub>3</sub> on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate*. II Cemento, 83, (3), 129-152, 1986.

- 26.- E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, H. Donza, O. Cabrera. *Mechanical Properties and durability of concrete made with portland limestone cement*. Proc. International Conference on Sustainable Construction into the Next Millennium: Environmentally Friendly and Innovative Cement Based Materials. Edited by N. Barbosa, R. Swamy and C. Lynsdale. João Pessoa, Brazil. 200-216, 2000.
- 27.- V.L. Bonavetti, H. Donza, V. Rahhal, E. Irassar. *Effect of initial curing on properties of concrete with limestone filler cement*. Cement and Concrete Research, 30, (5), 703-708, 2000.
- 28.- M. González, E.F. Irassar. *Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low  $C_3A$  portland cement*. Cement and Concrete Research, 28, (11), 1655-1667, 1998.
- 29.- E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, O. Cabrera, H. Donza, G. Menéndez. *Mechanical properties and durability of concrete made with portland limestone cement*. Three-Day International Symposium on Sustainable Development and Concrete Technology. September 16-19, San Francisco, USA. ACI Special Publication 202-27, V.M. Malhotra et al Eds., 431-450, 2001.
- 30.- Battelle, *Toward a sustainable cement industry*. Climate Change. World Business Council for Sustainable Development. Substudy 8, March, 2002.
- 31.- Battelle, *The business of innovation. Toward a sustainable cement industry*. World Business Council for Sustainable Development. March, 2002.
- 32.- Z. Wu, T.R. Naik, *Properties of concrete produced from multicomponent blended cements*, Cement and Concrete Research. 32, 1937-1942, 2002.
- 33.- C. Ozyildirim. *Laboratory investigation of low-permeability concretes containing slag and silica fume*. ACI Materials Journal, 92, (2), 197-202, 1994.
- 34.- C. Ozyildirim, W.J. Halstead. *Improved concrete quality with combinations of fly ash and silica fume*. ACI Materials Journal, 91, (6), 587-594, 1994.
- 35.- Li Jianyong, Tian Pei, *Effect of slag and silica fume on mechanical properties of high strength concrete*, Cement and Concrete Research, 27, (6), 833-837, 1997.
- 36.- G.C. Isaia, *Synergic Action of fly ash in ternary mixtures of high-performance concrete*, Proc. 2° CANMET/ACI International Conference on High Performance Concrete, ACI SP-186, Gramado, Brazil, 481-501, 1999.
- 37.- M. Nehdi, *Ternary and quaternary cements for sustainable development*, Concrete International 23, (04), 35-42, 2001.
- 38.- W. Dehuai, C. Zhaoyuan, *On predicting compressive strength of mortars with ternary blends of cement, ggbf and fly ash*, Cement and Concrete Research, 27, (4), 487-493, 1997.
- 39.- E. Douglas, G. Pouskouleli, *Prediction of compressive strength of mortars made with Portland cement – blast furnace slag – fly ash blends*, Cement and Concrete Research, 21, (4), 523-534, 1991.
- 40.- M.N. Haque, T. Chulilung, *Strength development of slag and ternary blend concrete*, Cement and Concrete Research, 20, 120-130, 1990.
- 41.- R.P. Khatri, V. Sirivivatnanon, *Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete*, Cement and Concrete Research, 25, (1), 209-220, 1995.
- 42.- M.R. Jones, R.K. Dhir, B.J. Magee, *Concrete containing ternary blended binders: Resistance to chloride ingress and carbonation*, Cement and Concrete Research, 27, (6), 825-831, 1997.
- 43.- L. Bagel. *Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume*. Cement and Concrete Research, 28, (7), 1011-1020, 1998.
- 44.- P. Fidjestol, J. Frearson, *High performance concrete using blended and triple blended binders*, ACI SP 149.
- 45.- R. Bleszynski, R. D. Hooton, M.D.A. Thomas, C.A. Rogers, *Durability of ternary blend concrete with silica fume and blast-furnace-slag: Laboratory and outdoor exposure site studies*, ACI Materials Journal, 99, (5), 499-508, 2002.
- 46.- D.S. Lane, C. Ozyildirim, *Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems)*, Cement and Concrete Research, 29, 1281-1288, 1999.
- 47.- M.I. Khan, C.J. Lynsdale, P. Waldron, *Interaction of PFA and SF - Influence on concrete strength*, Proc. of International Conference held at the University of Sheffield, 339-349, 1999.
- 48.- S. Nagataki, C. Wu, *A study of portland cement incorporating silica fume and blast furnace slag*, Fly ash, Slag, Silica fume, and other Natural Pozzolan, Proc. 5° International Conference, ACI SP-153, Milwaukee, 1051-1068, 1995.
- 49.- R.N. Swamy, A.A. Darwish, *Engineering properties of concrete with combinations of cementitious materials*, Fly ash, Slag, Silica fume, and Natural Pozzolans, Proc. CANMET/ACI 6° International Conference, ACI SP-178, Bangkok, Thailand, 331-359, 1998.
- 50.- S. Tsivilis, S. Tsimas, A. Moutsatsou, *Contribution to the problems arising from the grinding of multicomponent cements*, Cement and Concrete Research, 22, 95-102, 1992.

- 51.- A. Longo, R.J. Torrent, *Methods of addition of blast furnace slag: Their effect on the compressive strength of mortars and concretes*, Proc. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete, ACI SP 91, Madrid, España, 1381-1400, 1986.
- 52.- V.M. Malhotra, R.T. Hemmings, *Blended Cements in North America – A review*, Cement and Concrete Composites, 17, 23-25, 1995.
- 53.- M. Oner, *A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement*, Cement and Concrete Research, 30, (3), 473-480, 2000.
- 54.- K. Erdogdu, M. Tokyay, P. Türker, *Comparison of intergrinding for the production of natural pozzolan and GBFS – incorporated blended cements*, Cement and Concrete Research, 29, 743-746, 1999.
- 55.- M. Muntean, *Low energy ecological cements. Proc. Int. Conf on Sustainable construction into the next millenium environmental friendly and innovative cement based materials*, João Pessoa, Brazil, 67-89, 2000.
- 56.- M. Simon, K. Snyder, G. Frohnsdorff, *Advances in concrete mixture optimisation*, Proc. Concrete durability and repair technology conference, University of Dundee. Scotland, 21-32, 1999.
- 57.- G.C. Isaia, A.L.G. Gastaldini, R. Moraes, *Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete*, Cement and Concrete Research, 25, 69-76, 2003.
- 58.- V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar. *Evolución de la hidratación de cementos con adiciones*. Materiales de Construcción, 52, (268), 57-64, 2002.
- 59.- V.L. Bonavetti, E. Irassar. *The effect of stone dust content in sand*. Cement and Concrete Research. 24, (3), 580-590, 1994.
- 60.- V.L. Bonavetti. *Cementos con filler calcáreo: Mecanismo de interacción y su influencia sobre las propiedades mecánicas*. Tesis de magister, UNCPBA, 242 p, 1998.
- 61.-T.C. Powers. *The non Evaporable Water Content of Hardened Portland Cement Paste*. ASTM Bulletin. 158, 68-75, 1949.

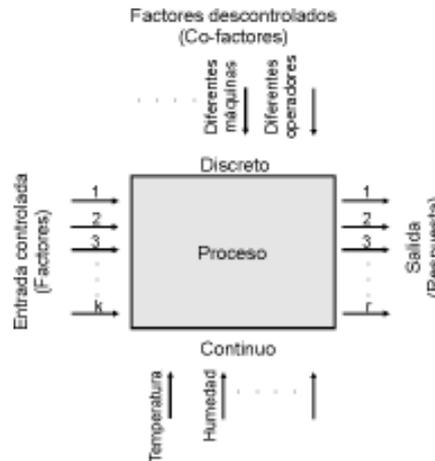
# Métodos de Diseño de Experimentos

## 1. Introducción

La experimentación es una parte natural de la ingeniería y de los procesos de toma de decisiones en innumerables investigaciones científicas y además, permite interpretar la forma en que funcionan los sistemas y los procesos [1]. En consecuencia, el *diseño de experimentos* es una herramienta sistemática que puede utilizarse en la resolución de varias situaciones que se presentan en la ingeniería. A través de la aplicación de determinados principios y técnicas sobre un conjunto de datos experimentales, los cuales varían según los diferentes métodos de diseño de experimentos, es posible obtener conclusiones acerca del proceso en estudio con un elevado grado de validez y consistencia. De esta manera, un diseño de experimentos representa la planificación detallada de un programa de ensayos, la elección acertada del mismo permite obtener una mayor cantidad de información a partir del trabajo experimental realizado.

En la práctica, para realizar un diseño de experimentos se cambian deliberadamente una o más variables del proceso, a las cuales se denomina *factores*, con el fin de observar el efecto que estos cambios producen sobre una determinada propiedad a la cual se denomina *respuesta*. Los diseños de experimentos se clasifican en diferentes *métodos*, en función de los *objetivos* que persiguen, es decir, de acuerdo a lo que se pretende concluir con la respuesta. Así, el estudio de un proceso a través de un diseño de experimentos comienza con la determinación de los objetivos del experimento y la posterior selección de los factores del proceso y sus niveles. Se entiende por *nivel o tratamiento* de un factor, al valor que adopta el mismo en cada una de las corridas que forman el diseño de experimentos. La región o zona limitada por el nivel inferior y superior de cada uno de los factores involucrados en el diseño se denomina *dominio*.

Sin embargo, cuando se inicia el estudio se desconoce lo que ocurre en el interior de dicho proceso, es decir, que grado de implicancia poseen los factores sobre la respuesta. En esas circunstancias, el mismo puede representarse como un *proceso de caja negra*, el cual involucra varios factores de entrada que pueden ser discretos o continuos a los cuales se denomina *controlados*, y son variables que la persona encargada de realizar el experimento puede modificar, y una o más mediciones de la salida (respuesta). Existe otro tipo de factores discretos (diferentes máquinas u operadores) y/o continuos (temperatura ambiente, humedad) que también pueden hacerse presente, a los cuales se denomina *descontrolados* (Figura 2.1) [2].



**Figura 2.1:** Esquema de un proceso de caja negra.

Los datos experimentales pertenecientes a un determinado proceso se utilizan para relacionar los factores a la entrada y las respuestas a la salida del mismo a través de la generación de un modelo que, en general posee la forma de la ecuación 2.1:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \tag{ec. 2.1}$$

donde:  $Y$  es la respuesta,  $X_1, \dots, X_n$  son los factores del proceso y  $f$  es la función que vincula los factores con la respuesta.

Los procesos más habituales constituyen un proceso de caja negra en los cuales se desconoce la relación entre la respuesta y los factores (orden del modelo) aunque en la mayoría de los casos, los modelos incluyen términos de primer y segundo orden [3]. Al comienzo del estudio se recomienda la aplicación de un polinomio de primer orden, luego, cuando los niveles de los factores involucrados en el proceso generan una respuesta que se halla cerca de un máximo o mínimo del dominio en estudio, se debe considerar el uso de una expresión de segundo orden con el fin de tener en cuenta la curvatura en la respuesta [4].

Un modelo lineal con dos factores  $X_1$  y  $X_2$  posee la forma de la ecuación 2.2:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 \tag{ec. 2.2}$$

donde:  $Y$  es la respuesta para un nivel dado de los factores  $X_1$  y  $X_2$ ; y el término  $X_1 X_2$  representa la magnitud del efecto de interacción (sinergia) entre ambos factores. La constante  $\beta_0$  es la respuesta de  $Y$  cuando ambos factores son nulos, y  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_{12}$  representan los coeficientes del sistema. Cuando los factores a tener en cuenta en el proceso son tres, la expresión anterior se convierte en la ecuación 2.3:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \tag{ec. 2.3}$$

donde:  $\beta_0, \dots, \beta_{123}$  representan los coeficientes del sistema, los tres términos  $X_i$  representan los efectos principales, los tres términos  $X_i X_j$  representan las sinergias binarias y el término  $X_i X_j X_k$  constituye la sinergia ternaria.

Un modelo de segundo orden (cuadrático) utilizado en un proceso que involucre dos factores de entrada posee la ecuación 2.4:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde: los términos cuadráticos  $X_i^2$  representan la curvatura del sistema.

La utilización de estos modelos multivariados permite obtener la expresión que relaciona los factores involucrados en el proceso con la respuesta, para cualquier combinación de niveles de los factores que pertenezcan al dominio del diseño. No obstante, es necesario conocer previamente algunos puntos singulares a los cuales se denomina *puntos experimentales* del diseño, cada uno de ellos representa la combinación de los niveles de los factores que deben adoptarse en cada una de las corridas que conforman el diseño para lograr la correcta modelización del proceso.

Con este propósito, la utilización de la metodología por tanteos sucesivos, requiere la realización de un elevado número de ensayos para determinar el grado de interdependencia entre los factores y la respuesta. Generalmente, este proceso involucra los siguientes pasos [4]:

- a) Identificación del punto de partida del proceso.
- b) Realización de una serie de corridas comenzando desde el punto de partida identificado en el paso anterior y luego ajustando los niveles de los factores en las corridas sucesivas hasta alcanzar todos los criterios impuestos.

Es muy habitual que este procedimiento se ejecute cambiando un factor por vez, impidiendo conocer la interacción entre los factores. La falta de flexibilidad de esta metodología se acentúa aún más con el incremento en el número de factores y la cantidad de requisitos impuestos a la respuesta del proceso.

Contrariamente al procedimiento de tanteos sucesivos, los diseños de experimentos requieren una menor cantidad de trabajo experimental y permiten determinar en forma efectiva la interrelación de los factores involucrados en cada proceso, pues en función del objetivo perseguido, cada uno de los diseños de experimentos establece en forma clara que puntos experimentales se deben correr.

## 2. Clasificación de los diseños de experimentos

En la Tabla 2.1 se presentan algunas situaciones donde es posible utilizar un diseño de experimentos, cada una de estas situaciones representa un método de diseño de experimentos diferente en el cual pueden incluirse uno o más diseños en función del objetivo perseguido [2]:

**Métodos comparativos:** Se utilizan cuando se desea estudiar uno o varios factores de un proceso y concluir cual de ellos es el más importante. Interpretando además, si este factor es o no significativo (si existen o no cambios significativos en la respuesta para diferentes niveles del factor).

**Métodos de los efectos principales:** Tienen el propósito de individualizar y seleccionar entre la totalidad de los factores involucrados en el experimento, aquellos que producen los efectos más importantes.

**Tabla 2.1:** Selección del método según el objetivo perseguido.

Tipos de métodos	Objetivo perseguido
Comparativos	Elección entre alternativas
Efectos principales	Selección del factor principal que afecta la respuesta
Superficie de respuesta	Obtener una determinada respuesta Reducir la variabilidad del experimento Maximizar o minimizar una respuesta Crear un proceso robusto Hallar múltiples respuestas
Diseño de mezclas	Optimizar las proporciones de una mezcla
Modelos de regresión	Obtener un función matemática que represente el fenómeno

**Métodos de superficie de respuesta:** La utilización de estos métodos permite estimar la interacción y los efectos cuadráticos producidos por los factores, otorgando además una idea de la forma de la superficie de respuesta en la zona de estudio.

**Diseño de mezclas:** Permiten conocer cual es la mejor combinación en las proporciones de los componentes de una mezcla que otorga el valor mínimo o máximo de una determinada respuesta.

**Modelos de regresión:** Se emplea cuando se desea conocer la función matemática que representa a un determinado modelo con sus parámetros estimados correctamente.

### 3. Selección de un diseño de experimentos

La existencia de una gran variedad de métodos de diseño de experimentos genera la necesidad de un exhaustivo análisis previo con el fin de seleccionar el método más conveniente, en función del objetivo perseguido. Luego, la elección del diseño de experimentos se define con la cantidad de factores involucrados en el proceso. En la Tabla 2.2 se observa una guía de selección de diseños de experimentos en función del objetivo perseguido y el número de factores incluido en el experimento.

**Tabla 2.2:** Guía para la selección de experimentos.

Número de factores	Métodos comparativos	Efectos principales	Superficie de respuesta	Diseño de mezclas
1	Diseño completamente aleatorio	---	---	---
2-4	Diseño por bloque aleatorio	Método factorial fraccionario o completo	Central Compuesto o Box - Behnken	Simplex o Vértices Extremos
5 ó más	Diseño por bloque aleatorio	Método factorial fraccionario o Plackett-Burman	Reducción del número de variables (efectos importantes)	---

## 4. Diseños de experimentos

A continuación, se desarrollan los diseños de experimentos básicos utilizados en diversas ramas de la ingeniería y en aplicaciones científicas con el objetivo de comprender el funcionamiento de cada uno de ellos.

### 4.1. Diseño completamente aleatorio (1 factor)

Este diseño compara los valores de la respuesta ( $Y$ ) en función de los diferentes niveles del único factor ( $X_i$ ) que posee. Cuando el diseño es completamente aleatorio, la asignación de los niveles del factor y la secuencia de las corridas en el experimento se determinan aleatoriamente. Estas determinaciones pueden generarse a partir de un programa de computación, tablas de números aleatorios o por algún mecanismo físico.

En los diseños completamente aleatorios el tamaño de la muestra  $N$  (número de corridas) obedece a la ecuación 2.5:

$$N = k \cdot L \cdot n \quad (\text{ec. 2.5})$$

donde:  $k$  es el número de factores ( $k = 1$  para este caso),  $L$  es el número de niveles y  $n$  es el número de intentos. Este último valor debe ser el mismo para cada nivel del factor de manera de obtener un diseño *balanceado*, logrando así la mayor sensibilidad de un *test de Student* posterior.

La modelización de este diseño de experimentos se realiza con la ecuación 2.6:

$$Y_{i,j} = \mu + T_i + \text{error aleatorio} \quad (\text{ec. 2.6})$$

donde:  $Y_{i,j}$  es la respuesta para  $X_i = i$  y representa la  $j$ -ésima observación tomada bajo el nivel  $i$ ,  $\mu$  es un parámetro de localización denominado media global y  $T_i$  es el efecto producido por el nivel  $i$ .

La estimación de  $\mu$  se realiza como la media de la totalidad de los datos ( $Y$ ) mientras que la estimación de  $T_i$  se realiza como  $Y_i - Y$  donde  $Y_i$  es la media de todos los  $Y$  con  $X_j = i$ .

### 4.2. Diseño por bloque aleatorio

Este diseño posee un sólo factor de interés principal, sin embargo, existen otros factores que están presentes en el mismo, los cuales pueden afectar la respuesta y se denominan *factores perturbadores o indeseables*. Por lo tanto, es necesario definir cuales de estos factores que perturban el sistema son suficientemente importantes como para tener que controlarlos. Cuando existe la posibilidad de controlarlos, puede utilizarse una técnica conocida como *diseño por bloques* que reduce o elimina la contribución de los factores perturbadores en el error experimental. El concepto básico de esta metodología es crear bloques homogéneos en los cuales los factores perturbadores (denominados *factores de bloque*), se mantienen constantes y sólo se le permite variar al factor de interés. Consecuentemente, en cada uno de los bloques se logra conocer el efecto de los diferentes niveles de este factor independientemente de las variaciones debidas a los factores de bloque. Un factor perturbador puede utilizarse como un factor de bloque, si para cada uno de sus niveles, los niveles del factor de interés se repiten la misma cantidad de

veces. Luego, el análisis del experimento se realiza sobre el efecto provocado por la variación de los niveles del factor de interés en cada uno de los bloques del experimento.

Por una parte, el bloqueo se utiliza para remover los efectos de algunos de los factores perturbadores más importantes. Complementariamente, la característica aleatoria del experimento reduce los efectos indeseables provocados por los factores perturbadores restantes.

Finalmente, una forma útil de concebir un diseño por bloques aleatorios es considerarlo como una sucesión de experimentos totalmente aleatorios, cada uno corriendo dentro de uno de los bloques que forman el experimento total (Tabla 2.3).

El modelo para un diseño por bloque aleatorio está representado por la ecuación 2.7:

$$Y_{ij} = \mu + T_i + B_j + \text{error aleatorio} \quad (\text{ec. 2.7})$$

donde:  $Y_{ij}$  es la respuesta para  $X_1 = i$  y  $X_2 = j$ ,  $X_1$  es el factor de interés,  $X_2$  es el factor de bloque,  $\mu$  es el parámetro de localización,  $T_i$  es el efecto producido por el nivel  $i$  y  $B_j$  es el efecto producido en el bloque  $j$ . La estimación de  $\mu$  y  $T_i$  se realiza de la misma forma como se indicó para el diseño totalmente aleatorio, la estimación de  $B_j$  se realiza como  $Y_j - Y$  donde  $Y_j$  es la media de todos los  $Y$  con  $X_2 = j$ .

#### 4.3. Otros diseños comparativos

Existen otros tres diseños de experimentos que pueden tomarse como un caso especial de los métodos comparativos los cuales se denominan Diseño Latino Cuadrado, Diseño Greco-Latino Cuadrado y Diseño Hiper Greco-Latino Cuadrado. Estos diseños poseen un único factor de interés ( $X_1$ ) y 2, 3 ó 4 factores perturbadores de acuerdo a si el diseño es Latino Cuadrado, Greco-Latino Cuadrado y Hiper Greco-Latino Cuadrado, respectivamente.

Los factores perturbadores se utilizan como variables de bloqueo de acuerdo a lo siguiente:

- *Diseño Latino Cuadrado*: Los dos factores perturbadores y el factor de interés se ubican en una tabla de tal forma que, en cada una de las filas y columnas los niveles no se repiten.
- *Diseño Greco-Latino Cuadrado*: En este caso se genera una grilla de  $L \times L$  en la cual  $L$  representa el número de niveles del factor de interés. Sin embargo, en este diseño se utilizan tres factores de bloque en vez de los dos utilizados por el diseño anterior.

**Tabla 2.3:** Diseño por Bloque Aleatorio (DBA).

Nombre del diseño	Número de Factores $k$	Número de corridas $n$
<b>DBA- 2 factores</b>	2	$L_1 * L_2$
<b>DBA- 3 factores</b>	3	$L_1 * L_2 * L_3$
<b>DBA- 4 factores</b>	4	$L_1 * L_2 * L_3 * L_4$
<b>DBA- <math>k</math> factores</b>	$k$	$L_1 * L_2 * \dots * L_k$

$L_1, L_2, \dots, L_k$  = número de niveles de los factores 1,2,.....  $k$ .

- *Diseño Hiper Latino Cuadrado*: A diferencia del anterior, aquí se utilizan cuatro factores de bloque.

Las ventajas de estos diseños son:

- Permiten desarrollar el experimento con un número pequeño de corridas.
- Controlan el experimento cuando los factores perturbadores son demasiados y no pueden combinarse en un único factor.

mientras que las desventajas de estos diseños son:

- El número de niveles de cada factor de bloque y del factor de interés debe coincidir.
- El Diseño Latino Cuadrado asume que no existe interacción entre los factores de bloque o entre el factor de interés y el factor de bloque.

Algunos de los diseños más útiles se presentan en la Tabla 2.4. El modelo de respuesta del diseño Latino Cuadrado se representa con la ecuación 2.8:

$$Y_{ijk} = \mu + R_i + C_j + T_k + \text{error aleatorio} \quad (\text{ec. 2.8})$$

donde:  $Y_{ijk}$  es la respuesta para  $X_1 = i$ ,  $X_2 = j$  y  $X_3 = k$ ,  $X_3$  es el factor de interés,  $X_1$  y  $X_2$  son los factores de bloque,  $\mu$  es el parámetro de localización,  $R_i$  es el efecto producido por el bloqueo  $i$ ,  $C_j$  es el efecto producido por el bloqueo  $j$  y  $T_k$  es el efecto producido por el nivel  $k$ .

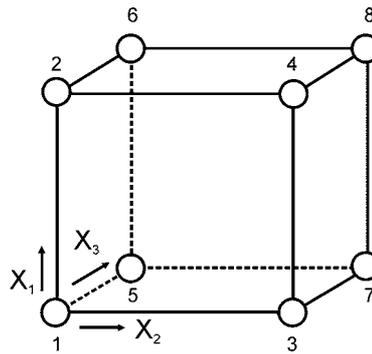
Para los diseños Greco-Latino e Hiper Greco-Latino Cuadrado se incorporan los factores de bloqueo adicionales a la ecuación 2.8. La estimación de  $\mu$  se realiza como la media de la totalidad de los datos ( $Y$ ),  $R_i$  se calcula como  $Y_i - Y$  donde  $Y_i$  es la media de todos los  $Y$  con  $X_1 = i$ ,  $C_j$  se calcula como  $Y_j - Y$  donde  $Y_j$  es la media de todos los  $Y$  con  $X_2 = j$ ,  $T_k$  se calcula como  $Y_k - Y$  donde  $Y_k$  es la media de todos los  $Y$  con  $X_3 = k$ .

#### 4.4. Diseño factorial completo ( $2^k$ )

Un diseño de experimentos muy utilizado es aquel en el cual todos los factores de entrada poseen dos niveles cada uno. Estos niveles se pueden denotar como “alto” y “bajo” ó “+1” y “-1”, respectivamente.

**Tabla 2.4:** Diseños Latinos útiles.

Nombre del diseño		Número de Factores $k$	Número de corridas $n$
<b>Latino cuadrado</b>	3 x 3	3	9
	4 x 4	3	16
	5 x 5	3	25
<b>Greco-latino cuadrado</b>	3 x 3	4	9
	4 x 4	4	16
	5 x 5	4	25
<b>Hiper Greco-latino</b>	4 x 4	5	16
	5 x 5	5	25



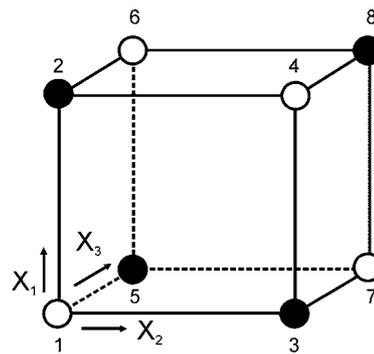
**Figura 2.2:** Diseño Factorial completo  $2^3$ .

De este modo, se denomina diseño factorial completo aquel diseño que corre todas las combinaciones posibles de *altos/bajos*. Si existen  $k$  factores con dos niveles cada uno, el diseño factorial completo tendrá  $2^k$  número de corridas. Como muestra la Tabla 2.2, este método se emplea cuando el número de variables es menor de 5 debido a que, más allá de este valor el número de corridas se torna muy elevado.

Un diseño factorial que se presenta habitualmente en la práctica es el factorial completo de dos niveles y tres factores ( $2^3$ ), el cual genera ocho corridas. El esquema de la figura 2.2 muestra gráficamente un diseño  $2^3$  donde las flechas indican la dirección hacia donde aumentan los factores y los números del 1 al 8 indican el orden de las corridas. Por otra parte, la Tabla 2.5 muestra la asignación de niveles de los factores para cada una de las ocho corridas respetando un determinado orden no aleatorio denominado *orden estándar*. La construcción de un diseño con este tipo de orden comienza con la asignación al primer factor ( $X_1$ ) del nivel “-1” y alternando el signo para las corridas siguientes. El segundo factor ( $X_2$ ) comienza con el nivel “-1” para las dos primeras corridas y luego alterna el signo en contraposición con el signo del primer factor. El tercer factor ( $X_3$ ) comienza con cuatro repeticiones del nivel “-1” y luego alterna con cuatro repeticiones del nivel “+1”. En general, el  $i$ -ésimo factor ( $X_i$ ) comienza con  $2^{i-1}$  repeticiones de “-1” seguidas de  $2^{i-1}$  repeticiones de “+1”.

**Tabla 2.5:** Asignación de niveles en un Diseño factorial completo ( $2^3$ ).

Número de corridas	Respuesta	Factores		
		$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	$Y_1$	-1	-1	-1
2	$Y_2$	1	-1	-1
3	$Y_3$	-1	1	-1
4	$Y_4$	1	1	-1
5	$Y_5$	-1	-1	1
6	$Y_6$	1	-1	1
7	$Y_7$	-1	1	1
8	$Y_8$	1	1	1



**Figura 2.3:** Esquema de bloqueo de un Diseño  $2^3$  utilizando vértices alternados.

#### 4.5. Bloqueo de un diseño factorial completo

Como fue presentado anteriormente, en muchos casos existe la necesidad de eliminar la influencia de factores indeseables en el estudio de un determinado proceso. En los diseños factoriales, el bloqueo también es una herramienta válida para ese fin, asumiendo anticipadamente que ocurrirán algunos cambios cuando el experimento se encuentre en marcha. Por ejemplo, en la práctica esto puede ocurrir cuando se cambia la fuente de suministro de algunos de los materiales que se utilizan en el experimento, en consecuencia se debe eliminar la influencia que ello provoque en el posterior análisis de los resultados.

Para generar el bloqueo en un diseño factorial  $2^3$  y continuando con el ejemplo, es necesario dividir el experimento en dos partes (2 bloques) uno con el primer material y el restante con el nuevo material. La división del experimento tiende a balancear el efecto del cambio de materiales en la respuesta.

La figura 2.3 muestra un esquema de bloqueo en un diseño factorial  $2^3$  en el cual se asigna al primer bloque las corridas marcadas con un círculo negro y al segundo bloque aquellas indicadas con círculo blanco. En este tipo de diseño, se asigna la estimación del efecto de bloque (factor indeseable) al término que corresponde a la interacción ternaria, por lo tanto, el término  $X_1X_2X_3$  será la suma de su propio valor más el que corresponda al efecto provocado por el bloqueo. Esta deficiencia en la estimación se denomina *confusión*, debido a que el verdadero valor del término ternario se confunde por efecto del bloqueo.

Por otra parte, la *ortogonalidad* del diseño garantiza la estimación del efecto de un factor o su interacción, sin la influencia producida por otro factor o interacción de factores. Esta característica que poseen los diseños  $2^k$  es la razón de la popularidad que han alcanzado [5-10].

La regla general para el bloqueo de este diseño es utilizar un término correspondiente a un alto grado de interacción o combinación de interacciones.

La Tabla 2.6 muestra un esquema de bloqueo con la incorporación de una columna que corresponde a la interacción ternaria. En la misma se asigna el *bloque I* a los términos ternarios que poseen el valor “-1”, y el *bloque II* a los términos que poseen el valor “+1”.

**Tabla 2.6:** Asignación de bloques en un Diseño factorial completo ( $2^3$ ).

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1 X_2 X_3$	Bloque
-1	-1	-1	-1	I
1	-1	-1	1	II
-1	1	-1	1	II
1	1	-1	-1	I
-1	-1	1	1	II
1	-1	1	-1	I
-1	1	1	-1	I
1	1	1	1	II

Sin embargo, el efecto de bloqueo generado mediante el uso de un término de interacción de orden alto, en este caso ternario ( $X_1 X_2 X_3$ ), no permite distinguir las interacciones de orden alto, debido a la confusión que el bloqueo introduce.

#### 4.6. Diseño factorial fraccionario ( $2^{k-p}$ )

Este diseño puede definirse como el diseño factorial en el cual se selecciona solamente una fracción del tratamiento de combinaciones requerido para un experimento factorial completo. En ciertas aplicaciones que requieren el estudio de una elevada cantidad de factores, la corrida de un diseño factorial completo conduce a la realización de una cantidad de trabajo experimental demasiado extensa teniendo en cuenta que el número de corridas es igual a  $2^k$  más la cantidad de puntos centrales que sean necesarios incluir en el experimento.

La utilización de una fracción del diseño factorial completo seleccionado de manera tal de obtener un experimento *balanceado* (igual número de observaciones en cada celda) y ortogonal, permite resolver este inconveniente.

La segunda columna de la Tabla 2.5 enumera la respuesta correspondiente a cada una de las ocho corridas del experimento ( $Y_1 \dots Y_8$ ), por otra parte, con los datos de esta Tabla es posible estimar todos los efectos (efectos principales, de interacción, etc). Por ejemplo, la estimación del efecto principal del factor  $X_1$ , al que se denomina  $c_1$ , puede calcularse como la respuesta promedio de todas las corridas que poseen  $X_1$  con su mayor orden ( $0.25 (Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8)$ ) menos el promedio de la respuestas que posean  $X_1$  con bajo orden ( $0.25 (Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7)$ ).

Pero cuando existe la necesidad de realizar una menor cantidad de corridas, también es posible estimar el efecto  $c_1$ . Por ejemplo, si se adoptan las cuatro corridas de las esquinas indicadas con un círculo blanco en el cubo de la figura 2.3,  $c_1$  se puede evaluar como ( $0.5 (Y_4 + Y_6) - 0.5 (Y_1 + Y_7)$ ). En forma similar es posible estimar el efecto principal del factor  $X_2$  ( $c_2$ ) como ( $0.5 (Y_4 + Y_7) - 0.5 (Y_1 + Y_6)$ ) y el efecto principal del factor  $X_3$  ( $c_3$ ) como ( $0.5 (Y_6 + Y_7) - 0.5 (Y_1 + Y_4)$ ).

Las estimaciones de los efectos principales  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  pueden obtenerse de forma similar adoptando los cuatro vértices representados por los círculos negros. Ambos planteos se desarrollan con la mitad de

corridas que las necesarias en un diseño factorial completo. Este diseño factorial fraccionario se denota como  $2^{3-1}$ .

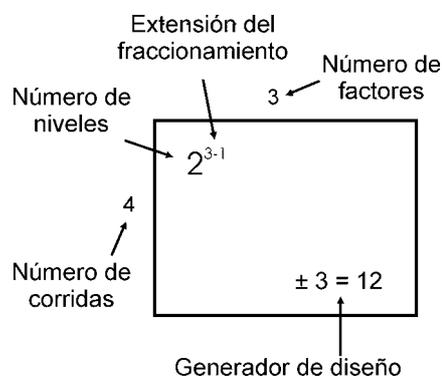
La desventaja de los métodos factoriales fraccionarios reside en que las estimaciones de los efectos principales se confunden con los efectos provocados por las interacciones de los factores de acuerdo a la fracción del experimento que se adopte. De este modo en un diseño  $2^{3-1}$  los efectos principales se confunden con los efectos de las interacciones binarias, mientras que en un diseño  $2^{6-2}$ , los efectos principales se confunden con las interacciones ternarias. La figura 2.4 muestra un diagrama con los elementos esenciales de un diseño  $2^{3-1}$ , es posible observar que el generador de este diseño es  $\pm 3 = 12$ , esta notación representa que  $X_3 = X_1 X_2$  ( $X_3$  se genera por la multiplicación de factores  $X_1$  y  $X_2$  de la Tabla 2.5). Esta metodología de construcción del diseño es la razón por la cual este método no permite la estimación del efecto de interacción  $X_1 X_2$  separadamente del efecto principal provocado por  $X_3$ , sin confusión.

Una manera útil de clasificar los diseños factoriales fraccionarios es a través del concepto de *resolución del diseño* de acuerdo con los patrones de *alias* que producen [1]. Los alias son el resultado directo de la replica fraccionaria, donde dos o más efectos se estiman a partir de la misma combinación lineal de observaciones. En muchas situaciones prácticas, es posible seleccionar la fracción del diseño de tal manera que, los efectos principales y las interacciones de orden inferior que son de interés, formen alias sólo con interacciones de orden superior (probablemente despreciables). A continuación se presenta la clasificación de los diseños en función de la resolución del diseño:

-*Diseños de resolución III*: Ninguno de los efectos principales es el alias de cualquier otro efecto principal, pero los efectos principales tienen alias con las interacciones entre dos factores, y algunas de éstas pueden tener alias con otras.

