

Comportamiento de pastas de cemento Portland CEM I con adiciones silícicas a edades tempranas

V. Rahhal⁽¹⁾ y R. Talero⁽²⁾

(1) Departamento de Ingeniería Civil Facultad de Ingeniería - U.N.C.P.B.A.
Av. del Valle 5737 - B7400JWI Olavarría - Argentina.
e-mail: vrahhal@fio.unicen.edu.ar

(2) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja - C.S.I.C.
Serrano Galvache s/n - 28033 Madrid - España.
e-mail: rtalero@ietcc.csic.es

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza la influencia de tres adiciones minerales de carácter silícico sobre dos cementos Portland tipo CEM I de muy diferente composición mineralógica. Las técnicas principales implementadas para su estudio han sido: la calorimetría de conducción y el ensayo de Fratini; y las técnicas auxiliares: la determinación de los tiempos de fraguado, el agua químicamente combinada y la difracción de rayos X. Los resultados obtenidos, han mostrado la influencia de la morfología sobre la hidráulica de las adiciones y las interacciones que producen, así como las reacciones de hidratación de los cementos Portland, cuando sus composiciones mineralógicas son muy diferentes. Además, se han podido diferenciar los efectos de estimulación directa e indirecta que sumados puede llegar a provocar una acción sinérgica calorífica.

Palabras clave: calorimetría, cuarzo, diatomea, humo de sílice, puzolanidad

The behaviour of Portland cement pastes, with silice added at an early stage of the process

ABSTRACT

The present work analyzes the influence of three additional minerals, of a silice nature, upon two Portland cements CEM I tupe of very different mineralogical composition. Main techniques employed for the study are as follows: conduction calorimetry and the Fratini test; supplementary test; hardening time determination, water chemically combined and X-ray diffraction. Results obtained reveal morphological influence upon the hydraulicity of the additions and the interaction produced, on the hydration reactions of the Portland cements, when their mineralogical compositions are very different. Further, the direct and indirect stimulation effects could be differentiated which, added together, might lead to the provoking of a calorific, synergic action.

Key words: calorimetry, diatom, pozzolanity, quartz, silice smoke

Introducción

El uso de adiciones en los cementos Portland, se ha implementado desde hace muchos años. Actualmente se incorporan al clinker durante la molienda o al cemento Portland directamente, distintos tipos de adiciones: las adiciones puzolánicas, autopuzolánicas o hidráulicamente activas (puzolanas y escorias), y las adiciones cristalinas o hidráulicamente inactivas (filler). La reactividad de las adiciones puzolánicas define su mayor o menor hidráulica; la cual está fundamentalmente ligada con la condición amorfa de su estructura (Mehta, 1983).

La diferenciación del carácter de las adiciones

puzolánicas desde silícicas hasta aluminicas, se ha basado en las generalidades de comportamiento, frente a los ataques de los sulfatos (Talero Morales, 1986), por un lado y de los cloruros (Mejía Gutiérrez, 1997), por otro. Las adiciones puzolánicas silícicas, en cantidad adecuada, elevan la resistencia sulfática, facilitan el ataque de los cloruros y disminuyen la resistencia mecánica del cemento Portland con el que se mezclaron; una excepción es el humo de sílice, que eleva tanto la resistencia sulfática como la resistencia mecánica, y además, dificulta el acceso de los cloruros físicamente, debido a su peculiar morfología y tamaño de partícula. Las adiciones puzolánicas aluminicas, disminuyen (en ocasiones muy rápidamente) la resistencia sulfática del cemento Portland con el

que se mezclaron, no obstante en ausencia de sulfatos, elevan las resistencias mecánicas especialmente a edades iniciales. En cambio, impiden o dificultan al menos, el ataque de los cloruros primero químicamente y luego, además, físicamente.

La caracterización de las adiciones puzolánicas silícicas se ha efectuado basándose en su comportamiento frente a distintos medios, sin embargo las mismas contienen mayoritariamente SiO₂ en su composición química. El SiO₂ puede variar su morfología según los procesos térmicos y de presión que ha sufrido, dando origen a las estructuras de cuarzo, tridimita y cristobalita (no puzolánicas). Además existe una gran variedad de SiO₂ microcristalina agrupadas bajo la forma de calcedonias, cherts y ópalos (Cepeda, 1994). Estas últimas con capacidad de reaccionar puzolánicamente.

Las adiciones puzolánicas silícicas en general, aceleran la hidratación del cemento Portland fijando hidróxido de calcio y así disminuyen su concentración en la disolución de poros; sin embargo, se ha comprobado que retardan la hidratación cuando el porcentaje en masa de incorporación aumenta hasta 20 o 30. La velocidad de fijación de hidróxido de calcio, es elevada en las primeras edades y luego disminuye (Mehta, 1989). El desarrollo del calor de hidratación se ha demostrado que se acelera cuando el porcentaje en masa de humo de sílice se incrementa desde 10 hasta 30 (ACI, 1998). En el caso de la diatomea, el desarrollo del calor de hidratación disminuye cuando el porcentaje en masa de diatomea aumenta de 20 a 70 (Sánchez de Rojas *et al.*, 1993).

Las adiciones completamente cristalinas sólo tienen participación como relleno (filler) para diluir el cemento Portland. La incorporación de un filler no hidráulico (rutilo) a los componentes principales del cemento Portland en forma individual, aumenta el grado de hidratación de cada uno de ellos (Gutteridge y Dalziel, 1990). Esta misma tendencia fue observada en la resistencia mecánica de morteros con incorporación de fillers no hidráulicos de distintos orígenes (calizo, granítico y silíceo), y el aumento de la resistencia fue atribuido a la actuación de las partículas de cada filler, como sitios de nucleación de los cristales de hidróxido de calcio (Bonavetti y Irassar, 2002). También se ha observado que en pastas los fillers calizo y silíceo aumentan el grado de hidratación del cemento en las primeras edades (Bonavetti *et al.*, 2002).

