

EL MODELO DE POWERS Y LOS LÍMITES DEL CONTENIDO DE ADICIÓN DE MATERIAL CALCÁREO EN LOS CEMENTOS PORTLAND

Viviana L. Bonavetti, Claudia C. Castellano, Horacio A. Donza, Viviana F. Rahhal y Edgardo F. Irassar¹

RESUMEN:

En este trabajo se presenta un análisis del modelo de hidratación del cemento portland con material calcáreo, y a partir del modelo de hidratación propuesto por Powers se determinan los límites del contenido de adición que se podrían incorporar para no producir un aumento de la permeabilidad del material cementante que induzca problemas sobre la resistencia final y la durabilidad del mismo.

De acuerdo al análisis realizado empleando el modelo de Powers y considerando que la relación agua material cementante (a/mc) estipulada por el Reglamento CIRSOC (2013) es de 0.45 para hormigones que se coloquen bajo agua, de elevada impermeabilidad o sometidos a ataques químicos de leves a moderados. En la práctica podrán elaborarse hormigones impermeables incorporando hasta 20 % de material calcáreo, si se desea este mismo beneficio en hormigones con contenidos entre 25 y 35 %, se requerirán grados de hidratación muy elevados ($> 90\%$).

La disminución de la relación a/mc a valores menores a 0.45, cuando se empleen cementos con más de 25 % de material calcáreo, permitirá obtener hormigones impermeables sin requerir que el cemento tenga un grado de hidratación tan elevado en obra.

Palabras clave: Modelo de Powers, material calcáreo, hidratación.

ABSTRACT

This paper presents a model analysis of portland cement hydration with calcareous material. The hydration Powers model determines the limits of content addition that could be added in order to avoid an increase in the permeability of cementitious material to induce problems on the final strength and durability.

According to the analysis made using Powers model and considering the water cementitious ratio (a/mc) stipulated by CIRSOC 201 (2013) regulation is 0.45 for under water concrete, low permeability or concrete subjected from mild to moderate chemical attacks, waterproof concretes may be developed incorporating up to 20 % of calcareous material, if same benefit is desired in concretes with calcareous material content up to 35 %, very high hydration degrees will be necessary ($> 90\%$).

Decreasing the w / b ratio to values lower than 0.45, when using cements with more than 25 % of calcareous material, will provide waterproof concrete without requiring that cement has a very high hydration degree in work.

Keywords: Power's model, calcareous material, hydration.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise do modelo de cimento hidratação portland com material calcário e, a partir do modelo proposto por Powers determinação dos limites de adição de conteúdo que podem ser incorporados para produzir nenhum aumento da permeabilidade do material cimentício que podem induzir problemas na resistência final do mesmo e de durabilidade.

De acordo com a análise feita usando o modelo de Powers e água, considerando que a proporção do material cimentício (w/cm) estipulado pelo Regulamento CIRSOC (2013) é de 0.45 para o concreto a ser colocado debaixo d'água, alta

⁽¹⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Avenida del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Argentina.

E-mail: lem@fio.unicen.edu.ar

impermeabilidade, sob ataque químico ou leve a moderada na prática podem ser desenvolvidos. Também podem ser desenvolvidos concretos impermeáveis incorporando até 20 % de material calcário, se desejado esta mesma vantagem em concreto com teores compreendidos entre 25 e 35 %, será necessário muito elevados graus de hidratação (> 90 %).

As razões de redução a/mc a valores inferiores a 0.45, quando utilizados cimentos com mais de 25 % de material calcário para produzir um betão impermeável, sem exigir que o cimento tem um grau muito elevado de hidratação no trabalho.

Palavras chave: Modelo de Powers, material calcário, hidratação.

INTRODUCCIÓN

A principios del siglo XX aparecen los cementos binarios o mezclas, constituidos por una parte de cemento portland y una adición mineral generalmente una puzolana, como una solución tecnológica para prevenir la fisuración producida por el calor de hidratación del hormigón empleado en la construcción de grandes presas. En las décadas de 1920 y 1930 las puzolanas naturales han sido empleadas en combinación con cemento portland, en Brasil, China, India, Japón, México, Turquía y Unión Soviética (actualmente Rusia).

Luego de la segunda Guerra Mundial se intensificó aún más el uso de cementos con la incorporación de alguna adición mineral creciendo el nivel medio de adiciones con el fin de reconstruir Europa, debido a la poca capacidad de producción de los hornos de cemento, sumada a la escasez y al elevado precio del combustible.

A partir de los años 1960, en algunos países comienza a disminuir la producción de estos 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 con adiciones. 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. Esta crisis también permitió el desarrollo de los cementos con material calcáreo.

Inicialmente la incorporación de material calcáreo molido al hormigón surgió por la necesidad de controlar el proceso de exudación de los hormigones pobres o con bajo contenido de cemento (Bomblet, 1986). Pero, desde los años 1980, el uso de cementos fabricados con clinker portland y material calcáreo, se incrementó al presentar algunas ventajas con respecto al cemento portland normal, y en otros, por la paulatina desaparición en el mercado de este último cemento debido a su mayor costo.

La inclusión de material calcáreo al cemento, produce un considerable ahorro de energía (en hornos con vías secas y precalentador de ciclones de 600 a 800 MJ/t de clinker, y dependiendo del tipo de molienda entre 18 a 22 KWh/t de cemento) y de recursos naturales; un aumento de la vida útil de las canteras y una importante disminución de la contaminación ambiental, sin afectar las propiedades tecnológicas de los cementos con esta adición y un cambio considerable en el mercado, siendo en la práctica, cada vez más común el empleo de estos cementos. En Europa, la norma EN 197 permite el reemplazo de hasta un 35 % de caliza en el cemento portland. En varios países de Latinoamérica también se encuentra normalizado este tipo cemento. En Argentina, la norma IRAM 50.000 publicada en el año 2010, define al cemento portland fillerizado (CPF) con un contenido máximo de material calcáreo de hasta un 25 % en peso.