-*Diseños de resolución IV*: Son diseños en los que ningún efecto principal tiene alias con otro efecto principal o con las interacciones entre dos factores, pero estas pueden tener alias entre sí.

-*Diseños de resolución V*: Son diseños en los que ningún efecto principal o interacción entre dos factores tiene alias con cualquier otro efecto principal o interacción entre dos factores, pero éstas últimas tienen alias con interacciones entre tres factores.



**Figura 2.4:** Elementos esenciales de un diseño  $2^{3-1}$ .

Los diseños de resolución III y IV son particularmente útiles en los experimentos de detección de factores. En la Tabla 2.7 se presentan algunos de los diseños factoriales fraccionarios más comunes donde el tipo de resolución del diseño se indica como subíndice y con números romanos.

#### 4.7. Diseño Plackett-Burman

Como se informa en la Tabla 2.2 este tipo de diseño de experimentos se utiliza en aquellos casos donde el objetivo es identificar los efectos principales de un proceso. El mismo es un caso particular de los diseños factoriales fraccionarios donde el número de corridas es múltiplo de 4, de este modo, existen diseños de 12, 20, 24, 28 corridas. Para un diseño de 20 corridas es posible abordar un experimento de hasta 19 factores, mientras que el número de factores es de 23 y 27 para experimentos de 24 y 28 corridas, respectivamente. Este diseño es muy útil para la detección de efectos importantes, asumiendo que todas las interacciones son despreciables cuando se comparan con los efectos principales.

#### 4.8. Diseño Central Compuesto

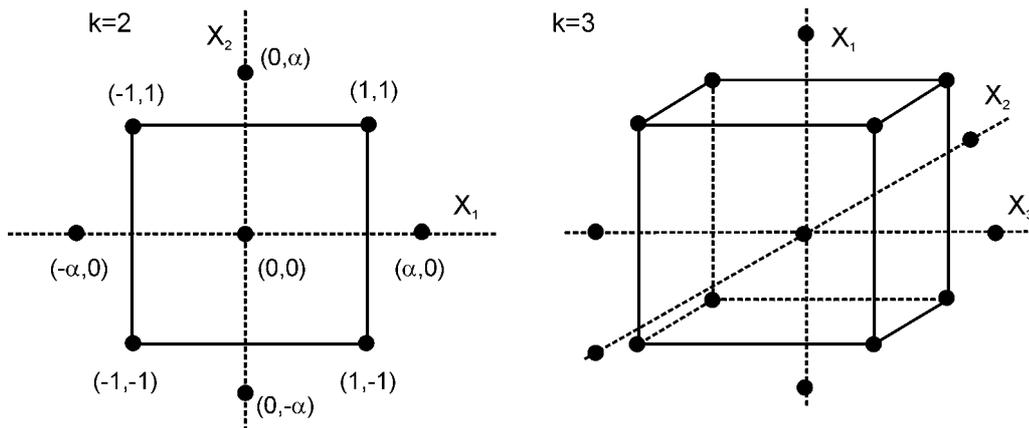
Este diseño consiste en un factorial o factorial fraccionario  $2^k$  (codificados en la notación  $\pm$  habitual) aumentado por  $2^k$  puntos axiales  $n_a$  (codificados  $(\pm\alpha, 0)$ ,  $(0, \pm\alpha)$ ) que permiten estimar la curvatura de la superficie de respuesta y  $n_c$  puntos centrales (codificados  $(0, 0)$ ), como muestra la figura 2.5. Existen tres tipos de diseño central compuesto en función de la ubicación relativa adoptada por los puntos axiales:

*-Circunscripto:* Mantienen la forma original del diseño central compuesto. Los puntos axiales se ubican a la misma distancia  $\alpha$  del centro en función de las propiedades requeridas y el número de factores del diseño. En este caso los puntos axiales determinan nuevos extremos *altos/bajos* en los factores involucrados como se puede observar en la figura 2.6a, en consecuencia se requieren cinco niveles por cada factor. Con la adición de puntos axiales este diseño puede construirse a partir de un diseño factorial.

*-Centrado:* Para este diseño los puntos axiales adoptan una posición centrada en cada una de las caras del experimento ( $\alpha = \pm 1$ ) (figura 2.6b). Así pues, se requiere de sólo tres niveles de estudio por cada factor.

**Tabla 2.7:** Resumen de los diseños factoriales fraccionarios más útiles.

Número de factores, $k$	Especificación del diseño	Número de corridas, $n$
3	$2_{III}^{3-1}$	4
4	$2_{III}^{4-1}$	8
5	$2_V^{5-1}$	16
5	$2_{III}^{5-2}$	8
6	$2_{IV}^{6-2}$	16
6	$2_{III}^{6-3}$	8
7	$2_{IV}^{7-2}$	32
7	$2_{IV}^{7-3}$	16
8	$2_V^{8-2}$	64
9	$2_{III}^{9-5}$	16

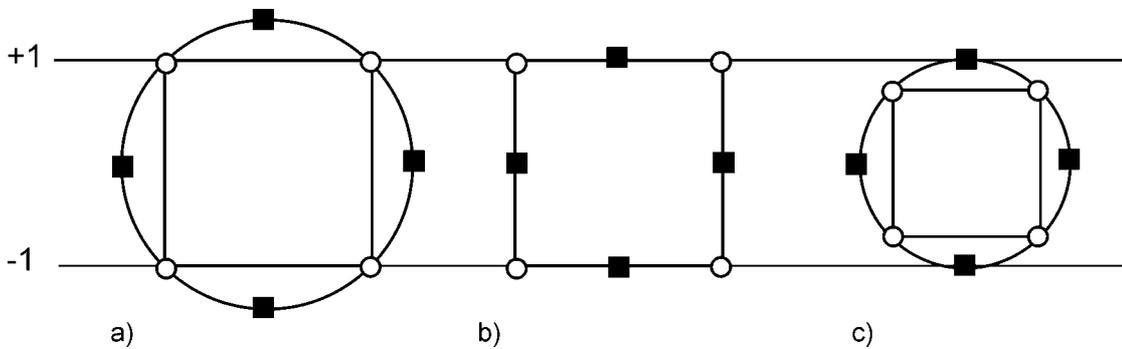


**Figura 2.5:** Diseño Central Compuesto para  $k=2$  y  $k=3$ .

*-Inscrito:* Cuando los niveles especificados para los factores coinciden con los límites prácticos del experimento, este diseño utiliza los niveles de los factores como niveles extremos y crea un diseño factorial o factorial fraccionario dentro de esos límites como muestra la figura 2.6c. El diseño inscrito puede generarse dividiendo por  $\alpha$  los niveles de cada factor de un diseño circunscripto, también en este caso se requiere de cinco niveles.

En la figura 2.6 es posible observar que el diseño circunscripto explora una región experimental mayor y el diseño inscrito explora una menor área del proceso, sin embargo, ambos diseños tienen la propiedad de rotar (*rotabilidad*), no así el diseño centrado.

La *rotabilidad* proporciona estimaciones igualmente precisas en todas las direcciones, es decir, cuando un diseño es rotable la varianza de la respuesta en algún punto sólo es función de la distancia entre dicho punto y el centro del diseño y no depende de la dirección adoptada [3].



**Figura 2.6:** Comparación de los tres tipos de Diseño Central Compuesto: a) Circunscripto, b) Centrado y c) Inscrito.

En los diseños centrales compuestos esta propiedad se asegura con la elección de la ubicación de los puntos axiales mediante el valor  $\alpha$  dado por la ecuación 2.9:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (\text{ec. 2.9})$$

donde:  $k$  es el número de factores o componentes.

Una propiedad útil que posee este método es la posibilidad de crecimiento a partir de un diseño de primer orden ( $2^k$ ) adicionándole puntos axiales y posiblemente algunos centrales. La elección de la cantidad de puntos centrales  $n_c$  permite generar que un diseño central compuesto desbloqueado sea *ortogonal* o de *precisión uniforme* [2]. La ortogonalidad es la propiedad que asegura la minimización de la varianza de los coeficientes de regresión, en cambio cuando un diseño es de precisión uniforme implica que la varianza de la respuesta en el origen del diseño es igual a la varianza de la respuesta a una distancia unitaria del origen, adicionalmente, se crea una mayor protección contra el sesgo de los coeficientes de regresión producido por la presencia de términos de tercero y de mayor orden en la superficie de respuesta real [3]. La Tabla 2.8 muestra algunos ejemplos de diseños centrales compuestos rotables, ortogonales y de precisión uniforme.

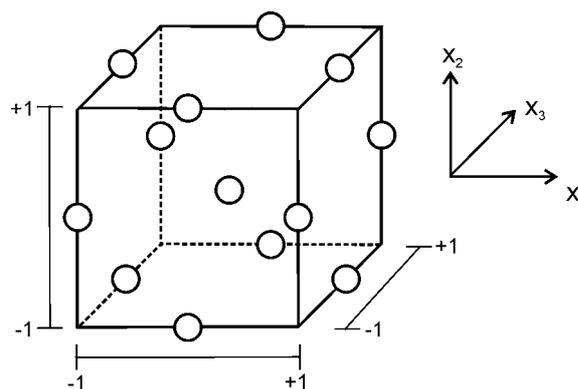
#### 4.9. Diseño Box – Behnken

Es un diseño cuadrático independiente, el cual no contiene ningún diseño factorial o factorial fraccionario. En la figura 2.7 se representa un esquema del diseño Box – Behnken de tres factores en el cual se puede observar que en los vértices de la región cúbica generada por los límites superior e inferior de cada variable no contiene puntos experimentales. Esta característica puede ser una ventaja cuando los puntos en las esquinas del cubo representan combinaciones factor-nivel que son costosas o imposibles de probar debido a las restricciones físicas del proceso [3]. Los puntos de tratamiento en este diseño incluyen los puntos centrales de las caras del cubo y los puntos centrales.

Este diseño es rotable y requiere sólo de tres niveles para cada factor. Por otra parte, en los diseños que involucran hasta cuatro factores, la cantidad de puntos de tratamientos requeridos para un diseño

**Tabla 2.8:** Diseños centrales compuestos rotables ortogonales y de precisión uniforme.

k	2	3	4	5	5 ½ rep.	6	6 ½ rep.	7 ½ rep.	8 ½ rep.
Puntos experimentales	4	8	16	32	16	64	32	64	128
Puntos axiales $n_a$	4	6	8	10	10	12	12	14	16
$n_c$ (precisión uniforme)	5	6	7	10	6	15	9	14	20
$n_c$ (ortogonal)	8	9	12	17	10	24	15	22	33
$N$ (precisión uniforme)	13	20	31	52	32	91	53	92	164
$N$ (ortogonal)	16	23	36	59	36	100	59	100	177
$\alpha$	1.414	1.682	2.00	2.378	2.00	2.828	2.378	2.828	3.364



**Figura 2.7:** Diseño de Box-Behnken para tres factores.

Box-Behnken es menor que el necesario para correr un diseño central compuesto con la misma cantidad de factores. En la Tabla 2.9 se muestra que con el aumento de la cantidad de factores esta ventaja desaparece.

#### 4.10. Bloqueo de superficies de respuesta

Un punto importante a tener en cuenta cuando se selecciona un método de superficie de respuesta es la posibilidad de correr el experimento en bloques. El diseño bloqueado presenta mayores ventajas si el mismo permite la estimación de los efectos individuales y de interacción de los factores, independientemente del efecto de bloqueo. Esta condición se denomina *bloqueo ortogonal* y asume que no tiene impacto en la naturaleza y forma de la superficie de respuesta [2-3]. El diseño central compuesto centrado no permite el bloqueo ortogonal, el diseño Box – Behnken permite el bloqueo en determinadas circunstancias y los diseños circunscriptos si lo permiten. En general, para el caso en que se requieren dos bloques estos se conforman mediante un bloque axial (puntos axiales y réplicas de puntos centrales) y un bloque factorial (puntos del factorial completo y réplicas de puntos centrales). En la Tabla 2.10 se muestran la conformación de un diseño central compuesto con dos factores y dos bloques. Para el caso de tres bloques, el bloque factorial se divide en dos bloques y el bloque axial permanece inalterado. Así, el bloqueo de los puntos que conforman los diseños factoriales genera la ortogonalidad entre bloques y factores individuales y entre bloques y las interacciones de dos factores.

**Tabla 2.9:** Comparación entre el número de corridas de un Diseño Central Compuesto y un Diseño Box-Behnken.

Número de factores	Central Compuesto	Box-Behnken
2	13 (5 puntos centrales)	----
3	20 (6 puntos centrales)	15
4	30 (6 puntos centrales)	27
5	33 (factorial fraccionario) o 52 (factorial completo)	46
6	54 (factorial fraccionario) o 91 (factorial completo)	54

**Tabla 2.10:** Conformación de un Diseño Central Compuesto de 2 factores y 2 bloques.

Bloque	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Observación
I	-1	-1	factorial completo
I	-1	+1	factorial completo
I	+1	-1	factorial completo
I	+1	+1	factorial completo
I	0	0	centro-factorial completo
I	0	0	centro-factorial completo
I	0	0	centro-factorial completo
II	-1.414	0	axial
II	+1.414	0	axial
II	0	-1.414	axial
II	0	+1.414	axial
II	0	0	centro-axial
II	0	0	centro-axial
II	0	0	centro-axial

#### 4.11. Reducción del número de variables o factores

Se emplea cuando se desea ajustar un modelo de superficie de respuesta en un experimento que cuenta con una elevada cantidad de factores involucrados. En estos casos, es conveniente aplicar previamente un método de efectos principales (generalmente resolución III o IV) para identificar los factores más significativos [1-2]. La resolución III permite explorar los efectos de muchos factores con un número de corridas eficiente, en cambio, las resoluciones del tipo IV requieren mayor cantidad de corridas. Luego de definir los factores de estudio es aplicable cualquier método de superficie de respuesta.

Finalmente, en los diseños de experimentos expuestos hasta aquí se han enfatizado los diseños del tipo  $2^k$  por ser los de mayor aplicación en la experimentación, desarrollo y mejoramiento de procesos industriales [1-3]. Por otra parte, existen situaciones donde se necesita incluir un nivel de tratamiento adicional (diseños  $3^k$ ), sin embargo, estos últimos pueden crecer a partir de un diseño  $2^k$  [4,7].

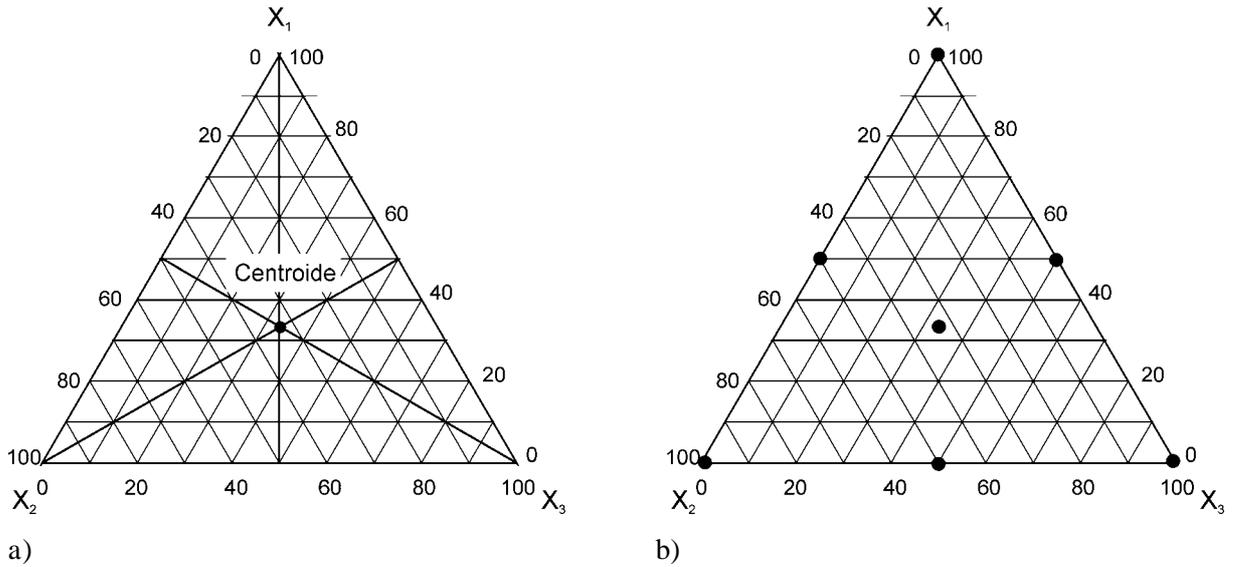
## 5. Diseño de mezclas

### 5.1. Diseño de mezcla Simplex

Se han presentado con anterioridad los diseños de superficies de respuesta donde los niveles de cada factor son independientes de los niveles de otros factores. En experimentos de mezcla, los factores representan los componentes de la mezcla y por tal motivo, sus niveles no son independientes.

Considerando una mezcla de tres componentes  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  la suma de esos tres componentes debe ser igual a uno (100 %), debiéndose cumplir la siguiente condición:

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (\text{ec. 2.10})$$



**Figura 2.8:** Diseño Simplex: a) región experimental; b) puntos experimentales.

La región experimental en este caso queda definida por un triángulo equilátero (*Simplex*) como muestra la figura 2.8a, donde los ejes de cada componente  $X_i$  se extienden desde su correspondiente vértice ( $X_i = 100$ ) al punto medio del lado opuesto ( $X_i = 0$ ). Cada vértice representa el componente puro (100 %). El punto central del área representada se denomina *centroide* y se caracteriza por las coordenadas  $X_1 = X_2 = X_3 = 33.33\%$ . Consecuentemente un buen diseño de experimento para el estudio de las propiedades sobre la totalidad de una región de tres componentes, debería ser como el representado por los siete puntos en la figura 2.8b, el cual se denomina *Diseño centroide simplex* [2-4]. En general, el número de puntos  $N$  en un diseño Simplex está dado por la ecuación 2.11:

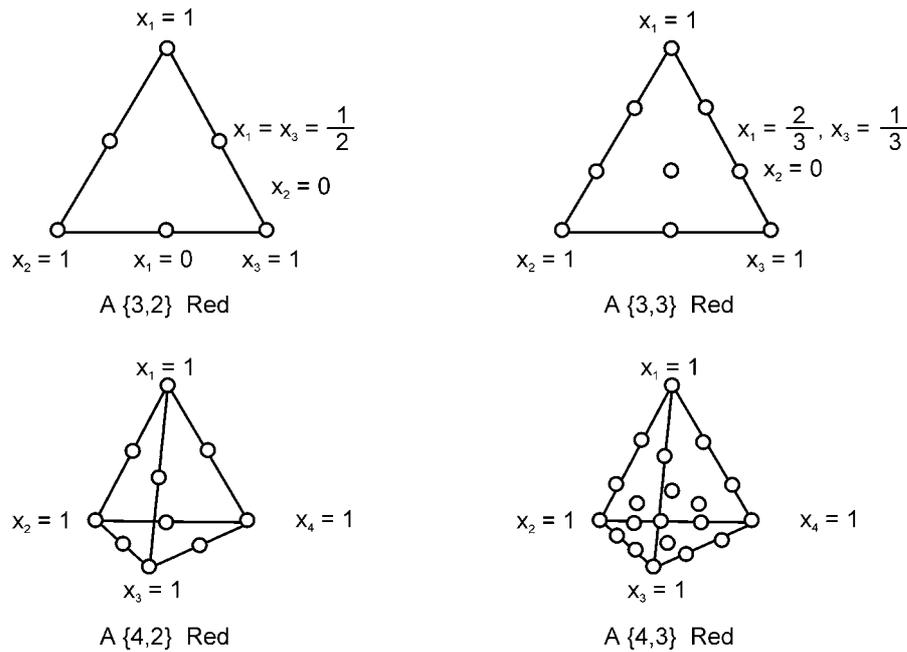
$$N = \frac{(p + m - 1)!}{m! (p-1)!} \quad (\text{ec. 2.11})$$

donde:  $p$  es el número de componentes y  $m$  es una medida del espaciamiento entre puntos experimentales.

La figura 2.9 muestra algunos diseños simplex de 3 y 4 componentes. Una crítica habitual que se realiza a los diseños simplex, es que la mayoría de las corridas del experimento se ejecutan en la frontera del dominio y consecuentemente incluyen sólo dos de los tres componentes.

También, en reiteradas ocasiones este ejemplo sólo tiene carácter ilustrativo debido a que algunos puntos experimentales del diseño no poseen aplicación práctica. Para estos casos es posible definir una subregión contenida en la región experimental total del *Diseño simplex* restringiendo las proporciones de los componentes.

Cuando los componentes de la mezcla poseen límites superiores e inferiores el *Diseño centroide simplex* debe modificarse para poder ser aplicado. En aquellos casos en que los componentes posean



**Figura 2.9:** Diseños simplex de 3 y 4 componentes.

solamente restricciones inferiores, es posible transformar la región total del *Diseño centroide simplex* mediante el uso de pseudocomponentes con la ecuación 2.12 [2, 3, 11]:

$$X_i^* = \frac{(X_i - a_i)}{(1-L)} \tag{ec. 2.12}$$

donde:  $a_i$  es el límite inferior mínimo entre los componentes  $i$  y debe ser  $\geq 0$  y  $L$  es la sumatoria de los  $a_i$ .

Para los casos con proporciones de los componentes limitados superior e inferiormente, se puede comenzar utilizando la ecuación 2.12. En aquellos puntos del diseño donde las proporciones del componente supere su propio límite superior, es posible modificar su porcentaje adoptando el límite superior correspondiente a ese componente. La cantidad en exceso se divide en partes iguales entre los dos componentes restantes [11]. La figura 2.10 muestra un esquema de una subregión limitada por pseudocomponentes.

**5.2. Diseño de mezcla por vértices extremos**

En el diseño de experimentos con restricciones inferiores y superiores en los componentes de la mezcla es posible utilizar también, con un menor grado de complejidad, la metodología denominada *Diseño por vértices extremos* teniendo en cuenta que los componentes deben cumplir la ecuación 2.10 [12]. El área experimental a analizar puede constituir un polígono irregular con formas variadas, la figura 2.10 representa una subregión probable en una mezcla ternaria. Sin embargo, con el objetivo de no aumentar la cantidad de niveles de alguno de los componentes es conveniente modificar su límite, con el fin de regularizar la forma de la subregión como se observa en la figura 2.11, donde se amplía el rango del componente  $X_3$ . Las condiciones adicionales que debe cumplir el conjunto de puntos experimentales generadas con el diseño son [12]:

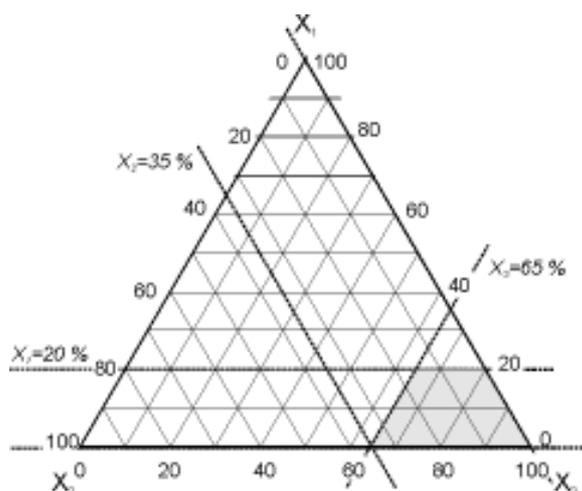


Figura 2.10: Limitación por pseudocomponentes

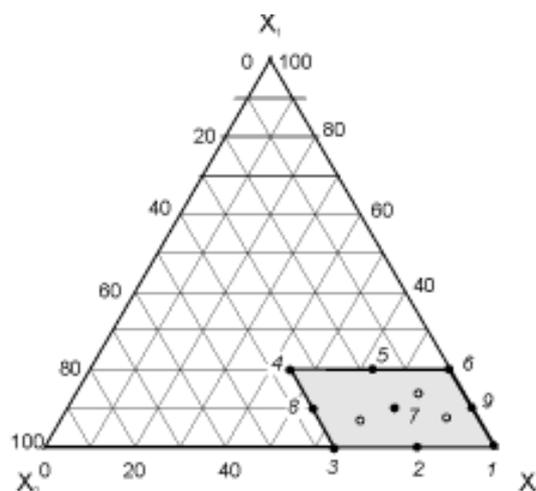


Figura 2.11: Diseño por Vértices Extremos.

- 1) Las combinaciones posibles de límites inferiores y superiores de los componentes será igual a  $n 2^{(n-1)}$  siendo  $n$  el número de factores o componentes.
- 2) Para alguna de las  $n 2^{(n-1)}$  combinaciones, si la suma del valor perteneciente a un punto límite y la cantidad del resto de los componentes es igual a 100, entonces ese punto es un vértice.
- 3) Para que los vértices estén localizados sobre una misma línea límite es necesario que posean en común  $(n-3)$  coordenadas inferiores o superiores.
- 4) Las coordenadas del centroide de las superficies límites serán el valor promedio de todos los vértices contenidos en dicha superficie.

Consecuentemente, en un sistema ternario los nueve puntos experimentales mínimos necesarios se ubican como puede observarse en la figura 2.11, y se constituye de los cuatro vértices (puntos 1, 3, 4 y 6) de la región restringida, cuatro puntos medios pertenecientes a las cuatro líneas límites (puntos 2, 5, 8 y 9) y el centroide del área limitada (punto 7). Además, con el fin de verificar la efectividad del método se suelen incluir puntos verificadores que estén incluidos dentro de la región delimitada.

Aunque el *Diseño por vértices extremos* posee algunas dificultades de cierre ocasionadas por los llamados *puntos clustering* (los puntos 3, 8 y 4 varían en el mismo sentido que los puntos 1, 9 y 6), la adopción de otros diseños para evitar estos inconvenientes genera una resolución menos directa y simple, que el diseño por vértices extremos [2,12].

Los modelos de mezclas difieren de los polinomios empleados usualmente en trabajos con superficies de respuesta, debido a la restricción dada por la ecuación 2.10. Las expresiones más utilizadas en diseños de mezclas poseen la forma de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 E(Y) &= \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \\
 E(Y) &= \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j \\
 E(Y) &= \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^q \sum_{i < j}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_{j_i} - x_{i_j}) + \sum_{k=1}^q \sum_{j < k}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_{ik} \quad (\text{ec. 2.13}) \\
 E(Y) &= \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{k=1}^q \sum_{j < k}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_{ik}
 \end{aligned}$$

donde: el parámetro  $\beta_i$  representa la respuesta esperada del componente puro  $X_i = 1$  y  $X_j = 0$  cuando  $j \neq i$ , el término  $\sum_{i=1}^q \beta_i x_i$  se denomina porción de mezcla lineal. Cuando existe curvatura debida a la mezcla no lineal entre pares de componentes, los parámetros  $\beta_{ij}$  representan la mezcla sinérgica.

## 6. Respuestas múltiples

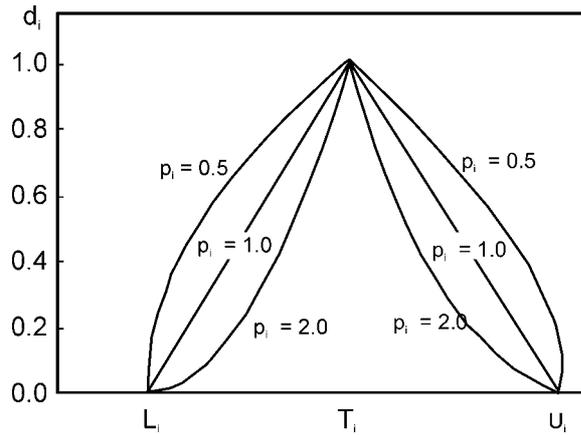
En los casos de respuestas múltiples, resulta dificultoso y en reiteradas ocasiones imposible hallar las condiciones de operación de un proceso que maximicen (o minimicen) todas las respuestas. Inevitablemente, en una gran cantidad de procesos ingenieriles deben realizarse una serie de balances entre factores con el fin de posibilitar que las condiciones de operación del proceso satisfagan todas las respuestas. Para ello, la superposición de las curvas de isorrespuesta puede utilizarse como metodología cuando la cantidad de respuestas no es excesiva. Aunque, en diversos campos, el método más habitual para la optimización de procesos con respuestas múltiples es a través de la utilización de una *función objetivo* al cual se le denomina *optimización por multicriterios* [13-15].

### 6.1. Función objetivo

Este método se basa en la idea de calidad de un producto o proceso, en el cual si una de las múltiples características de calidad que posee se halla fuera de algún límite deseable, el producto o proceso es inaceptable. Esta metodología permite hallar las condiciones de operación  $g$  que genere los valores de respuestas más deseables asignando a cada respuesta  $Y_i(g)$  una función objetivo  $d_i(Y_i)$ . Esta función puede tomar valores entre 0 y 1,  $d_i(Y_i) = 0$  representa un valor de respuesta  $Y_i$  completamente indeseable y  $d_i(Y_i) = 1$  representa un valor completamente deseable. Mediante el uso de la media geométrica, es posible estimar la *función objetivo general*  $D$  como combinación de los objetivos individuales con la ecuación 2.14:

$$D = (d_1(Y_1)^{p_1} \cdot d_2(Y_2)^{p_2} \cdot \dots \cdot d_k(Y_k)^{p_k})^{1/(p_1 + p_2 + \dots + p_k)} \quad (\text{ec. 2.14})$$

donde:  $p_1, \dots, p_k$  representan la importancia o peso relativo de cada una de las funciones objetivo  $d_i$ . Se puede observar en la ecuación 2.14 que si alguna de las respuestas es completamente indeseable el valor del objetivo general  $D$  es nulo.



**Figura 2.12:** Funciones objetivo propuestas por Derringer [16] con diferentes pesos relativos.

La figura 2.12 muestra que cuando  $p_i = 1$ , la función objetivo  $d_i$  se incrementa linealmente en dirección de  $T_i$ , para  $p_i < 1$  la función es cóncava favoreciendo los valores cercanos a  $L_i$  y para  $p_i > 1$ , la función es cóncava y favorece los valores cercanos a  $U_i$  [15]. Dependiendo si se desea maximizar, minimizar o asignar un determinado valor a una respuesta en particular  $Y_i$ , las funciones objetivo  $d_i(Y_i)$  difieren entre sí. A continuación, se muestran diferentes clases de funciones objetivo propuestas por Derringer *et al.* [16] donde,  $L_i$ ,  $U_i$  y  $T_i$  representan el mínimo, el máximo y un valor determinado deseable para la respuesta  $Y_i$ , con  $L_i \leq T_i \leq U_i$ , respectivamente.

La ecuación 2.15 muestra la función objetivo cuando se busca como respuesta un valor definido:

$$d_i(Y_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } Y_i(x) < L_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - L_i}{T_i - L_i} \right)^p & \text{si } L_i < Y_i(x) < T_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^p & \text{si } T_i < Y_i(x) < U_i \\ 0 & \text{si } Y_i(x) > U_i \end{cases} \quad (\text{ec. 2.15})$$

Si se busca la maximización de la respuesta, la función objetivo se define con la ecuación 2.16:

$$d_i(Y_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } Y_i(x) < L_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - L_i}{T_i - L_i} \right)^p & \text{si } L_i < Y_i(x) < T_i \\ 1 & \text{si } Y_i(x) > T_i \end{cases} \quad (\text{ec. 2.16})$$

Finalmente si se desea minimizar una respuesta es posible utilizar la ecuación 2.17:

$$d_i(Y_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } Y_i(x) < T_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^p & \text{si } T_i < Y_i(x) < U_i \\ 0 & \text{si } Y_i(x) > U_i \end{cases} \quad (\text{ec. 2.17})$$

La aplicación de esta metodología implica los siguientes pasos:

1. Ajustar un modelo para cada superficie de respuesta estudiada.
2. Definir los valores individuales de la función objetivo para cada respuesta
3. Maximizar el objetivo general  $D$  con respecto a los factores controlables.

## 7. Sumario

En los casos más habituales en el diseño de una mezcla de hormigón existe un conocimiento previo de los efectos que producen algunos factores sobre el comportamiento de la misma; por ejemplo, es conocida la influencia de la razón agua/cemento, el contenido de cemento, edad, etc. Esto permite, que las variables anteriores puedan abstraerse del conjunto de factores a estudiar, manteniéndolas constantes en todos los puntos experimentales que forman el diseño. En consecuencia, la cantidad de factores involucrados en el diseño de una determinada mezcla de hormigón es generalmente menor a cuatro.

En el momento de realizar la selección de un diseño de experimentos en el ámbito de los materiales y en especial en el campo de los cementos y los hormigones, existen fundamentalmente dos alternativas, teniendo en cuenta que la totalidad de los factores involucrados en el estudio de una propiedad se conocen previamente.

Por una parte, existe la posibilidad de abordar el estudio de una propiedad utilizando alguno de los diseños enmarcados dentro de los *Métodos de diseño de mezclas* (Diseño Simplex o Diseño por vértices extremos) en los cuales los factores representan los componentes de la mezcla en estudio, y por lo tanto los niveles de cada uno de los factores no son independientes, es decir deben cumplir con la ecuación 2.10. En determinadas ocasiones, también es posible adoptar alguno de los diseños centrales compuestos, aunque en estos exista independencia entre los niveles de uno y otro factor, limitando de manera correcta los niveles de cada uno de los factores. De este modo, un Diseño Simplex de tres factores ( $k = 3$ ) también puede abordarse como un Diseño central compuesto de dos factores ( $k = 2$ ) en el cual, cualquiera de los puntos experimentales del dominio establecido por los niveles de ambos factores no genere el inconveniente que para cumplir con el requisito impuesto por la ecuación 2.10, los niveles del factor restante (en este caso el tercer factor) deban adoptar valores que se hallen fuera de sus propios límites.

La segunda alternativa de estudio la representa los diseños incluidos en los *Métodos de superficie de respuesta*, fundamentalmente los Diseño centrales compuestos. Cuando antes de comenzar el estudio de un determinado proceso se desconoce el nivel de los factores para los cuales la respuesta es óptima, es necesario que el diseño de experimentos adoptado proporcione estimaciones igualmente precisas en todas las direcciones, es decir que posea la propiedad de rotabilidad. Para ello, es conveniente la adopción de un Diseño central compuesto circunscripto o inscripto.

En contrapartida, cuando el nivel de alguno de los factores para el cual la respuesta óptima es conocida con antelación a la adopción del diseño, es posible utilizar un Diseño central compuesto centrado con la consecuente ventaja de disminuir el número de niveles.

Finalmente, la aplicación de ambas metodologías permite obtener la expresión que modela cada una de las propiedades estudiadas en función de los diferentes niveles que adopten los factores. Luego, la aplicación de la función *objetivo general* posibilita el hallazgo de los niveles de los factores para los cuales todas las propiedades encuentran su óptimo, dentro de un rango de valores de respuesta establecido para cada una de las funciones objetivo individuales.