En los trabajos experimentales se observan desacuerdos en cuanto los efectos de estimulación o reducción del calor de hidratación de las adiciones silícicas, no precisándose cambios en los comportamientos cuando los cementos Portland adicionados,

poseen diferente composición mineralógica. Con el objetivo de aportar conocimientos al respecto, en el presente trabajo se expone un estudio sobre la influencia de adiciones silícicas puzolánicas y cristalinas, sobre la hidratación de cementos Portland con composiciones mineralógicas extremas.

Materiales y metodología

Los materiales seleccionados para realizar este trabajo fueron: dos cementos Portland de composición mineralógica completamente distinta, uno de muy elevado contenido en C₃A, denominado CP1 y otro de mínimo contenido en C₃A (< 1 %), denominado CP2; tres adiciones minerales silícicas, una artificial (humo de sílice, HS), una natural orgánica (diatomea, D) y una natural molida (cuarzo, Q); y como agua de amasado en todos los casos se utilizó agua destilada.

La composición química, la densidad y la superficie específica de los cementos Portland y de las adiciones minerales, se presentan en la Tabla 1. A partir de los resultados de la composición química, y aplicando las fórmulas de Bogue, se obtuvo la composición potencial expresada en tanto por ciento en masa de los cementos Portland, resultando 51% C₃S, 16%

| Materiales | Cementos Portland | | Adiciones minerales | | |
|----------------------------------|-------------------|------|---------------------|------|------|
| | CP1 | CP2 | HS | D | Q |
| SiO ₂ % | 19.2 | 21.7 | 92.0 | 91.8 | 99.9 |
| Al ₂ O ₃ % | 6.4 | 1.5 | 0.7 | 1.9 | - |
| Fe ₂ O ₃ % | 1.7 | 4.1 | 0.4 | 2.4 | - |
| CaO % | 63.9 | 68.0 | 0.0 | 1.2 | - |
| MgO % | 1.5 | 0.4 | 0.0 | 0.4 | - |
| Na ₂ O % | 0.9 | 0.4 | 0.0 | 1.5 | - |
| K ₂ O % | 0.5 | 0.2 | 0.0 | 0.1 | - |
| SO ₃ % | 3.5 | 2.3 | 0.1 | 0.0 | - |
| PF % | 1.6 | 1.1 | 6.3 | 0.2 | - |
| RI % | 0.7 | 0.2 | - | 0.4 | - |
| Densidad | 3.08 | 3.21 | 2.10 | 2.59 | 2.70 |
| SEB m ² /kg | 319 | 301 | - | - | 395 |
| BET m ² /kg | - | - | 22100 | 720 | - |

Tabla 1. Caracterización de los materiales
Table 1. Characterization of the materials

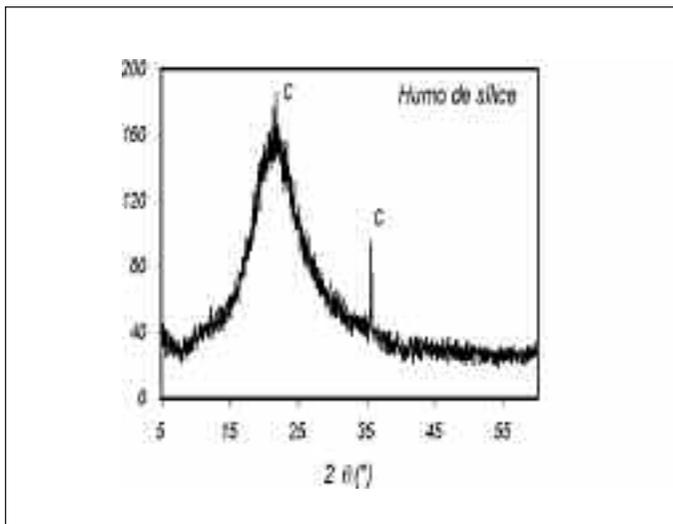


Fig. 1. Diffractograma del humo de sílice. C: Cristobalita
 Fig. 1. *Diffractogramme of silica smoke. C: Cristobalite*

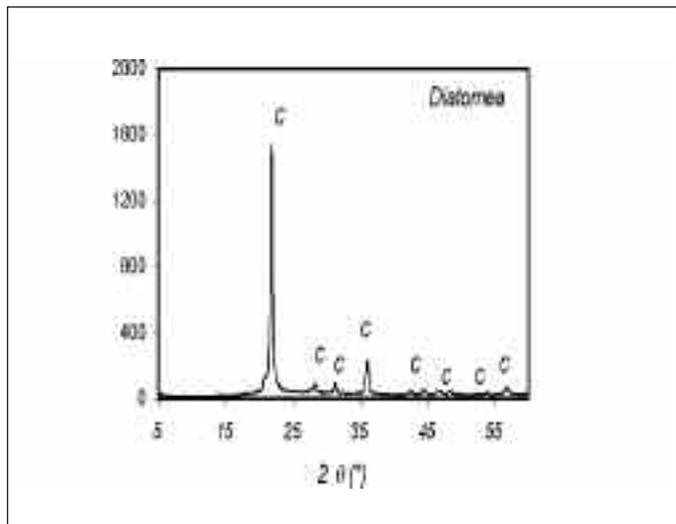


Fig. 2. Diffractograma de la diatomea. C: Cristobalita
 Fig. 2. *Diffractogramme of diatom. C: Cristobalite*

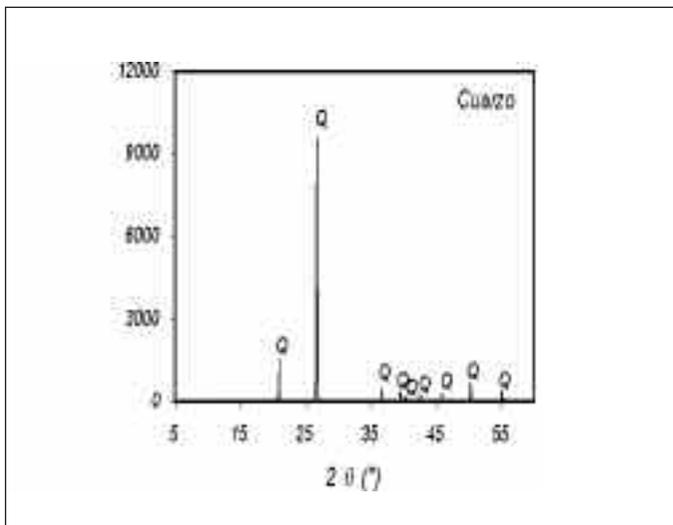


Fig. 3. Diffractograma del cuarzo. Q: cuarzo
 Fig. 3. *Diffractogramme of the quartz. Q: quartz*

C₂S, 14% C₃A y 5% C₄AF para el CP1 y 79% C₃S, 2% C₂S, 0% C₃A y 10% C₄AF para el CP2.

