



MR. P. K. KUMAR MEHTA

B I O G R A F I A

El Sr. P. K. Mehta recibió su título de Licenciatura en Ingeniería Química, su grado de maestría en Ingeniería Cerámica y su grado de doctor en Ingeniería en Ciencias de Materiales e Ingeniería. Tiene 11 años de experiencia industrial en la fabricación de cementos y ha trabajado como asesor en varias compañías de cemento de los Estados Unidos y el Extranjero. El es un fellow de la Sociedad Americana de Cerámicos y miembro de varias organizaciones profesionales, como la A.C.I., la ASTM y la R.I.M.

Actualmente, el Sr. Mehta es profesor de Ciencias en Ingeniería en el Departamento de Ingeniería Civil en la Universidad de California en Berkeley, California. Es autor o co-autor de más de 70 publicaciones, incluyendo patentes, en el área de las propiedades del cemento y del concreto.

DURABILIDAD DE MEZCLAS DE CEMENTOS PORTLAND  
CONTENIENDO ESCORIA DE ALTO HORNO, PUZOLANA  
NATURAL Y CENIZA VOLANTE.

Mr. P. K. Mehta\*

RESUMEN

Una ventaja importante asociada generalmente con cementos mezclados es su mayor durabilidad a los ataques químicos, tales como el de sulfatos. Sin embargo, experiencias de laboratorio y de campo, con respecto a la resistencia a largo plazo contra los sulfatos, en concretos conteniendo cementos Portland con puzolana o cementos de escoria de alto horno no siempre han resultado satisfactorias.

Con el propósito de determinar los factores que gobiernan el comportamiento de cementos expuestos al ataque de sulfatos, se realizó una investigación de laboratorio para establecer la relación entre las micro-estructuras de cementos hidratados y su resistencia a los sulfatos. Se investigó con cementos de escoria de alto horno, con cemento Portland conteniendo puzolana natural de Grecia, un cemento Portland de ceniza volante y un cemento Portland hecho de ceniza de cáscaras de arroz. El estudio comprendió una prueba acelerada de laboratorio para determinar la resistencia a los sulfatos. Las investigaciones de la micro-estructura comprendieron difracción con rayos "X" y análisis de distribución de tamaños de poros mediante técnicas de intrusión de mercurio.

A partir de los resultados se concluye que son las diferencias en distribución de tamaños de poros, en vez de la composición química del cemento hidratado, las que ejercen una influencia predominante sobre su habilidad para resistir el ataque químico. Las pastas de cemento que contienen poco o nada de poros mayores a 1400 A° se encontraron ser menos permeables y más resistentes a los ataques de sulfatos. La reactividad y la cantidad de puzolana presente en un cemento, así como la historia de curado, determinaron el volumen de poros grandes presentes y consecuentemente, la resistencia química.

\* Profesor de Ingeniería Civil, Universidad de California, Berkeley, California, 94720.



## INTRODUCCION

La adición de puzolana natural, cenizas volantes o escoria de alto horno granulada al cemento Portland nos da considerables ahorros de energía y generalmente reduce los costos de producción de cemento. Al compararse con un cemento Portland normal, los cementos Portland mezclados que contienen puzolana natural, ceniza volante o escoria de alto horno granulada, éstos por lo general desarrollan su resistencia más lentamente, presentan menos calor de hidratación y muestran mejor resistencia química. Tanto la ceniza volante como la escoria de alto horno granulada pueden considerarse como materiales puzolánicos debido a que la cal producida por la hidratación del cemento Portland puede reaccionar a temperaturas normales con el sílice reactivo y la alúmina presente en ambos materiales. La baja resistencia inicial y el bajo calor de hidratación de cementos puzolánicos puede explicarse por el hecho de que a temperaturas normales, las reacciones puzolánicas son lentas, sin embargo el mecanismo responsable de la mejor resistencia química no se entiende tan claramente.

Las propiedades de los cementos son controlados por la microestructura de las pastas de cementos endurecidos, las cuales en estos casos de cementos puzolánicos, están afectados también por el grado en que se completó la reacción puzolánica. Además de la composición química, la cantidad de material no cristalizado o la de vidrio presente y del área específica del material puzolánico, parece ser que el grado de deformación en el vidrio, que a su vez depende de la historia térmica del material, también afecta a la actividad puzolánica. Como los factores que controlan las reacciones puzolánicas son complejos y difícil de evaluar, no es posible predecir el comportamiento de las mezclas de cemento Portland sólo a partir de las características físicas-químicas del material puzolánico presente. Es por ello que pruebas directas para la evaluación del comportamiento de cementos puzolánicos son más confiables que las predicciones teóricas basadas en la caracterización de los constituyentes puzolánicos encontrados en el cemento.