## 8. Referencias

- 1.- D.C. Montgomery, G.C. Runger, *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*, Mc Graw-Hill, México, 1996.
- 2.- NIST/Sematech, *Engineering Statistic Handbook*, <http://www.nist.gov>.
- 3.- D.C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1998.
- 4.- M. Simon, K. Snyder, G. Frohnsdorff, *Advances in concrete mixture optimisation*, Proc. Concrete durability and repair technology conference, University of Dundee. Scotland, 1999, pp. 21-32.
- 5.- M. Nehdi, S. Mindess, P.C. Aitcin, *Optimization of high strength limestone filler cement mortars*, Cement and Concrete Research, 26 (6) (1996) 883-893.
- 6.- M. Nehdi, S. Mindess, P.C. Aitcin, *Statistical modelling of the microfiller effect on the rheology of composite cement pastes*, Advances in Cement Research, 9 (33) (1997) 37-46.
- 7.- K. Kovler, I. Schamban, S. Igarshi, A. Bentur, *Influence of mixture proportions and curing conditions on compressive strength of high-performance concrete*, ACI Materials Journal, 97 (1) (2000) 21-26.
- 8.- M. Sonebi, *Factorial design modelling of mix proportion parameters of underwater composite cement grouts*, Cement and Concrete Research, 31 (11) (2001) 1553-1560.
- 9.- A. Yahia, K.H. Khayat, *Experiment design to evaluate interaction of high-range water-reducer and antiwashout admixture in high-performance cement grout*, Cement and Concrete Research, 31 (5) (2001) 749-757.
- 10.- A. Ghezal, K.H. Khayat, *Optimizing self-consolidating concrete with limestone filler by using statistical factorial design methods*, ACI Materials Journal, 98 (3) (2002) 264-272.
- 11.- W. Dehuai, C. Zhaoyuan, *On predicting compressive strength of mortars with ternary blends of cement, ggbf and fly ash*, Cement and Concrete Research, 27 (4) (1997) 487-493.
- 12.- J. Ding, P. Yan, S. Liu, J. Zhu, *Extreme vertices design of concrete with combined mineral admixtures*, Cement and Concrete Research, 29 (6) (1999) 957-960.
- 13.- M.E. Rueda, L.A. Sarabia, A. Herrero, M.C. Ortiz, *Optimisation of a flow injection system with electrochemical detection using the desirability function*, Analytica Chimica Acta, 479 (2003) 173-184.
- 14.- A.J. Klemm, W. Marks, *Multicriteria optimisation of polymer modified composites subjected to freezing and thawing cycles*, Building and Environment, 34 (1999) 368-375.
- 15.- Y.L. Loukas, S. Sabbah, G.K.E. Scriba, *Method development and validation for the chiral separation of peptides in the presence of cyclodextrins using capillary electrophoresis and experimental design*, Journal of Chromatography A, 931 (2001) 141-152.
- 16.- G. Derringer, R. Suich, *Simultaneous optimization of several response variables*, Journal of Quality Technology, 12 (4) (1980) 214-219.

# Capítulo 3

## Explorando el Sistema Cemento - Filler Calcáreo - Escoria Granulada de Alto Horno

### 1. Introducción

De acuerdo a los antecedentes bibliográficos presentados en el Capítulo 1, se puede deducir que la combinación de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno podría ayudar a formular un cemento ternario con un desarrollo adecuado de resistencia, porque mientras la incorporación de filler calcáreo contribuye a la resistencia a edades tempranas, la escoria granulada de alto horno incrementa la resistencia a edades más avanzadas. No obstante, a pesar de que la Norma IRAM 50000 establece el límite de incorporación de adiciones en el cemento compuesto, no alcanza para conocer los niveles de reemplazo individuales necesarios para obtener un comportamiento resistente y/o durable óptimo.

Además, la combinación de niveles de reemplazo óptima puede diferir cuando los materiales se usan como adición al clinker portland o se incorporan durante la molienda, debido a que cada uno de estos materiales poseen diferente índice de molturabilidad, modificando la distribución de partículas del cemento ternario resultante [1-3].

Una metodología empleada habitualmente en el estudio de cualquier tipo de proceso, no por ello la más apropiada, es aquella ejecutada a través de *tanteos sucesivos*, comentada en el Capítulo 2. El estudio de la incorporación de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno en un determinado dominio mediante esta metodología, requeriría la realización de una innumerable cantidad de mezclas con el agravante de no poder estimarse correctamente el grado de interacción de ambas adiciones.

En el presente capítulo se presenta la metodología empleada para el diseño de experimentos con el fin de explorar el sistema *Cemento-Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno* en forma efectiva, es decir, teniendo en cuenta la interdependencia de los factores y con la menor cantidad de trabajo experimental posible.

Para ello se formularon cementos con reemplazo parcial de hasta 20 % de filler calcáreo y 35 % de escoria granulada de alto horno de manera tal de explorar un dominio más amplio, que el determinado por el límite máximo de adiciones que establece la norma IRAM 50000 para los cementos compuestos (35 %). El estudio de dicho sistema comprendió el análisis de la resistencia a

compresión y la absorción de agua sobre morteros. Estas propiedades representan la repuesta del diseño de experimentos, en tanto que el filler calcáreo y la escoria granulada de alto horno representan los factores del diseño de experimentos a los cuales se denomina  $X_1$  y  $X_2$ , respectivamente.

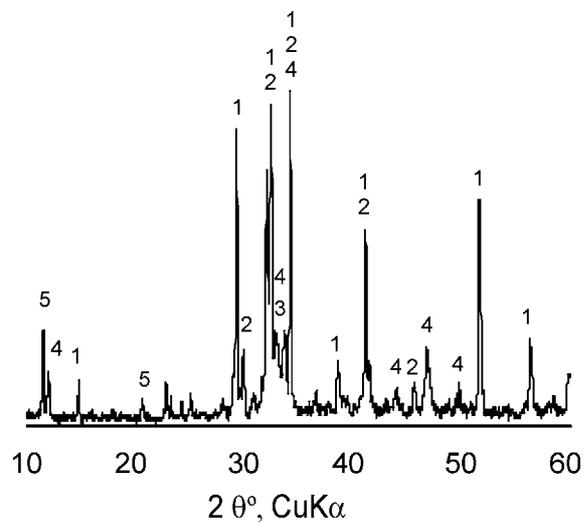
Complementariamente se evaluó la cantidad de agua no evaporable como estimador del grado de hidratación con el fin de corroborar el comportamiento de los cementos binarios y ternarios resultantes.

Por último cabe destacar que los materiales empleados en el presnete estudio no poseen ningún aditivo de proceso (de acuerdo a lo informado por el fabricante), consecuentemente pueden obtenerse propiedades diferentes a las registradas con los materiales que actualmente se producen; aún así, los mismos pueden explicar el comportamiento básico de cada uno de ellos y su interacción.

## 2. Materiales

### 2.1. Cemento

Para la elaboración de los morteros se utilizó un cemento portland normal sin adición de clase resistente 40 (CPN 40) según la Norma IRAM 50000. Su composición mineralógica calculada de acuerdo a las formulas de Bogue fue 58 % de  $C_3S$ , 18 % de  $C_2S$ , 2 % de  $C_3A$  y 13 % de  $C_4AF$  y en la figura 3.1 se muestra su difractograma con la identificación de los picos más importantes del clinker portland y el yeso. La densidad relativa del cemento fue de 3.15 y su superficie específica Blaine de 321  $m^2/kg$ . La composición química y las características físicas, se detallan en la Tabla 3.1 donde  $x'$  y  $n$  representan los parámetros que caracterizan la curva de distribución del tamaño de granos obtenida por granulometría láser. Al parámetro  $x'$  se lo denomina *parámetro de posición* y se lo define como el tamaño de partículas (expresado en  $\mu m$ ) para el cual pasa una masa acumulada del 63.2 %. El parámetro  $n$  mide el ancho de la distribución de tamaños, está representado por la pendiente de la curva y se lo denomina *parámetro de homogeneidad*.



**Figura 3.1:** DRX del cemento CP. 1.-  $C_3S$ , 2.-  $C_2S$ , 3.-  $C_3A$ , 4.-  $C_4AF$ , 5.-  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

**Tabla 3.1:** Composición química y características físicas de los materiales utilizados.

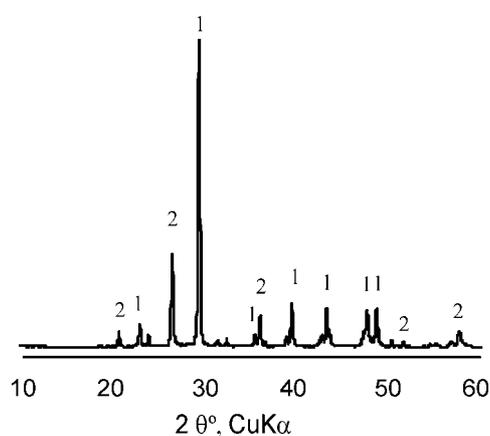
	CPN	Caliza	Escoria
<b>Composición química, %</b>			
SiO <sub>2</sub>	21.44	10.63	34.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.40	1.20	12.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.20	0.78	0.84
CaO	63.45	47.16	40.58
MgO	0.57	0.39	9.75
K <sub>2</sub> O	1.18	0.34	0.41
Na <sub>2</sub> O	0.04	-.	0.05
SO <sub>3</sub>	2.91	0.16	0.41
Pérdida por calcinación	1.82	37.50	0.11
<b>Características físicas</b>			
Densidad relativa	3.15	2.73	2.80
Sup. específica (Blaine), m <sup>2</sup> /kg	321	710	458
Retenido en tamiz, %			
75 μm (#200)	3.9	5.0	0.0
45 μm (#325)	16.4	14.3	1.3
Parámetro de posición <i>x</i> , μm	28.81	13.2	18.87
Parámetro de homogeneidad, <i>n</i>	0.93	0.61	1.05

## 2.2. Filler calcáreo

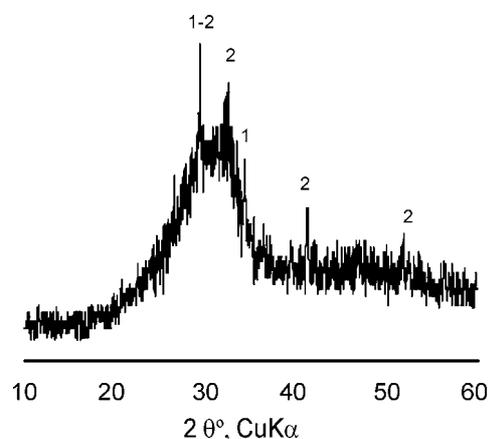
La caliza utilizada provino de una roca de grano fino, comúnmente de color gris oscuro azulado, compuesta por 85 % de CaCO<sub>3</sub> bajo la forma de calcita presentando como principal impureza SiO<sub>2</sub> bajo la forma de cuarzo (Figura 3.2). La caliza tuvo una densidad de 2.73 y una superficie específica Blaine de 710 m<sup>2</sup>/kg. Su composición química y características físicas se muestran en la Tabla 3.1.

## 2.3. Escoria granulada de alto horno

La escoria granulada de alto horno utilizada provino de la industria siderúrgica. Tuvo un módulo químico ( $CaO+MgO+Al_2O_3/SiO_2$ ) de 1.8 (IRAM 1667) y un índice de actividad de 86 y 102 % a 7 y 28 días clasificándose como muy reactiva de acuerdo a la norma EN 196-1. Adicionalmente este material presentó un alto grado de vitrificación (Figura 3.3) y como compuestos cristalinos presentó akermanita y silicato de



**Figura 3.2:** DRX de la caliza.  
1.- CaCO<sub>3</sub>, 2.- SiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.3:** DRX de la escoria.  
1.- Akermanita, 2.- Silicato de calcio.

calcio. La escoria tuvo una densidad de 2.80 y una superficie específica Blaine de 458 m<sup>2</sup>/kg. La composición química y las características físicas de la misma se detallan en la Tabla 3.1.

#### **2.4. Agregado fino**

Como agregado fino se utilizó arena natural silícea acorde con los requerimientos de la norma IRAM 1633, con una densidad de 2.65, una absorción de 0.3 % y un módulo de finura de 2.43.

#### **2.5. Agua**

El agua utilizada en los morteros provino de la red de agua potable y cumplió con lo especificado por la norma IRAM 1601.

### **3. Procedimiento de ensayo**

Los morteros se elaboraron con una relación cemento/arena de 1:3 y una razón agua/material cementante (*mc*) de 0.50 de acuerdo a la norma IRAM 1622. La fluidez de las mezclas de mortero fue evaluada de acuerdo al procedimiento indicado por la norma IRAM 1570 y estuvo comprendida entre 111 y 122 %.

#### **3.1. Resistencia a compresión**

La resistencia a compresión se determinó sobre probetas prismáticas de 40 x 40 x 160 mm<sup>3</sup> (IRAM 1622) a las edades 1, 3, 7, 28 y 90 días. Luego de desmoldadas, las probetas fueron totalmente sumergidas en agua saturada con cal a una temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  hasta la edad de ensayo. Previo al ensayo de compresión se quebraron las probetas en dos mitades y se determinó la resistencia a compresión como el promedio de 5 valores.

#### **3.2. Agua no evaporable**

Luego del ensayo a compresión, se molieron fragmentos de mortero con el fin de determinar la cantidad de agua no evaporable (*Wn*) de acuerdo al procedimiento propuesto por Powers [4]. Este valor se utilizó como un estimador del progreso de la hidratación de los cementos asumiendo que el filler es una adición hidráulicamente inactiva y que todos los granos de escoria reaccionan produciendo CSH. Para el análisis de los resultados se utilizó el valor de *Wne relativo* al patrón calculado como el cociente entre el *Wn* de la mezcla en cuestión y el *Wn* correspondiente al CPN.

#### **3.3. Absorción de agua**

Para su determinación se utilizó 5 trozos de mortero de cada muestra. Luego del secado en estufa a  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  hasta alcanzar un peso constante se sumergieron las muestras durante 48 horas. Luego de retiradas del agua se secaron hasta la condición de saturado superficie seca, se pesaron y se calculó la absorción de agua como la diferencia de pesos referida al peso seco de la muestra a las edades de 1, 7 y 90 días [5].

### **4. Elección del diseño de experimentos**

En el sistema *Cemento-Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno*, los factores  $X_1$  y  $X_2$  representan los niveles que adopta el filler calcáreo y la escoria granulada de alto horno, respectivamente.

Conociendo que son dos los factores involucrados, con el fin de estimar su interacción y sus efectos cuadráticos a través del análisis de las superficies de respuesta y lograr un mejor entendimiento del rol que tiene cada adición sobre la resistencia y la absorción de agua de los morteros, se adoptó un *Diseño central compuesto*, de acuerdo a lo establecido en el punto *selección de diseño de experimentos* del Capítulo 2.

La definición del tipo de *Diseño central compuesto* se realizó en función de los resultados experimentales de la resistencia a compresión de los morteros, en virtud de que esta propiedad se utiliza como único parámetro de clasificación de los cementos.

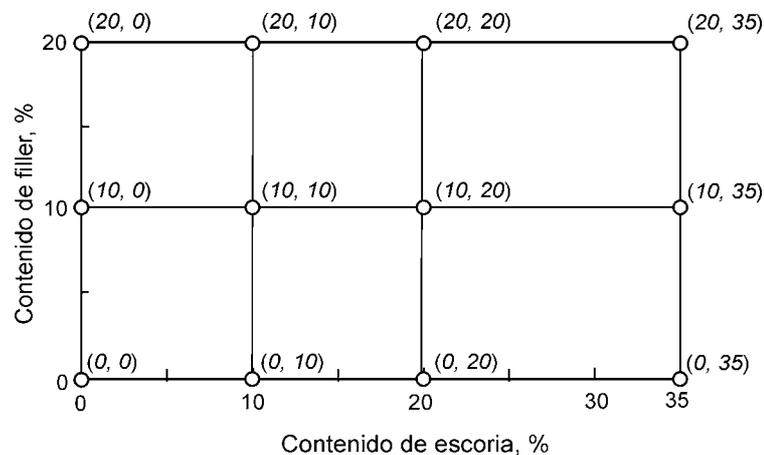
Estudios previos realizados con cemento conteniendo filler calcáreo permitieron concluir que con la incorporación de 10 a 15 % de esta adición se obtiene la máxima resistencia a compresión de las mezclas [5]. Esto permitió definir para el estudio del sistema, un *Diseño central compuesto centrado* en el cual cada uno de los factores ( $X_1$  y  $X_2$ ) poseen 3 niveles que corresponden al 0, 10 y 20 % de incorporación de la adición. Luego, con el fin de contemplar un dominio de estudio mayor se adicionó al esquema anterior un tercer nivel para el factor  $X_2$  correspondiente al 35 % de inclusión.

La figura 3.4 muestra el dominio definido por los puntos experimentales que conforman el diseño de experimentos adoptado, en el que cada punto experimental se denota entre paréntesis con los niveles que cada factor adopta en porcentaje, separados por una coma y en el orden que se indica ( $X_1, X_2$ ). Adicionalmente, la composición de los morteros elaborados se muestra en la Tabla 3.2.

La modelización de la resistencia a compresión se efectuó a través de un modelo de segundo orden con la forma de la ecuación 3.1:

$$R = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde:  $R$  es la resistencia a compresión evaluada para cada edad y para un nivel dado de los factores  $X_1$  y  $X_2$  y representa la respuesta del sistema. La constante  $\beta_0$  es la resistencia a compresión cuando ambos factores son nulos, y  $\beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$  y  $\beta_{12}$  representan los coeficientes del sistema.



**Figura 3.4:** Puntos experimentales que forman el diseño de experimentos.

El análisis de la absorción de agua de los morteros se llevó a cabo mediante curvas de isorespuesta utilizando el mismo tipo de diseño de experimentos que el empleado para el estudio del comportamiento mecánico. El modelo empleado para tal fin es el mismo dado por la ecuación 3.1 sólo que ahora la respuesta es la absorción de agua de los morteros como lo indica la ecuación 3.2:

$$A = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (\text{ec 3.2})$$

donde:  $A$  es la absorción de agua evaluada para cada edad y para un nivel dado de los factores  $X_1$  y  $X_2$  y representa la respuesta del sistema. La constante  $\beta_0$  es la absorción de agua cuando ambos factores son nulos, y  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  y  $\beta_{12}$  representan los coeficientes del sistema.

Finalmente, sobre los mismos puntos experimentales definidos para el estudio de los dos parámetros anteriores se evaluó la cantidad de agua no evaporable.

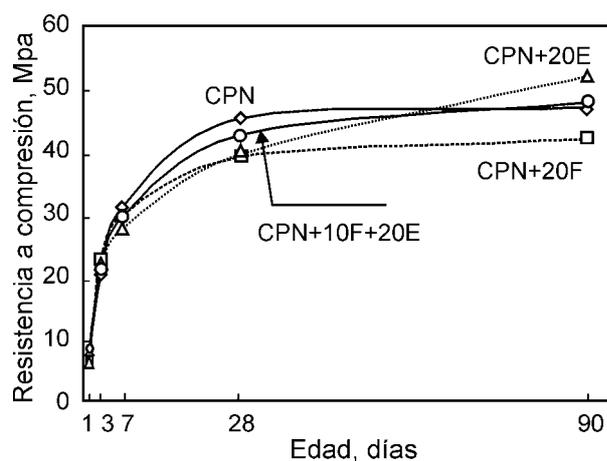
## 5. Efecto sobre la resistencia

En la Tabla 3.2, se muestran los valores experimentales de la resistencia a compresión obtenidos para cada uno de los morteros que forman el diseño de experimento.

Un análisis tradicional del comportamiento resistente de los cementos puede efectuarse a través de la figura 3.5 donde se muestra el desarrollo de la resistencia a compresión de los morteros conteniendo CPN, CPN+20F, CPN+20E y un cemento ternario CPN+10F+20E. En la misma se puede observar que en el mortero con CPN+20F la resistencia a compresión es superior que la correspondiente al mortero con CPN a edades tempranas (1 y 3 días), luego a 7 días, la resistencia es del mismo orden exhibiendo a 28 y 90 días una caída con respecto al mortero con CPN del orden del 10 %. En el mortero con CPN+20E, la resistencia a compresión es más baja que la correspondiente al mortero con CPN hasta edades cercanas

**Tabla 3.2:** Composición y resistencia a compresión de los morteros elaborados.

Mortero	Tipo de Cemento	CPN	Filler calcáreo	Escoria	Resistencia a compresión, MPa				
					1 d	3 d	7 d	28 d	90 d
(0,0)	CPN	100	0	0	8.3	20.1	31.3	45.1	46.8
(10,0)	CPN+10F	90	10	0	9.6	26.3	32.1	45.0	44.5
(20,0)	CPN+20F	80	20	0	7.2	23.0	29.9	43.5	42.9
(0,10)	CPN+10E	90	0	10	7.5	25.1	32.5	40.8	44.3
(0,20)	CPN+20E	80	0	20	6.5	21.5	27.8	39.5	47.2
(0,35)	CPN+35E	65	0	35	5.4	17.7	26.0	40.9	50.9
(10,10)	CPN+10F+10E	80	10	10	9.7	22.1	33.1	42.4	47.3
(10,20)	CPN+10F+20E	70	10	20	9.6	21.0	32.1	42.2	44.2
(10,35)	CPN+10F+35E	55	10	35	8.8	21.2	31.0	42.6	47.9
(20,10)	CPN+20F+10E	70	20	10	6.4	18.2	30.0	38.1	42.7
(20,20)	CPN+20F+20E	60	20	20	5.9	16.3	27.8	43.4	50.6
(20,35)	CPN+20F+35E	45	20	35	4.3	13.4	24.1	38.8	42.2



**Figura 3.5:** Desarrollo de la resistencia a compresión en morteros con cemento sin adición, binario y ternario.

a los 28 días, alcanzando a 90 días un aumento de resistencia del 11 % con respecto a este último. Por otra parte, el desarrollo de la resistencia registrado por el mortero con CPN+10F+20E es comparable al mortero con CPN para todas las edades estudiadas.

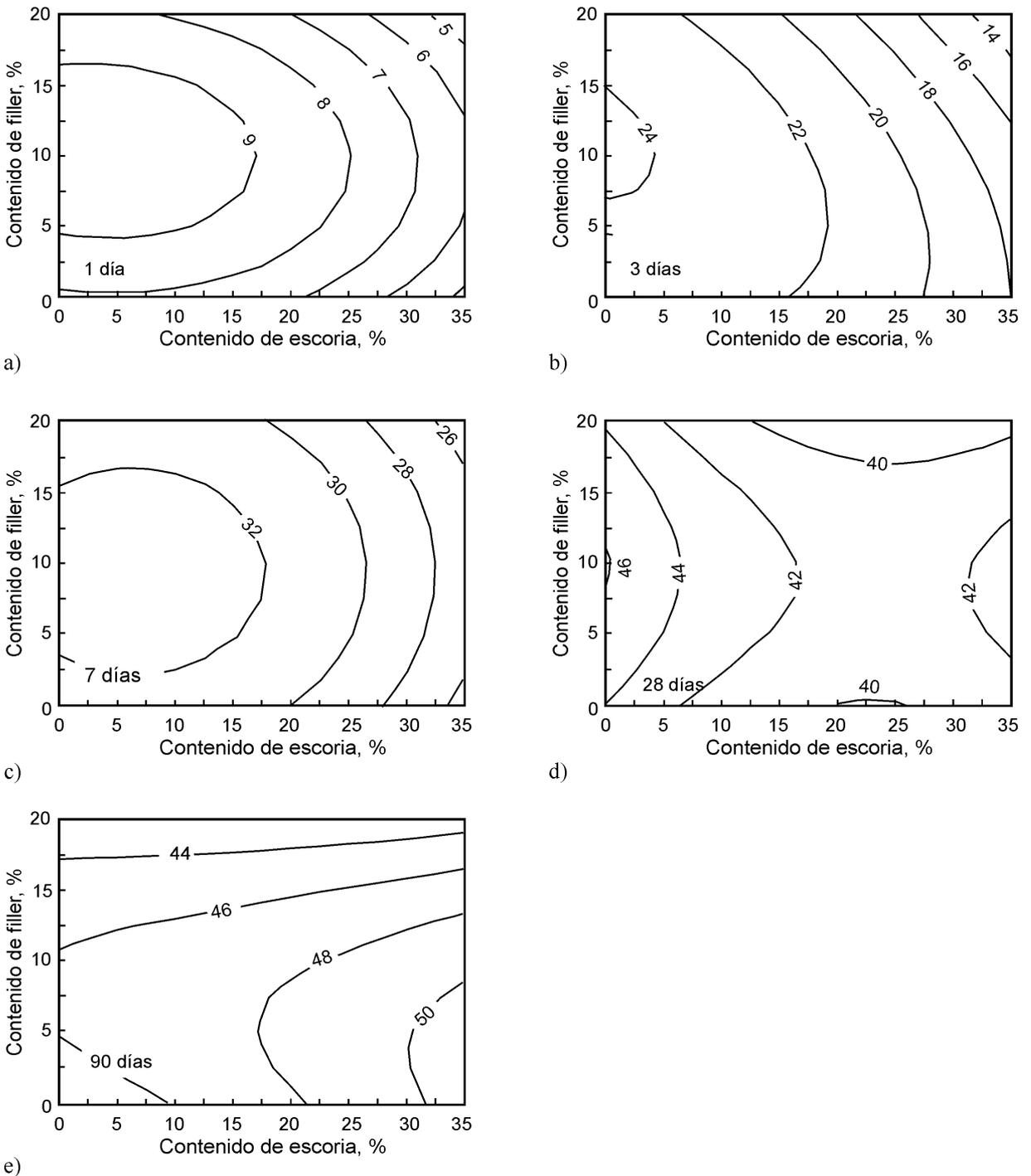
Sin embargo, este tipo de análisis no permite conocer el comportamiento de aquellos cementos que aunque pertenecen al dominio del sistema, poseen niveles de sus factores diferentes a los establecidos para los puntos experimentales.

Por este motivo, un análisis más exhaustivo del comportamiento de estos cementos requiere del conocimiento de cuales son los niveles de  $X_1$  y  $X_2$  necesarios para obtener un cemento ternario con una clase resistente dada o la máxima resistencia para una edad determinada. Con este propósito se analizan a continuación, en todo el dominio, las curvas de isorespuesta de la resistencia a compresión definidas a partir del modelo cuadrático representado por la ecuación 3.1 y que se muestran en la figura 3.6. Los coeficientes del modelo y el coeficiente de regresión para cada una de las edades estudiadas se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Coeficientes del modelo cuadrático para resistencia a compresión.

Edad, días	Coeficientes						$R^2$
	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{12}$	
1	7.83	33.76	3.49	-161.00	-34.75	-10.80	0.85
3	22.45	32.81	5.85	-149.25	-53.21	-86.67	0.87
7	31.02	34.33	9.29	-180.74	-72.90	-0.42	0.87
28	44.00	43.12	-35.71	-222.88	78.39	-20.36	0.85
90	44.69	39.96	12.97	-253.38	12.06	-75.06	0.83

La figura 3.6a muestra que para un día, el punto estacionario correspondiente a la resistencia máxima se obtiene para el mortero (10,  $X_2$ ) con muy bajos niveles de  $X_2$ , resultando 16 % más alta que la resistencia correspondiente al mortero (0,0). Las curvas de iso-respuestas poseen contornos similares para 3 y 7 días (Figuras 3.6b y 3.6c) ubicándose la zona de máxima resistencia en la región del dominio alrededor del mortero (10,  $X_2$ ) con niveles de  $X_2$  entre 0 y 12 %. A 28 días el contorno de las iso-respuestas



**Figura 3.6:** Curvas iso-respuestas de resistencia a compresión (en MPa) del sistema ternario. a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días, d) 28 días y e) 90 días.

cambia de manera singular pudiendo obtenerse resistencias similares para los morteros  $(X_1, 10)$  donde  $X_1$  puede adoptar cualquier nivel entre sus niveles límites, no obstante, la máxima resistencia a compresión se obtiene para los morteros  $(10, X_2)$  donde  $X_2$  adopta bajos niveles. El contorno de las isorespuestas muestra que la superficie de respuesta representa un hiperboloide evidenciando que a edades posteriores habrá un corrimiento de la zona de máxima resistencia. A los 90 días, la máxima resistencia resulta 7 % mayor que la correspondiente al mortero  $(0,0)$  y se obtiene para el mortero  $(8,35)$ .

Resumiendo, la zona de máxima resistencia se ubica a edades tempranas (1, 3 y 7 días) alrededor de los morteros  $(10, X_2)$  en donde  $X_2$  adopta bajos niveles. Este comportamiento puede atribuirse al efecto filler ocasionado por ambas adiciones. Para niveles mayores de ambas adiciones, este efecto no puede compensar la dilución de los granos de clinker y la resistencia a compresión de estos morteros decae.

Luego de 28 días, esta zona se traslada hacia niveles bajos de  $X_1$  y altos niveles de  $X_2$ . Pues a edades avanzadas, la escoria granulada de alto horno reacciona para producir CSH y el aumento en el nivel de su incorporación provoca el refinamiento de granos y de poros del sistema e incrementa la resistencia.

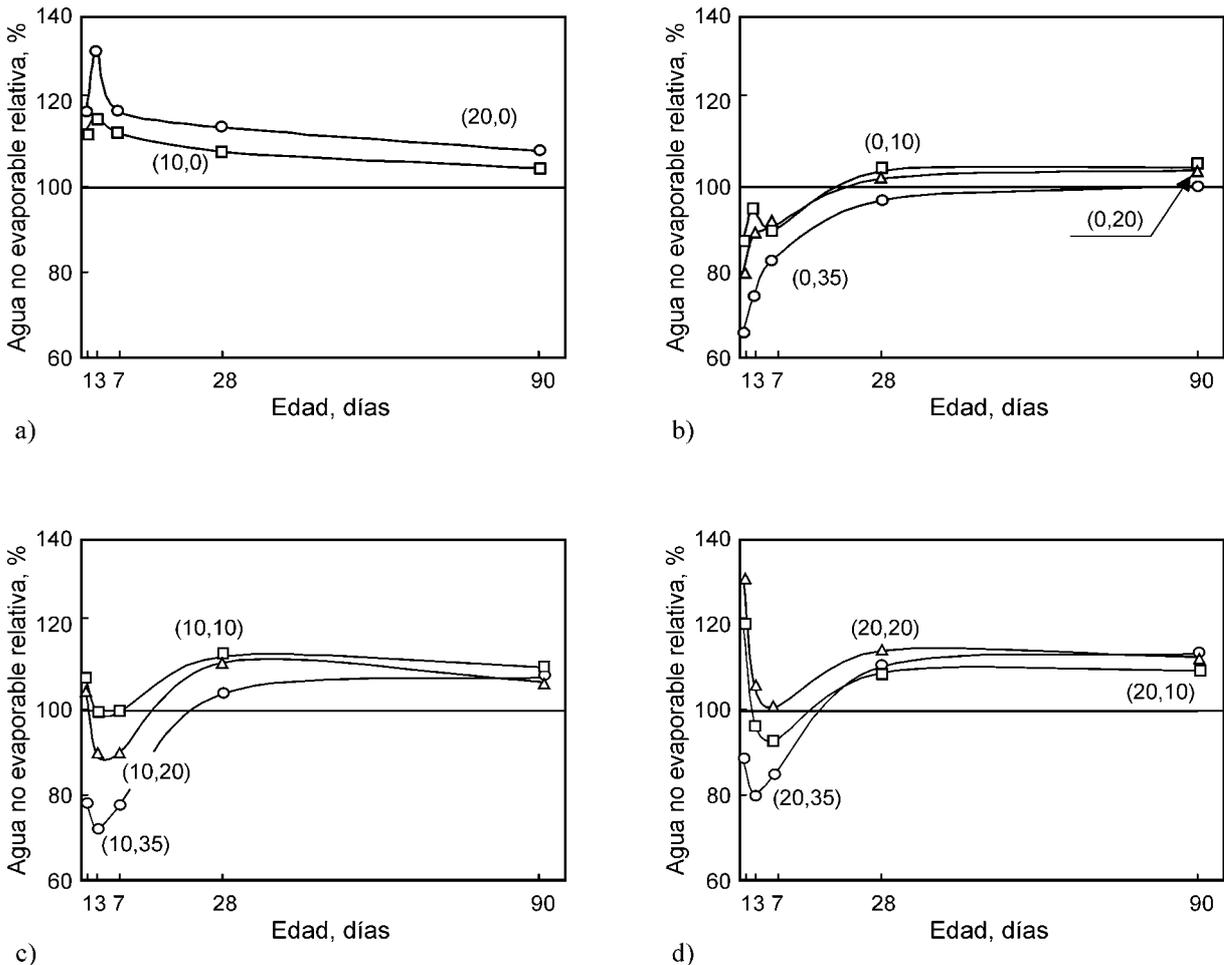
Por último, el efecto de dilución generado por la adición de filler calcáreo es más notorio a medida que se incrementa el nivel de la adición y el progreso de la hidratación, provocando una disminución de la resistencia del mortero.

## 6. Efectos sobre la hidratación

En la Tabla 3.4, se muestran los valores del  $W_n$  de los morteros elaborados, a partir de los cuales se realizaron los cálculos del  $W_{ne}$  relativo. En la figura 3.7 se muestran los resultados del  $W_{ne}$  relativo al mortero con CPN, utilizados para corroborar el comportamiento resistente de los cementos binarios y ternarios.

**Tabla 3.4:** Cantidad de agua no evaporable de los morteros estudiados.

Mortero	Wn, g de agua/g de cemento				
	1 d	3 d	7 d	28 d	90 d
$(0,0)$	7.53	9.55	12.40	13.19	15.68
$(10,0)$	8.57	11.11	14.00	14.29	16.38
$(20,0)$	8.92	12.61	14.64	15.05	17.03
$(0,10)$	6.61	9.06	11.15	13.68	16.42
$(0,20)$	6.01	8.48	11.26	13.46	16.30
$(0,35)$	4.95	7.08	10.31	12.78	15.76
$(10,10)$	8.06	9.52	12.32	14.89	17.26
$(10,20)$	7.79	8.51	11.10	14.68	16.73
$(10,35)$	5.91	6.88	9.54	13.74	16.94
$(20,10)$	8.96	9.29	11.54	14.38	17.18
$(20,20)$	9.81	10.12	12.50	15.07	17.66
$(20,35)$	6.63	7.69	10.57	14.57	17.80



**Figura 3.7:** Evolución del agua no evaporable relativa de morteros con diferentes cementos. *a)* con filler, *b)* con escoria, *c)* con 10 % de filler y porcentaje variable de escoria y *d)* con 20 % de filler y porcentaje variable de escoria.

Para los morteros  $(X_1, 0)$  especialmente a edades tempranas (Figura 3.7a), la cantidad de  $Wne$  relativo aumenta con el incremento del nivel de  $X_1$ . A la edad de 3 días, el  $Wne$  relativo de los morteros  $(10, 0)$  y  $(20, 0)$  es de 1.16 y 1.32, respectivamente. A edades avanzadas, el progreso de la hidratación de la fase portland tiende a minimizar esta ventaja, y el efecto de dilución es preponderante, siendo  $Wne$  relativo en el orden de 1.05 a los 90 días.

La incorporación de bajos niveles de  $X_2$  ( $< 20\%$ ) también produce un efecto filler [6] causando un incremento del  $Wne$  relativo como lo muestra la figura 3.7b, a las primeras edades. A los 3 días, el efecto de la dilución de los granos de cemento es más importante porque la escoria granulada de alto horno aún no ha reaccionado. En consecuencia, es de esperar que la resistencia inicial a compresión disminuya cuando se incrementa el nivel de  $X_2$ . Después de 7 días, la escoria granulada de alto horno reacciona lentamente formando CSH que aumenta el  $Wn$  relativo alcanzando a la edad de 90 días un valor de 1.05.