Las diferentes composiciones químicas y mineralógicas de los cementos Portland, en parte, se reflejan en sus distintas densidades; en cuanto a su finura son comparables. Cada una de las adiciones contiene más del 90 % de SiO₂, sin embargo poseen distinta densidad y principalmente distinta finura.

En las Figuras 1, 2 y 3, se incluyen los difractogramas de las adiciones, en los cuales se observa la pre-

sencia: de cristobalita (C) en el humo de sílice y en la diatomea, y de cuarzo (Q) en la cristalina. Además, en la Figura 1 se aprecia una gran banda difusa, significativa de la condición primordialmente vítrea, en la adición HS; y en la Figura 3, la ausencia de banda difusa mostrando la elevada cristalinidad de la adición.

Las muestras estudiadas, fueron elaboradas a partir de la mezcla cemento Portland / adición en la proporción en masa 80/20. En la Tabla 2, se presentan los tiempos de fraguado y la demanda de agua para 500 gramos

| Muestra | Fraguado (hora:min.) | | | Demanda de agua (ml) |
|---------|----------------------|-------|-------|----------------------|
| | inicial | final | total | |
| CP1 | 3:20 | 5:10 | 1:50 | 155.0 |
| CP1/HS | 0:35 | 3:55 | 3:20 | 225.0 |
| CP1/D | 3:45 | 5:40 | 1:55 | 270.0 |
| CP1/Q | 2:45 | 4:30 | 1:45 | 160.0 |
| CP2 | 4:30 | 6:15 | 1:45 | 140.0 |
| CP2/HS | 3:30 | 9:20 | 5:50 | 220.0 |
| CP2/D | 6:50 | 9:00 | 2:10 | 270.0 |
| CP2/Q | 5:05 | 7:00 | 1:55 | 145.5 |

Tabla 2. Tiempos de fraguado y demanda de agua
 Table 2. *Cement settings time and water demands*

de cada una de las muestras, los mismos se determinaron de acuerdo a la norma EN 196, parte 3 (CEN, 1987a).

Puede deducirse de la Tabla 2, que el tamaño y la morfología de las partículas de las adiciones han influido notablemente en la demanda de agua para la obtención de la pasta de consistencia normal.

En el caso del humo de sílice sus partículas actuaron como separadoras de las de los cementos Portland ofreciendo una mayor superficie para la hidratación, además dadas su densidad y su finura resultan un mayor número de partículas que las que reemplazan por lo cual también aumenta la demanda de agua.

Las partículas de diatomea actúan como separadoras al igual que el humo de sílice, aumentando la demanda de agua también por su finura y su densidad y además por su forma de frústulos (estuches vacíos y perforados), pues alojan agua en su interior.

Por último el cuarzo está constituido por partículas cristalinas con muy baja absorción y el aumento en la demanda de agua que produce, puede atribuirse a que en la mezcla han actuado sólo como separadoras de las partículas de los cementos Portland, además de haberse encontrado un mayor número de partículas para "mojar" (dado por su menor densidad).

La actividad puzolánica fue evaluada por vía química, (UNE-EN 196, parte 5 (CEN, 1987b)) mediante la comparación de la cantidad de hidróxido de calcio que pasado un período de tiempo determinado (en este caso 2, 7 y 28 días), contenía la disolución acuosa en contacto con la muestra hidratada a 40°C; con la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio en una disolución alcalina a la misma temperatura. Se considera que la adición tiene actividad puzolánica cuando la concentración de hidróxido de calcio en la disolución de la muestra se ubica por debajo de la isoterma de solubilidad.

La evolución de la velocidad de liberación de calor, fue determinada por medio de un calorímetro de conducción para pastas. La temperatura de base para las mediciones fue de 25°C. Los registros se completaron durante las primeras 48 horas de hidratación, obteniéndose el calor total desarrollado hasta dicha edad, como la integral bajo la curva velocidad de liberación de calor, edad. Para lograr una pasta igualmente amasable se utilizaron relaciones agua / material cementíceo de 0.5 para los cementos Portland puros y con la incorporación de cuarzo y de 0.75 para las muestras con incorporación humo de sílice y diatomea.

También se determinó la cantidad de agua químicamente combinada por el método propuesto por Power (Power, 1949), a la edad de 48 horas, asumiendo que a dicha edad, las adiciones se comportaron como inertes.

El progreso de las reacciones de hidratación durante las primeras 48 horas se evaluó además por medio de la técnica de difracción de rayos X de las muestras, a las edades derivadas de las curvas calorimétricas. En el caso de las mezclas con el CP1, las edades analizadas fueron: al primer mínimo, al segundo mínimo (entre el segundo máximo y el tercero) y al tercer mínimo (al final del ensayo de calorimetría). Y en el caso de las mezclas con el CP2, las edades a las que se produjeron el primer mínimo y el segundo mínimo (al final del ensayo de calorimetría). Se hidrataron las muestras en un baño termostático a igual temperatura y con la misma relación agua / material cementíceo, que en los ensayos calorimétricos, y a las edades determinadas se detuvieron las reacciones con acetona, conservándolas en una estufa a 40 °C hasta masa constante. Previamente a la difracción, las muestras se molieron hasta un tamaño de partículas menor a 45 micrones. El equipo de difracción fue Philips X'Pert con monocromador de grafito y ánodo de cobre las difracciones se realizaron a 40 kV y 20 mA a una velocidad de 0.02° por paso por segundo.

