



Escola de Camins
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

Estudio de las propiedades a flexión del cemento con filler de carbonato de calcio

Trabajo realizado por:

Pau Graña Atcher

Dirigido por:

Dra. Marilda Barra

Dr. Diego Fernando Aponte

Dra. Luciana Restuccia

Grado en:

Ingeniería Civil

Barcelona, septiembre de 2018

TRABAJO FINAL DE GRADO

Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental ETSECCPB

Dipartimento di Ingegneria Strutturale, Edile e Geotecnica
Politecnico di Torino

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES A FLEXION DEL CEMENTO
CON FILLER DE CARBONATO DE CALCIO**

Autor

PAU GRAÑA ATCHER

Tutores

Dra. Marilda Barra

Dr. Diego Aponte

Tutor Externo

Dra. Luciana Restuccia

Universidad Politécnica de Cataluña

Ingeniería Civil y Ambiental

Politecnico di Torino

Ingenieria Strutturale, Edile e Getecnica

Barcelona, septiembre 2018

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a la Dra. Marilda Barra y al Dr. Diego Fernando Aponte por haber estado siempre a disposición por cualquier problema y facilitarme mucho el trabajo.

En segundo lugar agradecer a la Dra. Luciana Restuccia y a la Ing. Isabella Cosentino por ayudarme a realizar mi actividad experimental y enseñarme el funcionamiento de toda la maquinaria del laboratorio.

Agradecer y felicitar a mis compañeros de laboratorio al hacerme el trabajo mucho más agradable y satisfactorio. También a todos los compañeros de mi promoción que han pasado a formar parte de mi vida.

Por último y en especial mención agradecer a mi familia que siempre me haya apoyado y empujado en los momentos más difíciles.

RESUMEN

El trabajo de final de grado tiene como objetivo profundizar en el conocimiento del comportamiento del cemento y sus propiedades al hidratarse.

También se resume cómo funcionan los ensayos de tensión- deformación para materiales con un comportamiento elástico-lineal y la mecánica de la fractura al agrietarse las probetas de cemento basado en los estudios de Griffith y Irwin.

Previo al estudio experimental, se ha realizado una búsqueda de las investigaciones de cementos con adición de carbonato de calcio para comprender mejor los resultados obtenidos.

En la actividad experimental se han realizado probetas de cemento sin y con adición de carbonato de calcio al 1, 1,5 y 2 % en peso de cemento. Se han realizado los ensayos a flexión con tres puntos de apoyo (TPB) para analizar la fuerza máxima, la energía de fractura, el módulo de fractura y el módulo de Young de las muestras a 7 días utilizando el método húmedo y seco. Estos resultados han mostrado un incremento significativo, respecto a las probetas blancas de cemento, al aumentar el porcentaje en términos de resistencia a fractura y mejoras en la ductilidad y tenacidad. Esto podría ser debido al incremento de resistencia mecánica como consecuencia del aumento de los productos de hidratación.

También se han realizado probetas a 28 días con la metodología a seco ya que es la que tiene unos mejores resultados en comparación con las de 7 según la literatura consultada. Los resultados obtenidos en el laboratorio han sido inferiores a los esperados y se deberían de repetir en futuras líneas de investigación.

Todas las muestras realizadas han mostrado una dispersión muy alta, aun siendo ensayos con cementos. La principal explicación posiblemente deriva de una mala dispersión de las partículas de carbonato de calcio.

ABSTRACT

The final degree work has been based on the deepening knowledge of the behavior of cement and its properties when hydrated.

It also summarizes how tension-strain tests work for materials with an elastic-linear behavior and the fracture mechanics when cracking the cement specimens based on the Griffith and Irwin studies.

Prior to the experimental study, a research search of cements with the addition of calcium carbonate was carried out to better understand the results obtained.

In the experimental activity, cement samples without and with the addition of calcium carbonate at 1, 1.5 and 2% by weight of cement were made. Three points bending test (TPB) have been performed to analyze the maximum strength, fracture energy, modulus of fracture (MOR) and Young's modulus of the samples at 7 days using the wet and dry method. These results have shown a significant increase, with respect to the white cement specimens, by increasing the percentage in terms of resistance to fracture and improvements in ductility and tenacity. This could be due to the increase of mechanical resistance due to the increase of the hydration products.

28 day specimens were also made with the dry method since it has the best results at 7 days compared to the literature. These have given results much lower than expected and should be repeated in future lines of research.

All the samples made have shown a very high dispersion, even being tests with cements. The main explanation possibly derives from a poor dispersion of calcium carbonate particles.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES A FLEXION DEL CEMENTO CON FILLER DE CARBONATO DE CALCIO	V
AGRADECIMIENTOS.....	i
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
<u>1 INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
<u>2 ESTADO DEL CONOCIMIENTO</u>	<u>3</u>
2.1 EL CEMENTO	3
2.1.1 Origen del cemento Portland y su fabricación	3
2.1.2 Composición química y componentes del cemento	6
2.1.3 Proceso de hidratación y reacciones de la pasta de cemento	10
2.1.4 Fraguado y proceso de endurecimiento.....	14
2.1.5 Volumen de los productos de hidratación	17
2.1.6 Tipos de poros y agua retenida en la pasta de cemento	19
2.1.7 Calor de hidratación	22
2.1.8 Efecto de las características del cemento en la resistencia y la estructura	24
2.1.9 Componentes del cemento/adiciones y aditivos	27
2.1.10 Características de los tipos de cemento más usados y su clasificación según la normativa española y europea.....	37
2.1.11 Mecánica de la fractura.....	45
2.2 EFECTOS DE LA ADICIÓN DE CARBONATO DE CALCIO EN EL CEMENTO	52
2.2.1 Estructura y obtención del carbonato de calcio y sus características de interés como filler calcáreo	52
2.2.2 Pastas de cemento con adición de carbonato de calcio	53
2.2.3 Beneficios ambientales	57
<u>3 ACTIVIDAD EXPERIMENTAL.....</u>	<u>59</u>
3.1 Materiales	59
3.2 Metodología	61