Tecnológicamente, el material calcáreo disminuye o no modifica el consumo de agua para alcanzar una determinada trabajabilidad en el hormigón, aumenta la resistencia a las primeras edades y produce una menor pérdida de resistencia frente a un curado inadecuado (Bonavetti *et al.*, 2000). En contraposición y con respecto a la durabilidad de este cemento han sido reportados algunos problemas, frente a medios muy agresivos. Con el aumento de material calcáreo se incrementa la difusión de iones cloruros (Irassar *et al.*, 2000) y disminuye la resistencia frente a los sulfatos (González e Irassar, 1998). Los últimos estudios de resistencia a los sulfatos en los cementos con material calcáreo, han determinado que la presencia de carbonato de calcio puede favorecer la formación de thaumasita. Este compuesto provoca la pérdida de coherencia del material y se produce luego de la formación de etringita y yeso constituyendo el último escalón del ataque por sulfatos (Irassar *et al.*, 2003; Irassar *et al.*, 2010).

Efecto de la incorporación de caliza al clinker portland:

Es conocido que el material calcáreo finamente molido (finura Blaine: 380 a 550 m²/kg) aumenta la velocidad de hidratación de los componentes del cemento portland (Ramachandran y Zhang, 1986; Hunson *et al.*, 1992; Ingram y Daugherty, 1992), y consecuentemente incrementa la resistencia a edades tempranas de morteros y hormigones (Bonavetti *et al.*, 1999; Gutteridge y Dalziel, 1990; Soroka y Stern, 1976; Menéndez *et al.*, 2003).

Desde el punto de vista químico, el material calcáreo produce la formación de carboaluminato de calcio hidratado (generalmente fase AFm: Aluminoferrito monosustituido) proveniente de la reacción entre el carbonato de calcio del material calcáreo y el aluminato tricálcico del clinker portland (Bonavetti *et al.*, 2001). Sin embargo, esta adición no genera durante su hidratación silicato de calcio hidratado (CSH) (Sersale, 1992). La microestructura del monocarboaluminato de calcio

hidratado es similar a la del monosulfoaluminato de calcio hidratado, por lo cual el aumento de la resistencia que poseen los cementos con material calcáreo no podría ser asignado a la formación de este compuesto (Bonavetti, 1998).

El principal efecto del material calcáreo sobre la cinética de la hidratación del clinker portland es de naturaleza física, pues mejora el empaquetamiento del esqueleto granular del cemento, aumentando su dispersión (Bonavetti, 1998; Opoczky, 1992), y actúa como núcleos de cristalización del hidróxido de calcio (CH) (Soroka y Stern, 1977), lo cual fue observado por Gegout *et al.* (1986) por medio de microscopía electrónica.

La composición mineralógica y la finura del clinker portland, la relación entre el contenido de agua y el material potencialmente reactivo para producir CSH (relación a/c efectiva), conducen a una aceleración de la hidratación de los granos de cemento. Entonces, la discontinuidad de los poros capilares y el aumento de la resistencia de morteros y hormigones elaborados con cemento con material calcáreo, dependerá en principio del contenido de adición incorporada, pues la misma afecta el desarrollo del grado de hidratación del cemento portland (Bonavetti *et al.*, 2003).

Los últimos estudios conducidos por Bentz y Conway, (2001); utilizando el software: NIST CEMHYD-3D, han demostrado que para relaciones agua/material cementante (a/mc) bajas (0.25 a 0.30) una proporción de las partículas gruesas del cemento pueden ser reemplazadas por material calcáreo, sin pérdidas en la resistencia. Por último, el máximo contenido de material calcáreo que se puede incorporar, quedará también determinado por la relación a/mc empleada en la mezcla, esto es, a medida que disminuye la relación a/mc el contenido de material calcáreo a incorporar podrá aumentarse. Pues para relaciones a/mc muy bajas, una importante proporción del cemento permanece sin hidratar debido a la falta de espacio en la pasta para alojar los productos de hidratación; en consecuencia, este contenido puede ser reemplazado por material calcáreo, provocando un uso más racional de los materiales (Bonavetti *et al.*, 2003).

En este trabajo se presenta un esquema de hidratación del cemento con material calcáreo, y se determinan por medio del modelo de hidratación propuesto por Powers, los límites del porcentaje de reemplazo para evitar un aumento de la permeabilidad del material cementante que pueda inducir problemas sobre la resistencia final y la durabilidad del mismo.

El análisis se realiza sobre datos obtenidos en diferentes investigaciones, empleando cementos con material calcáreo obtenidos por molienda conjunta y separada de sus constituyentes.

Esquema de hidratación del cemento con material calcáreo

El clinker portland está constituido por una mezcla heterogénea de varios componentes: silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) y su proceso de hidratación consiste en una serie de reacciones simultáneas que se producen entre los compuestos anhidros y el agua. Es ampliamente conocido que no todos los componentes se hidratan a la misma velocidad y que la presencia de adiciones puede modificar estas reacciones y su cinética (Lea, 1971).