Generalmente es acordado que la adición de materiales puzolánicos a cementos Portland mejora su resistencia química, tales como la resistencia a los ataques de los sulfatos. Sin embargo, estudios de campo y laboratorio realizados por muchos investigadores han demostrado que no siempre es cierto. Aunque el mecanismo por el cual las reacciones de puzolana mejoran la durabilidad a los ataques de sulfatos de cementos Portland mezclados no está completamente entendido, parece que la reducción en el nivel de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la pasta hidratada, y la menor permeabilidad como una consecuencia de la reacción puzolánica, son factores importantes.

Trabajos no publicados del autor también muestran que la velocidad de difusión de soluciones de sulfato en pastas de cemento endurecidas baja considerablemente cuando el volumen de poros grandes, v.g.  $> 500 \text{ \AA}$  de diámetro fue pequeño. Debido a la importancia cada vez mayor de los cementos mezclados, desde el punto de vista de la conservación de energéticos, el objetivo del trabajo reportado aquí fue el de aclarar más los factores responsables de la resistencia a los sulfatos de los cementos Portland mezclados.

## MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

El origen y características de los cuatro materiales puzolánicos usados en esta investigación son los siguientes:

La puzolana natural fue obtenida de un depósito volcánico en Santorini, Grecia. Consiste principalmente de vidrio no alterado que tiene estructuras celulares (Fig. 1) similar a la estructura de puzolana de Bacoli (Nápoles, Italia), como fue reportado por Massazza y Costa (1). Cuarzo y feldespato fueron detectados como los minerales cristalizados principales presentes.

La puzolana fue molida a  $3740 \text{ cm}^2/\text{gr}$  Blaine, pero deberá aclararse que debido a la alta porosidad del material la superficie específica de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  obtenido por el método de absorción de nitrógeno es un mejor índice de la superficie disponible para las reacciones puzolánicas.

El vidrio fue el constituyente principal presente en la ceniza volante bituminosa, aunque cuarzo y mullita (mullite) fueron detectados como los componentes cristalizados principales presentes. El material mostró  $3,900 \text{ cm}^2/\text{g}$  Blaine de superficie específica. La composición química y características de finura de la ceniza volante la catalogaron para ser clasificado como ceniza volante ASTM Tipo F, la cual es considerada apropiada para el uso en cementos y concretos.

La ceniza de cáscara de arroz usada en esta investigación contenía sílice en estado amorfo como constituyente principal. De nuevo, debido a la estructura altamente microporosa mostrada en la Figura 2, se encontró que la superficie específica BET de  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ , en vez de la superficie específica determinada por aparatos Blaine, mostró ser mejor índice de la gran actividad puzolánica del material.

La escoria de alto horno granulada era del tipo vidriosa principalmente, como fue mostrado por una banda difusa de  $30-32^\circ$  de  $2\theta$  de rango ( $\text{CuK}\alpha$ ) en el patrón de difracción de rayos X. Pequeñas cantidades de una fase cristalina identificado como melitita fue también detectado por análisis de difracción de rayos X. La superficie específica de la escoria fue de  $4,200 \text{ cm}^2/\text{gr}$  Blaine.

Los resultados del análisis químico de los materiales puzolánicos se muestran en la tabla 1. Un cemento Portland ASTM Tipo II conteniendo 8% de  $\text{C}_3\text{A}$  potencial  $3,850 \text{ cm}^2/\text{g}$  Blaine de superficie específica, fue usado como control y para la preparación del cemento mezclado. Los cementos Portland mezclados hechos de puzolana natural, ceniza volante o ceniza de cáscara de arroz, contenían 30% de material puzolánico en peso. Los dos cementos mezclados hechos con escoria de alto horno contenían 30% y 70% de escoria respectivamente.

Los cinco cementos mezclados y el cemento Portland de control fueron mezclados con agua, correspondiente a 0.5 relación agua-sólidos. Mediante vacío se le sacó el aire a las pastas, y posteriormente se vaciaron en moldes de latón para formar especímenes cúbicos de  $12 \text{ mm}$  de arista.



Después de estar 24 horas en un gabinete húmedo a temperatura normal, se sacaron los cubos de los moldes y se guardaron en agua con cal hasta estar -- listos para ser ensayados a los 28 días y al año.

Investigaciones microestructurales de los especímenes de la pasta de cemento endurecida curados en agua con cal implicaron análisis de difracción de rayos X, determinación del  $\text{Ca(OH)}_2$  libre y estudios de distribución de tamaños de poros. Para el estudio de la distribución de los tamaños de poro, se cortó una pieza de 2 a 3 grs. de espécimen, enseguida se detuvo su hidratación mediante un lavado con acetona, y finalmente secando el espécimen hasta alcanzar un peso constante estando a  $70^\circ\text{C}$  y bajo vacío.

El análisis de la distribución de tamaños de poros del espécimen seco fue llevado a cabo mediante técnicas de introducción de mercurio usando un -- equipo comercialmente disponible capaz de registrar diámetros de poros hasta 45 Å. En la determinación de los diámetros de poros se supuso un ángulo de contacto entre la pasta de cemento y el mercurio de  $130^\circ$ . Todas las pruebas fueron hechas dos veces, y cuando fue necesario, tres veces.