La evolución del  $Wn$  relativo para el caso de los cementos ternarios se muestra en la figura 3.7c y 3.7d. El efecto filler aparece fundamentalmente durante los primeros días de la hidratación y la contribución

de la escoria granulada de alto horno es apreciable luego de los 7 días de hidratación. A 90 días, el  $Wn$  relativo es de 1.07 a 1.10 para los morteros  $(10, X_2)$ , y de 1.14 a 1.18 para los morteros  $(20, X_2)$ , pudiendo  $X_2$  adoptar en ambos casos cualquier nivel entre sus niveles límites. Finalmente, los morteros con niveles de hasta  $(10, 35)$  muestran bajos valores de resistencia a edades tempranas cuando el nivel del factor  $X_2$  aumenta debido al efecto de dilución. Hasta los 7 días, el aumento del  $Wn$  causado por el filler calcáreo sólo puede compensar una parte de este efecto, en tanto que a edades más avanzadas la reacción de la escoria granulada de alto horno es quien contribuye para aumentar la resistencia.

## 7. Efectos sobre la absorción

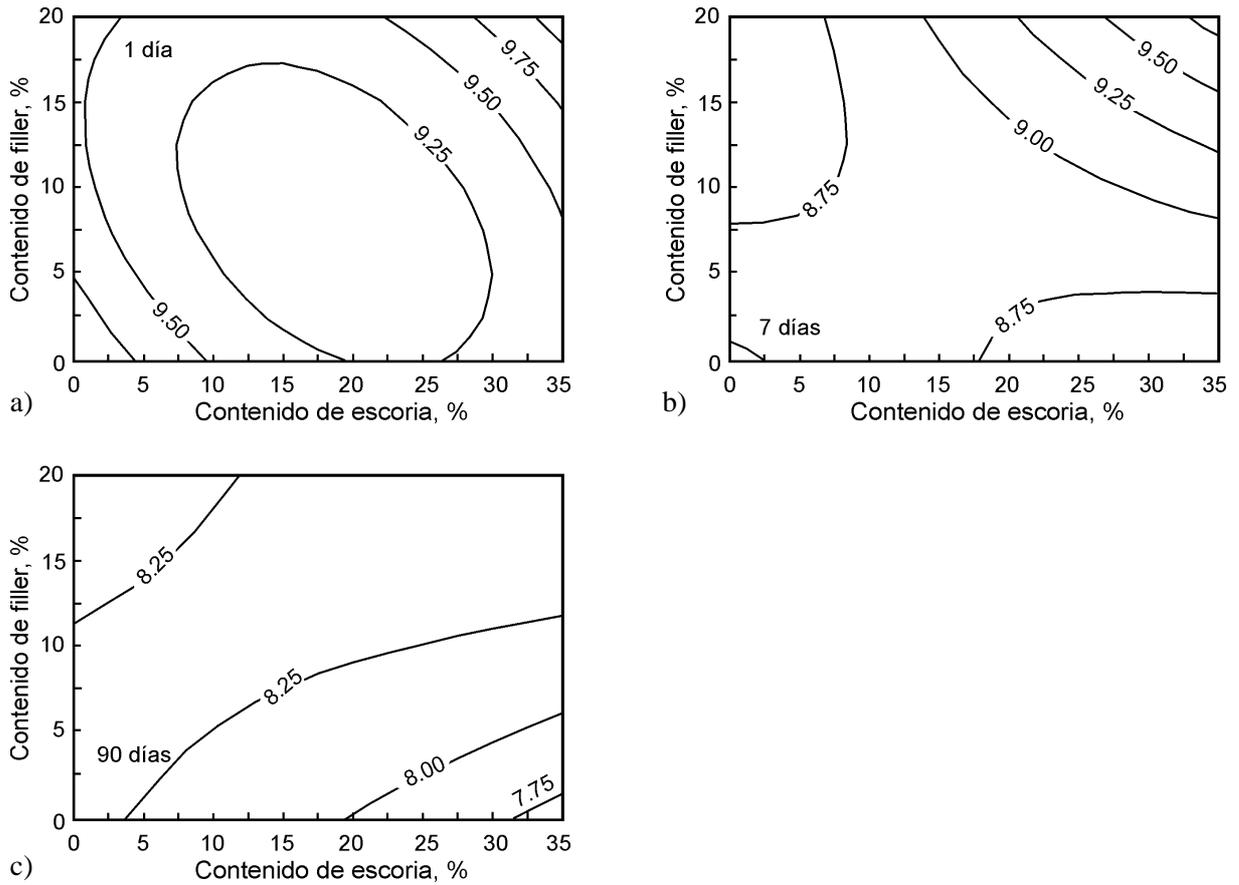
En la Tabla 3.5, se muestran los valores de la absorción de agua de los morteros que forman el diseño de experimentos. Esta propiedad puede asumirse como una medida indirecta de los poros interconectados y los brazos muertos que forman parte de la porosidad abierta o accesible del mortero.

La figura 3.8 muestra las curvas de isorespuesta de los valores de absorción de agua de los morteros para el dominio definido por los niveles límites de  $X_1$  y  $X_2$ , a la edad de 1, 7 y 90 días. Los coeficientes del modelo y el coeficiente de regresión para cada una de las edades estudiadas se muestran en la Tabla 3.6.

Los valores individuales de absorción de agua de todos los morteros elaborados con cemento compuesto a la edad de 1 día son hasta un 12 % menor al mortero  $(0,0)$ . A 7 días, la absorción individual de las muestras adopta valores comprendidos entre el 95 % y el 108 % del correspondiente al mortero  $(0,0)$ , resultando ser los morteros con niveles altos del factor  $X_2$  los que poseen mayor absorción. En tanto que a 90 días, este comportamiento se revierte y todos los morteros elaborados con cemento compuesto tienen una absorción menor (aproximadamente 9 %) con respecto a la del mortero  $(0,0)$ .

**Tabla 3.5:** Absorción de agua de los morteros estudiados.

Mortero	Absorción de agua, %		
	1 d	7 d	90 d
$(0,0)$	10.15	9.04	8.31
$(10,0)$	9.52	8.56	8.08
$(20,0)$	9.68	8.62	8.15
$(0,10)$	9.31	8.98	8.16
$(0,20)$	9.53	8.59	8.03
$(0,35)$	9.23	8.59	7.59
$(10,10)$	9.06	9.01	8.58
$(10,20)$	9.03	8.73	8.05
$(10,35)$	9.90	9.15	8.29
$(20,10)$	9.36	8.59	8.15
$(20,20)$	9.59	9.44	8.34
$(20,35)$	9.93	9.79	8.49



**Figura 3.8:** Curvas de isorespuesta para la absorción de agua de los morteros (en %).  
 a) 1 día, b) 7 días y c) 90 días.

En la figura 3.8a se puede observar que el punto estacionario correspondiente a la mínima absorción está dado para el mortero (8,19). No obstante, a un día la mínima absorción dada por el área que encierra la curva de 9.25 % de absorción, puede obtenerse con los morteros (17.5,15) y (5,30).

A 7 días, el mínimo valor de absorción calculado corresponde al mortero (6,13). Pero, la región delimitada por las curvas de 8.75 % y 9.00 % de absorción permite la adopción de mezclas con niveles tan altos como los morteros (20,15) y (7.5,35). A la edad de 90 días la menor absorción se obtiene cuando el nivel de  $X_2$  se incrementa y decrece el contenido de  $X_1$ .

**Tabla 3.6:** Coeficientes del modelo cuadrático para absorción de agua.

Edad, días	Coeficientes						$R^2$
	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{12}$	
1	10.03	-6.98	-7.04	24.5	15.39	15.45	0.71
7	9.05	-4.54	-1.96	9.25	1.56	26.13	0.85
90	8.29	0.73	-1.22	-9.75	-1.71	15.47	0.71

Los valores registrados de absorción de agua son atribuibles a que se produce una modificación en el tamaño de poros y su conectividad cuando se incorpora filler calcáreo [7] y/o escoria granulada de alto horno [8, 9].

## 8. Discusión de los valores óptimos

De acuerdo a la bibliografía [5], la finura del filler calcáreo utilizado en este trabajo no tiene una influencia decisiva sobre la resistencia a compresión, pues para una finura superior a  $350 \text{ m}^2/\text{kg}$  (tamaño de partículas menores a  $100$  ó  $120 \text{ }\mu\text{m}$ ) es posible que se logren efectos similares de dispersión y “empaquetamiento” del cemento mezcla dando como resultado un comportamiento semejante a compresión [2, 5].

Por otra parte, cuando se reemplaza cemento portland por filler calcáreo, una mayor cantidad de agua no evaporable no se traduce directamente en un aumento de la resistencia a compresión debido al menor volumen de productos de hidratación que poseen estos cementos [5]. Además, si bien la absorción disminuye con respecto al mortero  $(0,0)$ , la presencia de filler puede incrementar el tamaño y la tortuosidad de los poros y disminuir su conectividad [7]. Entonces, una disminución de la absorción, no implica necesariamente una disminución de la macroporosidad de los morteros y un aumento de la resistencia.

Cuando se reemplaza cemento por escoria granulada de alto horno y la finura del clinker se mantiene constante, la ganancia de resistencia otorgada por esta adición mineral dependerá del tamaño de sus partículas. Debido a que la escoria granulada de alto horno utilizada posee  $60 \%$  de partículas mayores a  $10 \text{ }\mu\text{m}$  y  $7 \%$  mayores a  $45 \text{ }\mu\text{m}$ , es de esperar que la ganancia de resistencia otorgada por esta adición mineral sea a partir de los 21 días de hidratación [10]. En consecuencia, en las primeras edades a medida que se incrementa el nivel de  $X_2$ , la resistencia de los morteros disminuye y la absorción aumenta con respecto al mortero  $(0,0)$ , debido a que la mayor parte de la misma aún no ha reaccionado y actúa como un diluyente del cemento.

Con el transcurso de la hidratación y de la reacción de la escoria granulada de alto horno, la cantidad de agua no evaporable del material cementante en el mortero es del mismo orden al registrado por el mortero  $(0,0)$  y la absorción disminuye provocando un corrimiento de tamaño de poros hacia poros más pequeños [2,8]. Este comportamiento conduce a que la resistencia de los morteros, independientemente del nivel que adopte el factor  $X_2$ , sea similar a la correspondiente al mortero  $(0,0)$ .

En los morteros  $(10, X_2)$ , a edades tempranas, la resistencia a compresión con respecto al mortero  $(0,0)$  disminuye para niveles crecientes del factor  $X_2$  esto puede ser fundamentado por el bajo valor del  $W_n$  obtenido y por una mayor porosidad de las muestras. Hasta los 7 días el aumento del  $W_n$  producido por el efecto físico se ve atenuado por el escaso valor de  $W_n$  alcanzado por la hidratación de la escoria. Con el transcurso del tiempo, la absorción disminuye y el  $W_n$  aumenta debido a la reacción de la escoria granulada de alto horno obteniéndose valores de resistencia a compresión del orden del registrado por el mortero  $(0,0)$ .

Cuando el factor  $X_1$  adopta su nivel superior, para niveles del factor  $X_2$  crecientes, el comportamiento es similar al de los morteros ( $10, X_2$ ), no obstante, a edades tempranas el  $Wn$  relativo es mayor en el primer caso como consecuencia del aumento que produce en este parámetro el incremento del factor  $X_1$  [5].

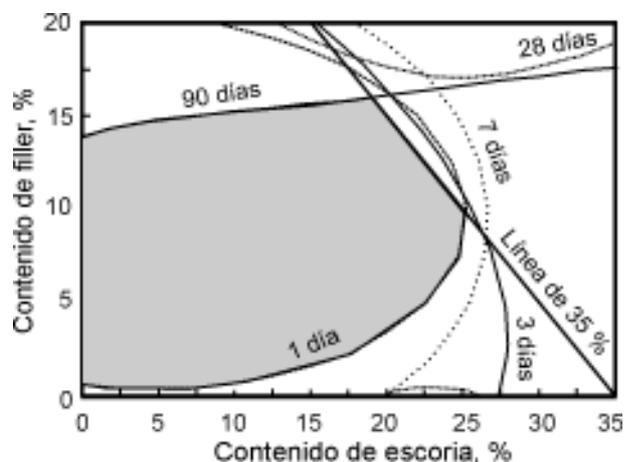
Adicionalmente, si bien existe una coincidencia entre las zonas de máxima resistencia y mínima absorción de las mezclas, la diferencia de la forma que tienen las curvas de isorespuesta a una misma edad, puede deberse a los distintos tamaños, conectividad y tortuosidad de los poros que se generan cuando se reemplaza parte de cemento por una o ambas adiciones.

## 9. Empleo de las curvas de isorespuestas como herramienta de selección

Por último los niveles óptimos de cada adición de un cemento ternario, que satisfaga los requerimientos que impone una determinada normalización con respecto a la curva de ganancia de resistencia a compresión, pueden resolverse usando la superposición de las curvas de isorespuestas.

Por ejemplo, si los límites para un cemento ternario son 8, 20, 30, 40 y 45 MPa a 1, 3, 7, 28 y 90 días respectivamente, la superposición de las regiones que cumplen con ese criterio se muestra en la figura 3.9, en la cual se ha incorporado la línea límite del máximo contenido de adiciones (35 %) en el cemento ternario impuesto por la norma IRAM 50000.

La zona resultante de la intersección de las regiones y los requerimientos de la norma, representa el conjunto de pares de niveles de los factores en el sistema ternario que satisfacen la curva de ganancia de resistencia propuesta. En la misma se puede observar que esta zona se encuentra limitada por las curvas correspondientes a 1 y 90 días. A la edad de 1 día el máximo nivel que puede adoptar el factor  $X_2$  para cumplir el requisito de resistencia es de 25 %, en consecuencia, la resistencia inicial del cemento ternario es función principalmente del contenido de escoria granulada de alto horno. A 90 días este requisito se encuentra limitado fundamentalmente por el nivel del factor  $X_1$  ( $\approx 15$  %). Estas limitaciones



**Figura 3.9:** Proporciones de filler calcáreo y escoria para obtener un cemento ternario que satisfaga los requerimientos de desarrollo de resistencia.

corroboran el rol que desempeñan las adiciones utilizadas con respecto al efecto de dilución. A tempranas edades, este efecto tiende a aumentar con el aumento en el nivel del factor  $X_2$  mientras que a edades avanzadas lo hace con el aumento en el nivel de  $X_1$ .

## 10. Conclusiones

La aplicación de algunas de las herramientas de diseño presentadas en el Capítulo 2 han permitido la exploración del sistema ternario *Cemento portland-Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno* conteniendo hasta 20 % de filler calcáreo y hasta 35 % de escoria con una mínima labor experimental y otorgando la máxima información posible de todo el dominio estudiado. El análisis de las superficies de repuesta permite determinar que:

- Las mezclas ternarias tienen ventajas en cuanto a la resistencia sobre los cementos binarios y el cemento sin adición. La combinación de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno es complementaria: el filler calcáreo provee la resistencia a temprana edad del cemento mientras que la escoria granulada de alto horno contribuye con la resistencia a edades avanzadas por la acción cementante que refina el sistema de poros.
- A partir de las curvas de isorespuesta y de la disponibilidad de los materiales se pueden definir un gran número de combinaciones de reemplazos de cemento por filler y escoria para alcanzar un determinado nivel de resistencia, pues el modelado de las mismas permite predecir la respuesta de otros puntos experimentales, que si bien pertenecen al dominio estudiado, no forman parte de las mezclas que necesariamente deben realizarse para obtener la modelación.

## 11. Referencias

- 1.- L. Opoczky, *Progress of the particle size distribution during the intergrinding of clinker-limestone mixture*, Zement-Kalk-Gips, 45 (12) (1992) 648-651.
- 2.- S. Sprung, E. Siebel, *Assessment of the suitability of limestone for producing portland limestone cement (PKZ)*, Zement-Kalk-Gips, 44 (1) (1991) 1-11.
- 3.- D.M. Sorrentino, *Particle size distribution in blended cement*. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, 1986, IV, pp.60-65.
- 4.- T.C. Powers, *The non evaporable water content of hardened portland cement paste*, ASTM Bulletin, 1949, 158, pp. 68-75.
- 5.- V. Bonavetti, *Cementos con filler calcáreo: Mecanismo de interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes*, Tesis de Magister en Tecnología y Construcciones de Hormigón, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 1998, 242 p.
- 6.- C. Zhang, A. Wang, M. Tang, X. Liu, *The filling role of pozzolanic material*, Cement and Concrete Research, 26 (6) (1996) 943-947.
- 7.- Hornain, J. Marchand, V. Duhot, M. Moranville-Regourd, *Diffusion of chloride ions in limestone filler blended pastes and mortars*, Cement and Concrete Research, 25 (8) (1995) 1667-1678.
- 8.- J. Deja, J. Malolepszy, *Corrosion resistance of slag cement with a high content of granulated blast furnace slag*. 4º CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, ACI SP-170, Sydney, Australia, 1997, pp. 47-61.
- 9.- C.L. Hwang, C.Y. Lin, *Strength development of blended blast furnace slag cement mortars. Fly ash, silica fume, slag and pozzolans in concrete*, Proc. 2nd. International Conference, ACI SP- 91, Madrid, Spain, 1986, II, pp 1323-1340.
- 10.- P.K. Metha, P.J.M. Monteiro, *Concretes structure, properties, and materials*. Second Edition. Prentice-Hall, Inc. Englewood, Cliffs, New Jersey, 1993.

# Efecto de los Cementos Ternarios sobre la Hidratación y las Propiedades Resistentes del Hormigón

## 1. Introducción

Como fue presentado en el Capítulo 1, los efectos producidos por la incorporación de una adición mineral pueden diferir cuando la misma se utiliza como adición al cemento portland o se la incorpora durante la molienda conjunta, en función del índice de molturabilidad que ella presenta en relación con el clinker portland [1-3]. En la actualidad, la fabricación del cemento a través del proceso de molienda separada se ha generalizado a partir de la elaboración de los cementos *tailor made*. Esta práctica permite combinar un cemento base (clinker portland + yeso) y las adiciones minerales de acuerdo a los requerimientos cada vez más específicos que necesita el mercado [4].

Sin embargo, el proceso de molienda conjunta otorga algunas ventajas de orden práctico en la elaboración de los cementos con filler, pues el elevado índice de molturabilidad que presenta la caliza, además de los beneficios de índole tecnológicos y económicos que genera su utilización, permite completar la curva granulométrica del cemento proveyendo las partículas más finas.

Con el empleo de algunas herramientas del diseño de experimentos, en el Capítulo 3 se concluyó que la incorporación conjunta de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno es complementaria, pues la resistencia a compresión evaluada en morteros muestra un desarrollo sostenido en el tiempo, aún cuando el contenido de cemento portland en los mismos, es de sólo 45 %.

En función de lo expuesto, la incorporación de escoria granulada de alto horno al cemento con filler calcáreo también podría ayudar a mejorar algunas de las debilidades que presenta este tipo de cemento, entre ellas su bajo o nulo crecimiento de la resistencia a edades avanzadas, cuando no se emplean aditivos mejoradores de la calidad.

Por otra parte, ha sido extensamente documentado que el comportamiento mecánico de los hormigones no debe ser inferido a partir de los resultados obtenidos en morteros. La presencia de partículas de agregado grueso en los hormigones, introduce nuevas interfases debido a la *zona de transición* situada entre la fase agregado y la fase mortero. En general, la zona de transición es más débil que las dos

fases restantes del hormigón, de modo que, posee una influencia determinante en el comportamiento mecánico de este material y se la considera como la limitante de su resistencia [5].

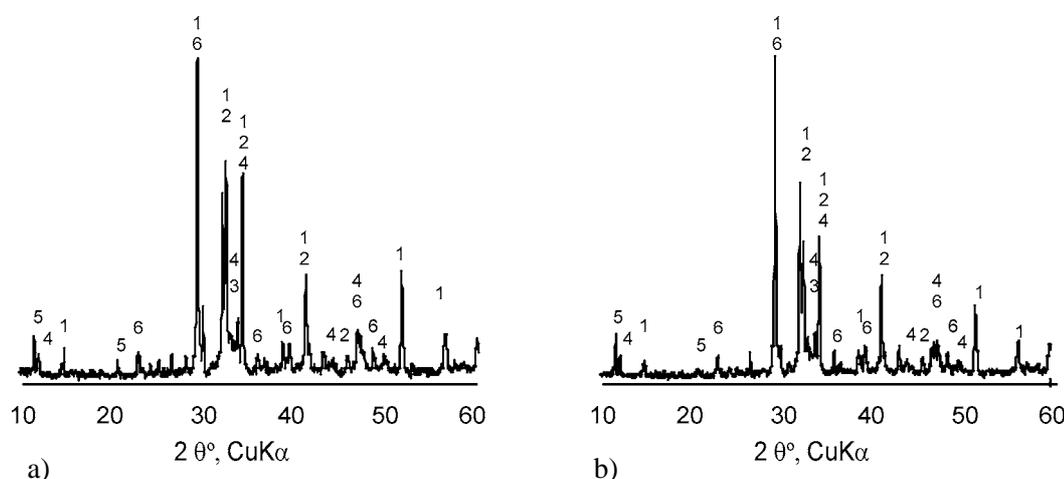
No obstante esta falta de correlación directa entre el comportamiento de mortero y hormigón, el estudio del sistema *Cemento portland-Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno* desarrollado en el Capítulo 3 puede ayudar como punto de partida en el estudio de hormigones que pertenezcan al dominio de ese mismo sistema. Esta metodología de vinculación entre ambos materiales es aquí particularmente posible debido a que en ambos casos el objetivo del estudio se centraliza en determinar el efecto que produce el cambio en la composición del cemento ternario en las propiedades de ambos materiales. Por tal motivo, el conjunto de hormigones analizados en el presente capítulo se elaboró manteniendo constante el nivel de todos los factores excepto el de aquellos que representan a los componentes de la mezcla del cemento compuesto.

En el presente capítulo se evalúan los efectos que el cambio en la formulación del cemento compuesto produce sobre las propiedades en estado fresco, las propiedades resistentes y la hidratación de los hormigones, en el dominio delimitado por el contenido máximo de 20 % de filler calcáreo y el contenido máximo de 20 % de escoria granulada de alto horno.

## 2. Materiales

### 2.1. Cemento

Para la elaboración de los hormigones se empleó como cemento de referencia el mismo cemento portland normal sin adición (CPN) utilizado para la elaboración de los morteros estudiados en el Capítulo 3. También se utilizaron dos cementos portland con filler calcáreo (CPF) de procedencia local con 12 y 18 % de filler calcáreo (CPF12 y CPF18, respectivamente) obtenidos por molienda conjunta a partir del mismo clinker portland que el correspondiente al CPN. En la figura 4.1 se muestra el difractograma de ambos cementos con la identificación de los picos más importantes del clinker portland, el yeso, y el  $\text{CaCO}_3$  bajo la forma de calcita del material calcáreo.



**Figura 4.1:** DRX del cemento: a) CPF12 y b) CPF18.

1.-  $\text{C}_3\text{S}$ , 2.-  $\text{C}_2\text{S}$ , 3.-  $\text{C}_3\text{A}$ , 4.-  $\text{C}_4\text{AF}$ , 5.-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 6.-  $\text{CaCO}_3$ .

La composición química y las características físicas de los cementos CPF12 y CPF18, se detallan en la Tabla 4.1. En la misma se observa que la pérdida por calcinación es de 5.86 y 7.25 para el CPF12 y el CPF18, respectivamente, mientras que el cemento CPN posee una pérdida por calcinación de 1.82. En este caso, por tratarse de cementos elaborados a partir del mismo clinker portland el incremento de la pérdida por calcinación indica el aumento del contenido de material calcáreo en los cementos empleados.

La densidad relativa de los CPF resulta menor a medida que el contenido de filler calcáreo aumenta como consecuencia del reemplazo parcial del clinker portland por un material menos denso como es la caliza (2.5 a 2.8) [6]. Los cementos pertenecen a la clase resistente CPF40 (según, IRAM 50000) y su superficie específica Blaine fue de 380 y 383 m<sup>2</sup>/kg para el CPF12 y CPF18, respectivamente. El cemento es más fino cuando más pequeño es el valor del *parámetro de posición*, sin embargo, esto no implica una mayor finura del clinker portland en los CPF pues los granos más finos en la curva granulométrica de estos cementos son aportados por la caliza debido al mayor índice de molturabilidad que presenta [7]. La Tabla 4.1 muestra que cuando se incrementa el contenido de filler calcáreo en el CPF el *parámetro de posición* también aumenta, pues, para un contenido mayor de filler calcáreo es posible obtener la misma superficie específica con granos de clinker más gruesos [8]. En general, los CPF poseen *parámetro de homogeneidad* menor, pues en función de la dureza que posea la caliza, el empleo de la misma extiende el ancho de la curva de distribución de tamaños [1]. También, en la Tabla 4.1 puede observarse que a medida que se incrementa el contenido de filler calcáreo en el CPF disminuye el *parámetro de homogeneidad*.

**Tabla 4.1:** Composición química y características físicas de los materiales utilizados.

	CPN	CPF12	CPF18	Escoria granulada de alto horno
<b>Composición química, %</b>				
SiO <sub>2</sub>	21.44	19.96	19.75	34.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.40	3.28	3.14	12.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.20	3.91	3.35	0.84
CaO	63.45	61.77	61.42	40.58
MgO	0.57	0.56	0.57	9.75
K <sub>2</sub> O	1.18	1.01	0.92	0.41
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.02	0.04	0.05
SO <sub>3</sub>	2.91	2.77	2.75	0.41
Pérdida por calcinación	1.82	5.86	7.25	0.11
<b>Características físicas</b>				
Densidad relativa	3.15	3.09	3.06	2.80
Superficie específica (Blaine), m <sup>2</sup> /kg	321	380	383	459
Retenido sobre tamiz, %				
75 μm (#200)	3.9	3.8	9.7	0.0
45 μm (#325)	16.4	14.5	25.7	6.7
Parámetro de posición x, μm	28.81	22.66	31.13	18.87
Parámetro de homogeneidad, n	0.93	0.95	0.86	1.05

**Tabla 4.2:** Granulometría de los agregados.

Tamiz	Retenido acumulado, %	
	Agregado Fino	Agregado Grueso
19.0 mm	0	0
13.2 mm	0	11
9.5 mm	0	80
4.75 mm	0	97
2.36 mm	1	99
1.18 mm	10	100
600 $\mu\text{m}$	36	100
300 $\mu\text{m}$	90	100
150 $\mu\text{m}$	98	100

## 2.2 Escoria granulada de alto horno

Para la elaboración del hormigón se empleó la misma escoria granulada de alto horno que la utilizada en el estudio de los morteros del Capítulo 3.

## 2.3. Agregado fino

Se utilizó una arena natural silíceas con un módulo de finura de 2.35 y cuya curva granulométrica (Tabla 4.2) cumple con los requisitos establecidos por la norma IRAM 1627.

## 2.4. Agregado grueso

Se empleó una piedra partida granítica con un tamaño máximo de 19 mm. La curva granulométrica del agregado cumple con lo establecido por la norma IRAM 1627 y se presenta en la Tabla 4.2.

## 2.5. Agua

El agua utilizada en la elaboración de los hormigones proviene de la red de suministro de agua potable.

## 3. Dosificaciones

Con los materiales anteriormente descritos se elaboraron todos los hormigones con un contenido unitario de material cementíceo de 350 kg/m<sup>3</sup>, razón *a/mc* de 0.50 y relación agregado fino/agregado total de 0.45. Las proporciones de las mezclas de hormigón estudiadas se muestran en la Tabla 4.3, en la columna perteneciente al tipo de cemento para cada uno de los hormigones, el signo “+” que antecede al porcentaje de escoria granulada de alto horno, indica que esta adición fue incorporada como reemplazo parcial del cemento CPN y ambos CPF.

## 4. Procedimiento de ensayo

### 4.1. Estado fresco

En estado fresco se determinó el asentamiento, el tiempo de fraguado y la exudación, de acuerdo a los procedimientos descritos en las normas IRAM 1536, 1662 y 1604, respectivamente.

## 4.2. Resistencia a compresión

La resistencia a compresión se evaluó sobre probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura de acuerdo a la norma IRAM 1546 a las edades de 3, 7, 28, 90 y 360 días. El curado de las probetas fue de 24 horas en el molde y luego de desmoldadas se sumergieron en agua saturada con cal a una temperatura de  $20 \pm 1$  °C hasta la edad de ensayo. El valor de la resistencia a compresión se calculó como el promedio de cuatro determinaciones.

## 4.3. Módulo de rotura

El módulo de rotura se determinó a partir de la resistencia a flexión en probetas prismáticas de  $10 \times 15 \times 52$  cm<sup>3</sup> de acuerdo a la norma ASTM C 293 a las edades de 3, 7, 28, 90 y 360 días. El curado de las probetas se realizó de la misma manera que el efectuado para las probetas destinadas a la evaluación de la resistencia a compresión. El valor del módulo de rotura se calculó como el promedio de tres determinaciones.

## 4.4 Agua no evaporable

Luego del ensayo a compresión, se molieron trozos de cada hormigón (aproximadamente 200 g) con el fin de determinar la cantidad de agua no evaporable ( $W_n$ ) de acuerdo al procedimiento propuesto por Powers [9]. Este valor se utilizó como un estimador del progreso de la hidratación de los cementos asumiendo que el filler es una adición hidráulicamente inactiva y que todos los granos de escoria reaccionan para producir CSH. Para el análisis de los resultados se utilizó el valor de  $W_{ne}$  relativo calculado como el cociente entre el  $W_n$  de la mezcla en cuestión y el  $W_n$  correspondiente al hormigón con CPN.

## 5. Diseño de mezcla

Como ya se ha expresado en el Capítulo 2, el diseño de una mezcla de hormigón puede asemejarse a un proceso en el cual existen varios factores tales como la razón  $a/c$ , la edad, el contenido de cemento, la relación agregado fino/agregado total, etc., a los cuales se denomina *controlados* y que son propios de la mezcla, y algunos factores tales como las condiciones ambientales, operativas, etc., a los cuales se denomina *descontrolados* y que se tratan de minimizar. Por otro lado, el diseño de una mezcla de hormigón debe realizarse en función de las características geométricas de la estructura a construir y su lugar de emplazamiento, el modo de colocación, el equipamiento a emplear, etc., en consecuencia, para cada diseño de mezcla habrá factores que serán objeto de estudio y a los que sí se les permitirá cambiar de nivel, mientras que habrá otros factores a los cuales no es preciso estudiar por carecer de importancia, y que se mantendrán constantes.

Previo al diseño de una mezcla, existe el conocimiento de los efectos que producen algunos de los factores *controlados* en el comportamiento de la misma, por ejemplo es conocido que cuando la razón  $a/c$  se incrementa la resistencia mecánica del hormigón disminuye. En función de ello, los factores cuyos efectos son conocidos pueden abstraerse del conjunto de factores a estudiar manteniéndolos constantes en todos los puntos experimentales que forman el diseño de experimentos. En virtud de lo expuesto, la cantidad de factores involucrados en el diseño de una determinada mezcla de hormigón es en general menor de cuatro.

En la Tabla 4.3 se presentan las proporciones de los hormigones estudiados, en ella puede observarse que los factores tales como la razón  $a/mc$ , el contenido unitario de material cementante y la relación agregado fino/agregado total (los cuales no son el objeto de estudio y además sus efectos ya se conocen), se han mantenido constantes para la totalidad de las mezclas, es decir el nivel de cada uno de los factores es el mismo para cada punto experimental. Los únicos factores que pueden modificar su nivel son los componentes de la mezcla de cemento compuesto, coincidiendo con el propósito central de este capítulo de evaluar los efectos que el cambio en la formulación del cemento compuesto produce sobre el estado fresco, las propiedades resistentes y la hidratación de los hormigones con ellos elaborados.

De acuerdo a los métodos de diseño de experimentos que fueron presentados en el Capítulo 2, la formulación de un cemento compuesto debe ser abordado a través de algún diseño de experimentos, encuadrado dentro del método de *proporcionamiento de mezclas*. En este caso se desea conocer las proporciones óptimas de cada uno de los componentes del cemento compuesto que otorguen el valor mínimo o máximo de una determinada respuesta.

En función de lo comentado y conociendo que la cantidad de factores es menor a 4, el análisis de los parámetros se realizó a través de un diseño de experimentos *Simplex* para lo cual sólo se requirió de siete (7) puntos experimentales y un (1) punto adicional de chequeo.

Como fue analizado en el Capítulo 2, el diseño de experimentos *Simplex* adopta como factores a los componentes de la mezcla, en este caso los factores son el contenido de filler calcáreo, el contenido de escoria granulada de alto horno y el contenido de cemento portland a los cuales se denomina  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ , respectivamente. En primer término, el análisis del sistema se realiza a través de las curvas de isorrespuesta de la resistencia a compresión de los hormigones correspondientes al dominio representado por  $X_1 + X_2 \leq 40\%$ , con  $X_1 \leq 20\%$  y  $X_2 \leq 20\%$  a través de un modelo lineal como lo indica la ecuación 4.1:

$$R = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (\text{ec. 4.1})$$

donde:  $R$  es la resistencia a compresión para un nivel dado de los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  y  $\beta_1 \dots \beta_{123}$  representan los coeficientes del sistema.

**Tabla 4.3:** Proporciones de hormigones con cementos binarios y ternarios.

Hormigón	Tipo de cemento	Materiales, kg/m <sup>3</sup>					
		Agua	Cemento	Filler*	Escoria	Agregado fino	Agregado grueso
(0,0)	CPN	175	350	---	---	840	1000
(12,0)	CPF12	175	308	42	---	834	1000
(18,0)	CPF18	175	287	63	---	831	1000
(0,20)	CPN+20E	175	280	---	70	831	1000
(12,10)	CPF12+10E	175	277	38	35	830	1000
(12,20)	CPF12+20E	175	246	34	70	827	1000
(18,10)	CPF18+10E	175	255	60	35	826	1000
(18,20)	CPF18+20E	175	230	50	70	825	1000

\* Valor calculado del contenido de filler calcáreo en el cemento fillerizado

Luego, el análisis del módulo de rotura de los hormigones se efectuó mediante curvas de isorrespuesta utilizando el mismo tipo de diseño de experimentos que el empleado para el estudio de la resistencia a compresión. El modelo empleado para tal fin es el mismo dado por la ecuación 4.1 sólo que ahora la respuesta es el módulo de rotura como lo indica la ecuación 4.2:

$$Mr = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (\text{ec. 4.2})$$

donde:  $Mr$  es el módulo de rotura para un nivel dado de los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ , y  $\beta_1 \dots \beta_{123}$  representan los coeficientes del sistema.

La figura 4.2 muestra el dominio definido por los puntos experimentales del diseño luego de ser transformados a pseudocomponentes ( $X_i^*$ ), debido a que los niveles de los factores  $X_1$  y  $X_2$  poseen límite inferior y superior. La Tabla 4.4 muestra los niveles de los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  expresados como porcentaje del peso del cemento para cada uno de los puntos experimentales, antes y después de su conversión a pseudocomponentes a través de la ecuación 2.12.

Sobre los mismos puntos experimentales definidos para el estudio de la resistencia a compresión y el módulo de rotura, se evaluó el estado fresco y la cantidad de agua no evaporable. En el análisis de los parámetros cada uno de los puntos experimentales se denota entre paréntesis con los niveles que  $X_1$  y  $X_2$  adopten en porcentaje, separados por una coma y en el orden que se indica ( $X_1, X_2$ ). No es necesario incluir en dicha notación al nivel del factor  $X_3$  por ser este el complemento de los dos factores anteriores de acuerdo a la ecuación 2.10.