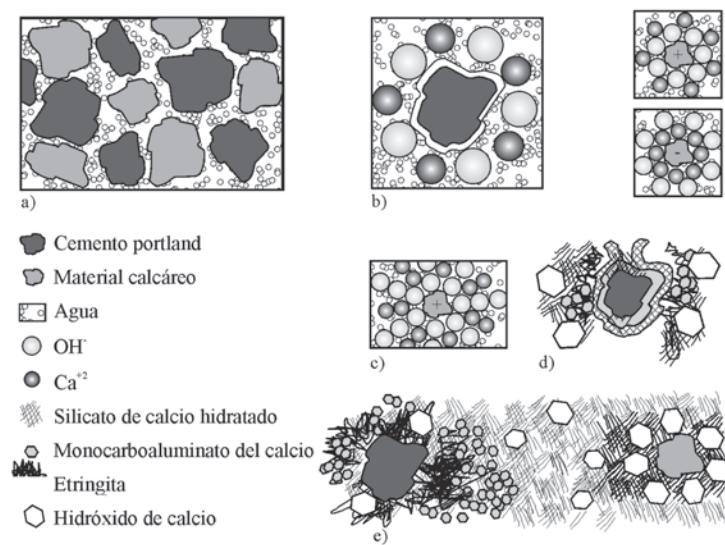


Fig.1: Descripción esquemática de la hidratación del cemento con material calcáreo, (Rahhal *et al.*, 2009).

Cuando el cemento con material calcáreo se pone en contacto con el agua se genera la dispersión inicial (Fig. 1a), e inmediatamente se produce la hidrólisis de los silicatos de calcio y se crea una disolución sobresaturada de iones hidroxilos (OH^-) y calcio (Ca^{+2}). Otros iones como los sulfatos, álcalis, como así también pequeñas cantidades de sílice, alúmina y óxido de hierro, se encuentran en la disolución (Soroka, 1979). Además de iones carbonato procedentes de la disolución del carbonato de calcio del material calcáreo. Los iones OH^- y Ca^{+2} tienden a orientarse sobre la superficie de los granos de la adición, que debido al proceso de molienda se encuentran cargados electrostáticamente (Fig. 1b). Este efecto se desarrolla en varias capas sucesivas las cuales van perdiendo intensidad a medida que se alejan del grano del material calcáreo (Fig. 1c). Simultáneamente se produce la formación sobre los granos de cemento de la etringita de amasado (en forma de agujas prismáticas de corta longitud) y una fina capa de CSH .

La formación de esta capa es la responsable de que el cemento presente un período denominado durmiente durante el cual las reacciones de hidratación prácticamente se detienen y en consecuencia la pasta de cemento permanece en estado plástico y trabajable durante algún tiempo (en general de 2 a 3 horas). Los principales productos de hidratación en este estado son el CH y la etringita (Mindess e Young, 1981).

El final del período durmiente y el inicio del fraguado de la pasta se atribuye a la ruptura de la capa de CSH (Fig. 1d) y consecuentemente las reacciones de hidratación continúan rápidamente. Así, los granos de material calcáreo constituyen los núcleos de cristalización a partir de los cuales se produce la precipitación de los cristales de CH (Gegout et al., 1986) y este mecanismo resulta en parte, responsable de la aceleración inicial de la hidratación del cemento portland (Fig. 1e). La etringita de amasado comienza a recristalizar, aumentando su longitud y la pasta comienza a perder su plasticidad.

Debido a que el volumen de los productos de hidratación es mayor al volumen del cemento anhidro, estos productos gradualmente comienzan a llenar los espacios vacíos entre los granos de cemento y el material calcáreo, causando puntos de contactos que producen la disminución de la movilidad de la pasta.

Con el aumento en la cantidad de productos de hidratación y la elevada concentración de puntos de contactos, se restringe por completo la movilidad de la pasta y se alcanza el tiempo de fraguado final del cemento (Lea, 1971). El efecto acelerador del material calcáreo puede adelantar el tiempo inicial y final de fraguado del cemento portland (Fig. 2) (Rahhal et al., 2009). El adelanto en el tiempo inicial de fraguado es atribuido a que el carbonato de calcio proveniente del material calcáreo acelera la formación de etringita si sólo se incorpora la adición al cemento portland sin modificar el contenido de yeso del mismo (Lea, 1971).