La información fue graficada de la siguiente manera: el diámetro de poro expresado en unidades armstrong (Å), en escala logarítmica en las abscisas, y el volumen acumulado de poros, en escala lineal en las ordenadas.

La resistencia a los sulfatos fue evaluada en especímenes de 28 días, -- únicamente por el método acelerado de ensaye reportado antes por el autor (2). -- De acuerdo con este ensaye, el criterio para la resistencia a los sulfatos es la pérdida relativa de resistencia a la compresión de especímenes sumergidos continuamente durante 28 días en una solución de sulfato de sodio al 4%.

La aceleración del ataque de sulfato es logrado manteniendo el pH y la concentración de sulfato de la solución constante con goteo automático con ácido sulfúrico diluido. Cementos que muestran pérdida en resistencia a la compresión de más del 25% son considerados insatisfactorios con respecto al comportamiento de resistencia al sulfato.

#### RESULTADOS Y DECISIONES

Los resultados de los datos de la distribución de tamaños de poros son mostrados en las figuras 3 al 6. Los volúmenes totales de poros obtenidos de -- las pruebas de introducción de mercurio, v.g., el volumen acumulado de poros --  $> 45$  Å diámetro, así como el volumen total de poros grandes ( $> 500$  Å) en pastas de 28 días de edad son mostradas en la Tabla 2, la cual contiene datos de -- las pruebas de resistencia a los sulfatos y de la determinación de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre por el método ASTM C 114.

De las gráficas de distribución de tamaños de poros a los 28 días en la Figura 3, es evidente que aunque el volumen total de poros permanece esencialmente el mismo para el cemento Portland de control y para el cemento que contiene

30% de puzolana natural, el volumen de poros grandes, este último fue reducido -- substancialmente.

En comparación con el cemento de control, la disminución del 25% en el volumen de poros grandes, desde 0.1 hasta cerca de 0.075 cc/gr, resultó de las -- reacciones puzolánicas que están asociadas con el consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre, producido por la hidratación de los componentes del cemento Portland presente en el cemento mezclado. Los datos de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre en la Tabla 2 soportan esta conclusión. El cemento Portland de control produjo 16.2% de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre en 28 días de hidratación. Suponiendo que la rapidez de hidratación del cemento Portland -- no fue disminuida por la presencia del material puzolánico, teóricamente el cemento Portland presente en el cemento mezclado hubiera producido el 11.3% de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre. Dado que la cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre presente en la pasta de cemento -- mezclado conteniendo la puzolana natural fue del 9.4%, algunas reacciones puzolánicas debieron haber ocurrido durante los 28 días de hidratación. La pérdida en resistencia a la compresión en la prueba de resistencia a los sulfatos fue de -- únicamente el 11%. Ya que cantidades considerables de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre aún estaban presentes antes de la inmersión en sulfato, la resistencia del cemento a los sulfatos deberá ser atribuida al refinamiento de los poros, es decir, al proceso de conversión de poros grandes a unos más pequeños y menos permeables. En la pasta de un año (Fig. 3), el progreso de las reacciones puzolánicas aparentemente han causado más refinamiento de poros y esto evidentemente debería resultar en mejor resistencia a los sulfatos.

Con respecto al cemento mezclado que contenía el 30% de ceniza volante, en base a los datos de  $\text{Ca(OH)}_2$  libre y curvas de distribución de tamaño de poros en la Fig. 4, se puede concluir que las reacciones puzolánicas casi no ocurrieron durante los primeros 28 días de hidratación. Como el volumen de poros  $> 500$  Å permaneció substancialmente alto, este cemento no mostró una resistencia a los sulfatos satisfactoria después de 28 días de curado. Sin embargo, la pasta de -- un año de edad demostró mucho más refinamiento de poro, lo cual indica un grado avanzado de reacciones puzolánicas, y así la pasta cemento curada durante 1 año hubiera sido resistente a los ataques de los sulfatos.

Es posible que si la ceniza volante de composición similar pero que -- contiene mucha superficie interna (por ejemplo, si consistiera de cenósferas quebradas) mostrara considerable actividad puzolánica durante la hidratación inicial del cemento Portland-ceniza volante, el producto hubiera sido resistente a los -- sulfatos aún después de 28 días de curado.

El comportamiento del cemento mezclado conteniendo 30% ceniza de cáscara de arroz (Fig. 5) confirmó la observación hecha antes. Debido a la superficie específica excepcionalmente alta del material mezclado, la rapidez de la -- reacción puzolánica en este caso fue evidente debido al hecho de que considerable refinamiento de poros había ocurrido a los 28 días de hidratación. Así, comparando el volumen de 0.1 cc/g para poros  $> 500$  Å, el cemento mezclado contenía únicamente 0.025 cc/g de poros de este tamaño. Cabe notar que el volumen -- total de poros  $> 45$  Å permaneció similar para ambos cementos, indicando así que la proporción de poros pequeños fue considerablemente más alta en el cemento con