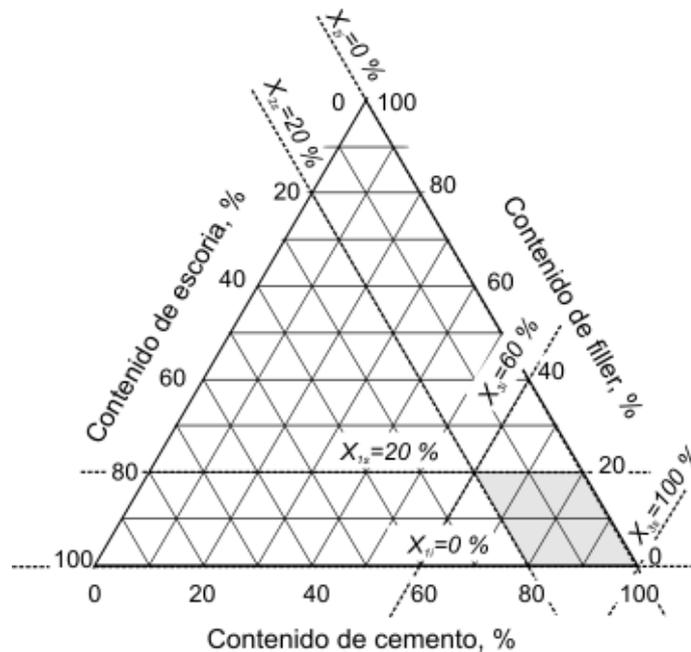


Figura 4.2: Dominio del diseño.

**Tabla 4.4:** Transformación a pseudocomponentes de los puntos experimentales primitivos definidos por el Diseño Simplex.

Niveles primitivos, %			Niveles pseudocomponentes, %		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1^*$	$X_2^*$	$X_3^*$
0	0	100	0	0	100
0	100	0	10	20	70
100	0	0	20	10	70
0	50	50	0	20	80
50	0	50	20	0	80
0	50	50	20	20	60
33.3	33.3	33.3	13	13	74

Por último, la utilización de cementos comerciales en la formulación de los cementos compuestos genera que en algunos puntos experimentales existan pequeñas diferencias entre el nivel de  $X_i$  definido por el diseño de experimentos y el nivel real de este factor en las mezclas, producido por la adición de la escoria granulada de alto horno al CPF.

## 6. Propiedades del estado fresco

Todos los hormigones estudiados presentaron una adecuada trabajabilidad, buena terminación y cohesión. En la Tabla 4.5 se reportan las determinaciones de asentamiento, tiempo de fraguado (inicial y final) y exudación. El asentamiento se mantuvo en  $100 \pm 20$  mm para todas las mezclas estudiadas, a pesar del incremento en la superficie específica de los cementos binarios (340 a 380 m<sup>2</sup>/kg) y ternarios (390 a 400 m<sup>2</sup>/kg). Esto puede ser atribuido a que en los cementos con filler calcáreo, para alcanzar la superficie de 380 m<sup>2</sup>/kg haya sido necesario la utilización de un aditivo ayuda molienda el cual puede incorporar aire y aumentar el asentamiento. Además, el aumento de la cantidad de agua necesaria para lubricar los granos de cemento compuesto puede ser compensada por la disminución del agua químicamente combinada en los productos de hidratación en la etapa inicial y durante el período durmiente y la menor cantidad de agua que se requiere para lubricar dichos productos [10].

**Tabla 4.5:** Características en estado fresco de los hormigones estudiados.

Hormigón	Asentamiento, mm	Fraguado, horas		Exudación	
		Inicial	Final	Capacidad, %	Velocidad, cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> s
(0,0)	85	6.39	9.57	15.4	4.0 x 10 <sup>-5</sup>
(12,0)	115	6.55	9.20	11.4	2.5 x 10 <sup>-5</sup>
(18,0)	80	6.70	9.40	4.9	0.7 x 10 <sup>-5</sup>
(0,20)	100	6.28	9.99	14.8	3.1 x 10 <sup>-5</sup>
(12,10)	120	6.59	9.63	9.7	2.1 x 10 <sup>-5</sup>
(12,20)	105	6.43	9.32	9.5	2.1 x 10 <sup>-5</sup>
(18,10)	110	6.25	9.28	6.2	1.4 x 10 <sup>-5</sup>
(18,20)	105	6.31	9.30	7.5	1.9 x 10 <sup>-5</sup>

El tiempo de fraguado inicial y final de todos los hormigones se mantuvo dentro de un mismo rango, pues, los mismos fueron de  $6.5 \pm 0.2$  y  $9 \pm 1$  h, respectivamente. La incorporación de filler calcáreo en el proceso de molienda conjunta no afecta significativamente el tiempo de fraguado si se corrige el contenido de  $\text{SO}_3$  en el cemento binario [11]. Sin embargo, esta adición puede producir que el tiempo de fraguado se reduzca cuando se utiliza como reemplazo parcial del cemento en la mezcla de hormigón [12]. Por otra parte, este parámetro puede incrementarse con la incorporación de escoria granulada de alto horno [13].

La exudación de los hormigones estudiados resultó no canalizada con velocidades decrecientes a medida que aumenta el contenido de filler calcáreo en el cemento compuesto (Tabla 4.5). A pesar de las diferencias importantes que existen entre las finuras de los cementos, la capacidad de exudación fue definida fundamentalmente por la presencia del filler calcáreo, pues los hormigones con CPF12+10E y con CPF12+20E tienen una capacidad de exudación similar entre sí y 38 % menor al hormigón con CPN. En tanto que, el hormigón CPF18+20E presenta una reducción de la capacidad de exudación del 51 % con respecto al hormigón CPN. Este comportamiento puede atribuirse a que el material calcáreo obstruye los capilares dificultando el flujo de agua desde la masa de hormigón [14].

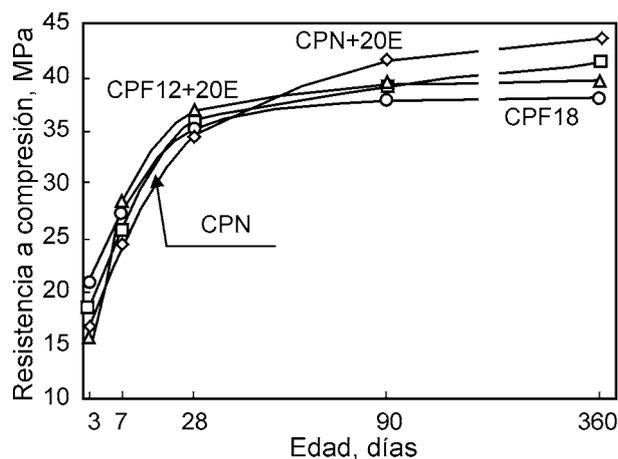
## 7. Efecto sobre la resistencia

### 7.1 Resistencia a compresión

En la Tabla 4.6, se presentan los valores experimentales de la resistencia a compresión obtenidos para cada uno de los hormigones que forman el diseño de experimentos. La figura 4.3 muestra el desarrollo de la resistencia a compresión de los hormigones conteniendo cementos CPN, CPF18, CPN+20E y CPF12+20E. En la misma puede observarse que para el hormigón con CPF18 la resistencia a compresión a edades tempranas (3 y 7 días) es superior a la correspondiente del hormigón con CPN, a 28 días presentan una resistencia similar y luego de 90 días este hormigón registra una resistencia levemente menor (7 %). En el hormigón con CPN+20E, la resistencia a compresión es más baja que la correspondiente al hormigón con CPN hasta los 28 días, alcanzando a 360 días un aumento de resistencia del orden del 6 % con respecto a éste. Por otra parte, el desarrollo de la resistencia evidenciado por el hormigón con CPF12+20E luego de los 7 días es comparable al hormigón con CPN.

**Tabla 4.6:** Valores experimentales de resistencia a compresión y módulo de rotura de los hormigones.

Hormigón	Resistencia a compresión, MPa					Módulo de rotura, MPa				
	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d
(0,0)	18.30	25.53	36.00	39.00	41.30	3.30	4.26	5.08	5.16	5.18
(12,0)	20.60	28.31	34.50	38.40	39.60	3.40	4.27	4.78	4.90	5.00
(18,0)	20.87	27.21	35.20	37.70	38.00	3.28	4.10	4.61	4.82	4.95
(0,20)	16.60	25.00	34.70	41.46	43.50	2.82	4.29	5.40	5.68	5.72
(12,10)	19.41	28.42	36.60	39.40	40.00	3.33	4.40	4.97	5.24	5.48
(12,20)	15.58	28.18	36.90	39.30	39.72	3.19	4.33	4.93	5.84	5.91
(18,10)	19.10	26.10	35.40	38.30	38.80	3.10	4.00	4.90	5.18	5.35
(18,20)	15.28	24.42	34.60	37.70	38.15	2.80	3.77	5.23	5.64	5.78



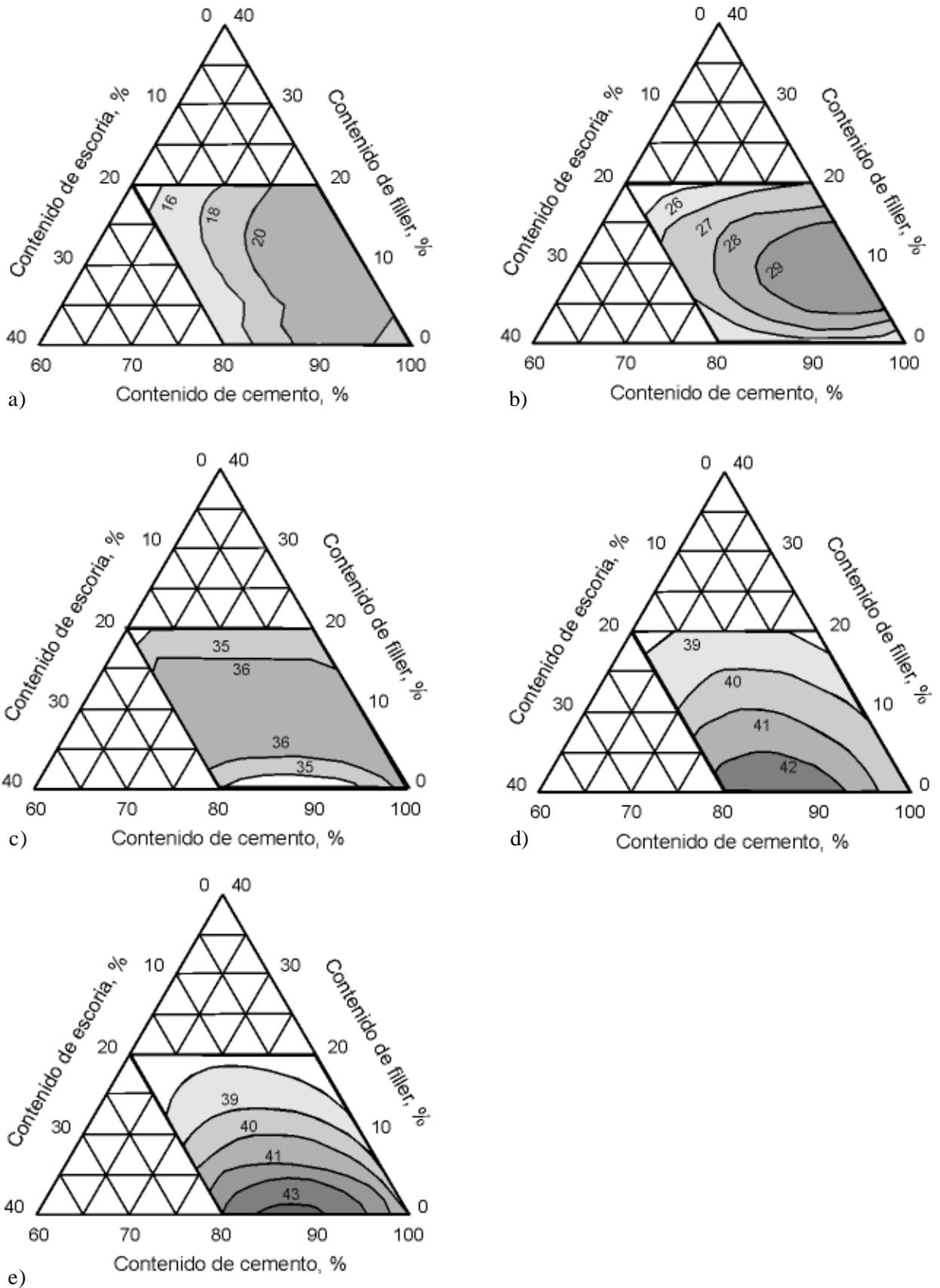
**Figura 4.3:** Evolución de la resistencia a compresión de los hormigones.

Como se comentó en el Capítulo 3, este tipo de análisis tradicional no permite conocer el comportamiento de aquellas mezclas que aún perteneciendo al dominio del sistema en estudio, poseen niveles de sus factores diferentes a los establecidos para los puntos experimentales. Por este motivo y con el propósito de hallar los niveles de los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  necesarios para obtener hormigones con una determinada resistencia o la máxima resistencia para una edad preestablecida, se analizan a continuación las curvas de isorrespuesta de la resistencia a compresión, definidas a partir del modelo lineal dado por la ecuación 4.1 y representadas en la figura 4.4. El hormigón con CPF12 fue utilizado como punto experimental para la verificación del ajuste del modelo. La diferencia entre la resistencia a compresión calculada y la resistencia a compresión experimental no superó el 5 %. Los coeficientes del modelo para cada una de las edades estudiadas se presentan en la Tabla 4.7.

A 3 días, la figura 4.4a muestra que la máxima resistencia ( $\leq 22$  MPa) puede lograrse entre otras combinaciones de niveles de los factores, con los hormigones  $(20, >5)$  y  $(15, 10)$  resultando ser su resistencia a compresión 20 % mayor que la correspondiente al hormigón  $(0, 0)$ . Las curvas de isorrespuestas a 7 días (Figura 4.4b) muestran un corrimiento de la zona de máxima resistencia ( $> 29$  MPa), en la cual el hormigón  $(10, 12)$  admite la mayor cantidad de ambas adiciones, es decir posee la máxima combinación de niveles de  $X_1$  y  $X_2$  que le permite alcanzar ese comportamiento. A 28 días, el contorno de las curvas de isorrespuestas cambia de manera singular (Figura 4.4c), mostrando que la resistencia es notablemente

**Tabla 4.7:** Coeficientes del modelo lineal para resistencia a compresión.

Edad, días	Coeficientes						
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$\beta_{123}$
3	-138.84	-270.99	18.30	1211.70	212.49	350.99	-1242.45
7	-233.69	-60.34	25.53	608.63	334.53	104.03	-377.63
28	-43.35	94.15	36.00	-361.54	94.19	-80.81	654.04
90	5.40	46.20	39.00	279.88	33.88	121.88	-309.38
360	34.47	-84.43	41.30	402.84	-12.08	170.92	-492.09



**Figura 4.4:** Curvas de isorespuestas de la resistencia a compresión (en MPa).  
 a) 3 días, b) 7 días, c) 28 días, d) 90 días y e) 360 días.

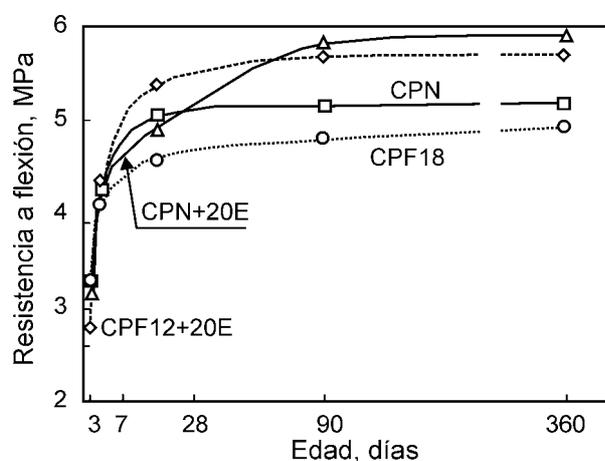
dependiente del nivel que adopte el factor  $X_1$ . A esta edad, la totalidad de los hormigones presentan resistencias que se encuentran entre  $36 \pm 1$  MPa. A 90 y 360 días (Figura 4.4d y 4.4e) las curvas de isorrespuestas presentan contornos similares entre sí, registrándose los máximos valores de resistencias a compresión cuando se emplean cementos con altos niveles de  $X_2$ . A estas edades, el hormigón (5,20) registra una resistencia 7 % mayor que el hormigón (0,0).

Resumiendo, para obtener un hormigón con una resistencia a compresión tal que pueda incluirse en la región correspondiente a la máxima resistencia, a edades tempranas (3 y 7 días), el nivel del factor  $X_1$  no debe ser mayor de 15 %, este comportamiento puede atribuirse a la aceleración de la hidratación del clinker portland que produce el filler calcáreo y al aumento de la finura dada por la molienda de una misma clase resistente [8]. A 28 días la ganancia de resistencia dada por el efecto físico y la reacción de la escoria granulada de alto horno, compensa el efecto de dilución de los granos de clinker ocasionado fundamentalmente por el filler calcáreo, en consecuencia, todos los hormigones presentan una resistencia a compresión similar. Con el transcurso de la hidratación del clinker portland, el efecto físico provocado por las adiciones disminuye y el efecto de dilución se hace más importante. El aumento posterior de la resistencia depende de la capacidad de la adición de generar CSH, por este motivo, luego de 28 días esta zona se traslada hacia los niveles más altos del factor  $X_2$  y más bajos de  $X_1$ . Finalmente, la combinación del efecto físico sumado a la generación de CSH serán los responsables de contrarrestar al efecto de dilución del cemento portland y otorgar la continuidad en el desarrollo de la resistencia del cemento ternario.

## 7.2. Módulo de rotura

En la Tabla 4.6 se presentan los valores experimentales de la resistencia a flexión obtenidos para cada uno de los hormigones que forman el diseño de experimentos.

La figura 4.5 muestra el desarrollo del módulo de rotura de los hormigones elaborados con cementos CPN, CPF18, CPN+20E y CPF12+20E. En la misma puede observarse que para todas las edades

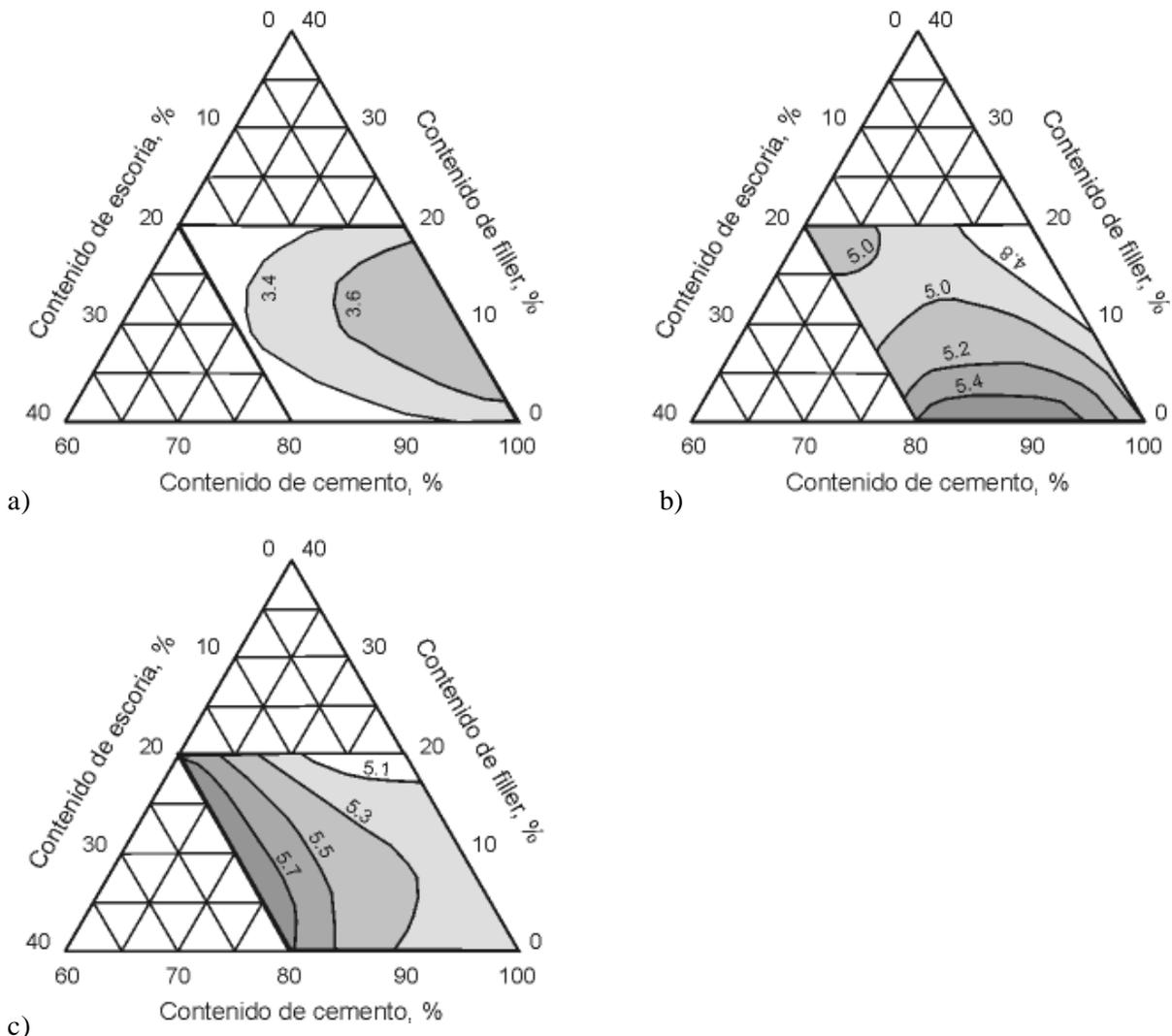


**Figura 4.5:** Evolución del módulo ruptura de los hormigones.

analizadas el módulo de rotura del hormigón con CPF18 resulta menor que el correspondiente al hormigón con CPN, alcanzando a 360 días una disminución del 4 % con respecto a éste último. Contrariamente, a partir de los 3 días el módulo de rotura del hormigón elaborado con CPN+20E es superior al correspondiente del hormigón con CPN, alcanzando a 360 días una ganancia del 10 % respecto al mismo hormigón. Por otra parte, el desarrollo del módulo de rotura del hormigón elaborado con CPF12+20E presenta un comportamiento similar al hormigón con CPN hasta los 28 días, mientras que a 90 y 360 días este parámetro es 12 y 14 % mayor al registrado por el hormigón CPN, respectivamente.

En el punto del presente capítulo referido a los efectos sobre la resistencia a compresión, se han comentado las desventajas que posee este tipo de análisis tradicional cuando se trata de estudiar cualquier parámetro en un determinado dominio del sistema *Cemento-Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno*.

En virtud de ello, la figura 4.6 muestra las curvas de isorrespuesta del módulo de rotura definidas a partir del modelo lineal representado por la ecuación 4.2. El hormigón con CPF12 fue utilizado como



**Figura 4.6:** Curvas de isorrespuestas del módulo de rotura (en MPa). a) 3 días, b) 28 días, c) 360 días.

**Tabla 4.8:** Coeficientes del modelo lineal para módulo de rotura.

Edad, días	Coeficientes						
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$\beta_{123}$
3	-21.50	1.80	3.30	8.36	30.87	-1.13	35.64
28	4.73	-20.52	5.08	146.98	-2.50	34.00	-179.98
360	10.82	28.67	5.18	-100.68	-8.49	-25.99	122.43

punto experimental para la verificación del ajuste del modelo. La diferencia entre el módulo de rotura calculado y el módulo de rotura experimental no superó el 5 %. Los coeficientes del modelo para cada una de las edades estudiadas se presentan en la Tabla 4.8.

A 3 días, la figura 4.6a muestra que la máxima combinación de niveles de  $X_1$  y  $X_2$  que permite alcanzar la zona correspondiente al máximo módulo de rotura (3,6 MPa) se obtiene con el hormigón (10,10) resultando ser su módulo de rotura 10 % mayor que la correspondiente al hormigón (0,0).

A 28 días, las curvas de isorrespuesta muestran un corrimiento de la zona de máximo módulo de rotura hacia los niveles más bajos de  $X_1$ , el contorno de las mismas cambia de manera singular (Figura 4.6b) mostrando que la resistencia es mayormente dependiente del nivel que adopte el factor  $X_1$ . El máximo módulo de rotura es 10 % mayor que el correspondiente al hormigón (0,0). A 360 días, la figura 4.6c muestra que la zona correspondiente al máximo módulo de rotura se obtiene con cualquier nivel de  $X_1$  y con el nivel del factor  $X_2 > 15$ , resultando su valor de hasta 14 % mayor que el correspondiente al hormigón (0,0). En esta zona las curvas de isorrespuesta muestran que el módulo de rotura es notablemente dependiente del nivel de  $X_2$ .

Este comportamiento puede ser atribuido a que, indistintamente de la actividad de las adiciones minerales, el efecto de nucleación que produce una menor orientación preferencial del CH, puede mejorar sensiblemente la resistencia de la interfase pasta-agregado [15]. Detwiler *et al.* [16] sugieren que con la incorporación de escoria, este efecto es más importante que el efecto debido al refinamiento de grano, pues la escoria no consume demasiada cantidad de CH durante su reacción.

## 8. Efectos sobre la hidratación

En la Tabla 4.9 se muestran los valores del  $Wn$  obtenidos para los hormigones elaborados. Para corroborar los resultados obtenidos en el desarrollo de la resistencia en hormigones con cementos binarios y ternarios, en la figura 4.7 se muestran los contenidos de  $Wne$  relativo. La figura 4.7a muestra que para los hormigones (12,0) y (18,0), la cantidad de  $Wne$  relativo aumenta con el incremento en el nivel de  $X_1$ .

A la edad de 28 días, el valor de  $Wne$  relativo de estos hormigones es 1.16 y 1.24, respectivamente. A edades avanzadas, el progreso de la hidratación de la fase portland en el cemento compuesto tiende a minimizar esta ventaja y el efecto de dilución se hace preponderante, pues a 360 días, los valores de  $Wne$  relativo son de 1.03 a 1.07 veces mayor que el registrado por el hormigón (0,0). Después de 7 días, la

**Tabla 4.9:** Cantidad de agua no evaporable de los hormigones.

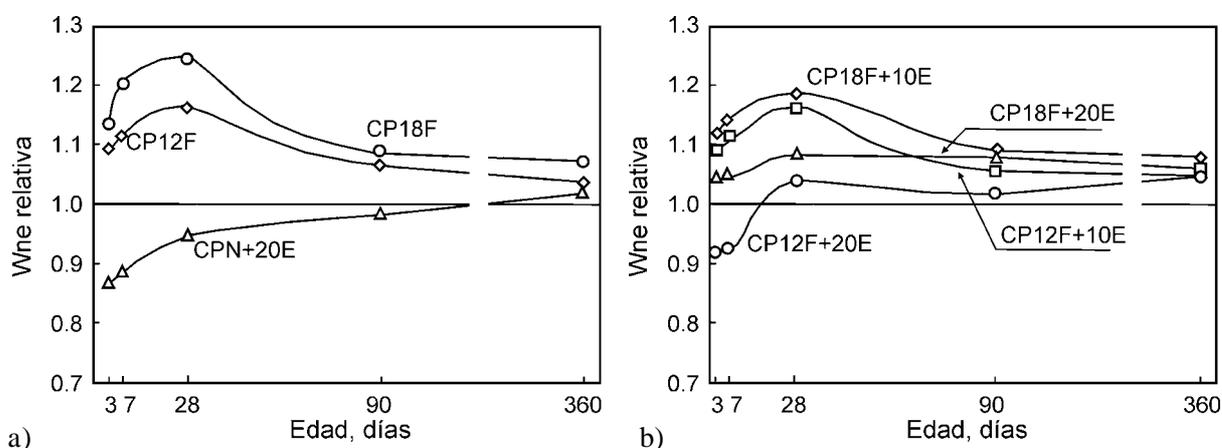
Hormigón	Wn				
	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d
(0,0)	10.04	11.77	13.29	16.76	17.71
(12,0)	10.96	14.21	15.41	17.85	18.28
(18,0)	11.36	15.32	16.50	18.20	18.91
(0,20)	8.67	11.28	12.54	16.44	18.05
(12,10)	10.39	13.27	14.33	17.97	18.55
(12,20)	9.18	11.72	13.72	16.95	18.46
(18,10)	11.14	14.55	15.68	18.27	19.13
(18,20)	10.92	14.15	15.50	17.62	18.65

escoria reacciona lentamente formando CSH aumentando el valor de *Wne relativo* a 1.02 veces la del hormigón (0,0) a la edad de 360 días.

La evolución del *Wne relativo* para los hormigones elaborados con cementos ternarios se muestra en la figura 4.7b. El efecto filler aparece fundamentalmente durante los primeros días de la hidratación y la contribución de la escoria es apreciable luego de los siete días. A 360 días, el *Wne relativo* de todos los hormigones con cemento ternario es 1.05 veces mayor que la correspondiente al hormigón (0,0). En las primeras edades, el elevado contenido de *Wne relativo* que produce el efecto físico sólo puede compensar en parte el efecto de dilución del cemento. A edades avanzadas la reacción de la escoria produce el refinamiento de granos y poros contribuyendo al aumento de la resistencia de los cementos ternarios.

## 9. Conclusiones

El análisis de los hormigones del sistema ternario Cemento portland-Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno conteniendo hasta 20 % de filler calcáreo y hasta 20 % de escoria permite concluir que:



**Figura 4.7:** Evolución del agua no evaporable relativa de los hormigones elaborados con  
a) Cementos binarios y b) Cementos ternarios.

- Las características evaluadas en estado fresco como trabajabilidad, cohesión, tiempo de fraguado (inicial y final) no muestran cambios significativos a pesar del cambio en la formulación del cemento utilizado, mientras que, la capacidad de exudación resulta definida principalmente por el contenido de filler calcáreo.
- Al igual que lo ocurrido en los morteros analizados en el Capítulo 3, las máximas resistencias a diferentes edades se obtienen para mezclas de cementos ternarios. La combinación de filler calcáreo y escoria de alto horno es complementaria: el filler calcáreo provee la resistencia a temprana edad, mientras que la escoria contribuye con la resistencia a edad avanzada aún cuando en el caso de la elaboración de los hormigones la escoria fue adicionada al CPF. Sin embargo, el comportamiento resistente de los hormigones elaborados con CPF no sólo depende del contenido de filler calcáreo en el cemento sino también del tamaño de partículas del clinker portland.
- El progreso de la hidratación estimada a partir del  $W_n$  permite corroborar el rol que desempeña cada una de las adiciones en el desarrollo resistente de los hormigones.
- La aplicación del diseño de experimentos es una herramienta útil en la obtención de las curvas de isorrespuesta del sistema analizado, independientemente de que los materiales suplementarios se incorporen como adición o en el proceso de molienda del clinker portland.

## 10. Referencias

- 1.- L. Opoczky, *Progress of the particle size distribution during the intergrinding of clinker-limestone mixture*, Zement-Kalk-Gips, 45 (12) (1992) 648-651.
- 2.- S. Sprung, E. Siebel, *Assessment of the suitability of limestone for producing portland limestone cement (PKZ)*, Zement-Kalk-Gips, 44 (1) (1991) 1-11.
- 3.- D.M. Sorrentino, *Particle size distribution in blended cement*. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, 1986, 4, pp.60-65.
- 4.- M. Oner, *A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement*, Cement and Concrete Research, 30 (3) (2000) 473-480.
- 5.- P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concretes structure, properties, and materials*. Second Edition. Prentice-Hall, Inc. Englewood, Cliffs, New Jersey, 1993.
- 6.- A.M. Neville, *Tecnología del Concreto*. Tomo I. Editorial Limusa, México, 1988.
- 7.- J. Baron, C. Douvre. *Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement*. World Cement, 18 (3) (1987) 100-104.
- 8.- V. Bonavetti, *Cementos con filler calcáreo: Mecanismo de interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes*, Tesis de Magister en Tecnología y construcciones de Hormigón, Universidad Nacional del Centro de la provincia de Buenos Aires, 1998, 242 p.
- 9.- T.C. Powers, *The non evaporable water content of hardened portland cement paste*, ASTM Bulletin, 1949, 158, 68-75.
- 10.- H.G. Ellerbrock, S. Sprung, K.Kuhlmann, *Particle size distribution and properties of cement, Part 3: Influence of grinding process*, Zement-Kalk-Gips, 43 (1) (1990) 13-19.
- 11.- V.C. Campiteli, M.C. Florindo, *The influence of limestone additions on optimum sulfur trioxide content in portland cement*. Proc. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, 1990, pp. 30-40.
- 12.- Y. Menéndez, F. Triviño, F. Hernández, *Influencia de la adición de filler calizo sobre el fraguado del cemento*, Materiales de Construcción, 43 (231) (1993) 25-28.
- 13.- V.M. Malhotra. *Properties of fresh and hardened concrete incorporating ground, granulated, blast furnace slag*. Supplementary Cementing Materials for Concrete. V.M. Malhotra, Canadá. Chapter 5, 1987.
- 14.- 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, 1986, 4, pp.190-196.

- 15.- A. Goldman, 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, 1993, pp. 53-61.
- 16.- R.J. Detwiler, K. Krishnan, P.K. Mehta, *Effects of granulated blast furnace slag on the transition zone in concrete*, Katharine and Bryant Mather International Conference, ACI SP-100, Detroit, 1987, pp. 63-72.

# Efecto de los Cementos Ternarios sobre la Permeabilidad del Hormigón

## 1. Introducción

Las superficies de las estructuras de hormigón están expuestas a los cambios de las condiciones climáticas (temperatura, humedad, precipitación, etc.) que ocurren en el medio ambiente. En ese ámbito, la calidad de la zona de recubrimiento del hormigón es decisiva para la protección del acero y la masa interna de este material contra los ataques externos. Estos ataques incluyen el ingreso de cloruros, dióxido de carbono, oxígeno y agua que originan la pérdida de protección de las armaduras y el inicio del proceso de corrosión. Por otra parte, el ataque de iones sulfato ocasiona daños por expansión y fisuración, debido a la reacción de estos con los hidratos del cemento. El agua, también es necesaria para producir daños por congelamiento y deshielo en climas fríos o por reacción álcali-sílice en hormigones elaborados con agregados reactivos.

En la actualidad, estas formas de degradación constituyen las principales causas del daño prematuro en las estructuras de hormigón. Estos daños producen un mayor costo de mantenimiento y de reparación en las construcciones, reduciendo su posibilidad de alcanzar la edad de diseño [1]. En los últimos años, la vieja práctica de asegurar la durabilidad del hormigón a través de su comportamiento resistente ha dejado de ser adecuada, debido al cambio en la composición y finura del clinker, y a la presencia de adiciones en la formulación de los cementos. En consecuencia, el análisis del comportamiento resistente de los hormigones presentado en el Capítulo 4 no debe utilizarse como una medida del comportamiento durable de los mismos, pues, la facilidad con la cual los agentes agresivos ingresan al hormigón es determinada por la porosidad, la estructura de poros y el volumen de productos de hidratación que se desarrolla en el hormigón de recubrimiento y no por su característica resistente. Más aún, si se tiene en cuenta que la resistencia a compresión es el resultado de las propiedades que ha desarrollado el hormigón en su núcleo y en menor medida en la zona superficial.

El objetivo del presente capítulo comprende la evaluación de los efectos que el cambio en la formulación del cemento produce sobre la permeabilidad de los hormigones. Para ello, se analiza la absorción de agua, la absorción capilar, la absorción inicial superficial y la penetración de agua sobre hormigones elaborados con un contenido máximo de 20 % de filler calcáreo y un contenido máximo de 20 % de escoria granulada de alto horno.

