



Efectos físicos y químicos del filler calcáreo en la hidratación de la pasta de cemento y mortero curadas con vapor

 M. Aqel¹, D. K. Panesar^{2*} 

 *Autor de Contacto: d.panesar@utoronto.ca

 DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v10i2.481>

Recepción: 26/10/2019 | Aceptación: 12/02/2020 | Publicación: 30/04/2020

RESUMEN

El objetivo del artículo es disociar los efectos físicos y químicos del material filler calcáreo (FC), cuando es usado como sustitución del cemento. Los efectos fueron disociados usando FC químicamente inerte (brucita $Mg(OH)_2$). Las muestras de pasta y mortero fueron curadas a vapor por 16 h a 55°C. El calor de hidratación, el análisis térmico, la difracción de rayos-x y la resistencia a la compresión fueron evaluados a las 16 h y a los 28 días. El FC puede afectar adversamente las propiedades a través del efecto de dilución. No obstante, la nucleación heterogénea compensa el efecto de dilución en 16 h, mientras la producción de mono-carboaluminato compensa el efecto de dilución a las 16 h y 28 días. El estudio puede ser ampliado considerando un rango de temperatura más amplio. La originalidad reside en el método de disociar los efectos físicos y químicos. Efectos mensurables de la contribución física y química de la FC son evidentes en las propiedades mecánicas y de transporte de material.

Palabras clave: filler calcareo; resistencia a la compresión; nucleación heterogénea; dilución.

Citar como: Aqel, M., Panesar, D. K. (2020), “Efectos físicos y químicos del filler calcáreo en la hidratación de la pasta de cemento y mortero curadas con vapor”, Revista ALCONPAT, 10 (2), pp. 191 – 205, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v10i2.481>

¹ Concrete Engineer, Materials Engineering and Research Office, Ministry of Transportation Ontario, Canada.

² Professor, Department of Civil and Mineral Engineering, University of Toronto, Canada.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2021 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2020.

Physical and chemical effects of limestone filler on the hydration of steam cured cement paste and mortar

ABSTRACT

The aim of the paper is to decouple the physical and chemical effects of limestone filler (LF), when used as a cement replacement. The effects were decoupled using LF and a chemically inert material (brucite $Mg(OH)_2$). Paste, and mortar specimens were steam cured for 16 hours at $55^\circ C$. The heat of hydration, thermal analysis, x-ray diffraction, and compressive strength, were evaluated at 16 hours and at 28 days. LF can adversely affect the properties through dilution effect. However, heterogeneous nucleation compensates for the dilution effect at 16 hours while the production of mono-carboaluminate compensates for the dilution effect at 16 hours and 28 days. The study could be broadened by considering a wider temperature range. The originality lies in the method of decoupling the physical and chemical effects. Measurable effects of the physical and chemical contribution of LF are evident on the mechanical and transport material properties.

Keywords: limestone filler; compressive strength; heterogeneous nucleation; dilution.

Efeitos físicos e químicos do filler calcário na hidratação de pasta de cimento e argamassa curadas à vapor

RESUMO

O objetivo do artigo é dissociar os efeitos físicos e químicos do material filler calcário (FC), quando usado como substituição do cimento. Os efeitos foram dissociados usando FC quimicamente inerte (brucita $Mg(OH)_2$). As amostras de pasta e argamassa foram curadas a vapor por 16 h a $55^\circ C$. O calor de hidratação, a análise térmica, a difração de raios-x e a resistência à compressão foram avaliados às 16 h e aos 28 dias. O FC pode afetar adversamente as propriedades através do efeito de diluição. No entanto, a nucleação heterogênea compensa o efeito de diluição em 16 h, enquanto a produção de mono-carboaluminato compensa o efeito de diluição em 16 h e 28 dias. O estudo pode ser ampliado considerando uma faixa de temperatura mais ampla. A originalidade reside no método de dissociar os efeitos físicos e químicos. Efeitos mensuráveis da contribuição física e química da FC são evidentes nas propriedades mecânicas e de transporte de material.

Palavras-chave: filler calcário; resistência a compressão; nucleação heterogênea; diluição.

1. INTRODUCCIÓN

La producción global de cemento fue estimada en 4,0 billones de toneladas en 2013, debido al hecho de que el concreto es el segundo material más consumido en la tierra luego del agua (U.S. Geological Survey 2014, European Federation for Precast Concrete 2014). La producción de cemento tiene un impacto ambiental significativo, una vez que es responsable por 7% de la emisión mundial de CO_2 sintéticas (Benhelal et al. 2013). Eso se debe al hecho de que una tonelada de cemento produce aproximadamente 900 kg de CO_2 , de los cuales 450 kg son producidos a partir de la descomposición de materias-primas y 360 kg a partir de la quema de combustible (Benhelal et al. 2013). Sustituir cemento por materiales cementíceos o fillers suplementarios, como el filler calcáreo (FC), ha sido un enfoque para reducir el impacto ambiental negativo del concreto (Mohammadi and South 2016). Además de eso, el FC puede reducir el costo de la producción de cemento. Eso se debe principalmente al costo relativamente bajo del FC en comparación con el clínquer de cemento (Celik et al. 2015).

El FC fue aceptado como una sustitución del cemento por muchas normas alrededor del mundo. Por ejemplo, el uso de calcáreo intermediario como sustituto del cemento es aceptado en muchas

normas en Europa desde 1960, en la Canadian Standard Association (CSA) en 1983 y la ASTM C150 en 2004. Entre tanto, todas esas normas establecieron un contenido máximo de calcáreo intermediario, que varía de 5% a 15% (Tennis et al. 2011, Hooton et al. 2007).

En la sustitución del cemento, el FC influye en el comportamiento del cemento a través de efectos físicos y químicos. El efecto físico es causado por (i) modificación de la distribución granulométrica, (ii) dilución y (iii) nucleación heterogénea. El efecto químico del FC es causado por la reacción química entre FC con monosulfato e hidrato de aluminato de calcio en el sistema de cemento hidratado.

1.1 Efecto físico del FC

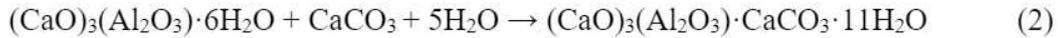
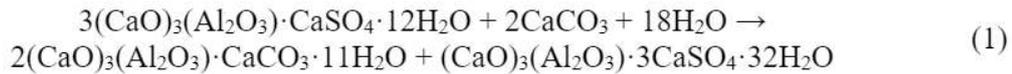
(i) La modificación de la distribución del tamaño de partícula debido a la presencia de FC es atribuida principalmente a su dureza relativamente menor en comparación al cemento, y molido produce una distribución más amplia del tamaño de la partícula (Gao 2012, Sellevold et al. 1982). Eso permite que el FC mejore la distribución granulométrica cuando es adicionado al cemento (Sellevold et al. 1982). Además de eso, el FC puede disminuir la demanda de agua al substituir parte del agua en los vacíos. Esa agua ofrece reducción adicional en el roce entre partículas sólidas y, así mejora la trabajabilidad (Hawkins et al. 2003). Entre tanto, ese efecto puede ser ocultado por la mayor adsorción de agua cuando la finura del FC aumenta (Schmidt 1992). Cuando las partículas de FC son más finas que el cemento, el FC puede reducir la mezcla de concreto a través de la adsorción de agua en niveles de sustitución superiores a 5%. A un nivel de sustitución inferior a 5%, la mezcla solo es influenciada por el área superficial del cemento (Moir e Kelham 1993).