3.2.1 Máquinas y utensilios utilizados en el proceso de fabricación, curado y corte de las probetas	61
3.2.2 Recetas utilizadas.....	64
3.2.3 Ensayos	66
<u>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	<u>70</u>
<u>5 CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN</u>	<u>81</u>
<u>6 REFERENCIAS</u>	<u>83</u>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Compuestos principales que se usan para definir el cemento portland....	6
Tabla 2-2. Composición de los óxidos de cemento portland.....	9
Tabla 2-3. Calor de hidratación de compuestos puros	23
Tabla 2-4. Prescripciones mecánicas y físicas de los cementos comunes. Tabla AI.1.3 (RC-16).	38
Tabla 2-5. Clasificación cementos comunes. Tabla AI.1.1a (RC-16).....	40
Tabla 2-6. Requisitos de granulometría para el filler calcáreo según la norma europea EN 13139.....	52
Tabla 3-1. Composición cemento.....	59
Tabla 3-2. Requisitos químicos.....	59
Tabla 3-3. Requisitos físicos.....	59
Tabla 3-4. Requisitos mecánicos.....	59
Tabla 3-5. Propiedades físicas y químicas del carbonato de calcio NICEM.	60
Tabla 3-6. Porcentajes del tamaño de las partículas de carbonato de calcio que pasan por cada tamiz.....	60
Tabla 3-7. Tabla de las cantidades de los componentes de la actividad experimental.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Esquema del proceso de fabricación seco.....	5
Figura 2-2. Estructuras de cristales de $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	7
Figura 2-3. Estructura de cristales de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	8
Figura 2-4. Velocidades de hidratación de los compuestos puros del cemento portland.....	11
Figura 2-5. Rango de evolución del calor del cemento hidratado para una relación agua/cemento de 0,4 en el tiempo en horas.	13
Figura 2-6. Influencia de la relación entre aluminatos y sulfatos en el fraguado de la pasta de cemento hidratada.	15
Figura 2-7. Representación de los cambios volumétricos explicados en esta sección.....	18
Figura 2-8. Modelo simplificado de la estructura de la pasta de cemento.	19
Figura 2-9. Interacción entre la fracción de cemento hidratado y la relación agua/cemento, hasta que los poros capilares dejan de ser continuos.	20
Figura 2-10. Probable estructura de los silicatos hidratados.....	21
Figura 2-11. Influencia de la finura del cemento en la resistencia.	25
Figura 2-12. En el lado izquierdo, resistencia de los compuestos puros según Bogue. A la derecha, el desarrollo de la resistencia según Beaudoin y Ramachandran.....	26

Figura 2-13. Efecto en la resistencia del aditivo de cloruro de calcio a la izquierda. Efecto en el tiempo de fraguado al agregar cloruro de calcio a la pasta de cemento portland a la derecha.....	32
Figura 2-14. Influencia de la temperatura ambiente en el tiempo de fraguado inicial del hormigón en distintos porcentajes en peso de cemento.	33
Figura 2-15. Representación de la formación de grumos de partículas de cemento antes de la agregación del aditivo y dispersión de los grumos después de la adición. (Adaptado de PC krejger an admixtures the cosntrucccion press 1980.....	34
Figura 2-16. Representación de una cadena polar absorbida en la superficie de la partícula de cemento cuando los aditivos con varios grupos polares aniónicos en la cadena del hidrocarburo se agrega al sistema agua-cemento. Así la tensión superficial del agua disminuye y las partículas de cemento se vuelven hidrofílicas.	34
Figura 2-17. Fórmulas de los surfactantes utilizados como reductores de agua.....	34
Figura 2-18. Influencia del contenido de C ₃ A, a relación constante del resto de componentes, sobre el incremento en el flujo de mortero a una adición de 0,2 por ciento de un aditivo lignosulfato.	35
Figura 2-19. En la parte izquierda, microfotografía de la floculación de las partículas en una suspensión de agua-cemento portland sin aditivos. En la parte derecha, microfotografía del sistema después de la dispersión con superfluidificante.....	36
Figura 2-20. Modos de deformación de grieta descritos por Broek y que se definen en la UNE 7540.....	45
Figura 2-21. Diagrama tensión-deformación.....	46
Figura 2-22. En la izquierda, agujero elíptico de la placa plana. En la derecha, evaluación de la energía superficial.	48
Figura 2-23. Estimación de la zona plástica de Irwin.	51
Figura 2-24. Estructura química del carbonato de calcio.....	52
Figura 2-25. Proporción hidratada y evolución del calor de hidratación del C ₃ S en presencia de CaCO ₃	55
Figura 2-26. SEM. a)b) evolución de la hidratación de cemento OPC a 3 y 28 días. b)d)e) evolución cemento con adición del 5 wt% de CaCO ₃ a 3, 28 y 90 días respectivamente.	57
Figura 3-1. Curva granulométrica carbonato de calcio.	61
Figura 3-2. Balanza técnica de laboratorio.	61
Figura 3-3. Espátulas, beakers, frascos, pipetas y cucharas de laboratorio.	62
Figura 3-4. Agitador de acero inoxidable y proceso de mezclado.....	62
Figura 3-5. Proceso de versado de la mezcla.....	63
Figura 3-6. Sierra de disco diamante metalografica.....	64
Figura 3-7. Método de mezclado a seco.....	65
Figura 3-8. Prueba de flexión TPB.....	66
Figura 3-9. Probeta preparada para sujetar el extensómetro.	67
Figura 3-10. Peróxido de benzoílo y metacrilato de metilo	67

Figura 3-11. Dimensiones de una muestra que sigue el JCI-S-001 standard.....	68
Figura 4-1. Resultados de las pruebas de resistencia a flexión sobre tres puntos a 7 días (TPB).....	71
Figura 4-2. Resultados del módulo de fractura (MOR) de las pruebas a 7 días.....	72
Figura 4-3. Resultados de la energía de fractura de las pruebas a 7 días siguiendo el JCI-S-001 standard.....	73
Figura 4-4. Resultados del módulo de Young de las probetas a 7 días.	74
Figura 4-5. Gráfico comparativo de las curvas F-CMOD más representativas de los ensayos.	75
Figura 4-6. Comparación de los resultados medios de las fuerzas máximas a flexión a 7 y 28 días de las primeras muestras.	76
Figura 4-7. Comparación de los resultados medios de los módulos de fractura a 7 y 28 días de las primeras muestras.....	76
Figura 4-8. Comparación de los resultados medios de las energías de fractura a 7 y 28 días de las primeras muestras.....	77
Figura 4-9. Comparación de los resultados medios de los módulos de Young a 7 y 28 días de las primeras muestras.....	77
Figura 4-10. Comparación de los resultados medios de las fuerzas máximas a flexión a 7 y 28 días de las segundas muestras.....	78
Figura 4-11. Comparación de los resultados medios de los módulos de fractura a 7 y 28 días de las segundas muestras.....	79
Figura 4-12. Comparación de los resultados medios de las energías de fractura a 7 y 28 días de las segundas muestras.	79
Figura 4-13. Comparación de los resultados medios de los módulos de Young a 7 y 28 días de las segundas muestras.....	80

1 INTRODUCCIÓN

El consumo de cemento mundial va en aumento, pudiendo alcanzar en 2030 la cuantiosa cifra de las 5.000 Mt al año. Su composición con carácter adhesivo y cohesivo es la más usada en el mundo de la construcción, junto con agregados formando hormigón o mortero, por su durabilidad y excelentes propiedades a esfuerzos y deformaciones compresivas a un precio muy asequible.

En la actualidad tiene un papel esencial, por su uso e importancia, en la evolución y desarrollo de las poblaciones, aunque la creación provoca un impacto ambiental muy importante. Por cada tonelada de cemento producido se emite casi una tonelada de CO₂ a la atmosfera, principal causante del cambio climático y el aumento de la temperatura en la escorza terrestre.