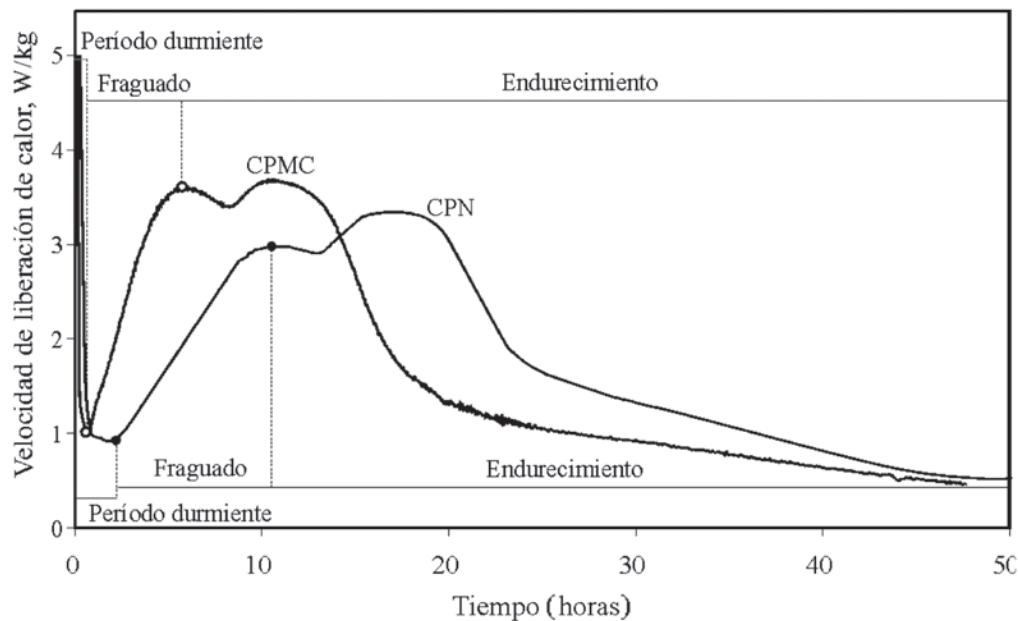


Fig. 2: Esquema de la curva de calor de hidratación de un cemento portland sin adición (CPN) y un cemento portland con 20 % de material calcáreo (CPMC), (Rahhal et al., 2009).

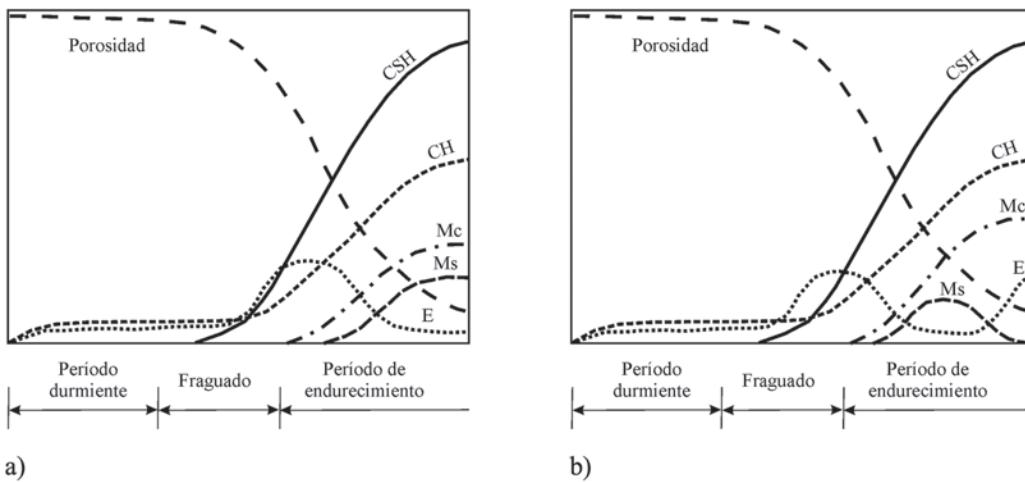


Fig. 3: Esquema de la formación de los productos de hidratación durante la reacción del cemento con material calcáreo. a) Sin iones carbonato remanente y b) Con exceso de iones carbonato.

Luego de este período comienza el período de endurecimiento, en el cual las reacciones de los silicatos de calcio del clinker empiezan a producirse a una velocidad cada vez menor, debido a que los iones deben difundir a través de la capa de CSH para alcanzar el grano anhidro de cemento y continuar la hidratación. Después de las 24 horas, dependiendo de las cantidades relativas de aluminato y ferroaluminato de calcio, de yeso y de carbonato presente en el sistema, se produce el carboaluminato de calcio hidratado resultante de la hidratación del C_3A del clinker, y el carbonato de calcio del material calcáreo y posteriormente la transformación de etringita a monosulfoaluminato de calcio (Fig. 3a) (Bonavetti *et al.*, 2001). Por último, el continuo progreso de la hidratación de todos los compuestos del cemento hace que los poros se colmaten con los productos de reacción y la porosidad de la pasta disminuya.

En general la transformación de etringita a monosulfoaluminato puede diferirse en el tiempo y en ocasiones nunca producirse (Poellmann, 1992). La conversión inicial de etringita a monosulfoaluminato de calcio hidratado es función de la cantidad de yeso presente en el sistema, frente a una deficiencia de iones sulfatos este hidrato se transforma en monosulfoaluminato de calcio. Pero las reacciones posteriores que puedan producirse son función de la estabilidad de los compuestos formados, los cuales dependen principalmente de sus productos de solubilidad. Esto es, si en el sistema existe carbonato de calcio sin reaccionar, este puede disolverse y reaccionar con parte del monosulfoaluminato de calcio ($K_{ps}: 1.7 \times 10^{-28}$) para formar más monocarboaluminato de calcio ($K_{ps}: 1.4 \times 10^{-30}$), debido a que es más estable, por ser menos soluble, que el monosulfoaluminato de calcio. En tanto que los iones sulfatos liberados en esta reacción se combinan con el resto del monosulfoaluminato para formar nuevamente etringita ($K_{ps}: 1.1 \times 10^{-40}$) (Zhang *et al.*, 1980).

En resumen, dependiendo de las cantidades presentes de cada compuesto al final de la hidratación del cemento con material calcáreo, es común que los productos de hidratación generados sean: CSH , CH , etringita y monocarboaluminato de calcio (Fig. 3b).

Por último, el efecto beneficioso del material calcáreo sobre la aceleración de la hidratación del cemento portland, depende del porcentaje que se incorpora, pues a medida que este aumenta, el efecto físico empieza a perder importancia y el efecto de dilución puede afectar adversamente la resistencia de la matriz de cemento (Bonavetti *et al.*, 2002).

La composición y la reactividad del clinker (contenido de C_3S y C_3A) tienen una influencia decisiva sobre el rol y el contenido de material calcáreo que se puede incorporar (Powers, 1949), teniendo en cuenta estos parámetros, es ventajosa su incorporación sin desmejorar las propiedades mecánicas y/o durables de los cementos.