(ii) El efecto de dilución ocurre cuando el contenido de cemento es reducido debido a la sustitución del cemento por FC (Irassar 2009). La reducción del contenido de cemento disminuye los productos de hidratación y, por lo tanto, afecta adversamente la resistencia a la compresión a edades iniciales y avanzadas, porosidad y la permeabilidad del concreto. El efecto de la dilución oculta cualquier otro efecto de FC en un nivel de reposición superior a 5%. Abajo de 5%, el efecto de dilución es minimizado (Tsvivilis et al. 2003). Aunque la dilución influya en las propiedades del sistema de cemento a todas las edades, ella es observada principalmente luego de 3 días (Kenai et al. 2004). Antes de 3 días, una porción del efecto de dilución es compensada por el efecto heterogéneo de nucleación del FC.

(iii) Parte de los productos de hidratación precipita, en la superficie de las partículas de FC (Irassar 2009). Este efecto depende principalmente de la finura del FC. El aumento de la finura de FC aumenta los lugares de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación (Ezziane et al. 2010). Eso acelera el proceso de hidratación del cemento y resulta en una ganancia más rápida de resistencia a edades iniciales (Irassar 2009). Además de eso, el área superficial del FC acomodará algunos de los productos de hidratación, lo que reduce el espesor de los productos de hidratación que revisten las partículas de cemento no hidratadas (Lin e Meyer 2009). Eso permite que la parte interna de las partículas de cemento no hidratadas, lo hagan más temprano y eso, acelera el proceso de hidratación.

1.2 Efecto químico del FC

La interacción química entre FC y otros productos de hidratación ha sido discutida. No obstante, trabajos de investigación de los últimos 20 años probaron que el FC no es un material químicamente inerte, sino un material parcialmente reactivo (Hooton et al. 2007, Hawkins et al. 2003). El FC reacciona con el monosulfato $((\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ y el hidrato de aluminato de calcio $((\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ para formar el mono-carboaluminato de calcio $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O})$, como se presenta en las Ecuaciones 1 y 2 (Kakali et al. 2000, Bentz 2006, Kuzel et al. 1996). Las reacciones entre FC y monosulfato e hidrato de aluminato de calcio ocurren luego del agotamiento de los iones de sulfato en el sistema; cuanto mayor es la finura del FC, más FC es consumido en esas reacciones (Hooton et al 2007).



La influencia del FC en las propiedades del concreto curado a temperatura ambiente (i.e., 23°C) ha sido bastante discutida en la literatura (Hooton et al. 2007, Hawkins et al. 2003, Irassar 2009). No obstante, los resultados en la literatura generalmente varían y en muchos casos, se contradicen. Esa contradicción es evidente en los resultados de trabajabilidad, propiedades mecánicas y desempeño de la durabilidad (Tennis et al. 2011, Ramezaniyanpour y Hooton 2013, Sirisawat et al. 2014). Además de eso, las informaciones sobre la influencia del FC cuando el concreto es curado a vapor son limitadas. Aun cuando la influencia del FC sea causada por una combinación de efectos físicos y químicos, ninguna elaboración sobre la influencia de cada efecto fue mencionada. Por tanto, es esencial identificar la influencia de cada efecto para entender como el FC interactúa en el sistema cementíceo y optimizar el uso del FC en aplicaciones pre-fabricadas/pre-tensadas.

El objetivo de este artículo es de disociar los efectos físicos y químicos del FC en sistemas de pasta y mortero. Eso fue logrado usando FC como un material filler inerte (brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que será referido como Mg con distribución granulométrica y finura semejantes. El concepto de uso de un material inerte para evaluar el efecto de un material reactivo no es nuevo. Sin embargo, ningún trabajo de investigación fue realizado para utilizar ese concepto para disociar los efectos físicos y químicos del FC y cuantificar la contribución de cada efecto separadamente.

Mg es un material inerte por naturaleza, pero puede reaccionar químicamente con la sílice amorfa en cenizas volantes en ambiente rico en sulfato (Zhang et al. 2014, Moore et al. 2009). No obstante, esa condición en la cual el Mg puede reaccionar químicamente, no se aplica en este estudio y por lo tanto el Mg fue considerado, un material inerte. El Mg fue usado para evaluar y medir los efectos físicos combinados del FC, mientras que el FC fue usado para medir los efectos físicos y químicos combinados. La diferencia en el desempeño entre las mezclas de FC y Mg es atribuida a la reacción química del FC.

Fueron evaluados los efectos fisicoquímicos del FC en el calor de hidratación, composición química y resistencia a la compresión del cubo. El calor de hidratación de las pastas de cemento fue medido a 23°C y 55°C durante 72 horas, utilizando Calorimetría Isotérmica. La composición química de las pastas de cemento fue medida a las 16 horas (luego la cura a vapor) y a los 28 días usando análisis térmico. La resistencia a la compresión del cubo de los morteros fue evaluada en 16 horas y 28 días.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Fue utilizado cemento HE del tipo CSA, sin calcáreo intermediario. El cemento fue facilitado por Lafarge Canadá Inc. Las propiedades físicas y químicas del cemento son presentadas en la Tabla 1. FC y Mg fueron facilitados por la Omya Canada Inc. y Aldon Corporation, respectivamente. La selección del Mg fue sobre la base de la reactividad química y dureza. El Mg es un material inerte y posee dureza Mohs semejante (i.e., 3) en comparación con el FC (Moore et al. 2009, Santhanam 2013). La dureza del Mg y el FC debe ser semejante para evitar la incorporación de una nueva variable en los resultados de resistencia a la compresión (Zhang et al. 2011). El FC presentó una finura de Blaine de 1125 m^2/kg , tamaño promedio de partícula de 3 μm densidad de 2,7. El Mg usado, presentó una finura de Blaine de 1450 m^2/kg , tamaño promedio de partícula de 4 μm y densidad de 2,4. Como la distribución granulométrica y la finura de Blaine del FC y Mg usados eran diferentes, ambos exigieron la modificación de la distribución granulométrica para obtener una distribución granulométrica y finura de Blaine semejantes. Esta modificación consistió en

Efectos físicos y químicos del filler calcáreo en la hidratación de la pasta de cemento y mortero curadas con vapor

tamizar el FC y Mg usando tamices de 10 μ m, 7 μ m, 5 μ m y 2 μ m y usar proporción igual retenida en cada tamiz. El tamizado fue realizado para garantizar una distribución granulométrica semejante de FC y Mg. Además de eso, la porción de FC pasante de 2 μ m fue molida, de modo que el producto final de FC tenga una finura de Blaine semejante en comparación con el Mg, 1450 \pm 30 m²/kg. La distribución granulométrica del cemento, FC y Mg es presenta en la Figura 1. El agregado fino (arena natural) y el agregado grueso (calcáreo triturado) fueron de la empresa Dufferin Aggregates. La densidad de la arena es de 2,72 y el módulo de finura de 2,84. Fue utilizado el Plastol 6400, un reductor de agua de alto alcance (RAAA), de la marca Euclid Chemical.

Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del cemento

Propiedades químicas y físicas	Cemento HE
SiO ₂ (%)	19.7
Al ₂ O ₃ (%)	5.0
Fe ₂ O ₃ (%)	3.3
CaO (%)	61.8
MgO (%)	2.5
SO ₃ (%)	4.1
Na ₂ O _{eq} (%)	0.7
C ₃ S (%)	54.0
C ₃ A (%)	8.0
C ₄ AF (%)	10.0
C ₂ S (%)	14.0
LOI at 1150 °C (%)	0.9
Blaine (m ² /kg)	505

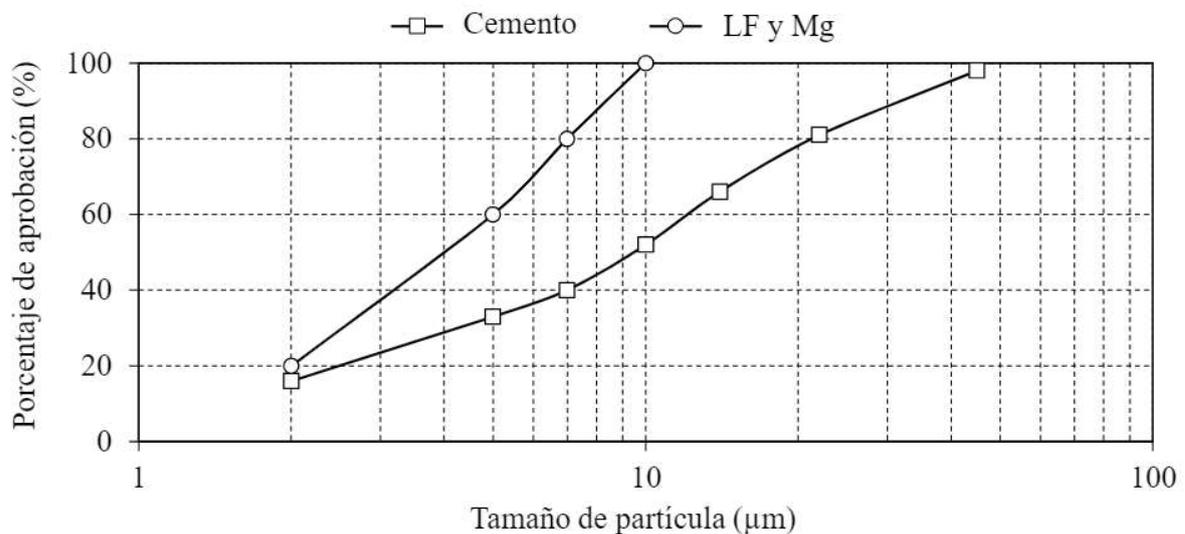


Figura 1. Distribución granulométrica de cemento, FC y Mg

2.2. Trazos

Tres trazos fueron evaluados. Para cada trazo, las pastas de cemento y mortero fueron preparadas. Los detalles de los trazos son presentados en la Tabla 2 para pasta de cemento y mortero. FC y Mg fueron utilizados para sustituir 15% en peso del cemento. La relación agua/cemento (a/c) fue mantenida constante en la pasta, mortero y concreto en 0,34. FC y Mg no fueron considerados materiales cementíceos en el cálculo de la relación a/c. Este proceso fue realizado de acuerdo con la Canadian Standards Association CSA A23.1-14. El uso de la relación a/c de 0,34 fue para

Efectos físicos y químicos del filler calcáreo en la hidratación de la pasta de cemento y mortero curadas con vapor

representar un a/c normalmente usado en concreto autocompactante (Esmailkhanian et al. 2014, Celik et al. 2015). No fue utilizado RAAA en pastas de cemento para evitar cualquier variación en el calor de hidratación o en los resultados del análisis térmico. La relación arena/cemento en los trazos de mortero fue de 2.

Tabla 2. Detalles de los trazos de pasta de cemento y mortero

Trazo	Cemento (% por peso)	Sustitución de cemento (% por peso)		Relación Arena/Cemento para mortero	Relación a/c
		FC	Mg		
C	100	0	0	2	0,34
FC	85	15	0	2	
Mg	85	0	15	2	

2.3. Régimen de curado

Las muestras de pasta y mortero fueron curadas a vapor a 55°C y 95% de humedad relativa (UR) por 16 horas, según lo presentado en la Figura 2. Fue utilizada una cámara ambiental de Cincinnati Sub-Zero de 0,45 m³. Una temperatura máxima de curado de 55°C fue usada para evitar cualquier formación de etringita tardía (Brunetaud et al. 2006). Luego del curado a vapor, las muestras fueron colocadas en agua saturada de cal a 23 °C hasta ser ensayadas.

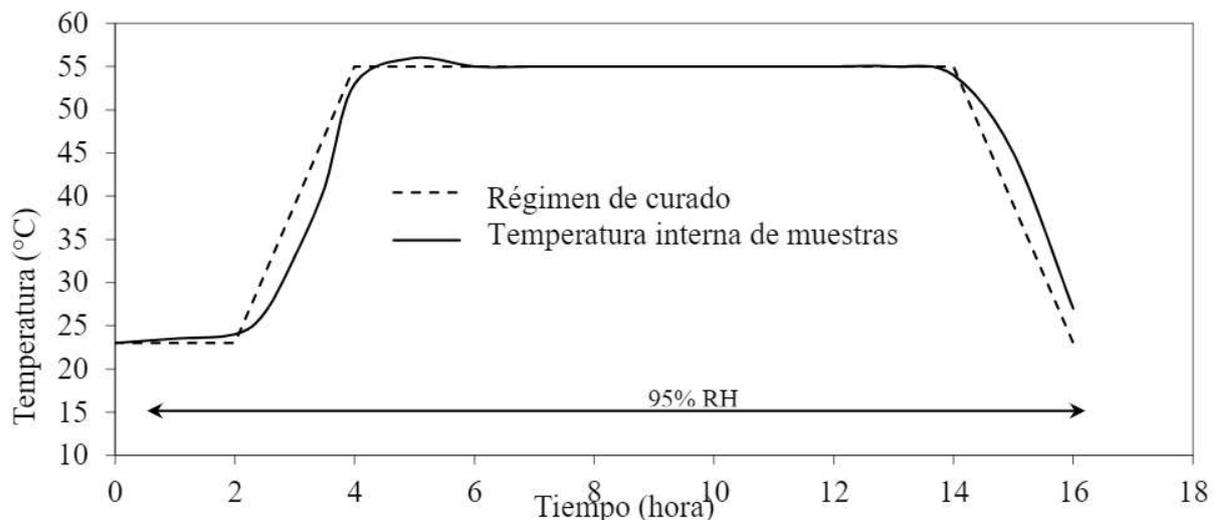


Figura 2. Régimen de curado a vapor

2.4. Métodos de ensayo

Muestras de pasta de cemento fueron utilizadas para el calor de hidratación y análisis térmico. Muestras de mortero fueron utilizadas para resistencia a la compresión del cubo.

2.4.1 Calor de hidratación

Para cada mezcla de pasta, el calor de hidratación fue medido a 23°C y 55°C durante un período de 72 horas, de acuerdo con la ASTM C1702-09 método B. Tres muestras fueron ensayadas para cada mezcla de pasta. Las pastas curadas a 23°C fueron ensayadas usando un calorímetro isotérmico (TAM Air) fabricado por Thermometric, a 55°C fue utilizado el calorímetro isotérmico I-Cal 8000 fabricado por Calmetrix. Antes de mezclar las pastas de cemento, todos los materiales fueron pre-acondicionados a una temperatura dentro de $\pm 2^\circ\text{C}$ de la temperatura de ensayo del calorímetro isotérmico. Eso fue hecho colocando los materiales en la cámara ambiental ajustada a $\pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura de ensayo del calorímetro isotérmico por 2 horas.