En busca de reducir las emisiones se está trabajando en distintas soluciones. Una de ellas es la del uso de adiciones remplazando parte del clinker de portland garantizando unas propiedades mecánicas y químicas similares.

El caso particular que abarca este trabajo es el de la adición de carbonato de calcio, ya que éste se obtiene de las mismas fuentes que las materias primas del Clinker de portland y podría suponer una reducción considerable de emisiones de CO₂ en el transporte y proceso de fabricación.

El primer objetivo de este trabajo ha sido documentarse sobre el origen y comportamiento del cemento portland, incluyendo las características y propiedades principales de los componentes anhidros y de sus productos de hidratación para poder entender y comprender todos los fenómenos que le rodean.

En segundo lugar se ha buscado en literatura la información sobre la adición de carbonato de calcio en el cemento de portland para comprender mejor los resultados obtenidos de la actividad experimental y poder sacar conclusiones consolidadas con el conocimiento de la comunidad científica.

En la parte de la actividad experimental se ha buscado aprender y captar el funcionamiento y las distintas metodologías que engloban la realización y ensayo de probetas de cemento. En el trabajo siguiente se han realizado probetas sin y con adición de carbonato de calcio del 1, 1,5 y 2 % en masa de cemento y se han ensayado a flexión utilizando el ensayo con tres puntos de apoyo (*Three points bending test*, TPB) para analizar los parámetros de fuerza máxima, energía de fractura, módulo de fractura (*Modulus of Rupture*, MOR) y módulo de Young de cada una de ellas.

Con los datos que se han obtenido se ha realizado una comparación y discusión de los resultados de las muestras en función del conocimiento adquirido durante el trabajo y la literatura técnica consultada.

Para finalizar se ha hecho crítica del trabajo y se ha pensado en futuras líneas de investigación para complementarlo y mejorarlo.

2 ESTADO DEL CONOCIMIENTO

2.1 EL CEMENTO

2.1.1 Origen del cemento Portland y su fabricación

Para entender de donde proviene el cemento Portland y el porqué de su uso, a continuación se aportará una breve definición y explicación de su origen.

El cemento es un material con propiedades adhesivas y cohesivas que con adición de un conglomerante, en este caso agua, forma una masa de distintos materiales que en conjunto tienen la capacidad de formar un cuerpo compacto capaz de endurecer. En el mundo de la construcción su uso principal reside en la fabricación del mortero y el hormigón.

Se habla de cementos hidráulicos ya que tienen la propiedad de fraguar y endurecer bajo o sumergidos en agua. Principalmente están compuestos de silicatos y aluminatos de cal. Existen cementos naturales, cementos portland y cementos de alta alúmina.

La utilización de materiales cementantes en la construcción es muy antigua. Las primeras evidencias las encontramos en las antiguas civilizaciones egipcias y posteriormente griegas y romanas, utilizando yeso impuro en el caso de la primera y caliza calcinada en la segunda y la tercera. Luego se empezaron a mezclar con agua distintas variedades de materiales como ladrillos, arenas, tejas, piedras trituradas como agregado, creando así el primer hormigón. Los romanos empezaron a fabricar estructuras cementantes con cenizas compuestas por alúmina y sílice activa con cal produciendo las primeras mezclas puzolánicas. El nombre proviene de la antigua ciudad de Pozzuoli, cerca del Vesubio, donde se encontraron cenizas volcánicas.

En la época medieval no hubo grandes avances en la constitución de materiales cementantes. No fue hasta 1756 cuando John Smeaton, con el encargo de seleccionar los materiales de edificación del faro de Eddystone, descubrió que al mezclar puzolana con caliza de alto contenido arcilloso se obtenía una mejora de la calidad del mortero. Al ver las importantes propiedades de la arcilla fue el primero en investigar sobre las características químicas de la cal hidráulica, producto de quemar cal y arcilla.

A partir de este momento se empezaron a crear distintos tipos de cementos. James Parker en 1796 fabricó con el nombre de “cemento romano” y “cemento rápido” un cemento obtenido de la cocción a temperatura moderada de calizas arcillosas abundantes en sílice y alúmina. Joseph Aspidin en 1824 obtuvo la patente del

“cemento portland” calcinando, sin llegar hasta la temperatura de síntesis, una mezcla de caliza dura de horno y arcilla triturada de forma fina, consiguiendo la eliminación del CO₂. En 1845 Isaac Johnson obtuvo el prototipo de cemento portland actual al emplear temperaturas suficientemente altas para clinkerizar la mezcla de arcilla y caliza.

El nombre de cemento portland provenía de la similitud de color con la piedra de la región de Portland en las cantera de Dorset. Así se ha mantenido hasta la actualidad[1].

Para entender mejor los compuestos del cemento y la obtención del clinker es interesante conocer cómo es el **proceso de fabricación** actual.

El proceso de fabricación consiste en moler y mezclar de forma organizada las materias primas (caliza, marga y arcilla) en proporciones específicas para ser posteriormente calcinadas. Para obtener el resultado deseado la temperatura del horno rotatorio debe alcanzar los 1450°. Durante este proceso el material se sintetiza y se funde parcialmente creándose las bolas de clinker. A la salida, el material se enfría y se tritura hasta un nivel de finura determinado inferior a 0,1 mm. Por último se añade yeso en proporciones controladas, el resultado es el cemento portland industrial.

Principalmente existen tres metodologías en el proceso de fabricación. Está la de condiciones secas, semi-secas y húmedas aunque existen distintas modalidades dependiendo de la dureza y la humedad de la materia prima y el resultado deseado.

El método en húmedo usa la magra natural, mezcla de material arcilloso y calcáreo, extraída de la cantera. Al llegar a la fábrica, ésta pasa por un proceso de molienda y de posterior lavado que consiste en la inyección de agua con el objetivo de dispersar y homogeneizar la mezcla al romper los sólidos. Al mismo tiempo se trituran las arcillas y se les añade agua en un molino similar al de la magra. A continuación, ambas mezclas se unen para formar una lechada. El material resultante pasa por un sistema de cribas y se deposita en balsas, tanques o silos. La lechada tiene una consistencia semilíquida con alto porcentaje de agua y granulometría fina.

Si se usan calizas, estas deberán pasar por un proceso de trituración y molienda con bolas para después juntarse con las arcillas, que ya estarán en agua.

Posteriormente, la lechada pasa a un horno rotatorio inclinado con forma de cilindro de larga longitud y diámetro. Este proceso se debe llevar a cabo tratando de evitar la sedimentación del material. Durante este ciclo, el gasto de carbón es de aproximadamente 220 kg por cada tonelada de cemento.

En el método semi-seco las materias primas son trituradas y mezcladas en un molino. A continuación, mediante aireado en un depósito, se uniformiza la mezcla.

El grano crudo pulverizado pasa por tamices, se deposita en una cuba giratoria y se le añade agua. El resultado son unas pastillas que son precalentadas antes de entrar al horno giratorio.