### 1.1. Estructura de poros y mecanismos de transporte

La zona de recubrimiento del hormigón es altamente heterogénea debido a los movimientos relativos entre el mortero y los agregados que se originan durante las operaciones de mezclado, transporte, colocación y compactación; como así también, durante la exudación del agua de mezclado. Como consecuencia de todos estos procesos, se genera un gradiente de porosidad en el hormigón que produce diferentes calidades entre la zona de recubrimiento y la zona interna.

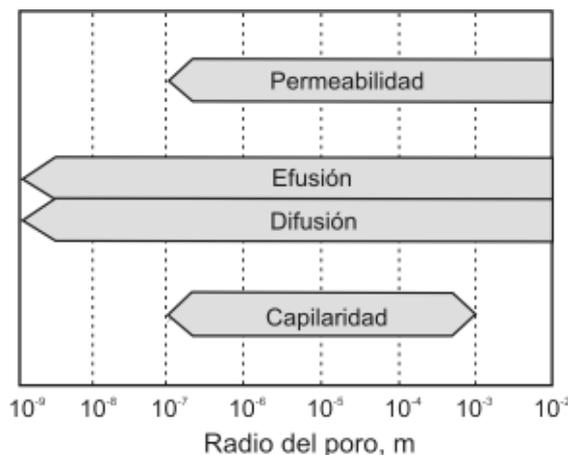
La porosidad se clasifica en dos clases, aquella en la cual los poros no poseen conexión entre sí y por lo tanto no puede haber circulación de agua entre ellos (*porosidad cerrada*); y aquella compuesta por una red de poros interconectados que permite el paso y circulación de los fluidos (*porosidad abierta*). En general, los poros pueden clasificarse de acuerdo a su tamaño en *poros capilares*, *microporos* y *macroporos*. A continuación se presenta brevemente como se originan cada uno de ellos.

El empleo de una cantidad de agua de mezclado mayor que la necesaria para hidratar el cemento en forma completa, provoca que gran parte de ella quede como agua libre. El volumen que ocupa el agua libre, representa espacio disponible, que si no es ocupado por productos de hidratación, perdura como poros de aire cuyo diámetro es del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  metros (*poros capilares*). La exudación transporta el agua libre hacia la superficie generando canales capilares que conectan estos poros con el exterior. Consecuentemente, con el fin de disminuir la cantidad de estos vacíos es necesario emplear una baja razón *a/c* y asegurar un curado eficiente.

Por otra parte, el volumen sólido que constituyen los productos formados por la hidratación del cemento es menor que la suma de los volúmenes de agua y cemento que participan de la reacción, de esta manera, resulta que el volumen de pasta endurecida no alcanza para llenar el espacio que originalmente ocupaban estos dos componentes en estado fresco. La pasta de cemento endurecida presentará vacíos con diámetros del orden de  $10^{-9}$  metros denominados poros de gel y que conforman los denominados *microporos*. Se asume que los *poros de gel* representan un volumen de 28 % y que este valor se mantiene aproximadamente constante en los distintos hormigones independientemente de la razón *a/c* adoptada.

Por último, los vacíos que constituyen los *macroporos* se originan de dos formas diferentes. Los denominados *poros ocluidos* formados por aire que es natural o intencionalmente incorporado a la masa de hormigón y que poseen diámetros que oscilan entre  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  metros y los *poros de compactación* que se presentan cuando existen deficiencias en el diseño de la mezcla o en la compactación de la misma y cuyo diámetro varía entre  $10^{-2}$  y  $10^{-4}$  metros.

El número, tipo, tamaño y distribución de los poros que están presentes en la matriz, el agregado y la interfase matriz-agregado poseen una influencia directa sobre los mecanismos de transporte, pues las características microestructurales correspondientes a la zona de recubrimiento del hormigón controlan la velocidad con la cual los agentes externos pueden ingresar en su masa. Dependiendo de la fuerza impulsora del proceso y la naturaleza del material transportado, los diferentes mecanismos o procesos de transporte de sustancias agresivas a través del hormigón, se distinguen como *difusión*, *absorción* y *permeabilidad*. Meng [2] asegura que cada uno de estos fenómenos está caracterizado por distintos parámetros de la



**Figura 5.1:** Rangos de los tamaños de poros relevantes para los diferentes mecanismos de transporte. (Adaptado de [2]).

estructura de poros y de este modo cada proceso está gobernado por tamaños de poros diferentes como se muestra en la figura 5.1.

La estrecha relación que existe entre los procesos de degradación del hormigón y los mecanismos de transporte asociados a estos, ha dado lugar al desarrollo de una gran cantidad de métodos de ensayo tendientes a cuantificar sus características permeables.

## 2. Métodos de ensayo

Aunque, el término permeabilidad se adopta como un indicador de la capacidad que posee el hormigón para transportar agua (y/u oxígeno y/o dióxido de carbono) hacia su interior, existen dos mecanismos esenciales que controlan el transporte [3]. Uno de ellos, el cual se denomina *permeabilidad*, es una medida del flujo de agua bajo presión que atraviesa un medio poroso saturado, el restante mecanismo caracteriza la aptitud del material para absorber y transmitir agua por succión capilar, al cual se denomina *tasa de absorción*. Mientras la permeabilidad es un parámetro importante en la caracterización de un hormigón empleado en estructuras destinadas a la retención de agua, la tasa de absorción lo es para las estructuras de hormigón construidas a nivel del suelo o sujetas a ciclos de mojado y secado.

Los métodos de ensayo para evaluar los diferentes mecanismos de transporte se dividen generalmente en *ensayos de laboratorio* y en *ensayos in situ*. Los primeros poseen la ventaja que la distribución de humedad y temperatura en el hormigón puede controlarse al momento de realizar el ensayo, por el contrario, no es factible controlar estos parámetros en un ensayo *in situ*. En este último ensayo, la distribución de humedad en el hormigón especialmente en la zona de recubrimiento, está estrechamente ligada a la historia de exposición a la cual ha estado sometido el material. Por tal motivo, se considera en general que los ensayos *in situ* no constituyen una buena herramienta de juicio sobre la calidad del hormigón [4].

Existe una gran variedad de metodologías de ensayo para evaluar los diferentes mecanismos de transporte. Para determinar la *permeabilidad* se encuentra el método *AUTOCLAM*, método *Figg*, método *Schönlin*, método *CPC 13.1*, método *DIN 1048*, método *IRAM 1554*, etc.; mientras que para evaluar la *tasa de absorción*, existe el método *RILEM*, método de *Hall*, método de *Fagerlund*, método *CAT*, método *ISAT*, etc.. Sin embargo son muy pocos los ensayos normalizados y esto se evidencia fundamentalmente en la falta de acuerdo que existe en el acondicionamiento de las probetas utilizadas en estos métodos, que como se ha visto representa el punto crítico en la determinación del ingreso de agua en el hormigón.

Las normas BS 1881 y ASTM C 642 establecen una temperatura de  $105 \pm 5$  °C para acondicionar las probetas a utilizar en sus respectivos ensayos. Si bien se considera que esta temperatura puede afectar la microestructura del hormigón, este acondicionamiento también fue el utilizado en las probetas destinadas a evaluar la tasa de absorción capilar y la penetración de agua con el objetivo de poder realizar un análisis comparativo entre los distintos parámetros.

A continuación, se detallan los ensayos utilizados en este capítulo para cuantificar el ingreso de agua en el hormigón elaborado con diferentes cementos compuestos.

### **3. Procedimiento de ensayo**

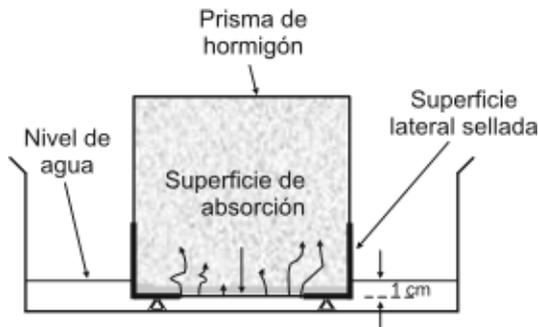
#### **3.1. Absorción de agua**

La absorción de agua se evaluó como la ganancia de peso de los prismas ( $10 \times 15 \times 15$  cm<sup>3</sup>) luego de 48 horas de inmersión total de acuerdo a la norma ASTM C 642 a las edades de 3, 7, 28, 90 y 360 días. El curado de las probetas fue de 24 horas en el molde y luego de desmoldadas se sumergieron en agua saturada con cal a una temperatura de  $20 \pm 1$  °C hasta la edad de ensayo. El valor de la absorción de agua se calculó como el promedio de tres determinaciones. Los resultados obtenidos por este método proporcionan una indicación de la porosidad abierta del hormigón pero no permite evaluar la tasa de absorción capilar, pues al sumergir la probeta totalmente, el agua ingresa hacia el interior de la masa de hormigón desde todas las caras de la probeta.

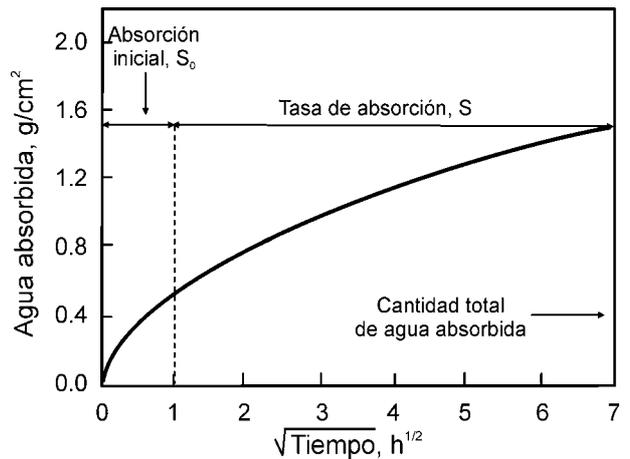
#### **3.2. Absorción capilar**

El criterio empleado para el análisis de la absorción capilar fue la cantidad de agua absorbida durante 48 horas de inmersión parcial [5-7] evaluada sobre probetas prismáticas de  $10 \times 15 \times 15$  cm<sup>3</sup> a las edades de 3, 7, 28, 90 y 360 días. Las caras laterales de las probetas fueron pintadas con pintura bituminosa excepto la cara correspondiente al moldeo en la cual se dejó un área sin pintar de 100 cm<sup>2</sup>. Los prismas fueron sumergidos a una profundidad constante de 1 cm como se muestra en el esquema del ensayo en la figura 5.2. La cantidad de agua absorbida se midió como la ganancia de peso a 0, 1, 5, 10, 15, 30, 60 minutos y 2, 4, 6, 12, 24 y 48 horas. El valor de la absorción de agua se calculó como el promedio de tres determinaciones.

El ensayo de absorción capilar se representa en forma gráfica como la cantidad de agua absorbida por unidad de área en función de la raíz cuadrada del tiempo como se muestra en la figura 5.3, donde el valor final indica la cantidad total de agua absorbida por el material. En la práctica, para el cálculo de la



**Figura 5.2:** Esquema de la disposición del ensayo de absorción capilar.



**Figura 5.3:** Representación gráfica del ensayo de absorción capilar.

tasa de absorción ( $S$ ) se omiten el punto de origen de esta gráfica junto con las primeras lecturas debido a que en la primera hora de ensayo se produce un incremento de peso causado por el llenado de los poros abiertos en la superficie de la probeta en contacto con el agua [3]. A medida que el agua ingresa en el hormigón, la gráfica de la cantidad de agua absorbida por unidad de área en función de la raíz cuadrada del tiempo, debería mostrar un comportamiento lineal como consecuencia del llenado de los poros pequeños y los capilares vacíos. Pero cuando la probeta comienza a saturarse, existen algunos mecanismos difusivos, además de la absorción capilar, que tienden a curvar el último tramo de la gráfica [8]. En consecuencia, el valor de  $S$  se determina como la pendiente de la curva en la zona comprendida entre el valor de agua absorbida correspondiente a 1 hora y aquel valor que corresponde al tiempo para el cual aún se mantiene un comportamiento lineal. Finalmente, el cálculo de la pendiente se realiza mediante un análisis de regresión.

### 3.3. Absorción inicial superficial

La absorción inicial superficial se evaluó sobre probetas prismáticas de  $10 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$  a las edades de 3, 7, 28, 90 y 360 días de acuerdo al método ISAT-10 definido por la norma BS 1881. La absorción inicial superficial se define como la tasa de flujo de agua provocada por la aplicación de una carga constante de 20 cm de agua sobre la superficie del hormigón, por unidad de área y registrada a los 10 minutos de iniciado el ensayo. El valor de la absorción de agua inicial se calculó como el promedio de tres determinaciones. La evaluación a través de este procedimiento involucra la absorción de la zona de recubrimiento.

### 3.4. Penetración de agua

Para la determinación del frente de penetración de agua se siguieron los lineamientos establecidos por la norma IRAM 1554. La temperatura de acondicionamiento de las muestras en estufa fue de  $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , motivo por el cual los valores de penetración de agua pueden resultar algo mayor que los datos habituales. Este parámetro se calculó como el promedio de tres determinaciones sobre prismas de hormigón de 15 cm de lado.

#### 4. Diseño de mezcla

El diseño de una mezcla de hormigón según lo desarrollado en el Capítulo 2 puede asemejarse a un proceso en el cual existen varios factores *controlados* y otros *descontrolados*. Además dentro de los primeros, existen algunos factores cuya ley de variación se conoce y pueden abstraerse del conjunto de factores a analizar. Al igual que el estudio de la resistencia desarrollado en el Capítulo 4, para el análisis de la permeabilidad de los hormigones se utilizaron las mismas mezclas reportadas en la Tabla 4.3 del mencionado capítulo.

El diseño de experimentos adoptado es un diseño *Simplex* donde las componentes del cemento representan los factores del mismo. En dicho diseño el contenido de filler calcáreo, el contenido de escoria granulada de alto horno y el contenido de cemento portland se denominan  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ , respectivamente.

En primer lugar, se analizó el sistema *Cemento-Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno* en el dominio representado por  $X_1 + X_2 \leq 40\%$ , con  $X_1 \leq 20\%$  y  $X_2 \leq 20\%$  a través de las curvas de isorrespuesta correspondientes a la absorción capilar, definidas por el modelo lineal indicado en la ecuación 5.1:

$$S = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (\text{ec. 5.1})$$

donde:  $S$  es la tasa de absorción capilar para un nivel dado de los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ ; y  $\beta_1 \dots \beta_{123}$  representan los coeficientes del sistema.

Luego, se efectuó el análisis de la absorción inicial superficial (ISAT-10) utilizando la misma metodología. El modelo empleado para tal fin es el mismo dado por la ecuación 5.1 sólo que ahora la respuesta es la absorción inicial superficial como lo indica la ecuación 5.2:

$$ISAT = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (\text{ec. 5.2})$$

donde:  $ISAT$  es la absorción inicial superficial para un nivel dado de los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ ; y  $\beta_1 \dots \beta_{123}$  representan los coeficientes del sistema.

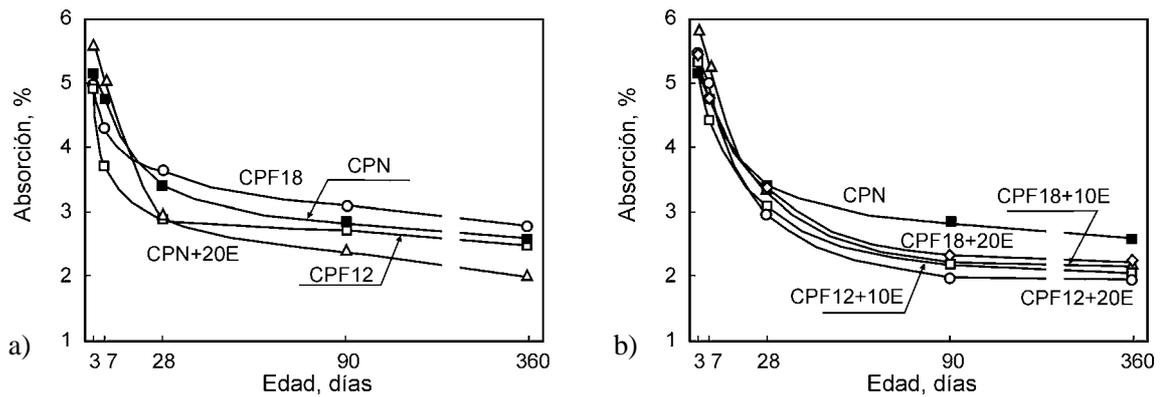
La figura 4.2 muestra el dominio definido por los puntos experimentales del diseño luego de ser transformados a seudocomponentes ( $X_i^*$ ). Por otra parte, la Tabla 4.4 muestra los niveles de los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  expresados como porcentaje del peso del cemento para cada uno de los puntos experimentales, antes y después de su conversión a seudocomponentes a través de la ecuación 2.12.

Sobre los mismos puntos experimentales definidos para el estudio de la absorción capilar y la absorción inicial superficial, también se evaluó la absorción de agua y la penetración de agua a presión.

## 5. Efecto sobre la permeabilidad

### 5.1. Absorción de agua

En la Tabla 5.1, se presentan los valores experimentales de la absorción de agua obtenidos para cada uno de los hormigones que forman el diseño de experimentos. En la misma se observa que los valores de la absorción de agua de los hormigones elaborados con cemento binario y ternario se hallan comprendidos entre 5.6 a 2 % y 5.8 a 2 %, respectivamente. La figura 5.4.a muestra que para todas las edades la absorción del hormigón con CPF12 es menor al correspondiente del hormigón con CPN, mientras que para el hormigón con CPF18 a partir de los 28 días este parámetro es superior. Contrariamente, hasta los 7 días el hormigón con CPN+20E presenta un valor de absorción de agua mayor al hormigón con CPN, sin embargo a 360 días presenta la menor absorción de agua entre todos los hormigones elaborados con cemento binario. La absorción de agua de los hormigones elaborados con cemento ternario se presenta en la figura 5.4.b. En la misma se observa que la absorción de agua de todos los hormigones resulta similar al correspondiente del hormigón con CPN hasta los 28 días, luego a 90 días su valor disminuye.



**Figura 5.4:** Absorción de agua (ASTM C 642) en hormigones con   
 a) cemento binario y b) cemento ternario.

**Tabla 5.1:** Valores de absorción de agua (ASTM C 642) y tasa de absorción.

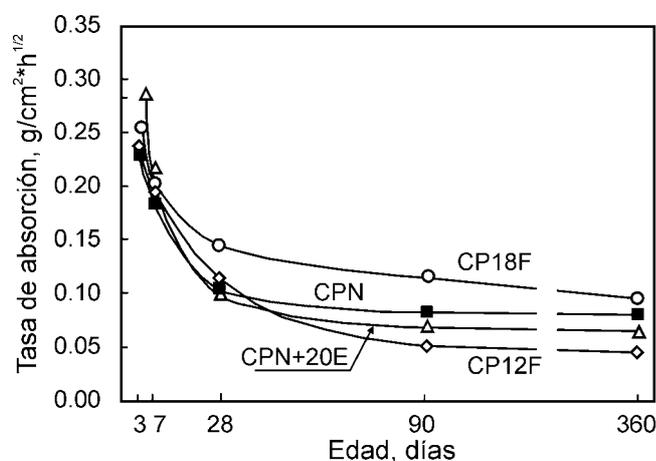
Hormigón	Absorción de agua, %					$S, g/cm^2 \times h^{1/2}$				
	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d
(0,0)	5.20	4.85	3.40	2.85	2.56	0.2219	0.1807	0.1004	0.0807	0.0805
(12,0)	4.93	3.70	2.90	2.70	2.51	0.2136	0.1258	0.0932	0.0633	0.0650
(18,0)	5.00	4.32	3.60	3.12	2.76	0.2562	0.2018	0.1426	0.1161	0.0951
(0,20)	5.60	5.05	2.95	2.37	2.00	0.2880	0.2136	0.0974	0.0682	0.0618
(12,10)	5.31	4.43	3.10	2.21	2.03	0.2084	0.1466	0.1109	0.0685	0.0627
(12,20)	5.48	5.00	3.00	2.07	2.00	0.2359	0.1940	0.1127	0.0497	0.0469
(18,10)	5.50	4.80	3.40	2.35	2.25	0.2380	0.1960	0.1370	0.1050	0.0860
(18,20)	5.83	5.25	3.33	2.24	2.19	0.2488	0.1992	0.1262	0.0612	0.0615

## 5.2. Absorción capilar

En la Tabla 5.1, se presentan los valores experimentales de la tasa de absorción capilar ( $S$ ) obtenidos para cada uno de los hormigones que forman el diseño de experimentos. La figura 5.5 muestra la evolución de la tasa de absorción de los hormigones conteniendo cementos CPN, CPF18, CPN+20E y CPF12+20E. En la misma puede observarse que independientemente de la edad analizada, el hormigón CPF18 posee una tasa de absorción mayor que la correspondiente al hormigón CPN. Hasta 28 días, el hormigón con CPN+20E presenta una tasa de absorción mayor, pero a partir de esta edad la tasa de absorción resulta menor a la registrada por el hormigón con CPN.

Para el hormigón con CPF12+20E, la tasa de absorción capilar hasta los 7 días es superior que la correspondiente al hormigón patrón, pero a edades más avanzadas este parámetro es igual o menor con respecto al mismo hormigón.

La figura 5.6 presenta las curvas de isorrespuestas de la tasa de absorción a 3, 28 y 360 días. Las mismas fueron definidas a través del modelo lineal representado por la ecuación 5.1 y cuyos coeficientes se informan en la Tabla 5.2. El hormigón (12,0) fue utilizado como punto experimental para la verificación del ajuste del modelo. La diferencia entre la tasa de absorción calculada y la tasa de absorción experimental no superó el 5 %.



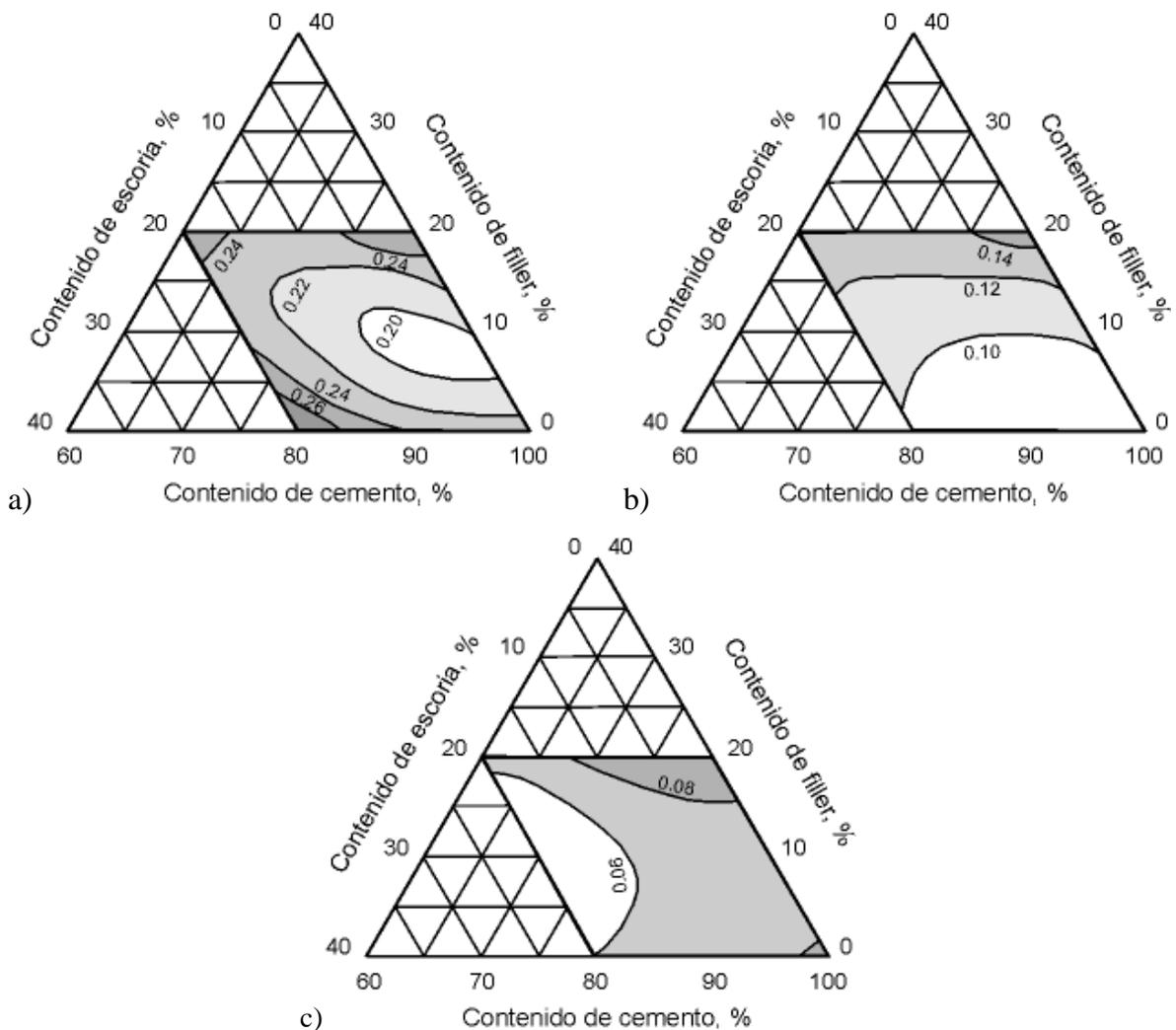
**Figura 5.5:** Tasa de absorción.

**Tabla 5.2:** Coeficientes del modelo lineal correspondiente a la tasa de absorción.

Edad, días	Coeficientes						
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$\beta_{123}$
3	3.61	2.33	0.22	-10.41	-4.02	-2.22	3.87
28	1.81	1.45	0.10	-9.80	-1.87	-1.70	9.81
360	1.64	-0.32	0.08	-2.98	-1.86	0.39	1.90

La tasa de absorción de un hormigón define la velocidad con que el mismo puede llegar a ser penetrado a través del mecanismo de absorción capilar, en consecuencia, el mejor comportamiento implica un mínimo en las curvas de isorrespuestas de la figura 5.6.

A 3 días, es posible observar que este mínimo está representado por el hormigón (10,5). La mínima tasa de absorción es de  $0.19 \text{ g/cm}^2 \text{ h}^{1/2}$  y resulta 13 % menor al correspondiente del hormigón (0,0) (Figura 5.6a). No obstante, con el hormigón (12,10) también se obtiene una tasa de absorción menor que el hormigón (0,0) ( $< 0.20 \text{ g/cm}^2 \text{ h}^{1/2}$ ). A 28 días, las curvas de isorrespuestas muestran que la tasa de absorción de los hormigones pertenecientes al dominio explorado depende casi exclusivamente del nivel adoptado por  $X_1$  (Figura 5.6b). La menor tasa de absorción se obtiene para el hormigón (0,10), no obstante existe una zona alrededor de ese punto experimental en la cual el comportamiento de los hormigones involucrados puede considerarse satisfactorio y donde el mayor reemplazo por  $X_1$  y  $X_2$ , se obtiene con el hormigón (10,10). A 360 días, la figura 5.6c muestra que la zona de mínima respuesta se traslada hacia los niveles más altos de  $X_2$ , dentro de la cual el hormigón (10,20) posee el menor valor de este parámetro. Este punto experimental posee una tasa de absorción 42 % menor que la correspondiente al hormigón (0,0).



**Figura 5.6:** Curvas de isorrespuestas de la tasa de absorción (en  $\text{g/cm}^2 \text{ h}^{1/2}$ ). a) 3 días, b) 28 días y c) 360 días.

**Tabla 5.3:** Valores de absorción inicial (ISAT-10) y penetración de agua.

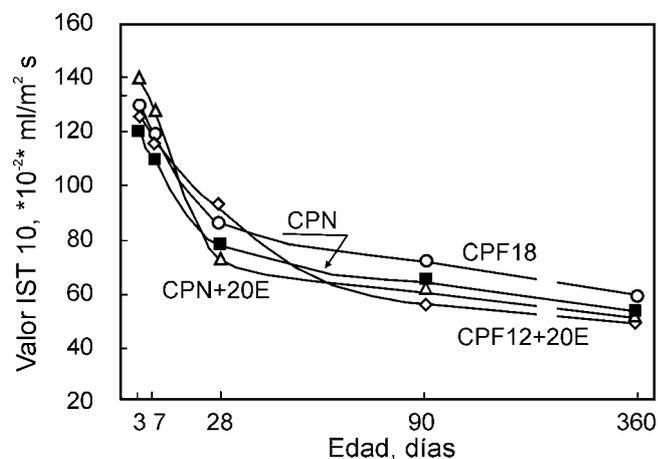
Hormigón	ISAT, $\times 10^{-2}$ ml/m <sup>2</sup> s					Penetración de agua, cm				
	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d
(0,0)	127.40	112.53	77.65	64.56	53.17	>15	>15	>15	12.5	11.9
(12,0)	119.54	100.01	58.52	52.33	48.10	13.8	13.8	12.9	12.6	9.2
(18,0)	131.80	119.85	86.5	72.58	58.23	>15	13.7	13.6	13.3	9.8
(0,20)	140.00	128.86	73.40	61.61	51.17	>15	12.8	12.8	11.9	8.6
(12,10)	120.00	116.00	84.40	48.92	38.92	12.9	12.7	12.7	12.0	7.0
(12,20)	125.75	117.88	91.42	55.92	49.79	12.7	12.7	12.2	10.9	7.6
(18,10)	133.00	126.00	86.05	64.50	51.70	14.5	13.6	13.1	11.2	6.7
(18,20)	135.00	131.65	84.40	59.92	51.48	>15	13.7	13.4	11.5	6.1

### 5.3. Absorción inicial superficial

En la Tabla 5.3 se reportan los valores experimentales de la absorción inicial superficial (ISAT-10) obtenidos para cada uno de los hormigones que forman el diseño de experimentos. Un análisis tradicional de este parámetro puede efectuarse a través de la figura 5.7 donde es posible observar que para todas las edades, el valor de ISAT-10 del hormigón con CPF18 es superior al correspondiente del hormigón con CPN.

Por otra parte, hasta los 28 días el valor de ISAT-10 del hormigón con CPN+20E es superior al correspondiente del hormigón con CPN mostrando luego una evolución similar a este último. Luego de los 28 días, el hormigón con CPF12+20E presenta un valor de ISAT-10 similar o inferior al correspondiente del hormigón con CPN.

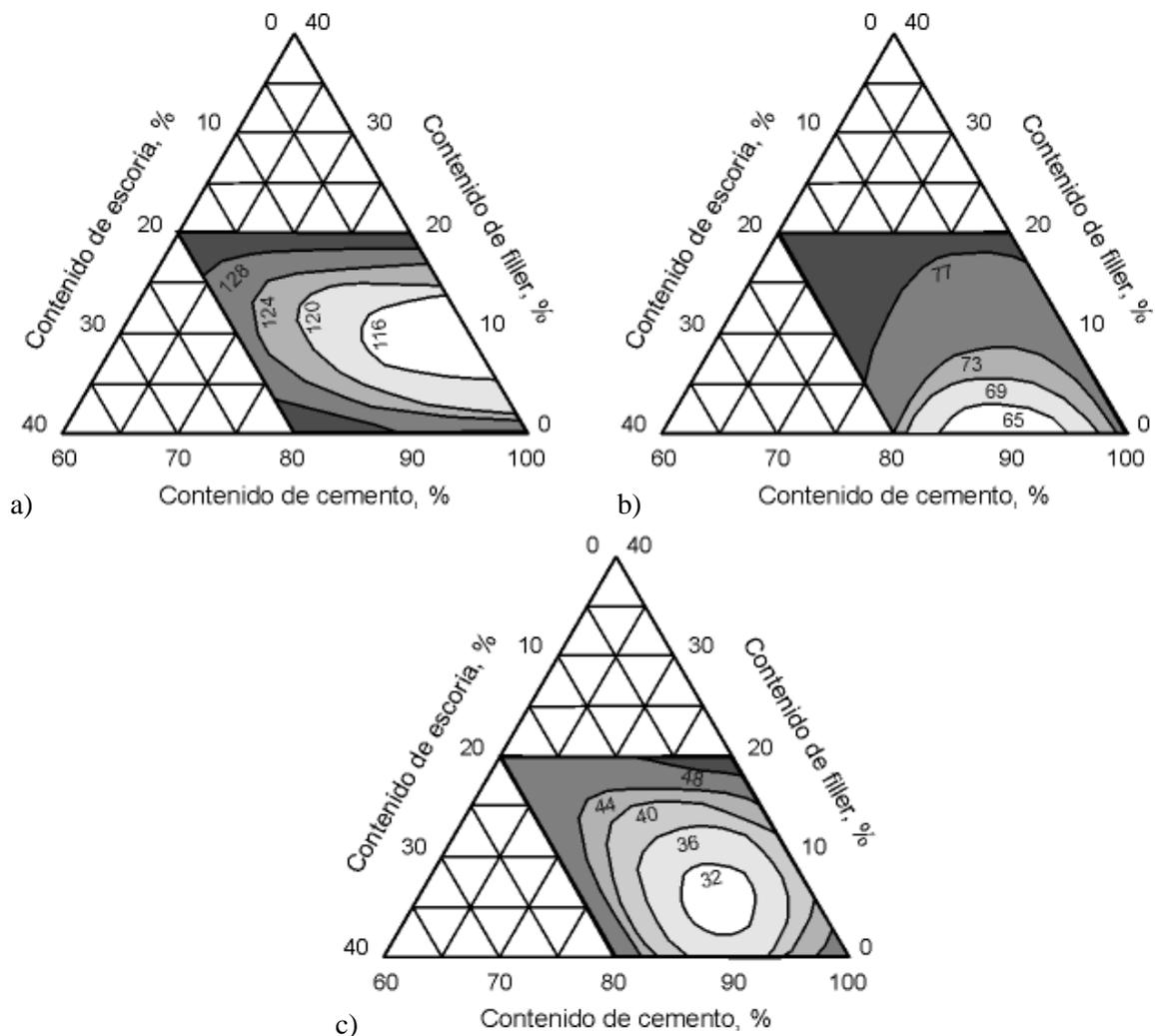
Un análisis más completo del comportamiento de este parámetro puede efectuarse a través de la figura 5.8 donde se muestran las curvas de isorrespuesta a 3, 28 y 360 días. Las mismas fueron calculadas con el modelo lineal representado por la ecuación 5.2 y sus coeficientes se informan en la Tabla 5.4. En este caso también se utilizó al hormigón (12,0) como punto verificador del ajuste del modelo, presentando una diferencia entre el valor calculado y el experimental inferior al 5 %. A 3 días, el mínimo valor de ISAT-10 es  $112.5 \times 10^{-2}$  ml/m<sup>2</sup>s, el cual es 12 % menor que el correspondiente al hormigón (0,0) y se

**Figura 5.7:** Tasa de absorción inicial superficial.

**Tabla 5.4:** Coeficientes del modelo lineal correspondiente a ISAT-10.

Edad, días	Coeficientes						
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$\beta_{123}$
3	1519.16	652.16	127.40	-4136.03	-1712.21	-577.21	2686.03
28	255.88	1147.98	77.65	-5736.64	-167.48	-1364.48	7097.39
360	1452.66	1546.96	53.17	-8408.96	-1717.74	-1879.74	7821.21

obtiene en el punto experimental correspondiente al hormigón (10,0) (Figura 5.8a). No obstante, también puede observarse que existe una zona alrededor de este punto con un comportamiento similar ( $ISAT-10 < 116.0 \times 10^{-2} \text{ ml/m}^2\text{s}$ ) donde el hormigón (10,10) corresponde a la máxima combinación de niveles de los factores  $X_1$  y  $X_2$ . A 28 días. La figura 5.8b muestra que el punto experimental con el mínimo valor de ISAT-10 corresponde al hormigón (0,10) y su valor es  $62.0 \times 10^{-2} \text{ ml/m}^2\text{s}$  resultando 20 % menor al correspondiente del hormigón (0,0). A esta edad, el factor  $X_1$  penaliza en mayor medida el comportamiento de los hormigones frente a este parámetro. Sin embargo, con el hormigón (10,10) se puede obtener un valor de ISAT-10 similar al hormigón (0,0).