Efectos físicos y químicos del filler calcáreo en la hidratación de la pasta de cemento y mortero curadas con vapor

2.4.2 Análisis térmico

Los contenidos de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato de calcio (CaCO_3) e hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) fueron medidos en 16 horas y 28 días usando Gravimetría Térmica/Análisis Térmico Diferencial (TGA / DTA). Para cada trazo, fueron realizados dos ensayos TGA/DTA. Los ensayos fueron conducidos usando el Analisador Térmico Simultáneo Netzsch SA con temperatura máxima de 1100°C y tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$. El contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue utilizado para evaluar los productos de hidratación para cada trazo. Las muestras de pasta fueron liofilizadas hasta alcanzar peso constante. En el proceso de liofilización, las muestras de pasta fueron congeladas en nitrógeno líquido para interrumpir las reacciones de hidratación. Después de eso, las muestras de pasta fueron colocadas bajo vacío a -10°C . Bajo esas condiciones, el agua libre en las muestras de pasta de cemento es transformada de un estado sólido a un estado gaseoso sin pasar por el estado líquido. El uso de la liofilización en vez de secado por calor fue para evitar la pérdida de cualquier agua químicamente combinada.

El contenido de CaCO_3 fue utilizado para calcular la cantidad de FC consumido en la reacción química. El contenido inicial de CaCO_3 (antes de la mezcla), expresado en porcentaje de peso (% en peso), fue calculado de acuerdo con la Ecuación 3. El contenido final de CaCO_3 fue calculado usando la pérdida de peso TGA/DTA a aproximadamente 680 a 800°C , según se presenta en la Ecuación 4 (Maria 2011). La cantidad de FC reaccionada fue calculada usando la Ecuación 5.

$$\text{Cantidad inicial de } \text{CaCO}_3 \text{ (\% en peso)} = \frac{\text{Masa de FC}}{\text{Masa Total (cemento + FC + agua)}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Cantidad final de } \text{CaCO}_3 \text{ (\% en peso)} = \text{Pérdida de Masa (680 – 800}^\circ\text{C)} \times \frac{\text{Masa Molar } \text{CaCO}_3}{\text{Masa Molar } \text{CO}_2} \quad (4)$$

$$\text{FC reaccionado (peso)} = \text{cantidad inicial de } \text{CaCO}_3 - \text{cantidad final de } \text{CaCO}_3 \quad (5)$$

De igual forma, la cantidad inicial de Mg fue calculada usando las Ecuaciones 6. La pérdida de peso corresponde a la descomposición de Mg entre 350 y 400°C fue usada para calcular el contenido final de Mg, según se presenta en la Ecuación 7. La cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue medida usando la pérdida de peso TGA/DTA entre 450 y 500°C , según lo presenta en la Ecuación 8 (Maria 2011).

$$\text{Cantidad inicial de Mg (\% en peso)} = \frac{\text{Masa de Mg}}{\text{Masa Total (cemento + Mg + agua)}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Cantidad final de Mg (\% en peso)} = \text{Pérdida de masa (350 – 400}^\circ\text{C)} \times \frac{\text{Masa Molar } \text{Mg}(\text{OH})_2}{\text{Masa Molar } \text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

$$\text{Contenido de } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ medido (\% en peso)} = \text{Pérdida de Masa (450 – 500}^\circ\text{C)} \times \frac{\text{Masa Molar } \text{Ca}(\text{OH})_2}{\text{Masa Molar } \text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

2.4.3 Resistencia a la compresión del mortero

Para cada trazo de mortero, tres cubos fueron ensayados a las 16 horas y a los 28 días, en cuanto a la resistencia a la compresión, de acuerdo con la ASTM C109-12.

2.4.4 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X fue utilizada para identificar la fase de monocarboaluminato de calcio. A los 28 días, las muestras de pasta fueron secadas en estufa al vacío a 38 °C por 24 horas. Antes del ensayo de rayos-x, las muestras fueron trituradas y tamizadas para obtener un polvo de tamaño de partícula inferior a 45µm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Calor de hidratación

El calor total liberado durante las primeras 40 horas de hidratación de cada pasta curada a 23°C y 55°C es presentado en la Figura 3. La temperatura de curado de 23°C, durante las primeras 12 horas de hidratación, los trazos hechos con FC y Mg presentan el mayor calor total liberado en comparación con el trazo de control hecho con 100% de cemento. Cercano a las 14 horas, el calor total liberado a partir de todos los trazos era semejante. Luego de 14 horas, el trazo de control hecho con 100% de cemento presentó mayor calor total liberado en comparación con los trazos hechos con FC y Mg. En la temperatura de curado de 55°C, el trazo con FC presentó el mayor calor total liberado en comparación con el trazo con Mg y el trazo de control hecho con 100% de cemento. El trazo con Mg presentó calor total liberado mayor a las primeras 18 horas de hidratación en comparación con el trazo de control hecho con 100% de cemento. Luego de 18 horas, los trazos hechos con Mg y 100% de cemento tenían calor total liberado semejante. El aumento del calor total liberado de la pasta de cemento HE con adición de partículas finas (FC y Mg) se debe a la aceleración de la reacción de hidratación la cual está alineada con la literatura (Kumar et al. 2013, Ye et al. 2007, Pera et al., 1999). La precipitación de los productos de hidratación a partir de la solución de poros es asumida como siendo semejante en la superficie de partículas de FC y Mg una vez que ambos materiales presentan características físicas semejantes.

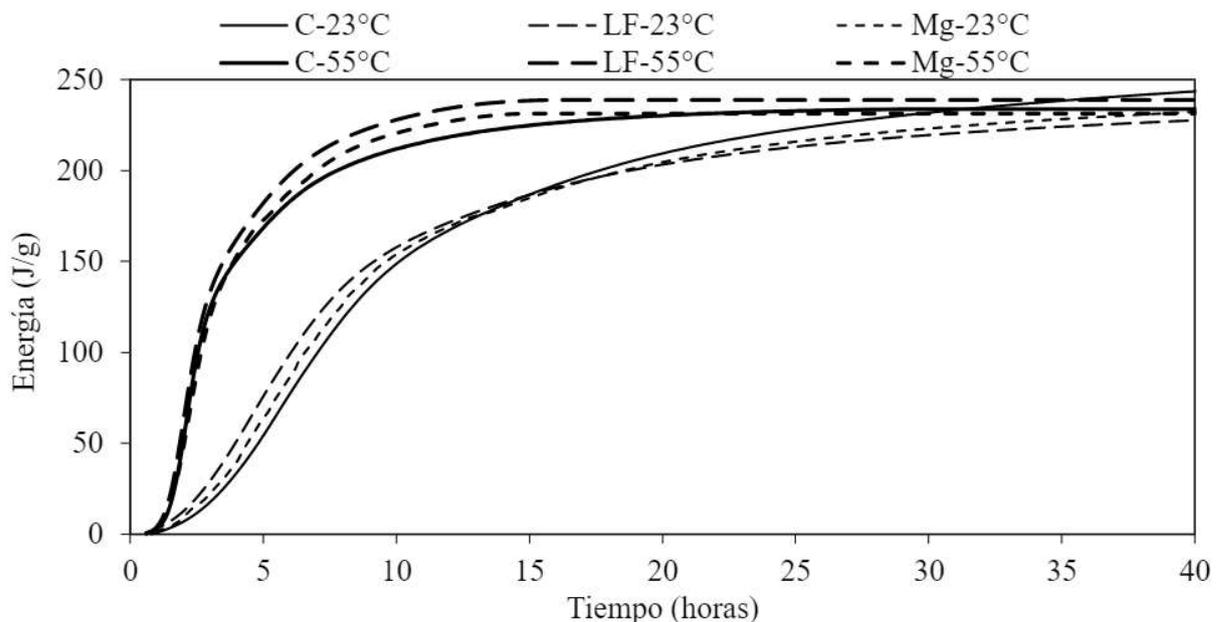


Figura 3. Efecto de la temperatura de curado (23°C y 55°C) en el calor liberado total por las pastas de cemento