El método en seco tritura las materias primas y las seca creando el crudo. Difiere del sistema húmedo al no dispersar las partículas en agua. Consiste en precalentar el grano crudo a unos 800°C antes de entrar al horno rotatorio.

Las dimensiones del horno tanto en el sistema seco como el semi-seco son más reducidas, a la vez que consumen menos. El gasto de carbón por tonelada de cemento es de 100 kg en las modalidades secas. Estas razones han hecho que el sistema en húmedo haya quedado obsoleto con los años.

Al principio del horneado, el material experimenta la descomposición del carbonato cálcico (CaCO_3) a unos 900°C produciendo óxido de calcio y liberando dióxido de carbono (CO_2). Al aumentar la temperatura hasta los 1400-1500°C el óxido de calcio reacciona con las partículas de cal, alúmina y sílice. El producto convierte el 20-30 % del material en líquido y se empiezan a formar los silicatos, aluminatos y ferritos de calcio. Posteriormente las partículas se juntan formando bolas de diámetros comprendidos entre 3 a 25 mm, éstas reciben el nombre de clinker.

En las tres metodologías se enfría el clinker en un sistema cerrado con un molino con bolas de distintos tamaños. Una vez pulverizado y comprobadas sus propiedades, la obtención del cemento portland ha finalizado.[2]

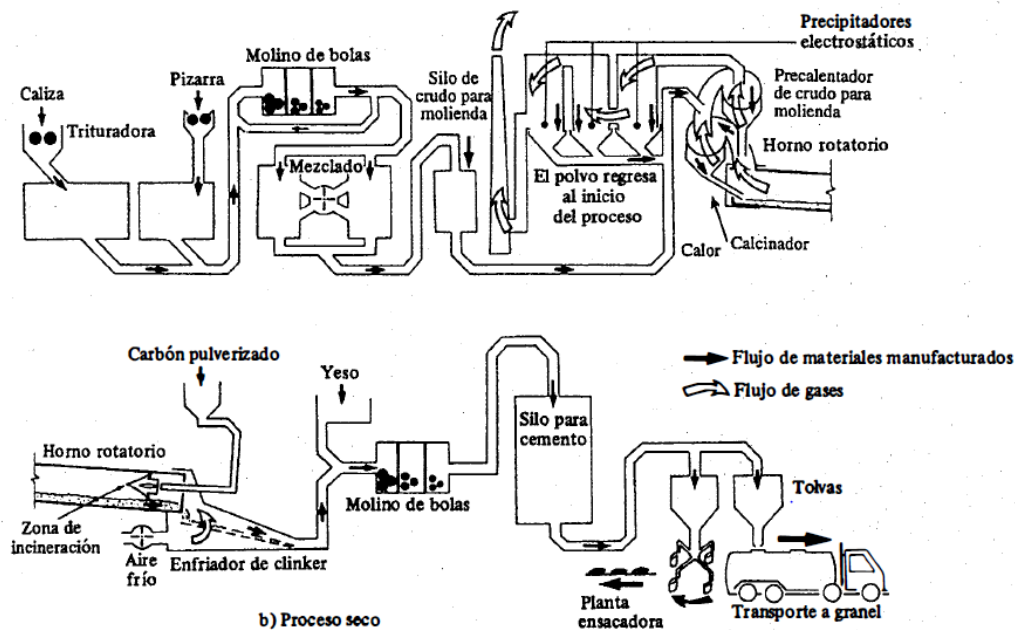


Figura 2-1. Esquema del proceso de fabricación seco.

una forma impura, por lo tanto, subestima su cantidad. A continuación se muestran las ecuaciones:

$$\%C_3S = 4,071C - 7,60S - 6,72A - 1,43F - 2,85\bar{S}$$

$$\%C_2S = 2,87S - 0,754C_3S$$

$$\%C_3A = 2,65A - 1,69F$$

$$\%C_4AF = 3,043F$$

En el cemento, el compuesto más abundante es el **silicato tricálcico (C₃S)**. Normalmente está configurado por unos granos incoloros estables a temperatura ambiente (ver figura 2-2[3]). Es importante que el proceso de enfriamiento no sea demasiado lento para mantener el C₃S inalterado.

El silicato tricálcio es el principal compuesto que caracteriza las propiedades de la pasta de cemento hidratada. Endurece rápidamente dependiendo del tamaño del grano conseguido en el proceso de molienda. A la temperatura de 1450°C del horno rotante se consigue la formación de C₃S al reaccionar el óxido de calcio y la sílice en estado sólido[1].

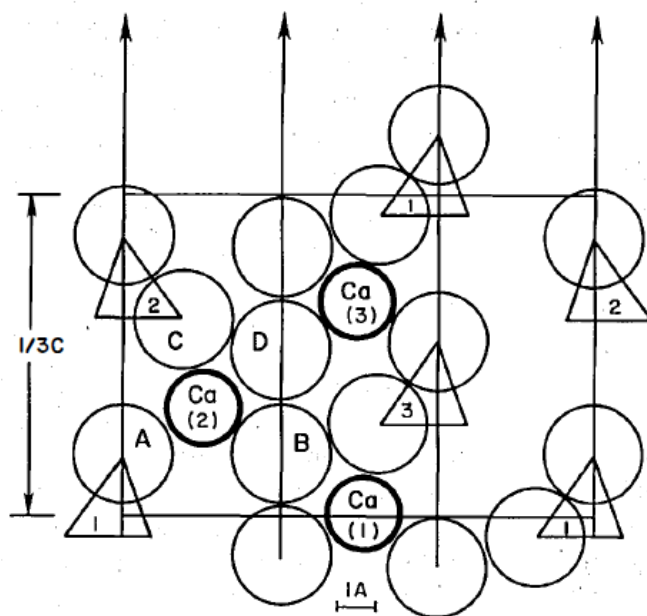


Figura 2-2. Estructuras de cristales de $3CaO.SiO_2$.

Sección vertical del C₃S a través de la diagonal más larga de la célula. Los círculos simples son de átomos de oxígeno, 1234 son secciones de tetraedros de SiO₄ y los átomos de calcio están etiquetados.

El **silicato dicálcico (C₂S)** se produce cuando el clinker no tiene saturación de óxido de calcio. Se confecciona en varias formas polimórficas dependiendo de la temperatura (ver figura 2-3). Al principio del proceso, a muy altas temperaturas, se presenta la modificación αC₂S. En este punto el silicato dicálcio se estabiliza por la

incorporación de iones como Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{2+} , P^{3+} , etc. Al descender la temperatura y llegar a los 1450° la forma cambia a la modificación βC_2S , que se mantiene metaestable a todas las temperaturas. Al reducir hasta los $500/670^\circ C$ el silicato dicálcico experimenta inversiones con la modificación γC_2S , aunque, en el enfriamiento de cementos comerciales se mantiene la estructura de βC_2S como la más predominante del silicato dicálcico[2][1].