**Figura 5.8:** Curvas de isorrespuestas de la absorción inicial superficial ( $\times 10^{-2} \text{ ml/m}^2\text{s}$ ) a) 3, b) 28 y c) 360 días.

A 360 días, los mínimos valores de ISAT-10 corresponden a puntos experimentales alrededor del hormigón (10,10) y resultan ser de hasta 42% menor al hormigón (0,0) (figura 5.8c). No obstante, una zona amplia del dominio explorado presenta un comportamiento al menos similar al hormigón de control.

#### 5.4. Penetración de agua

En la Tabla 5.3 se muestran los datos experimentales de la penetración de agua a presión de los hormigones con cementos binarios y ternarios. En la misma es posible observar que con el empleo de los cementos CPF el frente de penetración aumenta con el incremento en el contenido de  $X_1$ , no obstante, a 360 días este parámetro alcanza valores del 23 y 18 % menor al hormigón (0,0), respectivamente. A 360 días el hormigón (0,20) muestra una reducción de la penetración de agua de 28 % con respecto al hormigón (0,0).

Por otra parte, los hormigones con cemento ternario presentan una notable caída en los valores del frente de penetración, pues es posible observar en la Tabla 5.3 que a 360 días se obtienen reducciones del 36 al 49 % con respecto al hormigón (0,0).

### 6. Discusión

Los valores de absorción de agua, tasa de absorción, absorción capilar y penetración de agua muestran que los parámetros analizados disminuyen rápidamente hasta los 28 días y luego esta reducción es cada vez más lenta. El comportamiento de los hormigones frente a estos parámetros puede explicarse a través del efecto que cada una de las adiciones minerales produce sobre el grado de hidratación estimado a partir de la cantidad de agua no evaporable ( $W_n$ ). Para estimar el grado de hidratación ( $a$ ) a través del valor de  $W_n$  se asume que la hidratación total de un 1 gramo del cemento empleado se alcanza con 0.20 gramos de agua [9].

En el capítulo 4 se presentó el valor de  $W_n$  de cada uno de los hormigones calculado a través del método propuesto por Powers [10]. Los resultados obtenidos permitieron observar que a edades tempranas la presencia de filler lo aumenta, mientras que a edades más avanzadas el efecto de dilución causado por la incorporación de esta adición, es preponderante, y entonces el  $W_n$  disminuye. Por su parte, la escoria granulada de alto horno muestra un paulatino incremento del valor de  $W_n$  con la edad.

El comportamiento de los hormigones puede analizarse a través de los valores del grado de hidratación y la cantidad de material cementante hidratado ( $MCH$ ) que se muestran la Tabla 5.5. El buen desempeño que presenta el hormigón (12,0) frente a los mecanismos de transporte estudiados se puede atribuir en parte al incremento del grado de hidratación que alcanza a compensar el aumento de la razón  $a/c$  efectiva provocada por la incorporación de filler calcáreo (Tabla 5.5). Para el hormigón (0,18), si bien la cantidad de material cementante hidratado es similar a la del hormigón (12,0) y (0,0); el aumento de la razón  $a/c$  efectiva es preponderante y el efecto de dilución origina poros más grandes [11].

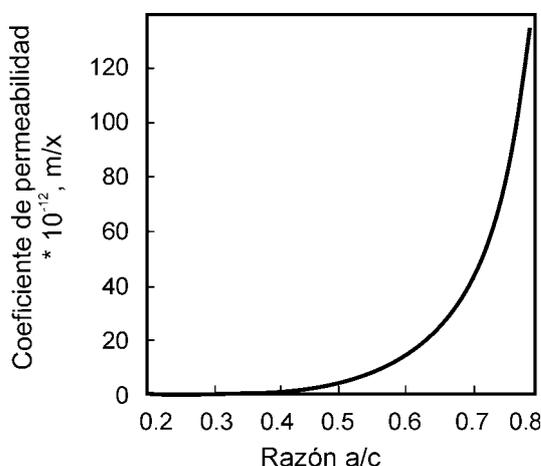
Por otra parte, la pérdida de interconexión entre los poros del sistema dada por la segmentación se refleja en la reducción de la cantidad de agua que puede ingresar en el hormigón. De acuerdo a Powers *et al.*[12] el tiempo necesario para la segmentación de poros depende de la razón  $a/c$  utilizada y

**Tabla 5.5:** Valores del grado de hidratación, cantidad de material cementante hidratado y razón  $a/c$  efectiva.

Hormigón	$\alpha$ , %					MCH, $\text{k/m}^3$					a/c efectiva
	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d	3 d	7 d	28 d	90 d	360 d	
(0,0)	50	59	66	84	88	175	206	231	294	308	0.50
(12,0)	55	71	77	89	91	169	219	237	274	280	0.57
(18,0)	57	77	82	91	95	164	221	235	261	273	0.61

del grado de hidratación alcanzado por el material. La figura 5.9 dada por Powers muestra la variación del coeficiente de permeabilidad en función de la razón  $a/c$  evaluada sobre hormigón. En la misma es posible observar que el coeficiente de permeabilidad aumenta rápidamente con pequeños incrementos de la razón  $a/c$  cuando este valor es mayor de 0.55, indicando una mayor conectividad entre poros capilares y el consecuente aumento de la vulnerabilidad de este material a ser permeado. A igual cantidad de pasta, la permeabilidad de un hormigón es mayor que la permeabilidad en una pasta de cemento como consecuencia de la presencia de microfisuras y una mayor porosidad en la interfase pasta-agregado. Por ello, el uso de adiciones minerales que permitan fortalecer la interfase y disminuir su porosidad contribuirán en la obtención de hormigones menos permeables.

Por otra parte, en la teoría de la percolación propuesta por Bentz y Garboczi [13], se considera que cuando la porosidad capilar es  $\leq 18\%$  los poros se tornan discontinuos, independientemente de la razón  $a/c$  y del grado de hidratación que posea el hormigón. Resultados obtenidos por Cook y Hover [14] utilizando la técnica de porosimetría de mercurio indican que para que los poros en una pasta de cemento sin adición con una razón  $a/c$  de 0.50 se transformen en discontinuos es necesario alcanzar un grado de hidratación de alrededor del 65 %, cuando la razón  $a/c$  es de 0.60 es necesario aumentar el grado de hidratación a un 74 %.



**Figura 5.9:** Influencia de la razón  $a/c$  sobre la permeabilidad del hormigón.

En función de ello, el hormigón  $(0,0)$  necesita  $\approx 28$  días de curado húmedo para asegurar un grado de hidratación  $> 65\%$  y de esta forma segmentar los poros, mientras que para los hormigones  $(12,0)$  y  $(18,0)$  este tiempo de curado se reduce a 7 días. Adicionalmente, la presencia de granos de filler puede modificar la conectividad y la tortuosidad del sistema de poros, no obstante una menor absorción no siempre implica una disminución de los mecanismos de transporte en el hormigón [15].

El elevado grado de hidratación alcanzado por los hormigones elaborados con CPF a edades tempranas permite obtener hormigones menos sensibles a un curado húmedo deficiente [16]. No obstante, para obtener hormigones menos permeables es necesario limitar el contenido de filler calcáreo de los cementos [6].

Por el contrario, la reducción de la permeabilidad del hormigón  $(0,20)$  es atribuible a la reducción del tamaño de poros y el fortalecimiento de la interfase pasta-agregado que provoca la reacción de la escoria granulada de alto horno. Por ello, es necesario aplicar al hormigón un curado húmedo adecuado para asegurar la continuidad en el progreso de hidratación de la adición. Más aún si se tiene en cuenta que la contribución de la hidratación de la escoria granulada de alto horno utilizada en la elaboración de los hormigones se espera para luego de los 7 días.

El comportamiento de los hormigones elaborados con cemento ternario muestra que al igual que lo ocurrido en el análisis de los parámetros resistentes del Capítulo 4, la acción de ambas adiciones es complementaria. La incorporación de un 10 y 20 % de escoria granulada de alto horno ( $X_2=10$  y  $X_2=20$ ) al CPF12 permite obtener a edades avanzadas, hormigones más impermeables que el correspondiente hormigón elaborado con CPF12, sin desmejorar significativamente su comportamiento a tempranas edades. No obstante, a medida que el contenido de escoria granulada de alto horno aumenta, para obtener un hormigón con mejores características impermeables que el hormigón  $(0,0)$  es necesario extender el tiempo de curado húmedo por lo menos hasta los 28 días.

A edades tempranas, cuando se incrementa el empleo de escoria granulada de alto horno en los hormigones elaborados con CPF18 también aumentan los mecanismos de transporte estudiados como consecuencia de un mayor efecto de dilución, debido a que parte de la escoria aún permanece sin reaccionar. Por el contrario, a edades avanzadas la incorporación de 20 % de escoria granulada de alto horno al CPF18 permite reducir los mecanismos de transporte de los hormigones elaborados con este cemento binario, pues con la reacción de la escoria se genera mayor cantidad de CSH y se produce el refinamiento del sistema de poros.

## 7. Conclusiones

Al igual que en el Capítulo 4, el análisis de los parámetros que juzgan la permeabilidad de los hormigones permite establecer que la combinación de filler calcáreo y escoria de alto horno es complementaria: el progreso de la hidratación estimada a partir del  $W_n$  permite corroborar que el filler calcáreo aumenta la hidratación temprana del clinker portland y disminuye el ingreso de agua en el hormigón, mientras que la escoria produce estos mismos efectos a edades avanzadas.

Los hormigones con cementos ternarios presentan una menor permeabilidad potencial que los hormigones elaborados con cementos binarios a edades avanzadas, en este último caso es recomendable limitar el contenido de filler calcáreo a valores de alrededor del 10 % y asegurar un curado adecuado; o bien, aumentar el contenido de escoria para contrarrestar el incremento de la permeabilidad que se produce cuando se incorpora solamente filler calcáreo en elevadas proporciones.

Por otra parte, aún cuando la respuesta analizada es un mecanismo de transporte y no un parámetro resistente, la aplicación del diseño de experimentos representa una herramienta útil en la obtención de las curvas de isorrespuesta del sistema analizado.

## 8. Referencias

- 1.- R.N. Swamy, *Sustainable concrete for infrastructure regeneration and reconstruction*. Proc. International Conference on Sustainable Construction, Joao Pessoa, Brazil, 2000, pp.15-44.
- 2.- B. Meng, *Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters*, Materials and Structures, 27 (1994) 125-134.
- 3.- B.B. Sabir, S. Wild, M. O'Farrell, *A water sorptivity test for mortar and concrete*, Materials and Structures, 31 (1998) 568-574.
- 4.- P.A.M. Basheer, E. Nolan, *Near-surface moisture gradients and in-situ permeation tests*. Proc. of a Special Technical Session on Near-surface Testing for Strength and Durability of Concrete, Barcelona, Spain, 2000, pp.91-114.
- 5.- N.S. Martys, C.F. Ferraris, *Capillary transport in mortars and concrete*, Cement and Concrete Research, 27 (5) (1997) 747-760.
- 6.- G. Camarini, J.P. Balayssac, Ch.H. Detriché, *Influence of cement type and curing conditions on initial absorption of concrete*. Proc. 2° CANMET/ACI International Conference, ACI SP-186, Gramado, Brazil, 1999, pp.427-431.
- 7.- S. Weber, H.W. Reinhardt, *Improved durability of high strength concrete due to autogenous curing*. Proc. 4° CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, ACI SP-170, Sydney, Australia, 1997, pp.93-121.
- 8.- G. Fagerlund, *On the capillarity of concrete*, Nordic Concrete Research, Publication N°1, 1986.
- 9.- I. Soroka, *Portland Cement Paste and Concrete*. The Macmillan Press Ltd., 1979.
- 10.- T.C. Powers, *The non evaporable water content of hardened portland cement paste*, ASTM Bulletin, 1949, 158, pp. 68-75.
- 11.- V.L. Bonavetti, H. Donza, V. Rahhal, E.F. Irassar, *High strength concrete with limestone filler cements*. Proc. 2° CANMET/ACI International Conference. ACI SP-186, Gramado, Brazil, 1999, pp. 567-580.
- 12.- T.C. Powers, L.E. Copeland, H.M. Mann, *Capillary continuity or discontinuity in cement paste*, Journal Portland Cement Association. Res. Devel. Labs, May 1959, pp. 38-48.
- 13.- D.P. Bentz, E.J. Garboczi, *Percolation of the phases in a three-dimensional cement paste microstructural model*, Cement and Concrete Research, 21 (2) (1991) 325-344.
- 14.- R.A Cook, K.C. Hover, *Mercury porosimetry of hardened cement paste*, Cement and Concrete Research, 29 (6) (1999) 933-943.
- 15.- M.González, V. Rahhal, V. Bonavetti, H Donza, E.F Irassar, *Effect of curing on early chloride diffusion of filler cement concrete*. Proc. International Conference on Infrastructure Regeneration and Rehabilitation, Improving the Quality Life Through Better Construction: A Vision for the Next Millennium, R.N. Swamy Ed., Sheffield Academic Press, England. 1999, pp.137-148.
- 16.- V.L. Bonavetti, H. Donza, V. Rahhal, E.F. Irassar, *Influence of initial curing on properties of concrete containing limestone blended cement*, Cement and Concrete Research, 30 (5) (2000) 703-708.

# Resolución del Objetivo de Economía, Resistencia y Permeabilidad en Hormigones con Cementos Ternarios

## 1. Introducción

El diseño de un hormigón debe responder a determinadas propiedades relacionadas con el tipo de estructura de la cual forma parte y que están en función de su destino, su lugar de emplazamiento, la vida útil requerida, etc.. Por este motivo, el principal desafío en la dosificación de una mezcla es identificar las proporciones que permitan obtener hormigones que satisfagan distintas cualidades en forma simultánea, a las cuales se denomina *objetivos* o *criterios*. En la práctica, el cumplimiento de la totalidad de los criterios significa encontrar un ámbito de proporciones de la mezcla en el cual se verifiquen en mayor o menor grado, las distintas propiedades que intervienen en el diseño. Este ámbito queda definido por las restricciones que en el diseño se le otorgan a cada uno de los objetivos. Para tal propósito, existen dos técnicas bien diferenciadas a las cuales se denomina *método gráfico* y *método numérico*. El método gráfico consiste en la superposición de las isorrespuestas de cada uno de los criterios involucrados en la optimización junto con sus respectivas restricciones. Este procedimiento delimita una región donde se satisfacen todas las restricciones impuestas y representa el conjunto de puntos experimentales que son solución del problema. En el Capítulo 3 se aplicó esta metodología con el fin de hallar la proporción de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno que permitiera obtener un mortero con un determinado desarrollo de resistencia a compresión. La superposición de las isorrespuestas asociadas con cada uno de los criterios involucrados en el diseño es una técnica sencilla de aplicar, sin embargo, su utilización se recomienda cuando la cantidad de criterios a superponer es menor de tres [1-2]. Por otro lado, el otorgamiento del mismo peso relativo o importancia a cada uno de los criterios que se incluyen en la optimización representa la mayor desventaja de esta metodología.

Por esta razón, los métodos numéricos han sido aplicados en diversas áreas del conocimiento, aunque en el campo de la tecnología del hormigón, aún no han sido desarrollados completamente [2-6].

El objetivo del presente capítulo es encontrar la combinación de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno que permita elaborar un hormigón que satisfaga simultáneamente un nivel de resistencia, permeabilidad y costo. Para ello, se utilizará una optimización por multicriterios a través de la aplicación de las funciones objetivo presentadas en el Capítulo 2. Previo al desarrollo y aplicación de esta metodología se enumeran los requerimientos que en general deben cumplir los hormigones en relación con su

elaboración y sus características en estado fresco y endurecido, pues a través de su consideración luego se especifican e introducen las restricciones a cada uno de los objetivos en una optimización por multicriterios.

## 2. Requerimientos de un hormigón

En función de las condiciones de ejecución, existen requerimientos en estado fresco que el hormigón debe cumplir relacionados con el modo y las condiciones de ejecución de una determinada estructura. En este estado, la trabajabilidad constituye el requerimiento principal que se formula habitualmente en el diseño de un hormigón, pues a través del mismo también se describen otras propiedades como la bombeabilidad, la terminación, la facilidad de colocación, etc. y que están estrechamente relacionadas con las tareas de ejecución de una estructura de hormigón.

Por definición, una mezcla de hormigón con una trabajabilidad apropiada es aquella que asegura una fácil y correcta colocación del material en los encofrados, sin excesiva exudación ni segregación y que mantiene sus características el tiempo necesario para concluir con todas las operaciones de colocación. Sin embargo, no debe olvidarse que el comportamiento de un hormigón es función de un conjunto de factores interrelacionados donde las cantidades relativas entre los componentes de la mezcla pueden ejercer acciones antagónicas entre el estado fresco y el estado endurecido. De este modo, muchas de las operaciones que forman parte de la ejecución se vinculan con el posterior desempeño en estado endurecido. Por ejemplo, el aumento de la trabajabilidad puede obtenerse incrementando la cantidad de agua incorporada a la mezcla, pero esta práctica causa una pérdida considerable de la resistencia en el estado endurecido. En consecuencia, un buen diseño del hormigón deberá lograr un acuerdo entre la cantidad de agua necesaria para lograr un buen llenado de los encofrados y la mínima necesaria para alcanzar la resistencia preestablecida.

Los requerimientos del hormigón en estado endurecido y que obedecen a razones del tipo estructural incluyen al módulo de elasticidad y la resistencia a compresión pues, estas propiedades mecánicas determinan las dimensiones de los elementos estructurales. En muchos casos, el diseño de una mezcla debe compatibilizar una serie de requerimientos con leyes de variación totalmente opuestas donde mejorar el comportamiento frente a uno de ellos, puede significar un pobre desempeño frente a los restantes. Un ejemplo de ello se presenta en los casos en los cuales por razones de servicio o economía se especifican hormigones de alta resistencia inicial. Si para ese mismo material se impone la condición de una baja liberación de calor de hidratación y también un precio unitario menor con el uso de puzolanas naturales, evidentemente la condición de alta resistencia inicial será difícil de alcanzar.

La durabilidad es otro requerimiento necesario para lograr que el material y la estructura mantengan un comportamiento adecuado durante su vida en servicio. Por esta razón, la durabilidad del hormigón se vincula al costo y al servicio de la estructura, debido a que la falta de durabilidad en las construcciones trae consigo una serie de gastos extras tendientes a restituir su funcionalidad a través de sucesivas reparaciones. Algunas de las causas que provocan la falta de durabilidad de las construcciones se deben a los ataques que incluyen el ingreso de cloruros, iones sulfato, dióxido de carbono, oxígeno y agua.

Con respecto al requerimiento económico, en general una mejor calidad de los materiales componentes y de ejecución incrementará el costo del material y probablemente también la calidad del producto.

Por otra parte, las restricciones impuestas por las normas y los reglamentos a los componentes de las mezclas de hormigón y al hormigón en sí, tienen como finalidad asegurar un mínimo de calidad en el producto terminado y constituyen una limitación importante en el número de variantes disponibles para diseñar este material. Más aún, considerando que en muchos casos estas restricciones no sólo son impuestas como recomendaciones sino como leyes que deben cumplirse obligatoriamente.

Algunos de los requerimientos que imponen las normativas son; la mínima clase resistente del cemento a utilizar en función del tipo de estructura, la distribución de los agregados, los mínimos y máximos contenidos de cemento que pueden utilizarse, los mínimos y máximos contenidos de adiciones que pueden incorporarse en el cemento, la máxima razón  $a/c$ , etc.

Por todo ello, es indispensable el buen uso de las bases del conocimiento de la tecnología del hormigón para elaborar un material que cumpla con los requerimientos en estado fresco y en estado endurecido al menor costo posible y que se encuadre dentro de la normativa vigente.

En la figura 6.1 se muestra un esquema de la metodología de diseño de un hormigón, relacionado con los diferentes requerimientos que habitualmente debe cumplir este material. En este esquema, la primer etapa corresponde a la selección del hormigón como la mejor alternativa entre diferentes materiales. La decisión es función de datos tales como el destino de la estructura, condiciones ambientales, costos, etc. y se basa en el criterio personal del diseñador. En la segunda etapa, la evaluación recae sobre los materiales componentes e incluye la procedencia, la composición, la disponibilidad, etc., además de los requerimientos en estado fresco, endurecido y otros que debe cumplir el hormigón final tales como, los de orden económico y reglamentario. Así como en la primer etapa, el tercer paso también está precedido por una decisión y esta corresponde a establecer si la optimización del hormigón se realiza a través de un proceso iterativo como lo es la metodología de prueba y error, o a través de algún diseño de experimentos como los desarrollados en el Capítulo 2. En ese mismo capítulo se puntualizaron las ventajas del uso de un diseño de experimentos fundamentalmente en lo que respecta al menor trabajo experimental que es requerido para evaluar y modelar el comportamiento del hormigón; más aún, si el buen comportamiento del material implica obtener un compromiso entre condiciones de servicio muy contradictorias.

Por tal motivo, es preferible la alternativa de la rama izquierda del esquema pues se lo considera el camino más corto y que genera el mejor resultado a través del uso de la optimización por multicriterios [7]. Por otra parte, la utilización del diseño tentativo que corresponde a la alternativa de la rama derecha del diagrama, provoca en muchos casos que el inicio del diseño comience en un punto tan alejado de la solución óptima que aumente demasiado la cantidad de iteraciones necesarias para alcanzar la misma.

Por último, el cuarto paso corresponde a la ejecución del hormigón y se destina a realizar los controles necesarios con el fin de determinar el ajuste o no de las proporciones de la mezcla.

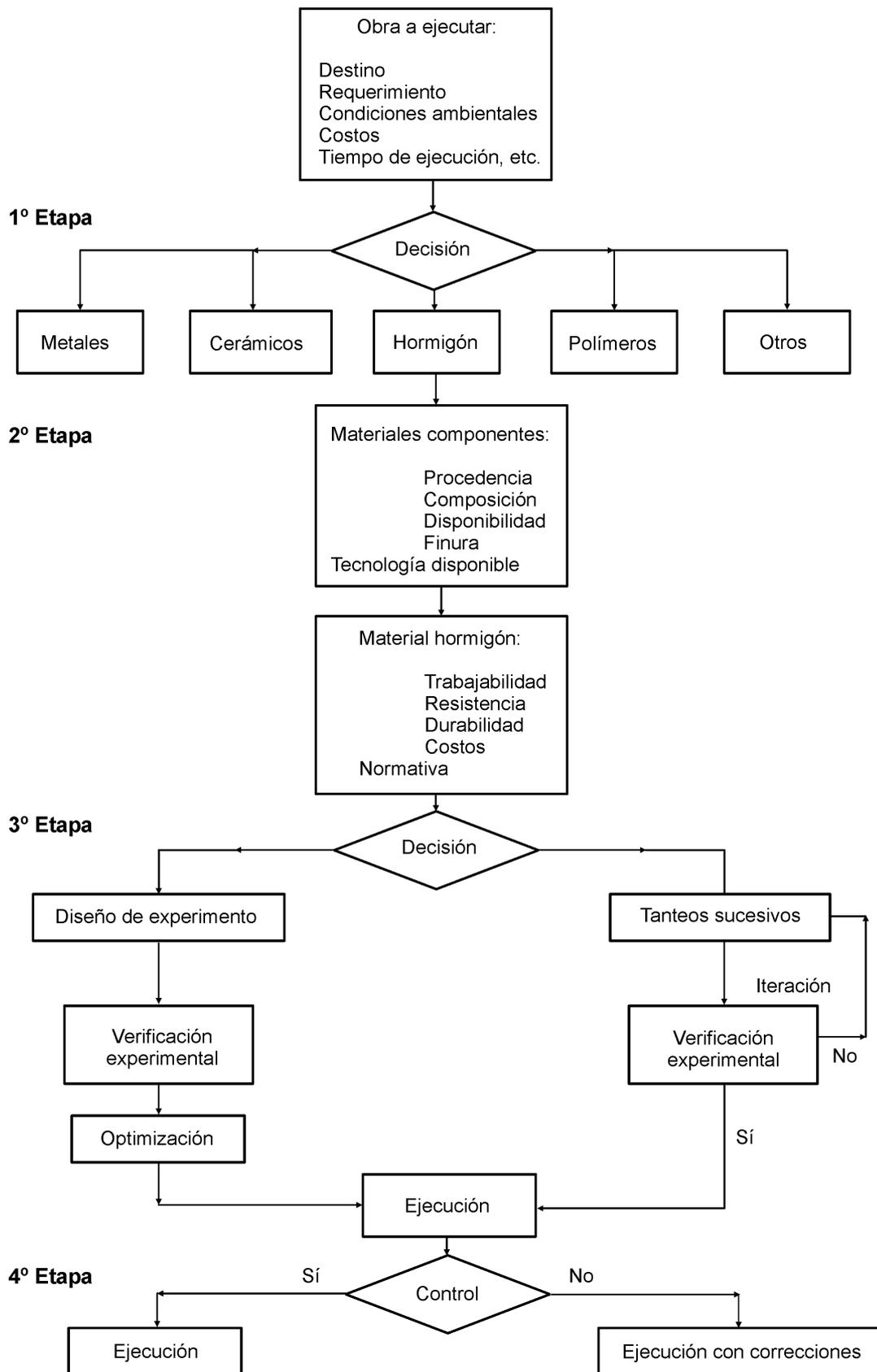


Figura 6.1: Esquema de la metodología de diseño del hormigón.

El empleo de cementos compuestos introduce una serie de factores adicionales en la optimización de una mezcla de hormigón, por ello, no sólo existen requerimientos que dependen de las cantidades relativas entre componentes del hormigón sino también, aquellos que son función de las cantidades relativas de los componentes del cemento (clinker y adiciones).

A continuación se desarrolla la metodología de diseño utilizada con el fin de abordar la resolución del objetivo de economía, resistencia y permeabilidad en forma simultánea en hormigones con cementos ternarios a través de una optimización por multicriterios. Dicha optimización se realiza únicamente sobre los componentes del cemento compuesto, con lo cual los únicos factores de la mezcla de hormigón que pueden adoptar diferentes niveles en el presente estudio son el contenido de filler calcáreo, el de escoria granulada de alto horno y el de clinker portland.

### 3. Optimización por multicriterios

La optimización por multicriterios requiere de una apropiada selección de las *funciones decisivas* y de la *función objetivo*. Las funciones decisivas relacionan los factores del diseño con la respuesta del sistema estudiado. En el análisis previo realizado en los Capítulos 4 y 5 se obtuvieron las funciones decisivas que relacionan los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  con la resistencia mecánica y la permeabilidad, respectivamente. Por otra parte, mediante las funciones objetivo se establece el rango de aceptabilidad de las respuestas involucradas en la optimización. El uso efectivo de esta metodología sólo es posible cuando las relaciones entre estas funciones se pueden expresar en una forma analítica y las mismas se basan en una modelación previa del material a partir de datos experimentales.

Por ejemplo, la expresión analítica que vincula la resistencia a compresión a 28 días de los hormigones elaborados con cemento compuesto con los factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  (contenido de filler calcáreo, de escoria granulada de alto horno y de clinker portland, respectivamente) fue calculada en el Capítulo 4 y tiene la forma de la ecuación 6.1:

$$R_{28} = -43.4 X_1 + 94.2 X_2 + 36 X_3 - 361.5 X_1 X_2 + 94.2 X_1 X_3 - 80.8 X_2 X_3 + 654.0 X_1 X_2 X_3 \quad (\text{ec. 6.1})$$

En la Tabla 6.1 se muestran los criterios y factores a tener en cuenta en una optimización por multicriterios que incluya las propiedades estudiadas y analizadas en los capítulos previos. En esta tabla pueden incluirse

**Tabla 6.1:** Resumen de los criterios y factores utilizados en la optimización.

Función Objetivo Criterios	Factores de diseño del cemento compuesto		
	Filler Calcáreo, $X_1$	Escoria de alto horno, $X_2$	Clinker portland, $X_3$
<b>Propiedades Mecánicas</b> Resistencia a compresión	✓	✓	✓
<b>Mecanismos de Transporte</b> Tasa de absorción	✓	✓	✓
<b>Economía</b> Costo	✓	✓	✓

otros criterios y factores de acuerdo a las condiciones y requerimientos particulares que el material deba cumplir en función del medio ambiente al que será sometido, al tipo de estructura que formará parte, etc.

Definidos los criterios involucrados en la optimización, se le asigna a cada uno de ellos una función objetivo  $d_i$  cuya forma o expresión depende si dicho criterio es maximizar, minimizar o asignar un valor dado a la respuesta analizada. En las ecuaciones 6.2, 6.3 y 6.4 se presenta cada una de las expresiones que puede adoptar la función objetivo [8]:

$$d_i(Y_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } Y_i(x) < L_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - L_i}{T_i - L_i} \right)^p & \text{si } L_i < Y_i(x) < T_i \\ 1 & \text{si } Y_i(x) > T_i \end{cases} \quad (\text{ec. 6.2})$$

$$d_i(Y_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } Y_i(x) < T_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^p & \text{si } T_i < Y_i(x) < U_i \\ 0 & \text{si } Y_i(x) > U_i \end{cases} \quad (\text{ec. 6.3})$$

$$d_i(Y_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } Y_i(x) < L_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - L_i}{T_i - L_i} \right)^p & \text{si } L_i < Y_i(x) < T_i \\ \left( \frac{Y_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^p & \text{si } T_i < Y_i(x) < U_i \\ 0 & \text{si } Y_i(x) > U_i \end{cases} \quad (\text{ec.6.4})$$

La optimización de todos los criterios  $d_i$  en forma simultánea se obtiene mediante la aplicación de la función objetivo general  $D$  cuya expresión esta dada por la ecuación 6.5:

$$D = (d_1(Y_1)^{p1} \cdot d_2(Y_2)^{p2} \cdot \dots \cdot d_k(Y_k)^{pk})^{1/(p1+p2+\dots+pk)} \quad (\text{ec. 6.5})$$

donde:  $p_1, \dots, p_k$  representan la importancia o peso relativo de cada una de las funciones objetivo  $d_i$ .

Luego, el problema de optimización por multicriterios se reduce a la maximización del valor  $D$ . El valor  $D$  puede variar entre 0 y 1, donde el valor 0 indica un valor insatisfactorio y el valor 1 indica que se alcanzó el nivel de respuesta requerido. Harrington [9] le ha otorgado interpretación a los valores de  $D$  distintos de 0 y 1. La Tabla 6.2 muestra los niveles de interpretación para cada rango de valores de la función objetivo.

**Tabla 6.2:** Sistema de interpretación de  $D$  elaborado por Harrington [9].

Rango	Descripción
1.00	El mayor nivel de satisfacción y calidad alcanzable
1.00 – 0.80	Excelente y Aceptable
0.80 – 0.63	Aceptable y Bueno
0.63 – 0.40	Aceptable pero pobre
0.40 – 0.30	Límite de aceptabilidad
0.30 – 0.00	Inaceptable
0.00	Completamente inaceptable

#### 4. Ejemplo de aplicación

El problema planteado en este ejemplo de aplicación consiste en hallar el conjunto de combinaciones de filler calcáreo, escoria granulada de alto horno y clinker portland tal que, verifiquen simultáneamente los criterios de resistencia y tasa de absorción a la edad de 28 días, y costos. En función del análisis previo realizado en el Capítulo 4, la función decisiva que corresponde a la resistencia a compresión a 28 días de los hormigones estudiados, tiene la forma de la ecuación 6.1. Por otra parte, en el Capítulo 5 se evaluaron los mecanismos de transporte sobre los mismos hormigones, la función decisiva que modela la tasa de absorción a 28 días posee la siguiente expresión (ecuación 6.6):

$$S_{28} = 1.81 X_1 + 1.45 X_2 + 0.10 X_3 - 9.80 X_1 X_2 - 1.87 X_1 X_3 - 1.70 X_2 X_3 + 9.81 X_1 X_2 X_3 \quad (\text{ec. 6.6})$$

Considerando que el filler calcáreo y la escoria granulada de alto horno poseen un costo de 0.5 % y 2.5 % del correspondiente al clinker portland, la expresión que define el costo del hormigón en función de los componentes del cemento compuesto (factores  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ ) está dado por la ecuación 6.7:

$$R_{28} = 0.5 X_1 + 2.5 X_2 + 100 X_3 \quad (\text{ec. 6.7})$$

El buen comportamiento del hormigón frente a los tres criterios mencionados queda definido en función de los límites admisibles que se establezcan para cada uno de ellos, conceptualmente, esto implica asegurar que la mezcla alcance una mínima resistencia a compresión y una máxima tasa de absorción, al menor costo posible. En virtud de ello, se debe adoptar para cada criterio la función objetivo tal que maximiza la resistencia a compresión, y minimiza la tasa de absorción y el costo del hormigón entre los valores límites que se muestran en la Tabla 6.3. Estos valores fueron establecidos con el fin de lograr un hormigón con una clase resistente H-30 con un modo 1 de control de acuerdo al Proyecto CIRSOC 201 [10] y un índice de durabilidad excelente estimado a partir de la tasa de absorción [11]. La maximización de la resistencia a compresión se obtiene a través de la ecuación 6.2 mientras que para minimizar la tasa de absorción y el costo se utiliza la ecuación 6.3. Luego, el valor de la función objetivo general  $D$  se obtiene aplicando la ecuación 6.5 para cada punto experimental (combinación de los factores  $X_1$  y  $X_2$ ) perteneciente al dominio estudiado.

**Tabla 6.3:** Valores límites establecidos para el ejemplo de aplicación.

Criterios	Límite inferior, $L_i$	Límite superior, $U_i$
Resistencia a compresión	34 MPa	36.9 MPa
Tasa de absorción	$0.08 \text{ g/cm}^2 \text{ h}^{1/2}$	$0.13 \text{ g/cm}^2 \text{ h}^{1/2}$
Costo	\$ 60.6	\$ 100

La Tabla 6.4 muestra el peso relativo  $p_i$  de cada uno de los criterios incluidos en la optimización, definidos en función de la importancia que cada factor debe adoptar para los tres casos que se presentan a continuación.

El *caso I* representa el viejo concepto de las normativas relacionadas a las construcciones de hormigón, donde el desempeño durable de las mismas estaba concebido a partir del logro de un nivel mínimo de resistencia mecánica. Como puede observarse en la Tabla 6.4, esta vieja concepción se ejemplifica otorgándole un mayor peso relativo al criterio de resistencia a compresión.