El efecto físico del FC (la diferencia en los resultados entre el trazo de control hecho con 100% de cemento y el trazo con Mg) aumentó el calor de hidratación en comparación con el trazo de control hecho con 100% de cemento. Este aumento es causado por la nucleación heterogénea que causa aceleración en la tasa de hidratación. El efecto químico del FC (la diferencia en los resultados entre el trazo con FC y el trazo con Mg) mostró un aumento adicional en el calor de hidratación. Ese aumento en el calor de hidratación fue causado por la reacción química de FC y aluminato de calcio, que es una reacción química exotérmica (Chowaniec 2012). El efecto combinado (físico y químico) del FC fue influenciado por la temperatura de curado. Eso quedó evidente en el calor total liberado luego 40 horas, donde el FC redujo el calor total liberado cuando el curado a 23°C y aumentó el calor total liberado a 55°C en comparación con el trazo de control hecho con 100% de cemento.

3.2. Análisis térmico

El análisis térmico fue usado para medir la cantidad de FC reaccionado y para confirmar que el Mg es un material químicamente inerte. Además de eso, una evaluación relativa de los productos de hidratación fue realizada usando el contenido de Ca(OH)_2 . La pérdida de peso del análisis de TGA y los resultados del DTA son presentados en las Figuras 4 y 5, respectivamente. La Figura 4 presenta la pérdida de peso con la temperatura. La Figura 5(a) presenta los resultados de DTA para el trazo de control hecho con 100% de cemento, mientras que las Figuras 5(b) y (c) presentan los resultados de DTA para los trazos hechos con FC y Mg, respectivamente. Con base en datos medidos, el contenido de Ca(OH)_2 , CaCO_3 y Mg fue calculado usando las Ecuaciones 3 a 8. Los resultados en las Figuras 4 y 5(b) mostraron que la adición de FC aumentó el contenido de Ca(OH)_2 en 16 horas en comparación con el trazo de control hecho con 100% de cemento. El contenido de Ca(OH)_2 aumentó de 7,4% en peso en el trazo de control hecho con 100% de cemento para 8,6% en peso en el trazo con FC. Eso era esperado, ya que el área superficial adicional brindada por el FC actúa como puntos de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación. Eso acelera el proceso de hidratación, resultando en un mayor contenido de Ca(OH)_2 en el trazo con FC comparándolo con el trazo de control hecho con 100% de cemento. A los 28 días, el contenido de Ca(OH)_2 en el trazo con FC y el trazo de control hecho con 100% de cemento eran aproximadamente semejantes (11,9% en peso del trazo de control hecha con 100% de cemento y 12,2% en peso en el trazo con FC).

La cantidad de FC reaccionado en el trazo con FC fue de 1,4% en peso a las 16 horas y 2,5% en peso a los 28 días. Dividiendo la cantidad de FC reaccionado, por el contenido inicial de CaCO_3 brinda un porcentaje de FC reaccionado al total disponible de FC en el sistema (11,8% en 16 horas y 21,6% en 28 días). La cantidad de FC reaccionado a las 16 horas era aproximadamente 55% de la cantidad de FC reaccionado a los 28 días. Eso indica que la reacción del FC ocurrió al inicio del proceso de hidratación y explica el mayor calor de hidratación en el trazo con FC en comparación con el trazo con Mg y el trazo de control hecho con 100% de cemento.

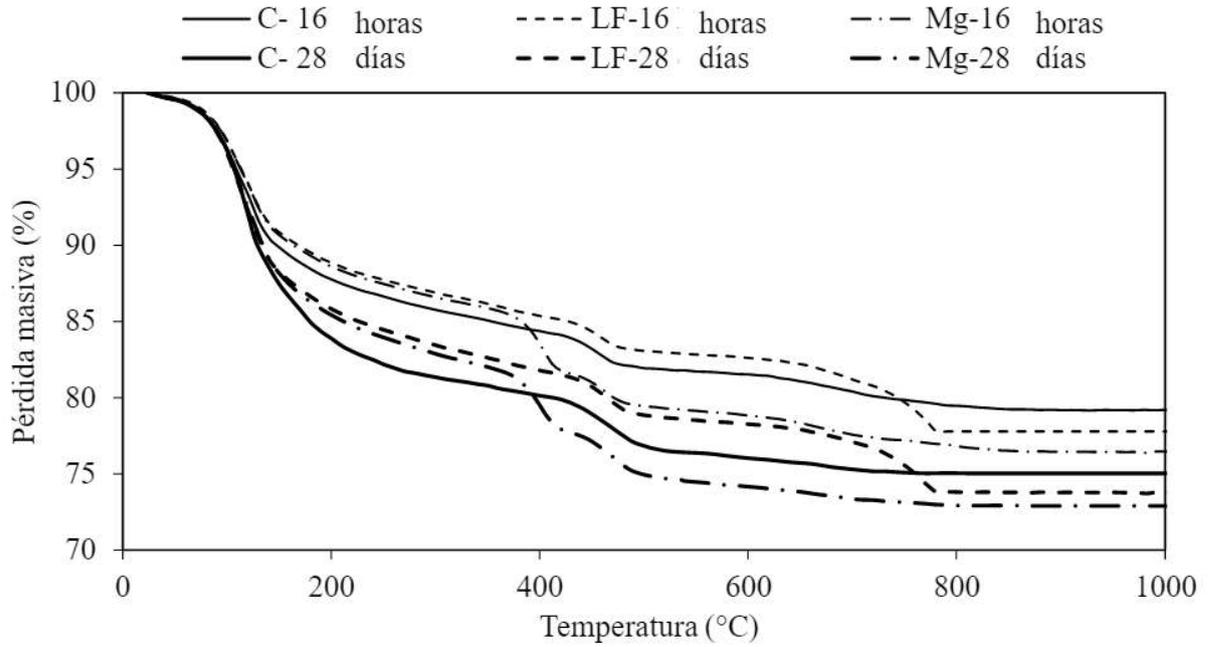
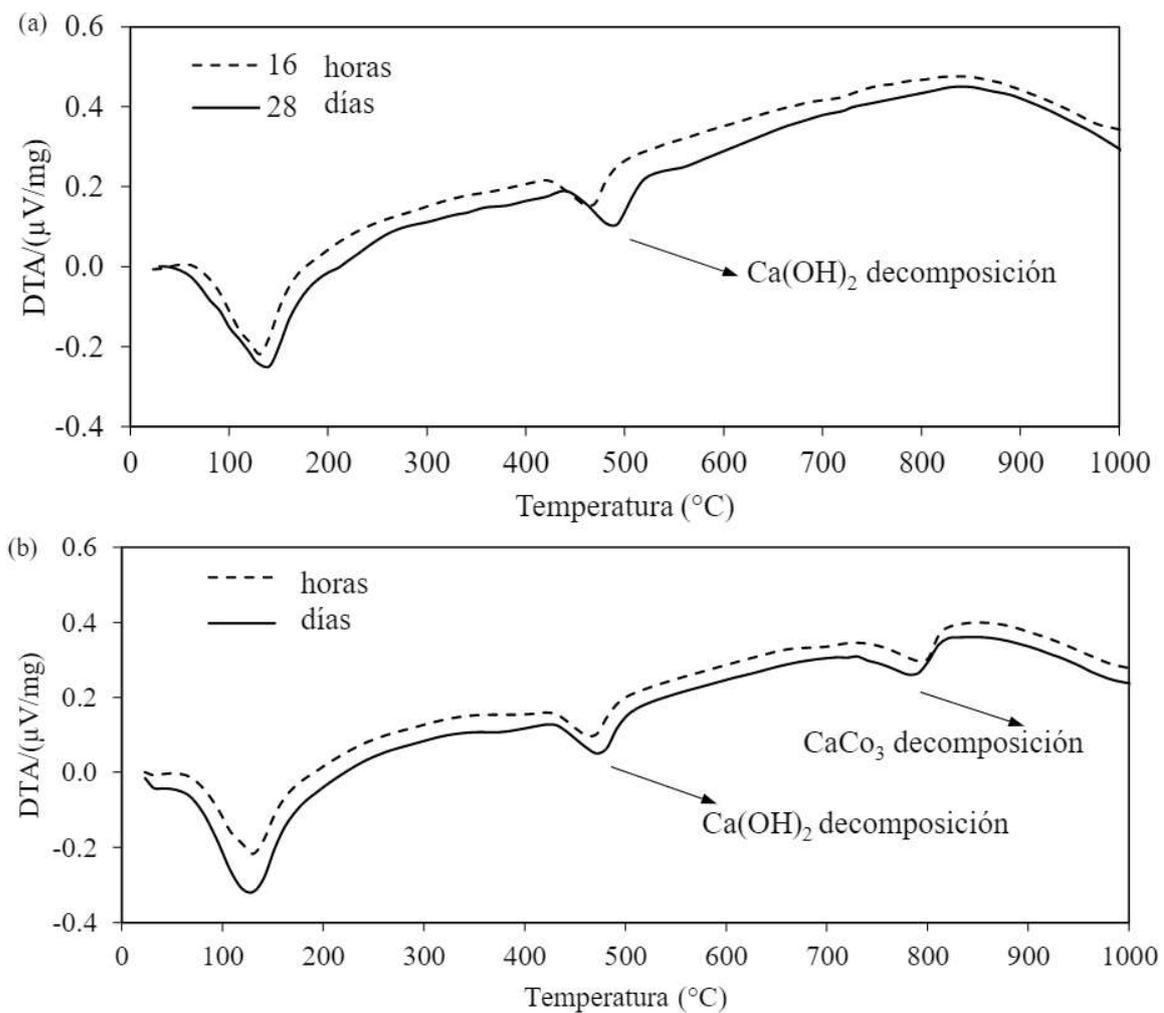