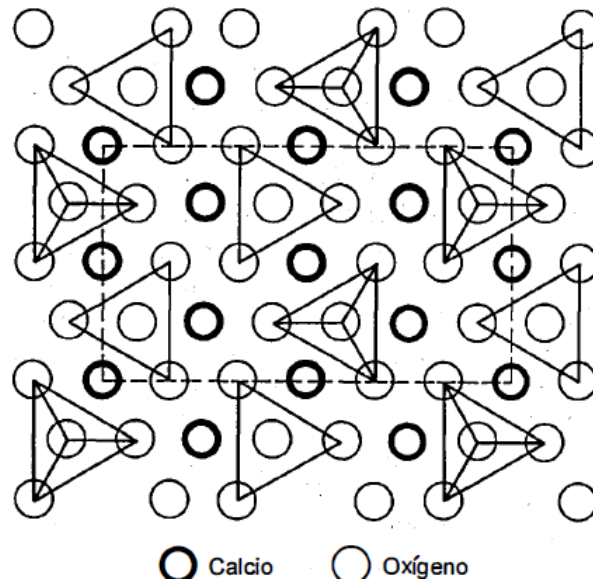


Figura 2-3. Estructura de cristales de $2CaO.SiO_2$.
 Los átomos están explicados en la figura 2-2.

El **aluminato tricálcico (C_3A)** en forma pura cristaliza en cubos, normalmente incorpora iones en disolución sólida[4]. Su forma cúbica cambia a ortorrómbica con la incorporación de metales alcalinos. Es el compuesto que contiene mayores cantidades de óxido de calcio en fases de aluminato. La característica principal del C_3A es que reacciona rápidamente con el agua, además de aportar una mejora en la resistencia inicial del cemento.

La **aluminoferrita tetracálcica (C_4A_2F)** contiene la parte más importante de hierro y aluminio de la composición del clinker. El C_4A_2F es una solución sólida que se mueve entre los límites de ferrito dicálcico (C_2F) y C_6A_2F . Al aumentar su contenido de Fe_2O_3 se reduce la reactividad hidráulica del cemento, al mismo tiempo, no contribuye en gran medida al endurecimiento de la pasta de cemento.

En el clinker se encuentran en menor porcentaje compuestos como MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O y Na_2O .

Tienen especial interés de estudio los llamados **álcalis** que son el K_2O y Na_2O . Proviene básicamente de los compuestos de arcilla de la mezcla primaria y de las

cenizas de la combustión. Afectan a la velocidad de desarrollo de la resistencia, al fraguado y endurecimiento del cemento hidratado y además, se ha demostrado que al interactuar con los agregados pueden causar agrietamiento del hormigón.

También es importante explicar la existencia de la **periclasa (MgO)**. Es la cristalización de la parte de los óxidos de magnesio que no interactúan con la solución sólida de los compuestos. Al hidratarse afecta a la sanidad del cemento produciendo, a veces, su agrietamiento y expansión.

De los estudios de Czernin[5] se deduce que las proporciones de CaO y SiO₂ afectan directamente a las relaciones de los compuestos del cemento al ser los principales responsables de las variaciones en su composición.

Existen unos límites orientativos de la composición de los óxidos del cemento portland mostrados en la tabla 2-2.

Óxido	%
CaO	60-67
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0,5-6
MgO	0,5-1,2
Álcalis	0,3-1,2
SO ₃	2-3,5

Tabla 2-2. Composición de los óxidos de cemento portland.

Actualmente se usan una serie de aparatos electrónicos para estimar cómo es la composición química del cemento.

Para finalizar la sección, algunas de las propiedades más importantes del cemento dependen de su **finura**. Normalmente, los estudios y la experiencia han demostrado que como más finos son los granos de cemento más reactividad tienen con el agua, es decir, más velocidad de desarrollo de resistencia tendrá el cemento. Al mismo tiempo conseguir un tamaño más pequeño del cemento implica costes económicos y un alto grado de hidratación de la pasta.

Se considera que una partícula con un tamaño superior a 45 µm es difícil de hidratar y una partícula superior a 75 µm no llegará a hidratarse completamente.

2.1.3 Proceso de hidratación y reacciones de la pasta de cemento

En la sección anterior se han definido los componentes del cemento por separado y en estado seco. Es el momento de explicar cuáles son los fenómenos que ocurren al hidratar la pasta de cemento y cómo funcionan.

Los componentes del cemento anhidro no son cementantes por sí solos, lo son sus productos de hidratación. Estos se enlazan con el cemento no hidratado y forma una mezcla de baja solubilidad.

Existen dos formas de que los compuestos reaccionen con agua. Por un lado se forma una adición directa de algunas moléculas de agua, a esto se le llama hidratación directa. Por otro lado reaccionan por hidrólisis, es decir, por formación de nuevos compuestos a partir de la división de los átomos de agua. A ambas reacciones se las considera dentro del término hidratación.

Cuando el agua se mezcla con el cemento, los silicatos y aluminatos crean productos de hidratación que dan resistencia a la pasta de cemento dotándola de una consistencia dura y compacta.

Le Chatelier fue el primero en darse cuenta que los productos de hidratación del cemento son químicamente iguales a los componentes por individual. El estudio fue respaldado por Steinour y Bogue y Lerch[6][7] quienes añadieron que los productos de reacción pueden interactuar entre sí o con los otros componentes.

Los silicatos de calcio son los componentes que tienen el peso más importante en las propiedades cementantes. Se puede estudiar y evaluar su comportamiento físico observándolos por separado.

La velocidad de hidratación de la pasta de cemento disminuye con el tiempo al fraguar y endurecer, aun así, normalmente queda partículas de cemento sin hidratar.

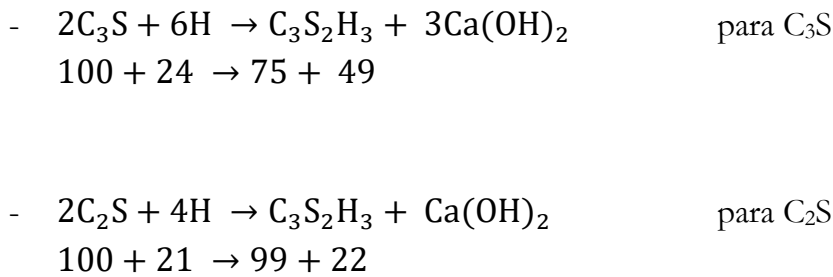
Los primeros productos de hidratación a explicar serán los **hidratos de silicato de calcio**. La hidratación del C_3S y C_2S en el cemento comercial desarrolla hidratos de silicato de calcio parecidos a niveles estructurales pero distintos en la relación calcio/sílice y la cantidad de agua utilizada en las reacciones. Habitualmente los silicatos de calcio se encuentran en una forma impura y reciben el nombre de **alita**, en caso del C_3S , y **belita** en caso del C_2S . Estas impurezas tienen un papel importante en sus propiedades físicas.