Influencia del contenido de material calcáreo sobre la hidratación de las pastas

El aumento en el grado de hidratación de las partículas del clinker dado por la incorporación del material calcáreo, no siempre implica un incremento en el volumen de productos de hidratación, debido a que el material cementante potencial disminuye a medida que se incrementa el contenido de adición, ocasionando lo que comúnmente se conoce como efecto

**Tabla 1: Valores típicos de α obtenidos en diferentes investigaciones,
(Bonavetti, 1998; Bonavetti *et al.*, 2003; Menéndez, 2006).**

Material calcáreo, %	Valores de α experimentales, %	
	3 a 7 días	28 días
0	50 a 60	70 a 75
10	65 a 70	74 a 80
20	69 a 76	80 a 88

de dilución. Consecuentemente, para conocer la influencia del contenido de adición sobre cualquier propiedad resistente o permeable, es necesario estudiar el volumen de productos de hidratación que se produce, para un determinado grado de hidratación (α) del material cementante.

De acuerdo al modelo de hidratación del cemento propuesto por Powers (1949), el *CSH* es una sustancia rígida compuesta por partículas de tamaño coloidal y con una porosidad característica del 28 % en volumen. El tamaño promedio de los poros es de $0.018 \mu\text{m}$ y se los conoce como poros de gel. Los poros grandes presentes en la pasta, son denominados poros capilares y son el resultado del agua original incorporada a la mezcla que no se ha combinado.

El volumen de los poros del gel (28 %) es independiente de la relación a/c y del grado de hidratación de la pasta, indicando que en cualquier etapa de la reacción se forma un gel de propiedades similares y que el avance de la hidratación no afecta a los productos ya existentes.

De este modo, al aumentar el volumen de gel, también se incrementa el volumen de poros de gel. Contrariamente, el volumen de los poros capilares depende de la relación a/c y del grado de hidratación. La porosidad capilar aumenta con el contenido de agua en la muestra, en tanto que a medida que se incrementa el grado de hidratación el volumen de poros capilares disminuye. En función de este modelo, es posible estimar los volúmenes de las distintas fases que se encuentran presentes en la pasta de cemento en cualquier etapa de su hidratación.

El cálculo de los distintos volúmenes de las fases obtenido en forma hipotética, considera que: el volumen total de la pasta permanece constante durante la hidratación y es igual a la suma de los volúmenes absolutos de cemento del anhidro ($C_0/\text{densidad}$) y del agua de mezclado (W^0). Durante la hidratación, el volumen de la pasta está constituido por: los granos de cementos sin hidratar ($(1-\alpha)C_0/\text{densidad}$), el volumen de productos sólidos de hidratación (V_h), el volumen de poros de gel (W_g) y el volumen de poros capilares (V_c), (Ecuación 1) (Neville y Brooks, 1998).

$$W_0 + C_0/\text{densidad} = (1-\alpha)C_0/\text{densidad} + V_h + W_g + V_c \quad (1)$$

En los cementos que contienen material calcáreo, la reducción del material con posibilidad de producir *CSH*, es proporcional al contenido de adición incorporado. La adopción de esta hipótesis no resulta muy lejana a lo que ocurre

Tabla 2: Valores de α calculados para alcanzar el mismo volumen de productos de hidratación.

Material calcáreo, %	Valores de α calculados, %	
	3 a 7 días	28 días
0	55	70
10	61	78
20	69	88
25	73	93
35	85	> 100 ?
50	> 100 ?	> 100 ?

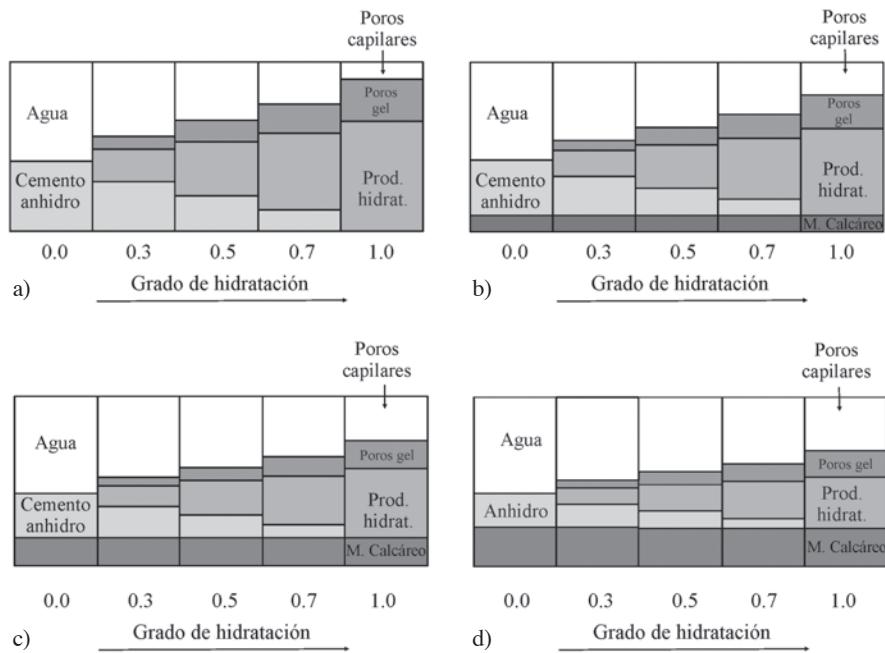


Fig. 4: Cambios en los volúmenes de pastas a distintos grados de hidratación y diferentes contenidos de material calcáreo. a) 0 %, b) 20 %, c) 35 % y d) 50 %.

en la realidad debido a que en trabajos previos (Bonavetti *et al.*, 2001) realizados sobre pastas elaboradas con cementos con material calcáreo, se ha determinado que a los 90 días de hidratación, más del 80 % del carbonato de calcio ha permanecido sin reaccionar, y que, el consumo de este compuesto se encuentra directamente relacionado a la formación del monocarboaluminato de calcio hidratado, el cual no tiene una influencia decisiva sobre las propiedades resistentes o permeables de la pasta.