Resultados y Discusión

En la Tabla 3 y en la Figura 4, se han representado las concentraciones de (OH⁻) y (CaO) en mmoles/litro a las edades de 2, 7 y 28 días. La isoterma de solubilidad representa el límite entre las zonas de sobresaturación y subsaturación. Los puntos que se ubican en la zona de sobresaturación indican que el hidróxido

| Muestra | 2 días, mM/l | | 7 días, mM/l | | 28 días, mM/l | |
|---------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|
| | [OH ⁻] | [CaO] | [OH ⁻] | [CaO] | [OH ⁻] | [CaO] |
| CP1 | 72.5 | 7.6 | 71.3 | 6.8 | 78.0 | 6.5 |
| CP1/HS | 55.5 | 5.5 | 40.0 | 4.9 | 45.0 | 2.4 |
| CP1/D | 65.0 | 9.0 | 68.8 | 7.4 | 76.0 | 4.2 |
| CP1/Q | 65.0 | 9.5 | 67.0 | 8.9 | 68.0 | 8.3 |
| CP2 | 42.5 | 21.5 | 39.5 | 16.6 | 42.0 | 16.1 |
| CP2/HS | 32.0 | 15.3 | 27.0 | 11.8 | 21.5 | 7.5 |
| CP2/D | 44.0 | 20.2 | 47.4 | 16.3 | 47.5 | 8.8 |
| CP2/Q | 44.5 | 21.9 | 41.5 | 16.8 | 40.5 | 16.3 |

Los pares de valores en negrita están en la zona de subsaturación

Tabla 3. Valores del ensayo de puzolanidad a 2, 7 y 28 días
Table 3. Values of the pozzolanity tests to 2,7 and 28 days

de calcio no ha sido fijado aún por la adición, mientras que los puntos que se ubican por debajo indican la fijación del hidróxido de calcio por la reacción puzolánica.

Puede observarse que el humo de sílice, ha cumplido con el ensayo de puzolanicidad desde la edad de 2 días, con cualquiera de los dos cementos Portland utilizados. La diatomea, si bien tanto con el CP1 como con el CP2, mostró actividad puzolánica a los 28 días, a los 2 y 7 días presentó un preponderante efecto de aceleración de la hidratación.

En las mezclas con diatomea los elevados valores de la [OH⁻], frente a los de las mezclas con HS (que resultó eminentemente puzolánico) y a los de las mezclas con Q (que resultó eminentemente cristalino), pueden atribuirse a que la adición D, aportó mayor cantidad de cationes alcalinos (1.57 % Na₂O_{equiv.}) que los cementos Portland puros (1.24 % el CP1 y 0.56 % el CP2).

El cuarzo no presentó actividad puzolánica con ninguno de los dos cementos Portland, el no haberla presentado hasta la edad de 28 días marca en este caso un efecto preponderante de aceleración de hidratación.

Dado que los cationes que en general poseen las adiciones pueden alterar las mediciones de la [OH⁻], resulta la [CaO] más apropiada para evaluar la generación y el consumo de hidróxido de calcio en la evolución de las reacciones.

En las Figuras 5 y 6, se presentan las curvas calorimétricas realizadas durante las primeras 48 horas, para las muestras con el CP1 y el CP2, respectivamente. En la Figura 5, se observa para el CP1 la primera etapa con una elevada velocidad de liberación de calor producto de la hidrólisis inicial y de la reacción de la fase aluminica, la velocidad decae hasta 0.91 W/kg a las 2 horas registrándose el primer mínimo de la curva calorimétrica. Continúa una aceleración de las reacciones con la precipitación del silicato de calcio hidratado, proceso durante el cual se produce el fraguado del cemento Portland (ver Tabla 2) hasta aproximadamente las 11 horas registrándose el segundo máximo. Luego, las reacciones se desaceleran hasta las 13 horas cuando se produce el segundo mínimo pues se superponen a las reacciones de transformación de la fase aluminica, esta se produce cuando la relación molar SO₃/Al₂O₃ es menor que 3 (en este caso 0.69) generándose una gran liberación de calor que aumenta la velocidad hasta 3.33 W/kg originando el tercer máximo de la curva calorimétrica aproximadamente a las 17,5 horas. Por último sobreviene una desaceleración de las reacciones, que prosiguen a baja velocidad. A partir de entonces se consideró el final del ensayo tomando a las 48 horas el momento del tercer mínimo de la curva calorimétrica.

Cuando al CP1 se le incorpora humo de sílice, diatomea o cuarzo, básicamente ocurren las mismas reacciones, durante la primera etapa (desde el inicio hasta el primer mínimo) las partículas de las adiciones se comportan como diluyentes del cemento Portland dado que las velocidades registradas son 0.88, 0.58 y 0.66 W/kg, respectivamente; sin embargo también se produce un efecto estimulador de las reacciones dado que a dicho mínimo se arribó antes que al del CP1 (1:42, 1:48 y 1:39 horas:minutos). A continuación, ocurre la generación de silicato de calcio hidratado, registrándose el segundo mínimo a las 7:54, 10:02 y 9:37, adelantado con respecto al del CP1 y reducido el intervalo entre en primer mínimo y el segundo, manifestándose así el efecto estimulador de las reacciones que provocaron las adiciones; el cual se confirmó por haber resultado las velocidades de liberación en los segundos máximos (4.11, 2.91 y 3.06 W/kg) mayores a la proporcional del CP1 (2.38 W/kg). Luego la transformación de la fase aluminica que se produce por las bajas relaciones molares SO₃/Al₂O₃ (0.67, 0.64 y 0.69) dando origen al tercer máximo ocurrió a las 11:34, 15:32 y 14:45 (antes que