La estructura de los silicatos no se conoce con exactitud. Normalmente se definen como sólidos porosos de carácter cristalino que forman un gel rigidizo. La relación agua/cemento, la temperatura de reacción, el tiempo de hidratación o la influencia que reciben los silicatos de calcio de otros componentes, son factores que cambian

su composición química. Al no estar bien definida la relación C: S y producirse resultados tan variados en la composición, a menudo se refiere a la relación de los hidratos de silicato de calcio como **C-S-H**. Por lo común, este contiene una pequeña proporción de Al, Fe, Mg, entre otros iones[2].

La capacidad adhesiva y de cohesión de la pasta de cemento incrementa con la formación de del hidrato de silicato de calcio. Este fenómeno se explica por un aumento del área de la superficie del cemento hidratado, desarrollando con el tiempo la resistencia de la masa.

La hidratación de los dos silicatos da como producto aproximado $C_3S_2H_3$. Sin ser exactas, se definen las siguientes reacciones estequiométricas de hidratación con sus correspondientes pesos moleculares:



Al calcular las reacciones estequiométricas se deduce que el C_3S produce un 61 % de $C_3S_2H_3$ y un 39 % de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), en el caso del C_2S se produce un 82 % de $C_3S_2H_3$ y un 18 % de hidróxido de calcio. En la reacción se libera cal que se separa en forma de $Ca(OH)_2$. La formación de silicatos de calcio tiene una relación directa con la resistencia final, produciéndose en mayor medida en el caso del C_2S [8].

El hidróxido de calcio tiene una gran influencia en la durabilidad de la pasta de cemento ante la acción de aguas ácidas y sulfatadas. Cuanto mayor sea la relación de C_3S/C_2S del cemento, más susceptible será a estos ataques.

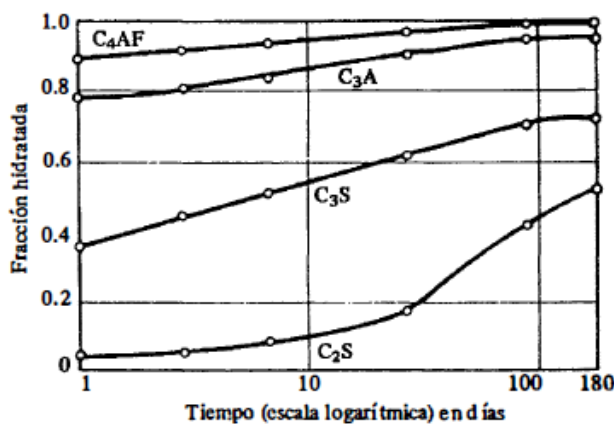


Figura 2-4. Velocidades de hidratación de los compuestos puros del cemento Portland.

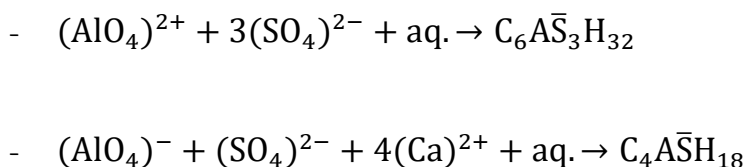
A continuación se analizan las reacciones de hidratación del C₃A del cemento portland. También es importante analizar al **ferroaluminato (C₄AF)** ya que sus productos de hidratación tienen una estructura similar a la del C₃A. Las reacciones posteriores son aplicables a los componentes.

El **C₃A** es un componente muy importante en la reacción de hidratación debido a su influencia en el comportamiento y estructura de la pasta de cemento hidratada. Al principio de la hidratación éste reacciona muy rápido liberando una gran cantidad de calor. Al combinarse con agua, la pasta adquiere un endurecimiento muy rápido llamado *fraguado relámpago*. Para evitarlo es necesaria la introducción previa de yeso como componente retardante.

Según las teorías actuales, el proceso retardante del C₃A es debido a la alta solubilidad del yeso y los álcalis, provocando una solubilidad menor del C₃A en presencia de iones de hidróxido, de álcalis y de sulfato, parte de ellos liberados por hidrólisis del C₃S en forma de Ca(OH)₂. Los iones de aluminato y sulfato presentes al inicio de la hidratación precipitan en forma de **hidrato de aluminato tricálcico** o **hidrato monosulfato de aluminato de calcio**.

El hidrato de aluminato tricálcico tiene una estructura cristalina en forma de agujas prismáticas y recibe el nombre mineralógico de **etringita** o de alto sulfato. El hidrato monosulfato de aluminato de calcio tiene una estructura cristalina en forma de placas hexagonales y recibe el nombre de **bajo sulfato**. Se crean en ambiente de disolución de iones de hidróxido y calcio.

Los productos de las reacciones del proceso se muestran a continuación:



Debido a la alta relación sulfato/aluminato, la etringita normalmente cristaliza la primera. Ésta colabora a la rigidización de la pasta de cemento, es decir, al aumento de consistencia. También incrementa la solidificación del fraguado a la vez que contribuye a la resistencia inicial.

El producto final del proceso de hidratación de la etringita es el monosulfato. Esto ocurre al disminuir el sulfato de la solución por el incremento de aluminatos de la nueva reacción de hidratación de C₃A y C₄AF.

No es recomendable una cantidad elevada de C₃A en el cemento ya que no contribuye a reforzarlo, solo lo hace al inicio. Al endurecerse la pasta de cemento si

su cantidad excede lo recomendado, puede crear fracturas por expansión del sulfoaluminato.

La importancia del C_3A , a parte de su buena adherencia a cloruros, recae en el proceso de fabricación. En la creación del clínker, propicia la combinación de sílice y reduce el tiempo de cocción del horno rotante.

El material comúnmente utilizado para retardar la hidratación es el yeso. La cantidad está limitada por la Normativa Europea ENV 197-1 a un máximo de 3,5 por ciento con alguna excepción. Una cantidad abusiva de yeso en el cemento puede provocar expansión y rompimiento al fraguar. Debe tener un control exhaustivo para que después de combinarse quede una cantidad ínfima de C_3A .

Hasta ahora, se han explicado las estructuras de los hidratos de silicato de calcio y los hidratos de aluminato tricálcico. Es el momento de explicar sus velocidades de hidratación.

Para explicar cómo evoluciona la rapidez de hidratación se utilizará la gráfica de la figura 2-5[9] del calor de hidratación. Al hidratar el cemento se provoca una reacción exotérmica, si se analiza, se puede extrapolar su comportamiento al desarrollo de velocidad e hidratación.