Figura 4. Efecto de la composición del trazo en la pérdida de peso TGA de las pastas de cemento a las 16 horas y 28 días.



Efectos físicos y químicos del filler calcáreo en la hidratación de la pasta de cemento y mortero curadas con vapor

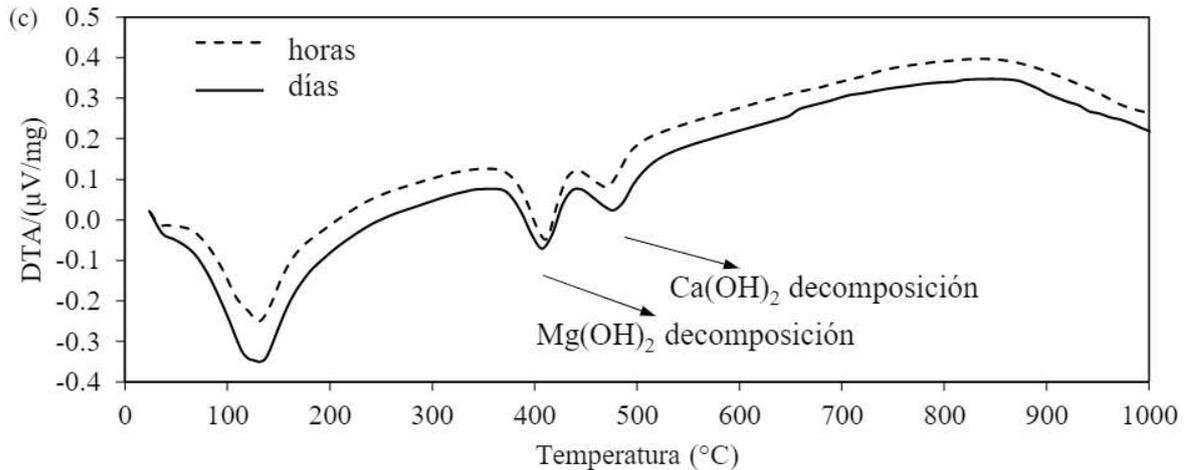
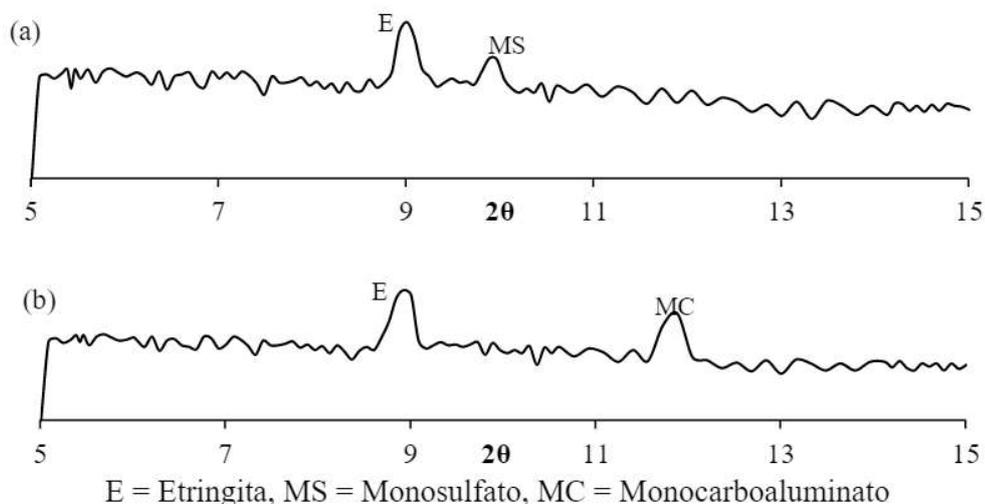


Figura 5. Efecto de la composición de trazo en los resultados de DTA de las pastas de cemento a las 16 horas y 28 días (a) 100% de cemento, (b) FC y (c) Mg

La adición de Mg también aumentó el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 16 horas en comparación con el trazo de control hecho con 100% de cemento, como se presenta en las Figuras 4 y 5(c). El contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumentó de 7,4% en peso en el trazo de control hecho con 100% de cemento para 8,2% en peso en el trazo con Mg. Eso ocurre debido al área superficial adicional que ofrece el Mg, que actúa como puntos de nucleación. A los 28 días, el trazo con Mg y el trazo de control hecho con 100% de cemento presentaron una cantidad semejante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (11,9% en peso). El contenido inicial y final de Mg fué semejante (11,6% en peso), independientemente de la edad del ensayo (i.e., 16 horas o 28 días). Eso confirma el comportamiento químicamente inerte del Mg.

3.3 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X fue usada para confirmar la presencia de monocarboaluminato de calcio, en la pasta de cemento hidratado, en el trazo con FC. La Figura 6 presenta los resultados de la difracción de rayos-X para el trazo de control (Figura 6.a) y el trazo con FC (Figura 6.b). Los resultados mostraron que un pico, a aproximadamente $12^\circ 2\theta$ representando mono-carboaluminato de calcio, fue observado en el trazo con FC mientras que el pico de monosulfato fue observado en los resultados de difracción de rayos-x del trazo de control.