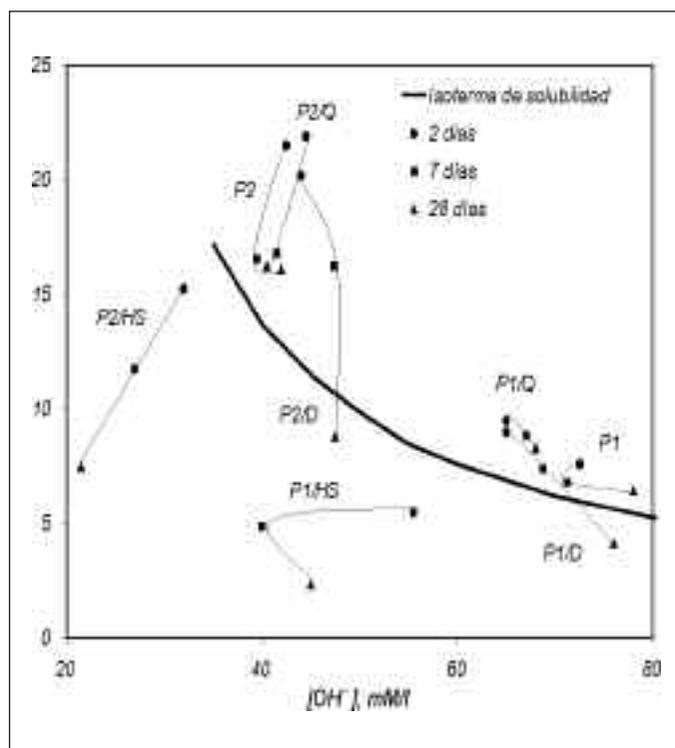


Fig. 4. Representación gráfica del ensayo de puzolanicidad a 2,7 y 28 días
 Fig. 4. Graphic representation of the pozzolanity test to 2,7 and 28 years

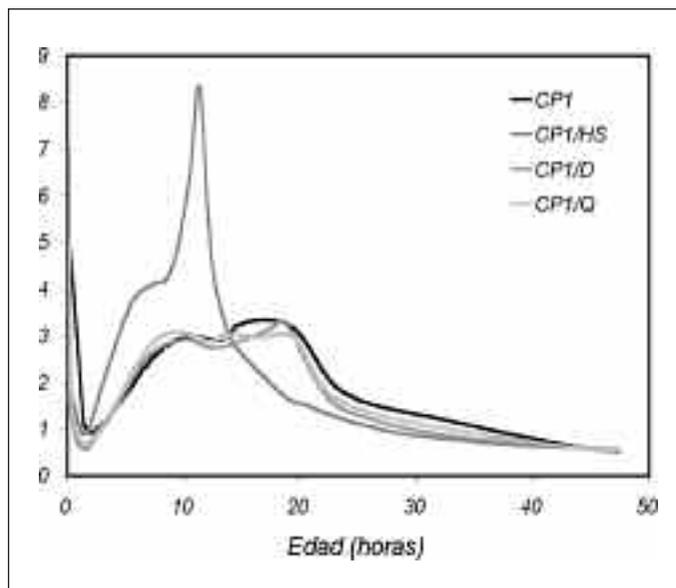


Fig. 5. Curvas calorimétricas con el CP1
Fig. 5. CP1 calorimetric curves

en el CP1) marcando la estimulación. Las velocidades en dicho tercer máximo resultaron de 8.20, 2.91 y 3.02 W/kg mayores que la proporcional del CP1 (2.66 W/kg), confirmando una vez más el efecto estimulador de la incorporación de humo de sílice, diatomea o cuarzo al CP1.

En resumen las curvas de liberación de calor de las muestras con el CP1 presentan para el primer mínimo un adelanto y una atenuación para todas las mezclas y para el segundo y tercer máximos, se adelantaron para todas las mezclas y sus intensidades resultaron superiores a los proporcionales del CP1.

En la Figura 6 se observa para el CP2 un período de inducción con una elevada velocidad de liberación de calor producto principalmente de la hidrólisis inicial, la velocidad decae hasta 0.64 W/kg aproximadamente a las 1,5 horas registrándose el primer mínimo de la curva calorimétrica. Continúa una aceleración de las reacciones durante la precipitación del silicato de calcio hidratado, proceso durante el cual se produce el fraguado del cemento Portland (ver Tabla 2), alcanzando el segundo máximo una velocidad de 3.25 W/kg aproximadamente a las 7,5 horas, luego sobreviene una desaceleración de las reacciones que continúan lentamente. A partir de entonces se consideró el final del ensayo tomando a las 48 horas como el segundo mínimo de la curva calorimétrica. En este caso no ocurre la transformación de la fase aluminica dada la ausencia de C_3A en el CP2.

Cuando al CP2 se le incorpora humo de sílice, dia-

tomea o cuarzo, básicamente ocurren las mismas reacciones, durante la primera etapa (desde el inicio hasta el primer mínimo) las partículas de las adiciones se comportan como diluyentes del cemento Portland dado que las velocidades registradas son de 0.26, 0.17 y 0.21 W/kg, respectivamente; sin embargo también se aprecia un efecto retardador de las reacciones dado que al mismo se arribó a las 1:51, 2:07 y 2:35. A continuación del primer mínimo en correspondencia con la generación de silicato de calcio hidratado, se registró una aceleración alcanzando el segundo máximo a las 8:55, 10:31 y 10:11 respectivamente, resultando no sólo retrasados con respecto al del CP2 sino también aumentado el intervalo entre el primer mínimo y el segundo máximo, como así también resultaron mayores los tiempos transcurridos entre el principio y fin de fraguado y más retrasado el fraguado final de las pastas. Sin embargo en esta etapa se hizo evidente por una parte el efecto estimulador de las reacciones provocado por el humo de sílice y el cuarzo, por haber resultado la velocidad de liberación en el segundo máximo 2.74 y 2.60 W/kg, mayor e igual respectivamente, a la proporcional del CP2; y por otra parte se manifestó la actuación de las partículas de la diatomea a modo de focos de disipación del calor, pues la velocidad de liberación en el segundo máximo 1.98 W/kg, resultó mucho menor a la proporcional del CP2 (2.60 W/kg). Por la misma razón que en el CP2, la tercera etapa (transformación de la fase aluminica) en estos casos no se produjo.