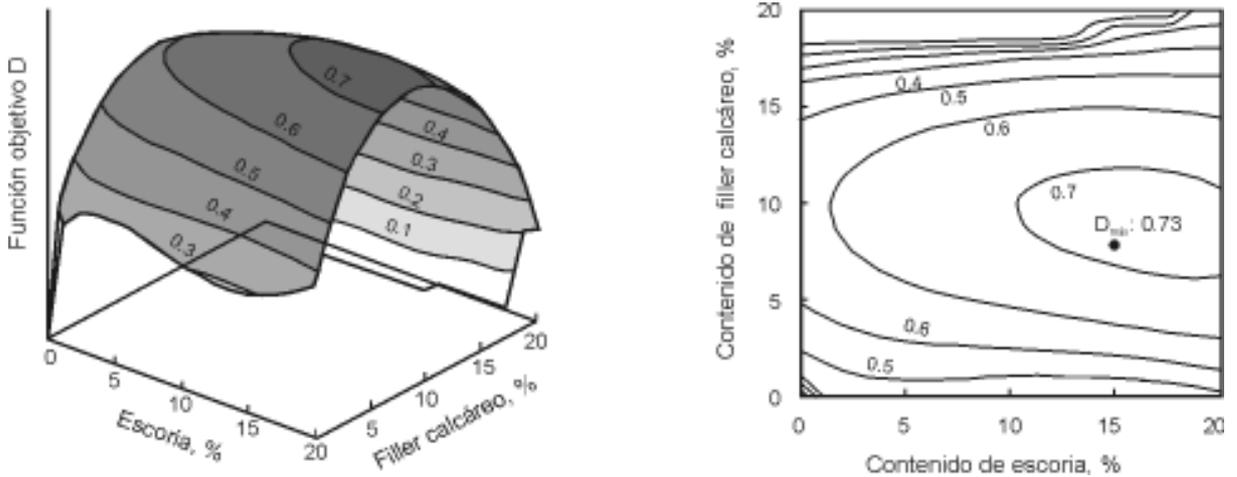
En cambio, el *caso II* representa los actuales códigos y reglamentos que ponen de manifiesto un mayor énfasis en el diseño por durabilidad de los hormigones. En función de ello, el criterio que corresponde a la tasa de absorción posee mayor peso en la optimización.

El estudio del *caso III* es una derivación del caso II donde el criterio económico, al igual que el criterio correspondiente a la permeabilidad, adquiere la mayor importancia.

La figura 6.2 representa la función objetivo general  $D$  en función de los factores  $X_1$  y  $X_2$  (contenido de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno, respectivamente) para el *caso I*. Es posible observar que no existe hormigón alguno tal que satisfaga total y simultáneamente los tres criterios, pues el máximo valor que alcanza la función objetivo  $D$ , es de solo 0.73 correspondiente al punto experimental  $X_1 = 8\%$  y  $X_2 = 15\%$ . No obstante, existe una región donde la función objetivo posee un valor mínimo de 0.70 y en la cual es posible elegir una variedad de combinaciones de  $X_1$  y  $X_2$  tal que los hormigones elaborados correspondan a un rango aceptable de acuerdo a la clasificación dada en la Tabla 6.2. El máximo reemplazo de clinker portland para el cual se obtiene un hormigón con un valor de  $D = 0.70$  es  $X_1 + X_2$  de 30%, con  $X_1 = 10\%$  y  $X_2 = 20\%$ .

**Tabla 6.4:** Peso relativo de cada uno de los criterios incluidos en la optimización del hormigón.

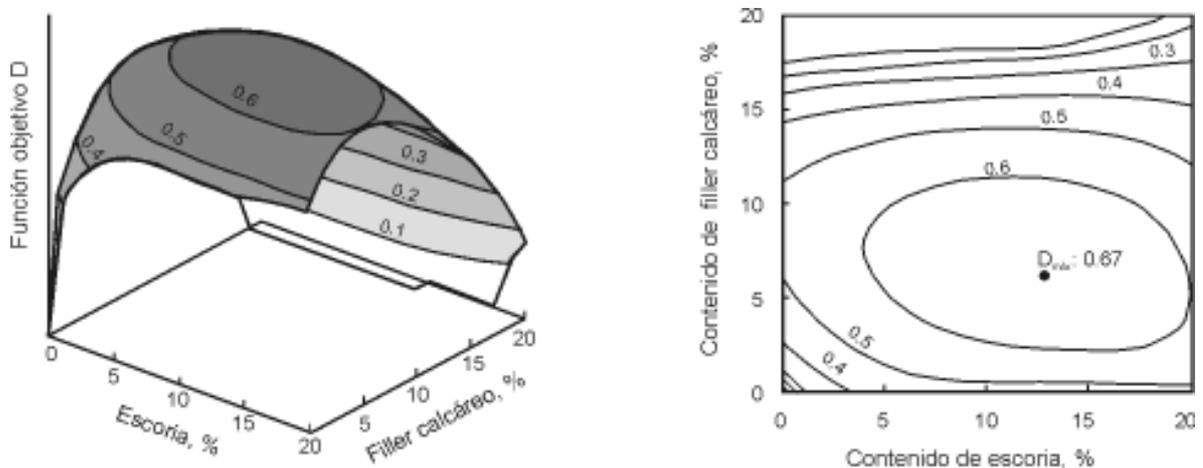
Criterios	Peso o nivel de importancia		
	Caso I	Caso II	Caso III
Resistencia a Compresión	2	1	1
Tasa de absorción	1	2	2
Costo	1	1	2



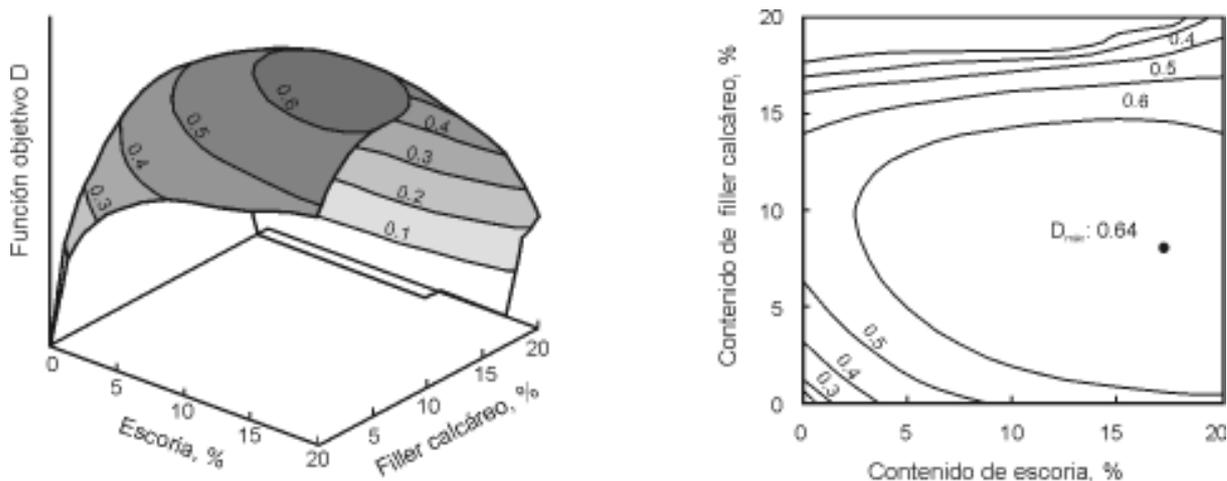
**Figura 6.2:** Curvas de isorrespuestas de la función objetivo  $D$  para el caso I.

Cuando se otorga una mayor importancia al desempeño durable como en el *caso II*, la figura 6.3 muestra que el máximo valor de la función objetivo  $D$  es de 0.67 correspondiente al punto experimental  $X_1 = 6.5\%$  y  $X_2 = 12.5\%$  y clasificado dentro del rango aceptable y bueno. La disminución del máximo valor de  $D$  refleja claramente que el desempeño durable de los hormigones pertenecientes al dominio estudiado no puede asegurarse en base al comportamiento mecánico de los mismos. El *caso II* posee un carácter más restrictivo que el *caso I* dado que para alcanzar el mismo rango de valores de la función objetivo  $D$ , el mismo ofrece un número de combinaciones entre las componentes considerablemente menor.

Cuando a partir del *caso II* se le otorga al costo del material el mismo nivel de importancia que al criterio durable (*caso III*), el máximo valor de la función  $D$  es 0.64 y pertenece al punto experimental  $X_1 = 7.5\%$  y  $X_2 = 17.5\%$  como puede observarse en la figura 6.4. El aumento del peso relativo que corresponde al criterio económico restringe aún más la zona del dominio para la cual el comportamiento de los hormigones puede estimarse como aceptable y bueno ( $D > 0.63$ ).



**Figura 6.3:** Curvas de isorrespuestas de la función objetivo  $D$  para el caso II.



**Figura 6.4:** Curvas de isorrespuestas de la función objetivo  $D$  para el caso III.

Desde el punto de vista del funcionamiento de las adiciones, puede observarse en todos los casos estudiados, que cuando el contenido de filler calcáreo es igual o mayor al 15 %, el desempeño de los hormigones es independiente del contenido de escoria que se incluya.

Para  $X_1 < 15$  %, un mayor contenido de escoria granulada de alto horno es primordial para alcanzar el criterio durable y económico, pues a partir de la función decisiva  $S_{28}$  se ha demostrado que luego de las primeras edades de hidratación, la escoria granulada de alto horno es quien contribuye en mayor medida a mejorar el comportamiento del hormigón frente al ingreso de agua hacia su interior, por otra parte, el costo de las adiciones empleadas puede considerarse prácticamente despreciable frente al costo del clinker portland.

## 5. Conclusiones

La aplicación de la función objetivo para la resolución de los criterios económico, resistente y permeable le otorga a cada hormigón un valor  $D$  en función del grado de cumplimiento de todos los criterios en forma simultánea. Esto permite encontrar hormigones que si bien no cumplen totalmente con los requisitos impuestos ( $D=I$ ) pueden clasificarse de acuerdo a su comportamiento global.

A través de esta metodología se ha podido observar que para los hormigones estudiados no es posible asegurar un desempeño durable a través de la resistencia a compresión, y además que para asegurar bajos valores de tasa de absorción el contenido de filler calcáreo no debe ser mucho mayor al 10 %.

## 6. Referencias

- 1.- M. Simon, K. Snyder, G. Frohnsdorff, *Advances in concrete mixture optimisation*, Proc. Concrete durability and repair technology conference, University of Dundee. Scotland, 1999, pp. 21-32.
- 2.- S. Cahya, *Sampling properties of optimal operating conditions of single and multiple response surface systems*, Thesis in Industrial Engineering, The Pennsylvania State University, 2002, 198 p.

- 3.- J.O. Summanen, *A chemical and ethnopharmacological study on phyllanthus emblica (euphorbiaceae)*, Academic Dissertation, Department of Pharmacy, University of Helsinki, 1999, p.64.
- 4.- M.E. Rueda, L.A. Sarabia, A. Herrero, M.C. Ortiz, *Optimisation of a flow injection system with electrochemical detection using the desirability function*, *Analytica Chimica Acta*, 479 (2003) 173-184.
- 5.- A.J. Klemm, W. Marks, *Multicriteria optimisation of polymer modified composites subjected to freezing and thawing cycles*, *Building and Environment*, 34 (1999) 368-375.
- 6.- Y.L. Loukas, S. Sabbah, G.K.E. Scriba, *Method development and validation for the chiral separation of peptides in the presence of cyclodextrins using capillary electrophoresis and experimental design*, *Journal of Chromatography A*, 931 (2001) 141-152.
- 7.- A.M. Brandt, *Cement-Based Composites: materials, mechanical properties and performance*. First Edition. E & FN Spon, Poland, 1995.
- 8.- *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>
- 9.- E.C. Harrington, *The desirability function*, *Industrial Quality Control*, April 1965, p.494.
- 10.- Proyecto de Reglamento CIRSOC. *Reglamento Argentino de estructuras de Hormigón*. Noviembre, (2002).
- 11.- D.W. Ho, I. Hinczak, J.J. Conroy, R.K. Lewis, *Influence of slag cement on the water soprtivity of concrete*, Proc. Fly ash, silica fume, slag and natural puzzolans in Concrete, ACI SP 91, Madrid, España, 1986, pp. 1463-1473.

## Capítulo 7

# Consideraciones Finales

De acuerdo a los resultados obtenidos sobre el sistema *Cemento portland - Filler calcáreo - Escoria granulada de alto horno* y el análisis realizado en los capítulos anteriores, se pueden realizar las siguientes conclusiones generales:

El uso de un diseño experimental posibilita la obtención de la máxima cantidad de información acerca de un proceso del cual sólo se conocen los factores y la respuesta a la entrada y a la salida del mismo. Esta herramienta permite a través de un modelo matemático vincular los puntos experimentales y la respuesta posibilitando la determinación de la expresión analítica que modela el comportamiento de dicho proceso. Además, también se puede evaluar la respuesta de otros puntos pertenecientes al dominio sin conocer el valor experimental de los mismo. Por último, la representación gráfica ayuda a visualizar y comprender el comportamiento de un proceso a través del análisis de superficies de respuesta.

Por otra parte, aunque no exista independencia entre los niveles de las componentes de una mezcla, el diseño de una mezcla de cemento y/u hormigón no sólo puede abordarse mediante *Métodos de proporcionamiento de mezclas* sino también, puede utilizarse algún diseño incluido dentro de los *Métodos de superficie de respuesta* siempre que se tomen algunas precauciones vinculadas con el nivel que adoptan cada uno de sus componentes.

El estudio del sistema *Cemento portland - Filler calcáreo-Escoria granulada de alto horno* sobre morteros utilizando un diseño experimental permite certificar que ambas adiciones poseen un rol complementario pues, en base a los resultados de la resistencia a compresión de los mismos, el filler calcáreo otorga un aumento de resistencia a edades tempranas y la escoria granulada de alto horno a través de su reacción provee la resistencia a edades más avanzadas.

El cálculo de la cantidad de agua combinada rubrica el rol que cada una de las adiciones posee sobre el comportamiento del cemento compuesto y permite explicar su desarrollo resistente.

Si bien los resultados obtenidos en morteros no pueden extrapolarse a hormigones directamente, pueden utilizarse como punto de partida para estudiar los hormigones cuando en el diseño

experimental los factores que intervienen son las componentes del cemento compuesto. El estudio del comportamiento resistente de los hormigones mediante un diseño experimental permitió certificar el rol que cumple el filler calcáreo y la escoria granulada de alto horno cuando ambos materiales son componentes del cemento. Aún cuando la escoria se adicionó al cemento con filler (molienda conjunta) el comportamiento de las adiciones mostró el mismo efecto sinérgico que cuando ambos materiales se incluyeron en los morteros como reemplazo parcial del clinker portland.

En el estado fresco, a pesar del cambio en la formulación del cemento, la trabajabilidad, la cohesión y el tiempo de fraguado (inicial y final) de los hormigones no evidencian cambios significativos, por el contrario, la capacidad de exudación muestra una clara dependencia del contenido de filler calcáreo.

La cantidad de agua combinada utilizada como estimador del progreso de hidratación de los hormigones también permite entender su comportamiento frente a los parámetros que juzgan la permeabilidad. El filler calcáreo aumenta la hidratación del clinker portland en las primeras edades disminuyendo el ingreso de agua en los hormigones, mientras que la escoria granulada de alto horno produce estos efectos a edades avanzadas.

Las mezclas ternarias presentan ventajas sobre las mezclas binarias tanto en el aspecto resistente como el relacionado con los mecanismos de transporte, sin embargo en este último caso el contenido de filler calcáreo no debería superar el 10 % además de la necesidad de asegurar un curado adecuado. Para evitar el aumento de la permeabilidad del hormigón cuando la adición de filler supera al 10 %, deberá aumentarse el contenido de escoria incorporado en el cemento ternario.

Teniendo en cuenta el concepto *resistencia a través de la durabilidad* que introducen los recientes códigos y reglamentos, el diseño de los hormigones no sólo debiera vincularse con las propiedades mecánicas requeridas sino que el mismo debiera contemplar algunos otros objetivos propios del estado fresco y del estado endurecido vinculados con los mecanismos de transporte. Para ello, la optimización por multicriterios permite hallar analíticamente una solución tal que satisfaga todas estas propiedades en forma simultánea.

Por último, la utilización conjunta de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno como reemplazo parcial del clinker portland presenta algunas otras ventajas vinculadas con la protección del medio ambiente que, si bien no han sido estudiadas específicamente en la presente tesis, surgen indirectamente de los resultados obtenidos pues, el menor contenido de clinker portland de los cementos ternarios permite una menor cantidad de emisión de gases a la atmósfera y un menor consumo energético.

## Capítulo 8

# Referencias

- ACI 232. *Fly ash in concrete*. ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- ACI 233. *Ground granulated blast-furnace slag as a cementitious constituent in concrete*. ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- American Concrete Institute, Fly ash, Slag, Silica fume, and Natural Pozzolans, Proc. CANMET/ACI 6<sup>o</sup> International Conference, ACI SP-178, Bangkok, Thailand, 331-359, 1998.
- American Concrete Institute, Proc. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete, ACI SP 91, Madrid, España, 1381-1400, 1986.
- L. Bagel. *Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume*. Cement and Concrete Research, 28, (7), 1011-1020, 1998.
- J. Baron, C. Douvre. *Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement*. World Cement, 18 (3) (1987) 100-104.
- P.A.M. Basheer, E. Nolan, *Near-surface moisture gradients and in-situ permeation tests*. Proc. of a Special Technical Session on Near-surface Testing for Strength and Durability of Concrete, Barcelona, Spain, 2000, pp.91-114.
- Battelle, *How innovation can help the cement industry move toward more sustainable practices*. World Business Council for Sustainable Development. Substudy 7, March, 2002.
- Battelle, *The business of innovation. Toward a sustainable cement industry*. World Business Council for Sustainable Development. March, 2002.
- Battelle, *Toward a sustainable cement industry*. Climate Change. World Business Council for Sustainable Development. Substudy 8, March, 2002.
- D.P. Bentz, E.J. Garboczi, *Percolation of the phases in a three-dimensional cement paste microstructural model*, Cement and Concrete Research, 21 (2) (1991) 325-344.
- R. Bleszynski, R. D. Hooton, M.D.A. Thomas, C.A. Rogers, *Durability of ternary blend concrete with silica fume and blast-furnace-slag: Laboratory and outdoor exposure site studies*, ACI Materials Journal, 99, (5), 499-508, 2002.

- J. Bijen, *Benefits of slag and fly ash*, Construction and Building Materials, 10, (5), 309-314, 1995.
- R.H. Bogue, *The chemistry of Portland cement*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.
- 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, 1986, 4, pp.190-196.
- V.L. Bonavetti, E. Irassar. *The effect of stone dust content in sand*. Cement and Concrete Research. 24, (3), 580-590, 1994.
- V.L. Bonavetti, *Cementos con filler calcáreo: Mecanismo de interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes*, Tesis de Magister en Tecnología y Construcciones de Hormigón, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 1998, 242 p.
- V.L. Bonavetti, H. Donza, V. Rahhal, E.F. Irassar, *High strength concrete with limestone filler cements*. Proc. 2° CANMET/ACI International Conference. ACI SP-186, Gramado, Brazil, 1999, pp. 567-580.
- V.L. Bonavetti, H. Donza, V. Rahhal, E.F. Irassar, *Influence of initial curing on properties of concrete containing limestone blended cement*, Cement and Concrete Research, 30 (5) (2000) 703-708.
- V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar. *Evolución de la hidratación de cementos con adiciones*. Materiales de Construcción, 52, (268), 57-64, 2002.
- A.M. Brandt, *Cement-Based Composites: materials, mechanical properties and performance*. First Edition. E & FN Spon, Poland, 1995.
- E.F. Burchard, *The cement industry in the United States in 1907*, U.S Geological Survey, Government Printing Office, Washington, 1922.
- S. Cahya, *Sampling properties of optimal operating conditions of single and multiple response surface systems*, Thesis in Industrial Engineering, The Pennsylvania State University, 2002, 198 p.
- G. Camarini, J.P. Balayssac, Ch.H. Detriché, *Influence of cement type and curing conditions on initial absorption of concrete*. Proc. 2° CANMET/ACI International Conference, ACI SP-186, Gramado, Brazil, 1999, pp.427-431.
- V.C. Campiteli, M.C. Florindo, *The influence of limestone additions on optimum sulfur trioxide content in portland cement*. Proc. Carbonate Additions to Cement. ASTM STP 1064, 1990, 30-40.
- R.A Cook, K.C. Hover, *Mercury porosimetry of hardened cement paste*, Cement and Concrete Research, 29 (6) (1999) 933-943.
- W. Dehuai, C. Zhaoyuan, *On predicting compressive strength of mortars with ternary blends of cement, ggbf and fly ash*, Cement and Concrete Research, 27, (4), 487-493, 1997.
- J. Deja, J. Malolepszy, *Corrosion resistance of slag cement with a high content of granulated blast furnace slag*. 4° CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, ACI SP-170, Sydney, Australia, 1997, pp. 47-61.

- G. Derringer, R. Suich, *Simultaneous optimization of several response variables*, Journal of Quality Technology, 12 (4), 1980, 214-219.
- R.J. Detwiler, K. Krishnan, P.K. Mehta, *Effects of granulated blast furnace slag on the transition zone in concrete*, Katharine and Bryant Mather International Conference, ACI SP-100, Detroit, 1987, pp. 63-72.
- J. Ding, P. Yan, S. Liu, J. Zhu, *Extreme vertices design of concrete with combined mineral admixtures*, Cement and Concrete Research, 29 (6), 1999, 957-960.
- E. Douglas, G. Pouskouleli, *Prediction of compressive strength of mortars made with Portland cement – blast furnace slag – fly ash blends*, Cement and Concrete Research, 21, (4), 523-534, 1991.
- H.G. Ellerbrock, S. Sprung, K.Kuhlmann, *Particle size distribution and properties of cement, Part 3: Influence of grinding process*, Zement-Kalk-Gips, 43 (1), 1990, 13-19.
- K. Erdogdu, M. Tokyay, P. Türker, *Comparison of intergrinding for the production of natural pozzolan and GBFS – incorporated blended cements*, Cement and Concrete Research, 29, 743-746, 1999.
- G. Fagerlund, *On the capillarity of concrete*, Nordic Concrete Research, Publication N°1.
- P. Fidjestol, J. Frearson, *High performance concrete using blended and triple blended binders*, ACI SP 149.
- A. Ghezal, K.H. Khayat, *Optimizing self-consolidating concrete with limestone filler by using statistical factorial design methods*, ACI Materials Journal, 98 (3) (2002) 264-272.
- S.N. Ghosh, *Portland cement: Introduction, composition and properties*. Advances in Cement Technology, Chemistry, manufacture and testing. Tech Books International, New delhi, India, 1-30, 2002.
- A. Goldman, 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, 1993, pp. 53-61.
- M. González, E.F. Irassar. *Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C<sub>3</sub>A portland cement*. Cement and Concrete Research, 28, (11), 1655-1667, 1998.
- M. González, V. Rahhal, V.L. Bonavetti, H Donza, E.F Irassar,. *Effect of curing on early chloride diffusion of filler cement concrete*. Proc. International Conference on Infrastructure Regeneration and Rehabilitation, Improving the Quality Life Through Better Construction: A Vision for the Next Millennium, R.N. Swamy Ed., Sheffield Academic Press, England. 1999, pp.137-148.
- P. Gooding, P.E. Halstead, *The early history of cement in England*, Proc. Third International Symposium on the Chemistry of Cement, Cement and Concrete Association, London, 1954.
- M.N. Haque, T. Chulilung, *Strength development of slag and ternary blend concrete*, Cement and Concrete Research, 20, 120-130, 1990.

- E.C. Harrington, *The desirability function*, Industrial Quality Control, April 1965, p.494.
- D.W. Ho, I. Hinczak, J.J. Conroy, R.K. Lewis, *Influence of slag cement on the water sorptivity of concrete*, Proc. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete, ACI SP 91, Madrid, España, 1986, pp. 1463-1473.
- Hornain, J. Marchand, V. Duhot, M. Moranville-Regourd, *Diffusion of chloride ions in limestone filler blended pastes and mortars*, Cement and Concrete Research, 25 (8) (1995) 1667-1678.
- C.L. Hwang, C.Y. Lin, *Strength development of blended blast furnace slag cement mortars. Fly ash, silica fume, slag and pozzolans in concrete*, Proc. 2nd. International Conference, ACI SP-91, Madrid, Spain, 1986, II, pp 1323-1340.
- E..F. Irassar, V.L. Bonavetti, H. Donza, O. Cabrera. *Mechanical Properties and durability of concrete made with portland limestone cement*. Proc. International Conference on Sustainable Construction into the Next Millennium: Environmentally Friendly and Innovative Cement Based Materials. Edited by N. Barbosa, R. Swamy and C. Lynsdale. João Pessoa, Brazil. 200-216, 2000.
- E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, O. Cabrera, H. Donza. G. Menéndez. *Mechanical properties and durability of concrete made with portland limestone cement*. Three-Day International Symposium on Sustainable Development and Concrete Technology. September 16-19, San Francisco, USA. ACI Special Publication 202-27, V.M. Malhotra et al Eds., 431-450, 2001.
- G.C. Isaia, A.L.G. Gastaldini, R. Moraes, *Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete*, Cement and Concrete Research, 25, 69-76, 2003.
- G.C. Isaia, *Synergic Action of fly ash in ternary mixtures of high-performance concrete*, Proc. 2° CANMET/ACI International Conference on High Performance Concrete, ACI SP-186, Gramado, Brazil, 481-501, 1999.
- L. Jianyong, Tian Pei, *Effect of slag and silica fume on mechanical properties of high strength concrete*, Cement and Concrete Research, 27, (6), 833-837, 1997.
- M.R. Jones, R.K. Dhir, B.J. Magee, *Concrete containing ternary blended binders: Resistance to chloride ingress and carbonation*, Cement and Concrete Research, 27, (6), 825-831, 1997.
- M.I. Khan, C.J. Lynsdale, P. Waldron, *Interaction of PFA and SF - Influence on concrete strength*, Proc. of International Conference held at the University of Sheffield, 339-349, 1999.
- R.P. Khatri, V. Sirivivatnanon, *Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete*, Cement and Concrete Research, 25, (1), 209-220, 1995.
- A.J. Klemm, W. Marks, *Multicriteria optimisation of polymer modified composites subjected to freezing and thawing cycles*, Building and Environment, 34 (1999) 368-375.
- W.A. Klemm, *Cementitious Materials: Historical notes*. Materials Science in Concrete, Tomo I.

- K. Kovler, I. Schamban, S. Igarshi, A. Bentur, *Influence of mixture proportions and curing conditions on compressive strength of high-performance concrete*, ACI Materials Journal, 97 (1) (2000) 21-26.
- D.S. Lane, C. Ozyildirim, *Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems)*, Cement and Concrete Research, 29, 1281-1288, 1999.
- F.M. Lea, *The chemistry of cement and concrete*, Edward Arnold, Londres, 1970.
- H. Le Chatelier, *Experimental researches on the constitution of hydraulic mortars*. McGraw Publishing Company, New York, 1905.
- A. Longo, R.J. Torrent, *Methods of addition of blast furnace slag: Their effect on the compressive strength of mortars and concretes*, Proc. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete, ACI SP 91, Madrid, España, 1381-1400, 1986.
- R.P. Lothia, R.C. Joshi, *Mineral admixtures*, *Concrete admixtures handbook: Properties, science and technology*, Edited by V.S. Ramachandran, Chapter 10, 657-739, Noyes Pub, 1995.
- Y.L. Loukas, S. Sabbah, G.K.E. Scriba, *Method development and validation for the chiral separation of peptides in the presence of cyclodextrins using capillary electrophoresis and experimental design*, Journal of Chromatography A, 931 (2001) 141-152.
- Y.L. Loukas, S. Sabbah, G.K.E. Scriba, *Method development and validation for the chiral separation of peptides in the presence of cyclodextrins using capillary electrophoresis and experimental design*, Journal of Chromatography A, 931 (2001) 141-152.
- V.M. Malhotra. *Properties of fresh and hardened concrete incorporating ground, granulated, blast furnace slag*. Supplementary Cementing Materials for Concrete. V.M. Malhotra, Canadá. Chapter 5, 1987.
- V.M. Malhotra, *Fly ash, slag, silica fume, and rice-husk ash in concrete: A review*, Concrete International, 15 (4), 1993.
- V.M. Malhotra, R.T. Hemmings, *Blended Cements in North America – A review*, Cement and Concrete Composites, 17, 23-25, 1995.
- V.M. Malhotra. *Making concrete “greener” with fly ash*. Supplementary cementing materials can reduce greenhouse gas emissions into the environment. Concrete International. 21, (5), 61-66, 1999.
- N.S. Martys, C.F. Ferraris, *Capillary transport in mortars and concrete*, Cement and Concrete Research, 27 (5) (1997) 747-760.
- P.K. Mehta. *Natural pozzolans*. Supplementary cementing materials for concrete. Canadá. Chapter 1, 3-33, 1987
- P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concretes structure, properties, and materials*. Second Edition. Prentice-Hall, Inc. Englewood, Cliffs, New Jersey, 1993.
- P.K. Mehta, *Concrete technology for sustainable development*, Concrete International, 21, (11), 47-53, 1999.

- Y. Menéndez, F. Triviño, F. Hernández, *Influencia de la adición de filler calizo sobre el fraguado del cemento*, *Materiales de Construcción*, 43 (231) (1993) 25-28.
- B. Meng, *Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters*, *Materials and Structures*, 27 (1994) 125-134.
- R.C. Mielenz, *Mineral admixtures-History background*, *Concrete International*, 5, (8), 34-42, 1983.
- D.C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1998.
- D.C. Montgomery, G.C. Runger, *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*, Mc Graw-Hill, México, 1996.
- M. Muntean, *Low energy ecological cements. Proc. Int. Conf on Sustainable construction into the next millenium environmental friendly and innovative cement based materials*, João Pessoa, Brazil, 67-89, 2000.
- S. Nagataki, C. Wu, *A study of portland cement incorporating silica fume and blast furnace slag, Fly ash, Slag, Silica fume, and other Natural Pozzolan*, Proc. 5<sup>o</sup>International Conference, ACI SP-153, Milwaukee, 1051-1068, 1995.
- K. C. Narang. *Portland and blended cement*. Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement. New Delhi, India. I, 244-245, 1992.
- M. Nehdi, S. Mindess, P.C. Aitcin, *Optimization of high strength limestone filler cement mortars*, *Cement and Concrete Research*, 26 (6) (1996) 883-893.
- M. Nehdi, S. Mindess, P.C. Aitcin, *Statistical modelling of the microfiller effect on the rheology of composite cement pastes*, *Advances in Cement Research*, 9 (33) (1997) 37-46.
- M. Nehdi, *Ternary and quaternary cements for sustainable development*, *Concrete International* 23, (04), 35-42, 2001.
- A.M. Neville, *Tecnología del Concreto*. Tomo I. Editorial Limusa, México, 1988.
- NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>
- NIST/Sematech, *Engineering Statistic Handbook*, <http://www.nist.gov/>.
- M. Oner, *A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement*, *Cement and Concrete Research*, 30, (3), 473-480, 2000.
- L. Opoczky, F.D. Tamás, *Multicomponent composite cements*. Advances in Cement Technology, Chemistry, manufacture and testing. Tech Books International, New delhi, India, 559-594, 2002.
- L. Opoczky, *Progress of the particle size distribution during the intergrinding of clinker-limestone mixture*, *Zement-Kalk-Gips*, 45 (12) (1992) 648-651.
- C. Ozyildirim, W.J. Halstead. *Improved concrete quality with combinations of fly ash and silica fume*. *ACI Materials Journal*, 91, (6), 587-594, 1994.

- C. Ozyildirim. *Laboratory investigation of low-permeability concretes containing slag and silica fume*. ACI Materials Journal, 92, (2), 197-202, 1994.
- T.C. Powers, L.E. Copeland, H.M. Mann, *Capillary continuity or discontinuity in cement paste*, Journal Portland Cement Association. Res. Devel. Labs, May 1959, pp. 38-48.
- T.C. Powers, *The non evaporable water content of hardened portland cement paste*, ASTM Bulletin, 1949, 158, pp. 68-75.
- Proyecto de Reglamento CIRSOC. *Reglamento Argentino de estructuras de Hormigón*. Noviembre, (2002).
- V. Ramachandran, C. Zhang. *Influence of CaCO<sub>3</sub> on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate*. Il Cemento, 83, (3), 129-152, 1986.
- G.R. Redgrave, C. Spackman, *Calcareous cements*. Charles Griffin and Co. Ltd, London 1905.
- M.E. Rueda, L.A. Sarabia, A. Herrero, M.C. Ortiz, *Optimisation of a flow injection system with electrochemical detection using the desirability function*, Analytica Chimica Acta, 479 (2003) 173-184.
- B.B. Sabir, S. Wild, M. O'Farrell, *A water sorptivity test for mortar and concrete*, Materials and Structures, 31 (1998) 568-574.
- M. Simon, K. Snyder, G. Frohnsdorff, *Advances in concrete mixture optimisation*, Proc. Concrete durability and repair technology conference, University of Dundee. Scotland, 21-32, 1999.
- M. Sonebi, *Factorial design modelling of mix proportion parameters of underwater composite cement grouts*. Cement and Concrete Research, 31 (11) (2001) 1553-1560.
- Soroka, *Portland Cement Paste and Concrete*. The Macmillan Press Ltd., 1979.
- D.M. Sorrentino, *Particle size distribution in blended cement*. Proc. 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Río de Janeiro, Brazil, 1986, IV, pp.60-65.
- L.U. Spellman, *Granulated blast furnace slag as mineral admixture*, Concrete International, 4, 7, 66-71, 1982.
- S. Sprung, E. Siebel, *Assessment of the suitability of limestone for producing portland limestone cement (PKZ)*, Zement-Kalk-Gips, 44 (1) (1991) 1-11.
- J.O. Summanen, *A chemical and ethnopharmacological study on phyllanthus emblica (euphorbiaceae)*, Academic Dissertation, Department of Pharmacy, University of Helsinki, 1999, p.64.
- R.N. Swamy, A.A. Darwish, *Engineering properties of concrete with combinations of cementitious materials*, Fly ash, Slag, Silica fume, and Natural Pozzolans, Proc. CANMET/ACI 6<sup>o</sup> International Conference, ACI SP-178, Bangkok, Thailand, 331-359, 1998.

- R.N. Swamy, *Sustainable concrete for infrastructure regeneration and reconstruction*. Proc. International Conference on Sustainable Construction, Joao Pessoa, Brazil, 2000, pp.15-44.
- M.D.A. Thomas, M.H. Shehata, S.G. Shashiprakash, D.S. Hopkinns, K.Cail, *Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete*, Cement and Concrete Research, 29, 1207-1214, 1999.
- S. Tsivilis, S. Tsimas, A. Moutsatsou, *Contribution to the problems arising from the grinding of multicomponent cements*, Cement and Concrete Research, 22, 95-102, 1992.
- S. Weber, H.W. Reinhardt, *Improved durability of high strength concrete due to autogenous curing*. Proc. 4° CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, ACI SP-170, Sydney, Australia, 1997, pp.93-121.
- Z. Wu, T.R. Naik, *Properties of concrete produced from multicomponent blended cements*, Cement and Concrete Research. 32, 1937-1942, 2002.
- A. Yahia, K.H. Khayat, *Experiment design to evaluate interaction of high-range water-reducer and antiwashout admixture in high-performance cement grout*, Cement and Concrete Research, 31 (5) (2001) 749-757.
- A. Zhang, A. Wang, M. Tang, X. Liu, *The filling role of pozzolanic material*, Cement and Concrete Research, 26 (6) (1996) 943-947.