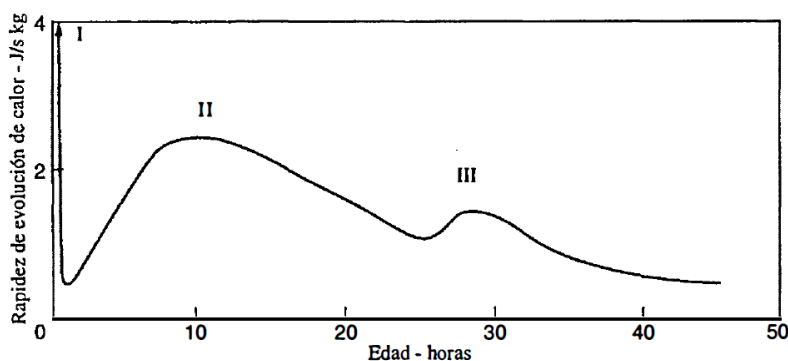


Figura 2-5. Rango de evolución del calor del cemento hidratado para una relación agua/cemento de 0,4 en el tiempo en horas.

Al observar la gráfica se muestra que al hidratarse la pasta de cemento en los primeros tres días, ésta no presenta una relación continua. Se observan tres picos de velocidad de hidratación. El primer pico muestra la hidratación inicial provocada mayoritariamente en la superficie de las partículas de C_3A . El valor es de aproximadamente 3000 J/s y no tiene cabida debido a la inmensa dimensión que tiene en comparación con el segundo y tercer pico[10].

El descenso posterior recibe el nombre de *período latente* y tiene una duración aproximada de dos horas, permitiendo que el cemento aun sea trabajable.

El segundo pico es provocado por influencia de los álcalis y aumento de la temperatura. Ocurre aproximadamente a las diez horas del inicio de la hidratación. A partir de este momento se empieza a descomponer la capa superficial. Se cree que este fenómeno ocurre por osmosis, el movimiento del agua a través de una membrana semipermeable (W), o por crecimiento de los cristales de hidróxido de calcio. Provoca que los productos de hidratación de las partículas entren en contacto paulatino entre ellas, empieza el periodo de fraguado.

Hay una segunda disminución debida a la ocupación de los productos de hidratación a través de los poros.

El tercer pico, de dimensión mucho menor, se observa en gran parte de los cementos. Tiene lugar a entre las 18-30 horas del inicio de la hidratación. Es causado por el consumo total de yeso de las últimas reacciones de C_3A .

La pasta de cemento obtiene una resistencia considerable mucho antes de que hayan terminado las reacciones de hidratación al completo.

2.1.4 Fraguado y proceso de endurecimiento

El término **fraguado** se usa para describir la rigidez de la pasta de cemento. Se produce por el cambio de estado fluido a sólido al adquirir cierta resistencia. La **rigidez** se define como la pérdida de consistencia plástica del cemento hidratado. La plasticidad de la pasta es determinada por la cantidad de agua libre del sistema. Ésta se reduce por fenómenos como la evaporación, la absorción del agua superficial de los productos como la etringita y el C-S-H y el incremento de las reacciones de hidratación.

Es necesaria la distinción entre fraguado y **endurecimiento**, pues éste último se refiere al incremento de resistencia de la pasta de cemento fraguada.

Para describir las distintas etapas de la rigidización de la pasta se utilizan los términos de **fraguado inicial** y **fraguado final**.

El primero se produce cuando la pasta de cemento comienza a solidificarse señalando el momento en que de ser trabajable. Este fenómeno es debido a la hidratación selectiva de los compuestos de C_3A y C_3S . Con la adición de yeso en la mezcla de cemento el C_3S se convierte en el primero en fraguar, en vez del C_3A . Al principio del fraguado la resistencia de la pasta es muy reducida debido a que solamente resulta de la hidratación del C_3S . A medida que avanzan las reacciones de hidratación la resistencia se incrementa al tiempo que la porosidad y la permeabilidad se reducen.

El fraguado final es el resultado del cambio de fase de la pasta y marca el tiempo necesario para su completa solidificación.

Al aumentar la temperatura el tiempo de fraguado disminuye, aunque hay estudios que demuestran que a más de 30°C la pasta de cemento sufre un efecto inverso[3]. A temperaturas bajas, el fraguado se retarda.

Dependiendo de la relación aluminato-sulfato durante la hidratación el fraguado se verá afectado de distintas formas, cambiando su configuración. A continuación se explicaran los desequilibrios que pueden causarse, a partir de la figura 2-6[4].

Reactividad del C_3A en el clinker	Disponibilidad de sulfatos en solución	Edad de Hidratación			
		< 10 min.	10 -45 min.	1-2 horas	2-4 horas
<u>Caso I</u> Baja	Baja	Trabajable 	Trabajable 	Menos trabajable 	Fraguado normal
<u>Caso II</u> Alta	Alta	Trabajable 	Menos trabajable 	Fraguado normal 	Etringita en los poros
<u>Caso III</u> Alta	Baja	Trabajable 	Fraguado rápido 		
<u>Caso IV</u> Alta	Ninguna o muy baja	Fraguado relámpago 		C_4AH_{19} y C_4ASH_{18} en los poros 	
<u>Caso V</u> Baja	Alta	Fraguado falso 		Cristalización de agujas de yeso en los poros 	

Figura 2-6. Influencia de la relación entre aluminatos y sulfatos en el fraguado de la pasta de cemento hidratada.

- Caso 1: Representa la hidratación de las pastas de cemento portland con **fraguado normal**. Éste ocurre cuando en la fase de solución, los iones de aluminato y sulfato no tienen excesiva disponibilidad. En este tipo de cementos la pasta se mantendrá trabajable de los primeros 45 minutos hasta las dos horas, al llegar a este punto se empezará a solidificar debido a la ocupación de los espacios por la etringita.

- Caso 2: Representa la hidratación de pastas de cemento con **fraguado de alto contenido en C₃A**. La cantidad de sulfatos alcalinos o sulfatos de calcio hemidrato es superior, comportando una reducción del tiempo de trabajabilidad de la pasta a 10 o 45 minutos con solidificación a la hora o dos horas debido al aumento de cantidad de etringita en la mezcla.
- Caso 3: Representa la hidratación de pastas de cemento con **fraguado rápido**. Esto es debido al alto contenido de C₃A y bajo contenido de sulfatos retardantes, provocando una rápida rigidización de la pasta al incrementar la cantidad de cristales de monosulfato e hidratos de aluminato de calcio. El tiempo de fraguado es menor de 45 minutos.
- Caso 4: Representa la hidratación de pastas de cemento con **fraguado relámpago**. Esto se produce al no incorporar ningún elemento retardante como el yeso. Provoca la hidratación acelerada y repentina del C₃A produciéndose desde el inicio una cantidad excesiva de cristales hexagonales de hidratos de aluminato cálcico. Este es mucho más poroso y expansivo y se conoce por su pobre resistencia final y alto calor inicial.
- Caso 5: Representa la hidratación de pastas de cemento con **fraguado falso**. Éste produce una rapidez anormal a temprana edad del cemento. Difiere del fraguado relámpago al no desprender casi calor en el proceso. Si se mezcla, recupera la trabajabilidad como si de una pasta normal se tratara, recuperando completamente la resistencia al final de la hidratación. Este comportamiento se da en los cementos que tienen un C₃A de baja reactividad, es decir, cementos carbonatados o parcialmente hidratados que se almacenen en malas condiciones permitiendo a los carbonatos alcalinos reaccionar con el Ca(OH)₂ y provocando el endurecimiento de la pasta. También puede estar provocado por la deshidratación del yeso produciendo una cristalización de éste en forma de aguja[4].