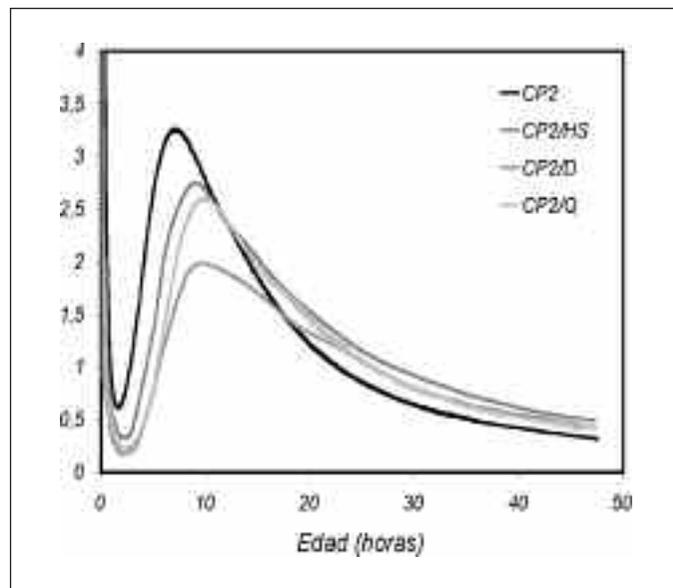


Fig. 6. Curvas calorimétricas con el CP2
Fig. 6. CP2 calorimetric curves

En resumen tanto el primer mínimo como el segundo máximo se retrasaron y atenuaron para todas las mezclas.

En la Figura 7 se han representado los porcentajes de calor total liberado por gramo de cemento Portland y el agua químicamente combinada por gramo de cemento Portland, ambos a la edad de 48 horas. Puede apreciarse que tanto la naturaleza de las adiciones como la composición de los cementos Portland han intervenido en el comportamiento de las mezclas.

Todas las adiciones silíceas utilizadas en un 20 % de reemplazo presentaron mayor calor de hidratación con el CP1 que con el CP2; sin embargo, presentaron mayor cantidad de agua químicamente combinada con el CP2 que con el CP1. Este comportamiento tiene su explicación en la composición de los cementos Portland utilizados, pues el elevado contenido de C_3A del CP1 produce mayor calor de hidratación y el elevado porcentaje de C_3S del CP2 produce mayor cantidad de hidróxido de calcio liberado y de silicato de calcio hidratado y por lo tanto mayor cantidad de agua químicamente combinada. En el caso del calor de hidratación, los mayores valores se registraron para las mezclas con humo de sílice y los menores para las mezclas con diatomea.

Con respecto a las adiciones, la incorporación de HS registró los mayores valores de calor de hidratación y también los mayores valores de agua químicamente combinada; ambos efectos atribuibles a la gran reactividad del HS debida a su elevada finura y a su estado amorfo, a pesar de haber tenido las pastas una relación agua material cementíceo de 0.75.

Por su parte la D generó menor calor de hidratación y de agua químicamente combinada que el HS, esto se atribuye a la menor reactividad de la diatomea por su mayor cristalinidad y además a la elevada cantidad de agua que se utilizó para su amasado, que no participó de las reacciones.

En el caso de la adición de Q, se obtuvo un calor de hidratación con valores intermedios y para el agua químicamente combinada los más bajos valores, ambos efectos debidos a que el Q es el menos reactivo de las tres adiciones, por ser eminentemente cristalino y la cantidad de agua utilizada para su amasado fue menor que la de la D y el HS.

Al cabo de las 48 horas de hidratación las adiciones (por su efecto de estimulación y/o por su actividad puzolánica) se mostraron como generadoras de calor de hidratación.

Desde el inicio de la hidratación y hasta las primeras 48 horas se estimó el progreso de las reacciones por medio del seguimiento del hidróxido de calcio (CH) a través de la difracción de rayos X ($2\theta \approx 18.08^\circ$).

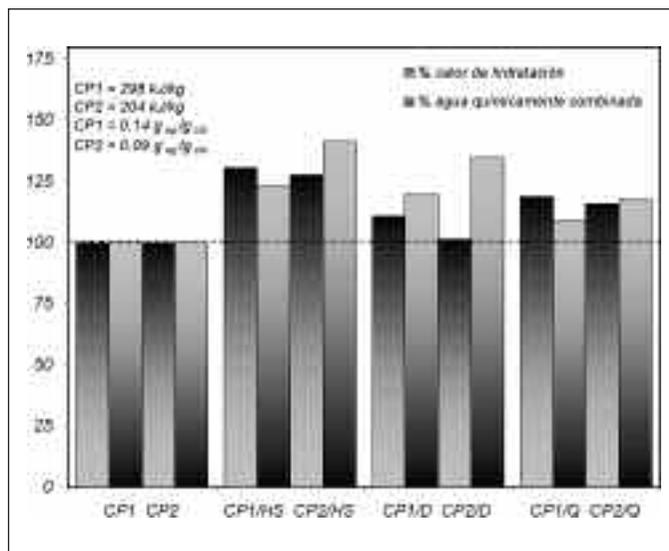


Fig. 7. Porcentaje de calor total y de agua químicamente combinada a las 48 horas

Fig. 7. Percentage of total heat and chemically combined water at time of 48 hours

En las Figuras 8-1, 8-2 y 8-3 se han representado parte de los difractogramas para el CP1 y sus mezclas durante el primer, el segundo y el tercer mínimos ocurridos durante su evolución calorimétrica. En las mismas se puede apreciar el aumento del CH entre el primer mínimo y el segundo y entre el segundo y el tercero, tanto para el CP1 como para las mezclas con las adiciones. Sin embargo, junto al efecto de dilución que se manifestó por la menor intensidad que mostraron las mezclas con adiciones, también se pudo apreciar la intensa actividad puzolánica del HS respecto de la D. Así la estimulación observada por calorimetría de conducción no sólo resultó provocada por la estimulación directa como en el caso de la adición Q sino también por una estimulación indirecta o puzolánica que resulta de la fijación del CH por las adiciones HS y D desde edades menores a 48 horas.