La Fig. 4 muestra un esquema de los distintos volúmenes que constituyen las pastas calculados a partir del modelo de Powers con diferentes contenidos de material calcáreo (0 a 50 %), una relación a/mc de 0.45 y curadas en agua, a distintos grados de hidratación.

En la misma puede observarse que independientemente de la edad a la cual se alcance el mismo grado de hidratación, a medida que aumenta el contenido de material calcáreo en el cemento, el volumen de productos de hidratación disminuye y el volumen de poros capilares aumenta, modificando las características resistentes y permeables del sistema, y poniendo en evidencia el efecto de dilución del cemento, frente al mismo valor de α .

Entonces, para que el volumen de productos de hidratación en una pasta de cemento con y sin material calcáreo sea del mismo orden, es necesario que la pasta con material calcáreo registre mayor grado de hidratación. Generalmente, durante las primeras edades de la hidratación los cementos con material calcáreo presentan mayores valores de α que el correspondiente al cemento portland sin adición (Ramachandran y Zhang, 1986). Sin embargo, dependiendo del contenido de adición, la aceleración de la hidratación sólo puede compensar parcialmente el efecto de dilución.

Los valores de α determinados en trabajos previos (Bonavetti, 1998; Menéndez, 2006; Bonavetti *et al.*, 2003) para cementos portland con diferentes composiciones mineralógicas (C_3S : 50 a 60 %, C_3A : 2 a 6 %) y finuras (280 a 420 m^2/kg), distintas relaciones a/mc (0.30 a 0.60) y contenidos de material calcáreo en el cemento (0, 10 y 20 %), se muestran en la Tabla 1. Mientras que, en la Tabla 2 se han calculado estos valores de manera que el cemento con material calcáreo registre un volumen de productos de hidratación similar al cemento portland, o lo que es lo mismo compense completamente el efecto de dilución.

Comparando los valores experimentales con los valores calculados hasta la edad de 28 días, se puede observar que es posible que un cemento con hasta 20 % de material calcáreo registre un volumen igual o mayor de productos de hidratación que el cemento portland sin adición.

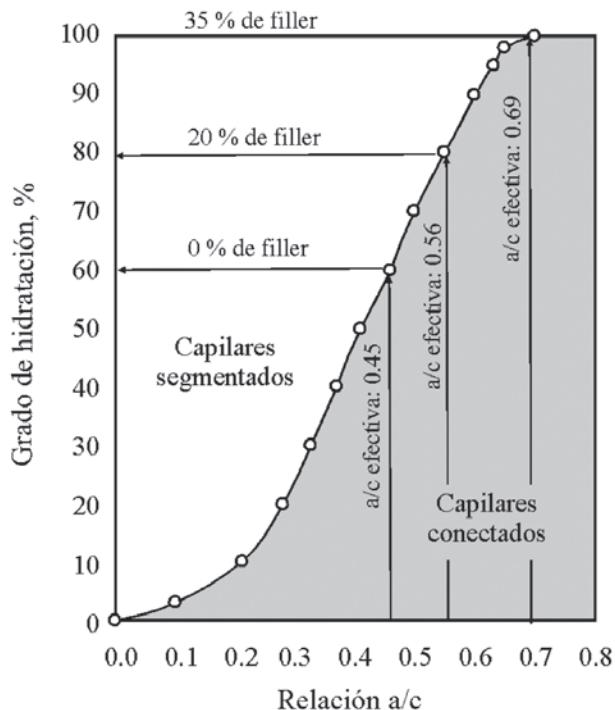


Fig. 5: Grado de hidratación necesario para obtener segmentación de capilares, (Fernández Luco, 2001).

No obstante, para un contenido mayor de material calcáreo en el cemento, por ejemplo 25 %, el grado de hidratación necesario a 28 días es de 93 % y este valor es difícil de obtener aún bajo períodos prolongados de curados. Para contenidos superiores, aún alcanzando la hidratación total del cemento no puede compensarse en forma completa el efecto de dilución, pues no existe en el sistema un contenido suficiente de material reactivo para generar *CSH*.

Influencia del contenido de material calcáreo sobre la segmentación de poros

La porosidad capilar y la posibilidad de que en la pasta se produzca la segmentación de los poros, depende de la relación *a/c* y del grado de hidratación del mismo. La Fig. 5 muestra el grado de hidratación necesario para obtener la discontinuidad en la estructura de poros capilares a diferentes relaciones *a/c*, de acuerdo al modelo de hidratación propuesto por Powers (Fernández Luco, 2001). Esta curva puede ser considerada independiente de la composición mineralógica y de la finura del cemento portland utilizado y del tiempo de curado húmedo, debido a que estos parámetros se encuentran contemplados en el grado de hidratación alcanzado por el cemento.