E = Etringita, MS = Monosulfato, MC = Monocarboaluminato

Figura 6: Análisis de difracción de rayos X de las pastas de cemento a los 28 días (a) 100% de cemento y (b) FC

3.4. Resistencia a la compresión del mortero

Los resultados de la resistencia a compresión del cubo de los morteros a las 16 horas y 28 días son presentados en la Figura 7. Cada columna de la figura representa el promedio de tres ensayos. Los coeficientes de variación fueron inferiores a 5%. A las 16 horas, la adición de FC y Mg aumentó la resistencia a la compresión del cubo en 7% y 3%, respectivamente. A los 28 días, la resistencia de todos los trazos fue aproximadamente semejante (90 a 94 MPa).

El aumento de la resistencia a la compresión de 16 horas con la adición de Mg (efecto físico del FC) fue causado por dos factores. Inicialmente, las partículas finas de Mg rellenan los espacios vacíos entre las partículas mayores, lo que reduce la porosidad y aumenta la resistencia. Posteriormente el aumento de la tasa de hidratación con la adición de Mg aumenta los productos de hidratación y, por tanto, reduce la porosidad y aumenta la resistencia. Eso va, de acuerdo con los resultados obtenidos a partir del calor de hidratación y del análisis térmico. El efecto químico del FC (la diferencia entre los trazos con FC y Mg) mostró que la producción de monocarbonaluminato de calcio aumenta la resistencia en 16 horas. Aunque se haya observado un efecto distinto del FC y Mg en el calor de hidratación, análisis térmico, y los resultados de resistencia a la compresión a las 16 horas, ningún efecto fue observado a los 28 días.

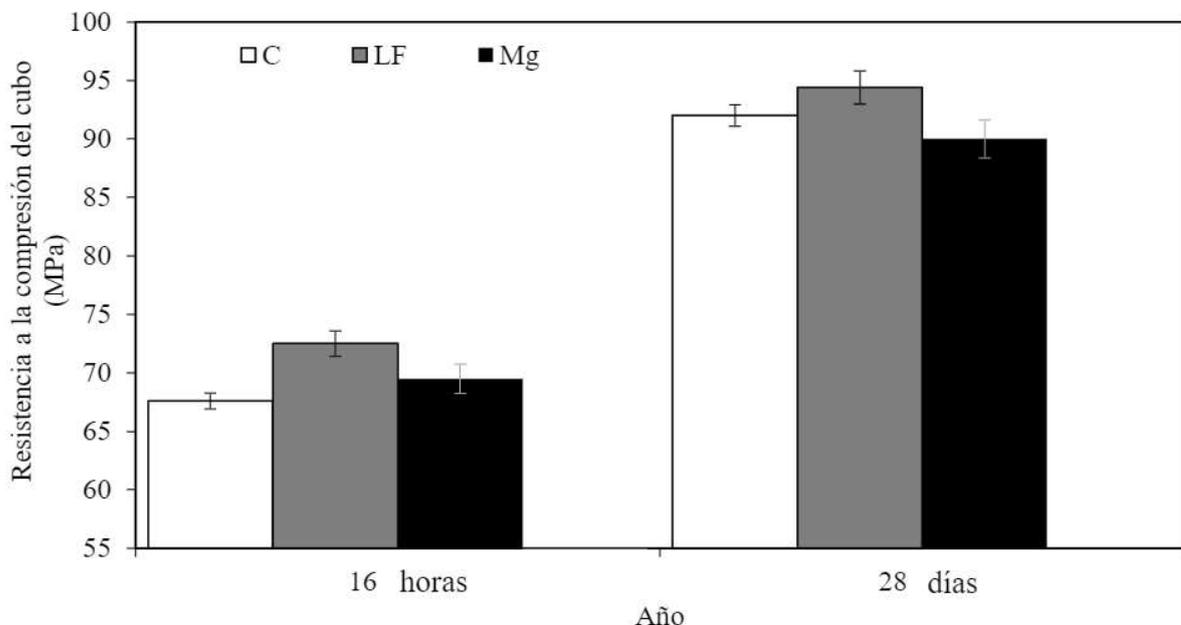


Figura 7. Efecto dos materiales fillers FC y Mg en resistencia a compresión do cubo de morteros as 16 horas e 28 días en comparación con o trazo de control

3.5. Efectos físicos y químicos del FC

El FC tiene efectos físicos y químicos que influyen en las propiedades del concreto. Esos efectos ocurren simultáneamente y es difícil evaluar la contribución de cada efecto individualmente. No obstante, usando un material inerte, como Mg, con propiedades físicas semejantes al FC, los efectos físicos y químicos del FC pueden ser disociados. El análisis térmico confirmó el comportamiento químicamente inerte del Mg. La diferencia en el desempeño entre el trazo con FC (efectos físicos y químicos) y el trazo con Mg (efecto físico) define la influencia del efecto químico del FC (i.e., mono-carboaluminato de calcio). En la siguiente discusión el efecto combinado de la modificación de la distribución de tamaño de partícula, dilución y nucleación heterogénea es referido como el efecto físico del FC, en cuanto la reacción química del FC es referida como el efecto químico del FC.

A las 16 horas, los efectos físicos y químicos del FC aumentaron la resistencia a la compresión del

mortero. A los 28 días, el efecto físico del FC tuvo un impacto negativo en la resistencia a la compresión del mortero. Por el contrario, el efecto químico del LF aumentó la resistencia a la compresión del mortero. Estudios adicionales serán necesarios para examinar la interacción entre permeabilidad, sortividad y distribución de poros.

4. CONCLUSIÓN

Las siguientes conclusiones aplican a los resultados de este estudio:

- El efecto físico del FC aumenta la resistencia a la compresión del mortero a las 16 horas. Este aumento es debido a la aceleración en la tasa de hidratación y reducción en la porosidad. Mientras que el aumento de la resistencia a la compresión del mortero fue disminuido a los 28 días debido al efecto de dilución.
- La reactividad del FC y la producción de mono-carboaluminato de calcio tuvieron un papel importante en el aumento de la resistencia a la compresión y de la microestructura de las muestras de mortero a las 16 horas y a los 28 días.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fué apoyada por el Programa de Financiamiento de Innovaciones en Infraestructura Rodoviária del Ministério de Transportes de Ontário. Las opiniones expresadas en este informe son de responsabilidad de los autores y pueden no reflejar necesariamente las opiniones y políticas del Ministério de los Transportes de Ontário. Los autores quisieron agradecer el apoyo a la investigación en Herramientas e Instrumentos de Investigación NSERC por la cámara ambiental. Los autores agradecen a Holcim Canada por donar el cemento y a Omya Canada por donar el calcáreo, la Euclid Admixture Canada Inc. por donar los aditivos químicos y Dufferin Aggregates por donar la arena y agregado grueso.

6. REFERENCIAS

- ASTM International (2010). “*ASTM C1202: Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration.*”, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM International (2012). “*ASTM C109: Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens).*”, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM International (2013). “*ASTM C1585: Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes.*”, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM International (2009). “*ASTM C1702: Standard test method for measurement of heat of hydration of hydraulic cementitious materials using isothermal conduction calorimetry.*”, West Conshohocken, PA, USA.
- Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E., Bahadori A., (2013). “*Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry.*” *Journal of Cleaner Production*, 51, 142–161. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>
- Bentz, D. (2006), “*Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D.*” *Cement and Concrete Composites*, 28 (2), 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.10.006>
- Bentz, D., Irassar, E., Bucher, B., Weiss, W., (2009). “*Limestone fillers conserve cement: part 1: an analysis based on power's model.*” *Concrete International*, 31 (11), 41–46.