En las Figuras 9-1 y 9-2 se presentan parte de los difractogramas para el CP2 y sus mezclas durante el primer y el segundo mínimos ocurridos durante su evolución calorimétrica. En el caso del CP2 y sus mezclas, también se observó un incremento en la cantidad de CH entre el primer mínimo y el segundo para todos los casos. Al igual que con el CP1 se pudo apreciar que antes de las 48 horas el HS presentó superpuestos los efectos de estimulación directo (por aumento en la liberación de CH) e indirecto (por la fijación del CH por actividad puzolánica), lo cual resultó en elevados porcentajes de calor total y de agua

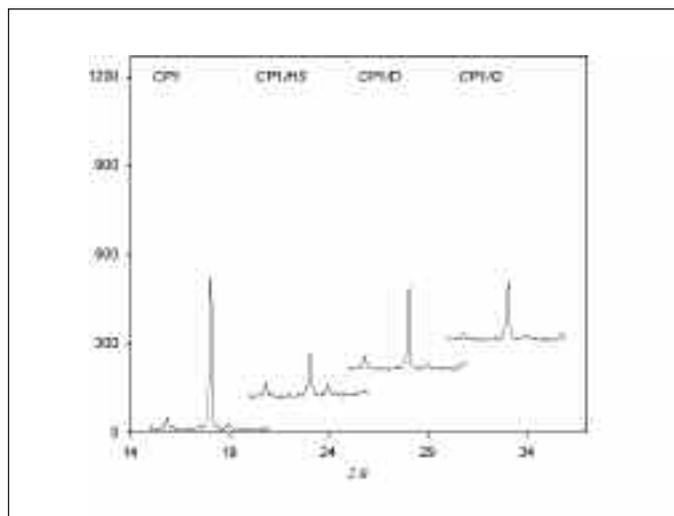


Fig. 8-1. Evolución del CH para el primer mínimo. CP1
 Fig. 8-1. Evolution of CH for the first minimum. CP1

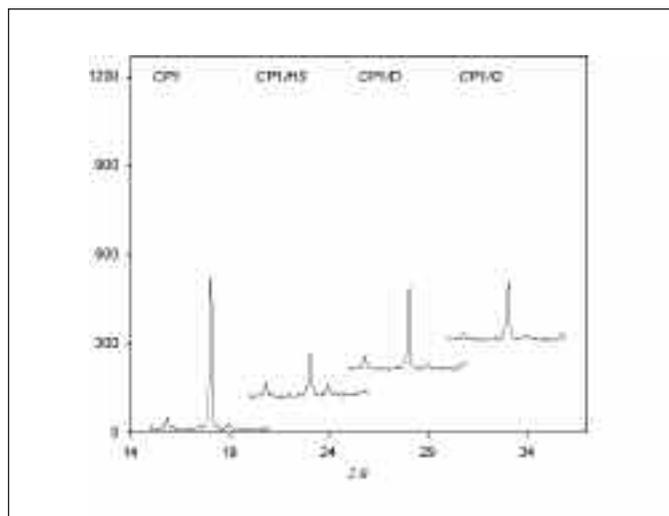


Fig. 8-2. Evolución del CH para el segundo mínimo. CP1
 Fig. 8-2. Evolution of CH for the second minimum. CP1

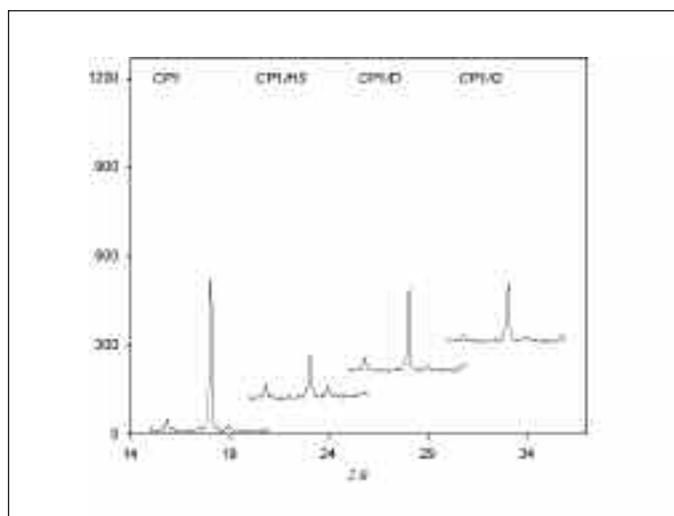


Fig. 8-3. Evolución del CH para el tercer mínimo. CP1
 Fig. 8-3. Evolution of CH for the third minimum. CP1

químicamente combinada (ver Figura 7). También se puede apreciar claramente el efecto de estimulación del Q en las pastas

Con respecto a la morfología de las adiciones

El humo de sílice mostró actividad puzolánica desde la edad de 2 días, sin embargo puede asumirse que

dicha actividad estuvo presente desde el primer mínimo por los resultados de sus DRX. Además produjo una estimulación de las reacciones por haberse generado mayor calor de hidratación por gramo de cemento Portland al cabo de 48 horas, dicho mayor calor también pudo deberse a la reacción puzolánica, pudiendo llegar a provocarse una reacción sinérgica calorífica (Rahhal, 2002).

La diatomea, si bien no mostró actividad puzolánica hasta los 28 días, si pudo manifestar intención de poseerla, por los resultados de sus DRX. También se puso en evidencia la actuación de las partículas de diatomea como focos de estimulación de calor dado que el calor total a las 48 horas de las mezclas resultó mayor que 100 % del calor de cada cemento Portland respectivamente.

El cuarzo, no mostró actividad puzolánica, pero sí estimulación de las reacciones, por haber desarrollado mayor calor de hidratación y mayor cantidad de agua químicamente combinada por gramo de cemento Portland a la misma edad.

Con respecto a la composición mineralógica de los cementos Portland

La utilización de cementos Portland con elevado contenido de C_3A y bajo de C_3S , produjo en general adelantos e incrementos en las reacciones de hidratación, en correspondencia con una disminución en los tiempos de fraguado (excepto con la diatomea posiblemente por su elevada demanda de agua).