La obtención de un hormigón impermeable sólo puede lograrse si en la matriz se produce la segmentación de los poros. En varios reglamentos y códigos (Reglamento CIRSOC 201, 2013; ACI 201, 1998) se estipula que, para que un hormigón sea impermeable, la relación *a/c* debe ser menor o igual 0.45, y de acuerdo al modelo de Powers el grado de hidratación alcanzado por el cemento debe ser de al menos 60 % (ver Fig. 5). Debido a que el material calcáreo no genera *CSH*, a medida que aumenta su contenido en el cemento la relación *a/c* efectiva también se incrementa, consecuentemente es necesario aumentar el grado de hidratación del cemento, para producir la segmentación de los poros.

En la Tabla 3 se muestra la variación de la relación *a/c* efectiva para diferentes contenidos de material calcáreo y el grado de hidratación que deberá alcanzar el cemento portland obtenido a partir de la Fig. 5. En la misma Tabla se puede observar que es posible alcanzar la segmentación de poros y un hormigón impermeable con hasta 20 % de material calcáreo. Cuando el contenido de adición asciende a 25 % el grado de hidratación necesario es del 90 % y la relación *a/c* efectiva es 0.60 alcanzando el límite superior de relación *a/c* impuesto por los reglamentos

Tabla 3: Variación de la relación a/c efectiva y del grado de hidratación del cemento de acuerdo al contenido de material calcáreo incorporado.

Contenido de material calcáreo, %	Relación a/c efectiva	Grado de hidratación, %
0	0.45	60
10	0.50	70
20	0.56	80
25	0.60	90
35	0.69	100
50	0.90	> 100 ?

(Reglamento CIRSOC 201, 2013; ACI 201, 1998) para elaborar hormigones de uso estructural. Para contenidos de material calcáreo de 35 % (límite superior de adiciones de los cementos *CEM II/B* (dado por la EN 197) se requiere un 100 % de hidratación y esto no es fácilmente alcanzable ni siquiera en condiciones controladas de laboratorio con tiempos prolongados de curado. Por último superar el 35 % de adición en un hormigón con relación *a/mc* de 0.45, no producirá nunca la segmentación de los poros, debido a que el sistema no dispone de la cantidad necesaria de material potencialmente reactivo.

A pesar de lo comentado, es posible obtener hormigones impermeables con menores grados de hidratación, elaborados con cementos con más del 25 % de material calcáreo, siempre y cuando se utilicen relaciones *a/mc* menores a 0.45. Así por ejemplo, un grado de hidratación de 80 % a 28 días, se puede obtener con una relación *a/c* efectiva de 0.56 (Fig. 5) y esto implica que la relación *a/mc* debe ser de 0.36, cuando el contenido de material calcáreo en el cemento es de 35 %. En este punto se debe considerar que las relaciones *a/mc* que se deben emplear son mucho menores a las estipuladas por los reglamentos, que será necesario que el productor de cemento informe el contenido de adición que el mismo posee y que se requerirá usar aditivos superplastificantes para alcanzar la trabajabilidad deseada en el hormigón.

Conclusiones

Si bien actualmente se puede controlar y modificar la evolución de la hidratación del cemento con material calcáreo, ya sea por cambios en la molienda o bien utilizando aditivos en el proceso, no es posible cambiar la cantidad de *CSH* final que tendrá el sistema clinker + yeso + material calcáreo.

En este tipo de cementos, los cambios en sus proporciones relativas tendrán una influencia decisiva sobre los parámetros resistentes y permeables. Esto es, de acuerdo al modelo de Powers y bajo condiciones adecuadas de curado, podrán elaborarse en la práctica hormigones impermeables con hasta 20 % de material calcáreo; mientras que, con contenidos entre 25 y 35 % alcanzar esta condición requerirá de grados de hidratación muy elevados y prácticamente imposibles de lograr en obra. Con más de 35 % de material calcáreo no se podrá alcanzar la segmentación de poros en hormigones con relación *a/mc* de 0.45.

Por último, de acuerdo al modelo de Powers para alcanzar la condición de hormigón impermeable cuando se empleen cementos con más de 25 % de material calcáreo, será necesario diseñar un hormigón con relaciones *a/mc* menores a 0.45, de manera de no requerir que el cemento tenga un grado de hidratación tan elevado en obra.

REFERENCIAS

ACI 201-98. (1998), "Guide to Durable Concrete, ACI Manual of Concrete Practice. Part 1. Materials and General Properties of Concrete", Michigan, Estados Unidos.

Bentz, D.P. Conway, J.T. (2001), "Computer modeling of the replacement of "coarse" cement particles by inert fillers in low w/c ratio concretes: Hydration and strength", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 31 (3), pp. 503-506.

Bombled, J.P. (1986), "Rhéologie du béton frais: Influence de l'ajout de fillers aux ciment", *Proceedings of the 8 th. International Congress on the Chemistry of Cement*, Río de Janeiro, Brasil, V, pp. 190-196.

Bonavetti, V.L. (1998), "Cementos con filler calcáreo - Mecanismo de interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes", *Tesis de Magíster*, Universidad Nacional del Centro da la Provincia de Buenos Aires, Argentina, pp. 242.

Bonavetti, V.L., Donza, H., Rahhal, V., Irassar, E.F. (2000), "Effect of initial curing on properties of concrete with limestone filler cement", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 30 (5), pp. 703-708.

Bonavetti, V.L., Donza, H., Rahhal, V.F., Irassar, E.F. (1999), "High strength concrete with limestone filler cements", *High-Performance Concrete, and Performance and Quality of Concrete Structures*, V.M. Malhotra et al (Eds), ACI SP 186, Farmington Hill, Michigan, Estados Unidos, pp. 567-580.

Bonavetti, V.L., Menéndez, G., Donza, H., Cabrera, O., Irassar, E.F. (2003), "Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 33 (6), pp. 865-871.