- Brunetaud, X., Linder, R., Divet, L., Duragrin, D., Damidot, D. (2006). “*Effect of curing conditions and concrete mix design on the expansion generated by delayed ettringite formation.*” *Materials and Structures*, 40 (6), 567–578. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9163-3>
- BIBM (2014), *European Precast Concrete Factbook*, 1–12. URL: <https://bibm.eu/wp-content/uploads/2019/07/BIBM-Factbook-2014.pdf>
- Celik, K., Meral, C., Petek Gursel, A., Mehta, P. K., Horvath, A., Monteiro, P. J. M. (2015). “*Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended Portland cements containing fly ash and limestone powder.*” *Cement and Concrete Composites*, 56, 59–72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.003>
- Chowaniec, O., (2012). “*Limestone addition in cement.*” Doctoral Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland.
- Canadian Standards Association (CSA) (2009). “*A23.1/A23.2: Concrete materials and methods of concrete construction/test methods and standard practices for concrete.*”, Ottawa, Canada.
- Canadian Standards Association (CSA) (2014). “*A23.1/A23.2: Concrete materials and methods of concrete construction/test methods and standard practices for concrete.*”, Ottawa, Canada.
- Esmailkhanian, B., Khayat, K. H., Yahia, A., Feys, D. (2014). “*Effects of mix design parameters and rheological properties on dynamic stability of self-consolidating concrete.*” *Cement and Concrete Composites*, 54, 21–28, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.001>
- Ezziane, K., Kadri, E., Hallal, A., Duval, R. (2010). “*Effect of mineral additives on the setting of blended cement by the maturity method.*” *Materials and Structures*, 43(3), 393–401. <https://doi.org/10.1617/s11527-009-9498-7>
- Gao, F. (2012). “*Advances in polymer nanocomposites, types and applications*”. 1st ed. Woodhead Publishing, England.
- Hawkins, P., Tennis, P., Detwiler, R., (2003). “*The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review.*” EB227, The Portland Cement Association (PCA), 5–36. ISBN: 0-89312-229-7.
- Hooton, D., Nokken, M., Thomas, M., (2007). “*Portland-limestone cement: state-of-the-art report and gap analysis for CSA A 3000.*” SN3053, Cement Association of Canada, 1–59.
- Irassar, E. (2009). “*Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - a review.*” *Cement and Concrete Research*, 39 (3), 241–254. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.007>
- Kakali, G., Tsvivilis, S., Aggeli, E., and Bati, M., (2000). “*Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃.*” *Cement and Concrete Research*, 30 (7), 2–6. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00292-1)
- Kenai, S., Soboyejo, W., Soboyejo, A. (2004). “*Some engineering properties of limestone concrete.*” *Materials and Manufacturing Processes*, 19 (5), 949–961. <https://doi.org/10.1081/AMP-200030668>
- Kumar, A., Oey, T., Falla, G. P., Henkensiefken, R., Neithalath, N., Sant, G. (2013). “*A comparison of intergrinding and blending limestone on reaction and strength evolution in cementitious materials.*” *Construction and Building Materials*, 43, 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.032>
- Kuzel, H., Baier, H. (1996). “*Hydration of calcium aluminate cements in the presence of calcium carbonate.*” *European Journal of Mineralogy*, 8(1), 129–141. <https://doi.org/10.1127/ejm/8/1/0129>
- Lin, F., Meyer, C. (2009). “*Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure.*” *Cement and Concrete Research*, 39 (4), 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.014>
- Maria, F. (2011). “*Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.*” Geological Institute of Hungary, Budapest, 13–55. ISBN 978-963-671-288-4.
- Mohammadi, J., South, W. (2016). “*Effects of intergrinding 12% limestone with cement on properties of cement and mortar.*” *Journal of Advanced Concrete Technology*, 14 (5), 215–228. <https://doi.org/10.3151/jact.14.215>

- Moir, G., Kelham, S. (1993). “*Performance of limestone-filled cements.*” Building Research Establishment report. Her Maj.'s Stat. Off. London, Watford, 245, ISBN: 0851255671
- Moore, J., Stanitski, C., Jurs, P. (2009). “*Principles of chemistry: the molecular science.*” 1st ed., Brooks Cole, USA, 143–148. ISBN0495390798.
- Péra, J., Husson, S., Guilhot, B. (1999). “*Influence of finely ground limestone on cement hydration.*” *Cement and Concrete Composites*, 21 (2), 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00020-1)
- Ramezaniapour, A. M., Hooton, R. D. (2013). “*Sulfate resistance of Portland-limestone cements in combination with supplementary cementitious materials.*” *Materials and Structures*, 46 (7), 1061–1073. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9953-8>
- Santhanam, M. (2013). “*Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments.*” RILEM State-of-the-Art Reports, 10, 75–90.
- Schmidt, M. (1992). “*Cement with interground additives– capabilities and environmental relief, part 1.*” *Zement- Kalk-Gips*, 45 (2), 64–69.
- Sellevoid, E., Bager, D., Klitgaard-Jensen, E., Knudsen, T. (1982). “*Silica fume-cement pastes: hydration and pore structure.*” *Condensed Silica Fume in Concrete*, Institutt for Bygningsmateriallære, Norges Tekniske Høgskole, Norway, BML 82.610, 19–50.
- Sirisawat, I., Baingam, L., Saengsoy, W., Krammart, P., and Tangtermsirikul, S. (2014). “*Sodium and magnesium sulfate resistance of mortars with interground limestone and limestone powder replacing cements*”. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 12 (10), 403-412. <https://doi.org/10.3151/jact.12.403>
- Tennis, P. D., Thomas, M. D. A., Weiss, W. J. (2011), *State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15%*, SN3148, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 78 pages.
- Tikkanen, J., Cwirzen, A., and Penttala, V. (2011). “*Mineral powder concrete – effects of powder content on concrete properties.*” *Magazine of Concrete Research*, 63 (12), 893–903. <https://doi.org/10.1680/mac.10.00048>
- Tsivilis, S., Tsantilas, J., Kakali, G., Chaniotakis, E., and Sakellariou, A. (2003). “*The permeability of Portland limestone cement concrete.*” *Cement and Concrete Research*, 33 (9), 1465–1471. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00092-9)
- Geological Survey, U. S. (2014). *Mineral commodity summaries*; February. <https://doi.org/10.3133/70100414>
- Wang, J. (2010). “*Hydration mechanism of cements based on low-CO₂ clinkers containing belite, ye’elimite and calcium alumino-ferrite.*” PhD Thesis, University of Lille, France.
- Yang, C. C., Chiang, C. T. (2005). “*On the relationship between pore structure and charge passed from RCPT in mineral-free cement-based materials.*” *Materials Chemistry and Physics*, 93 (1), 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.044>
- Ye, G., Liu, X., De Schutter, G., Poppe, M., Taerwe, L. (2007). “*Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes.*” *Cement and Concrete Composites*, 29 (2), 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.09.003>
- Zhang, T., Vandeperre, L. J., Cheeseman, C. R. (2014). “*Formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) cement pastes using sodium hexametaphosphate.*” *Cement and Concrete Research*, 65, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.001>
- Zhang, P., Li, S. X., and Zhange, Z. F. (2011). “*General relationship between strength and hardness.*” *Materials Science and Engineering: A*, 529, 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.061>