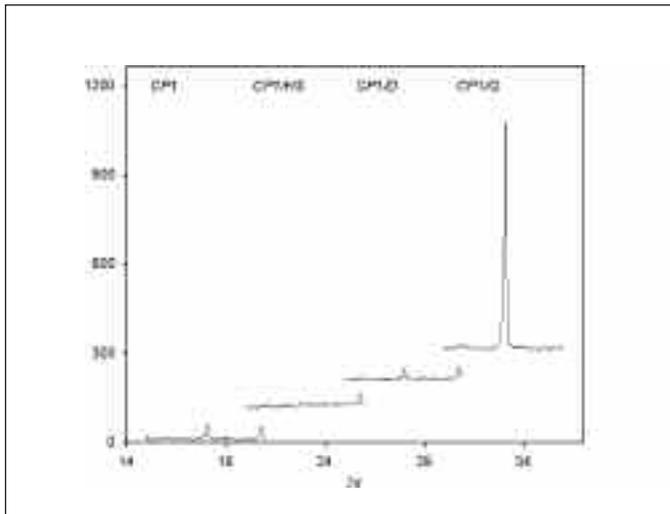


Fig. 9-1. Evolución del CH para el primer mínimo. CP2
Fig. 9-1. Evolution of CH for the first minimum. CP2

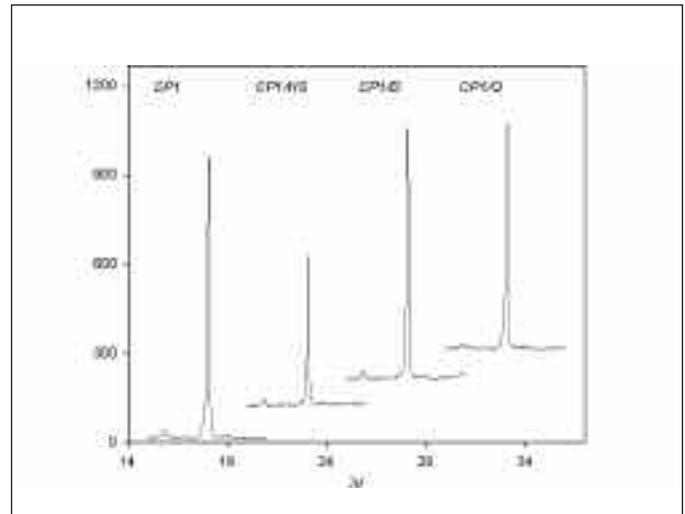


Fig. 9-2. Evolución del CH para el segundo mínimo. CP2
Fig. 9-2. Evolution of CH for the second minimum. CP2

La utilización de cementos Portland con escaso contenido de C_3A y elevado de C_3S ocasionó retrasos y atenuaciones, en correspondencia con los aumentos en los tiempos de fraguado.

Conclusiones

De los trabajos realizados, con dos tipos de cemento Portland de composiciones mineralógicas muy dispares, y con las adiciones de carácter químico claramente silícico, se ha podido concluir que:

- La actividad hidráulica de las adiciones silícicas ensayadas, resulta fuertemente influenciada por el estado físico amorfo; en cambio la génesis, evolución y desarrollo de las curvas de liberación de calor (adelantos o retrasos, incrementos o atenuaciones), de sus cementos de mezcla, han resultado ser intensamente afectados por las características mineralógicas de los cementos Portland con los que se mezclaron.
- Además la estimulación de las reacciones de hidratación pudo presentarse por dos vías bien diferenciadas la vía directa, o física (aumento de la liberación de CH) y la vía indirecta, o actividad puzolánica (fijación de CH). Ambas estimulaciones superpuestas pueden llegar a resultar en una reacción sinérgica calorífica.

Agradecimientos

A la Fundación Rotaria y a la Universidad Nacional

del Centro de la Provincia de Buenos Aires por la financiación de las investigaciones que dieron origen al presente trabajo.

Referencias

- ACI. 1998. Manuals of Concrete Practice, Part 1: Materials and General Properties of Concrete 234R-11. *ACI*.
- Bonavetti, V. L. and Irassar, E. F. 1994. The Effect of Stone Dust content in Sand. *Cement and Concrete Research*, 24, 580-590.
- Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F. e Irassar, E. F. 2002. Evolución de la hidratación de los cementos con adiciones. *Materiales de Construcción*, 52 (268), 57-64.
- CEN. 1997a. Methods of testing cement. Part 3: Determination of setting time and soundness. *European Standard EN 196*, CEN. España.
- CEN. 1997b. Methods of testing cement. Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cements. *European Standard EN 196*, CEN. España.
- Cepeda, J. C. 1994. *Introduction to Minerals and Rocks*. Macmillan College Publishing Co., 80-85.
- Gutteridge, W. A. and Dalziel, J. A. 1990. Filler Cement: The Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part. 1. A Fine Non-hydraulic Filler. *Cement and Concrete Research*, 20, 778-782.
- Mehta, P. K. 1983. Pozzolanic and Cementitious By-Products as Mineral Admixtures for Concrete - A Critical Review. *Fly Ash, Silica Fume Slag and Other Mineral By Products in Concrete*. ACI SP, 79-1, 1-46.
- Mehta, P. K. 1989. Pozzolanic and Cementitious By-Products in Concrete - Another Look. *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, 114 (1), 1-43.
- Mejía Gutiérrez, R. 1997. Contribución al estudio analítico y

- físico-químico del sistema cementos Portland-puzolanas y escoria siderúrgica-cloruros y agua. *Tesis Doctoral*.
- Power, T. C. 1949. *ASTM Bulletin*, 158, 68-76.
- Rahhal, V. F. 2002. Caracterización de las adiciones puzolánicas por calorimetría de conducción. *Tesis Doctoral*.
- Sánchez de Rojas, M. I., Luxán, M. P., Frías, M. and García, N. 1993. The Influence of Different Additions on Portland Cement Hydration Heat. *Cement and Concrete Research*. 23, 46-54.
- Talero Morales, R. 1986. Contribución al Estudio Analítico y Físico-Químico del Sistema: Cementos Puzolánicos-Yeso-Agua (a 20 ± 2 °C). *Tesis Doctoral*.

Recibido: Julio 2005

Aceptado: Julio 2006