Bonavetti, V.L., Rahhal, V., Irassar, E.F. (2001), "Studies on the carboaluminate formation in limestone filler blend cements", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 31 (6), pp. 883-859.

Bonavetti, V.L., Rahhal, V.F., Irassar, E.F. (2002) "Evolución de la hidratación de cementos con adiciones", *Materiales de Construcción*, Madrid, España, 52 (268), pp. 57-64.

Fernández Luco, L. (2001), "Durabilidad del hormigón estructural. Capítulo1. La durabilidad del hormigón: su relación con la estructura de poros y los mecanismos de transporte de fluidos". AATH, La Plata, Argentina.

Gegout, P., Hornain, H., Thuret, B., Mortureux, B., Volant, J. Regourd, M. (1986), "Texture et Performance des Ciments Fillérisés", *Proceedings of the 8th International Congress of the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brazil, IV, pp. 197-203.

González, M., Irassar, E.F. (1998), "Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C₃A portland cement", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 28 (11), pp. 1655-1667.

Gutteridge, W., Dalziel, J. Filler Cement. (1990), "The effect on the secondary component on the hydration of portland cement. Part 1: A fine non-hydraulic filler", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 20 (5), pp. 778-782.

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

Ingram, K., Daugherty, K. (1992), "Limestone additions to portland cement: uptake, chemistry and effects", *Proc. 9th International Congress of the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, II, pp. 181-186.

Irassar, E.F., Bonavetti, V.L., Donza, H., Cabrera, O. (2000), "Mechanical Properties and durability of concrete made with portland limestone cement", *Proceedings International Conference on Sustainable Construction into the Next Millennium: Environmentally Friendly and Innovative Cement Based Materials*, R.N. Swamy Ed., Sheffield Academic Press, England, pp. 200-216.

Irassar, E.F., Bonavetti, V.L., González, M. (2003), "Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone portland cements at ambient temperature", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 33 (1), pp. 31-41.

- Irassar, E.F., Bonavetti, V.L., Menéndez, G. (2010), "Cementos con material calcáreo: formación de thaumasita por ataque de sulfatos", *Revista de la Construcción*, Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile, 9 (1), pp. 63-73.
- Lea, F.M. (1971), "The chemistry of cement and concrete", Chemical Publishing Co., Inc., New York, United States of America.
- Menéndez, G. (2006), "Aplicación del diseño de experimentos en la formulación de cementos compuestos", *Tesis de Magíster*. Universidad Nacional del Centro da la Provincia de Buenos Aires, Argentina, pp.115.
- Menéndez, G., Bonavetti, V.L., Irassar, E.F. (2003), "Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag", *Cement and Concrete Composites*, Oxford, England, 25 (1), pp. 57-63.
- Menéndez, Y, Triviño, F., Hernández, F. (1993), "Influencia de la adición de filler calizo sobre el fraguado del cemento", *Materiales de Construcción*, Madrid, España, 43 (231), pp. 25-28.
- Mindess, S., Young, J. (1981), "Concrete", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, United States of America, IV, pp. 76-79.
- Narang, K.C. (1992), "Portland and Blended Cement", *Proceedings of the 9th International Congress of the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, I, pp. 244-245.
- Neville, A.M., Brooks, J.J. (1998), "Tecnología del Concreto", Editorial Trillas S.A., México, I, pp. 45-42.
- Opoczky, L. (1992), "Progress of the particle size distribution during the intergrinding of a clinker - limestone mixture", *Zement-Kalk-Gips*, Alemania, 45 (12), pp. 648-651.
- Poellmann, H. (1992), "Incorporation of SO₄²⁻, CO₃²⁻ and OH⁻ in Hydration Products of Tricalciumaluminate", *Proceedings of the 9th. International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, IV, pp. 363-369.
- Powers, T.C. (1949), "The non evaporable water content of hardened portland - cement paste. Its significance for concrete research and its method of determination", *ASTM Bulletin*, Michigan, United States of America, pp. 68-75.
- Rahhal, V.R., Talero, R., Bonavetti, V.L. (2009), "Scheme of the Portland Cement Hydration with Crystalline Mineral Admixtures and other Aspects", *Silicates industriels*, Ceramic Science and Technology, Bélgica, 74 (11-12), pp. 347-352.
- Ramachandran, V., Zhang, C. (1986), "Hydration kinetics and kmicrostructural development in the 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·2H₂O-CaCO₃-H₂O system", *Matériaux et Constructions*, París, Francia, 19 (114), pp. 437-444.
- Ramachandran, V.S. (1986), "Admixture and Addition Interactions in the Cement - Water System", *Il Cemento*, Italia, 83 (1), pp. 13-38.
- Reglamento CIRSOC 201. (2013), "Proyecto, Cálculo y Ejecución de estructura de Hormigón armado y Pretensado", Buenos Aires, Argentina.
- Sersale, K. (1992), "Advances in portland and blended cement", *Proceedings of the 9th International Congress of the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, I, pp. 277 – 279.

Soroka, I. (1979), "Portland Cement Paste and Concrete", Chemical Publishing Co., Inc. New York, United States of America.

Soroka, I., Stern, N. (1976), "Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 6 (3), pp. 367-376.

Soroka, I., Stern, N. (1977), "The effect of fillers on strength of cement mortars", *Cement and Concrete Research*, Oxford, England, 7 (4), pp. 449-456.

Zhang, F., Zhou, Z. Lou, Z. (1980), "Solubility Product and Stability of Ettringite", *Proceedings of the 7th International Congress of the Chemistry of Cement*, Paris, France, II, pp. 88-93.