2.1.5 Volumen de los productos de hidratación

En esta sección se explicaran los pasos para calcular los volúmenes producidos por la hidratación de 100 gramos de cemento.

Antes de todo se debe explicar que el volumen de los productos de hidratación es el espacio total que ocupan. Éste está compuesto por el volumen absoluto del cemento seco y por el volumen de agua añadido a la mezcla.

Estudios realizados demuestran que el agua combinada con C_3S y C_2S en las reacciones de hidratación supone aproximadamente el 24 y el 21 % del peso total de los silicatos. En el caso del C_3A y el C_4AF suponen el 40 y el 37 % del peso de los aluminatos.

Para la facilidad de los cálculos se explicará el caso en que no hay pérdida de agua debido al sangrado y a la contracción de la pasta. Al mismo tiempo se considerará que ésta se hidrata completamente.

Para proseguir con la explicación, se considera que el agua no evaporable supone un 23 % del peso del cemento anhidro al completarse la hidratación[3]. La reducción del volumen de los productos de hidratación respecto a la suma del volumen de cemento seco más el volumen de agua combinada es el volumen ocupado por los poros capilares. Esta relación se calcula como el 0,254 del volumen de agua no evaporable.

Una vez controladas las variables, se plantea el ejemplo de la hidratación de 100 gramos de cemento. Suponiendo que la densidad del cemento seco es igual a 3,15 g/ml y que la porosidad de la pasta es aproximadamente del 28% en estas condiciones, los cálculos volumétricos son los siguientes:

- Volumen cemento no hidratado:

$$\frac{100g}{3,15g/ml} = 31,8ml$$

- Volumen agua no evaporable:

$$0,23 \cdot 100g = 23ml$$

- Volumen productos sólidos hidratación:

$$31,8ml + 0,23 \cdot 100g \cdot (1 - 0,254) = 48,9ml$$

- Volumen del agua gel:

$$\frac{W_g}{48,9\text{ml} + W_g} = 0,28 \text{ donde } W_g = 19\text{ml}$$

- Volumen productos de hidratación:

$$48,9\text{ml} + 19\text{ml} = 67,9\text{ml}$$

- Volumen total de agua:

$$23\text{ml} + 19\text{ml} = 42\text{ml}$$

- Volumen inicial de cemento seco y agua:

$$31,8\text{ml} + 42\text{ml} = 73,8\text{ml}$$

- Volumen poros capilares:

$$73,8\text{ml} - 67,9\text{ml} = 5,9\text{ml}$$

Con una relación agua/cemento en masa de 0,42 y en volumen de 1,32 (ver figura 2-7[10]) .

Si la relación másica hubiera sido menor, seguramente la pasta de cemento no se hidrataría del todo. Esto se debe a que el agua es necesaria para los productos de las reacciones químicas, a la vez que el gel que se forma no podrá rellenar todos los poros.

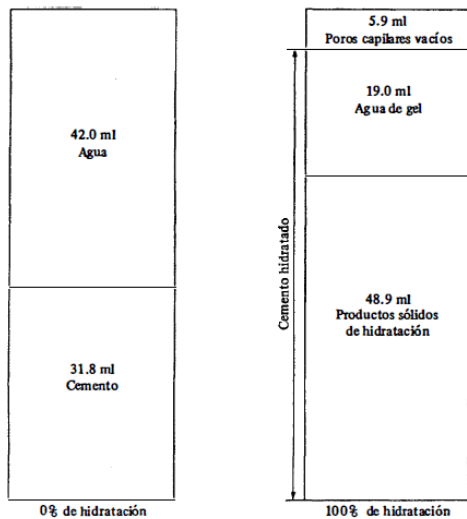


Figura 2-7. Representación de los cambios volumétricos explicados en esta sección.

2.1.6 Tipos de poros y agua retenida en la pasta de cemento

En una pasta deshidratada existen dos tipos de poros, los capilares y los del gel del cemento.

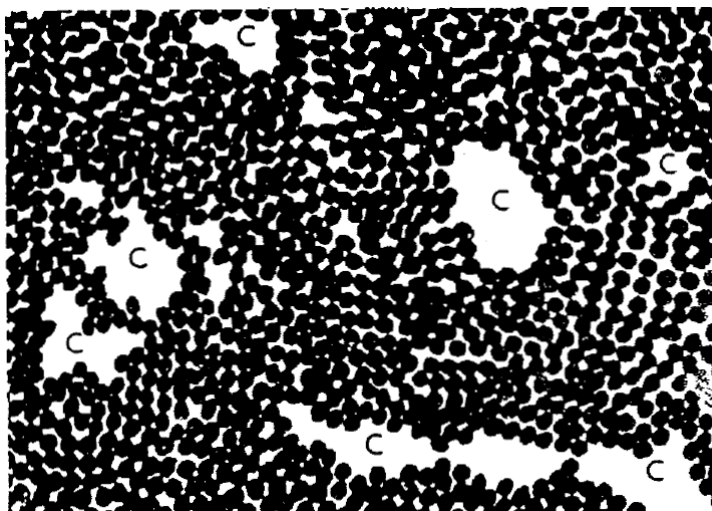


Figura 2-8. Modelo simplificado de la estructura de la pasta de cemento. Los espacios intersticiales son poros de gel; los puntos oscuros rellenos representan partículas de gel; los espacios señalados con una C representan poros capilares. El tamaño de los poros de gel es exagerado.

Los poros capilares se definen como el volumen bruto que no se ha llenado con productos de hidratación durante el proceso. Su tamaño disminuye al incrementarse los productos de hidratación.

Estos dependen de la relación agua/cemento, del grado de hidratación y del tipo de cemento ya que influye en el periodo de hidratación final.

Al partir de una relación de 0,38 o inferior, se ha demostrado que no es suficiente el volumen de gel para llenar todos los huecos, por lo tanto no se eliminan los vacíos capilares al completo.

No se aprecia directamente el tamaño de estos poros, pero con técnicas de presión de vapor se ha calculado un tamaño alrededor de 1,3 μm . Las dimensiones pueden ser muy variables, los estudios de Glasser[11] indican que las pastas maduras no suelen tener poros mayores de 1 μm aunque pueden llegar a los 100 μm .

La causa principal de la permeabilidad es debida a la interconexión de los **poros capilares** (ver figura 2-8[12]).

En la maduración y rigidización de la pasta, los poros capilares quedan atrapados entre el gel de cemento, segmentándose y solo pudiéndose conectar a través de los poros de gel. No se pueden eliminar del todo, pero si su continuidad. Ésta es considerada una medida muy importante para calificar si un hormigón es aceptable o no.

Para eliminar esta continuidad se debe hacer una adecuada combinación agua/cemento con un periodo de curado a humedad suficientemente largo[13].

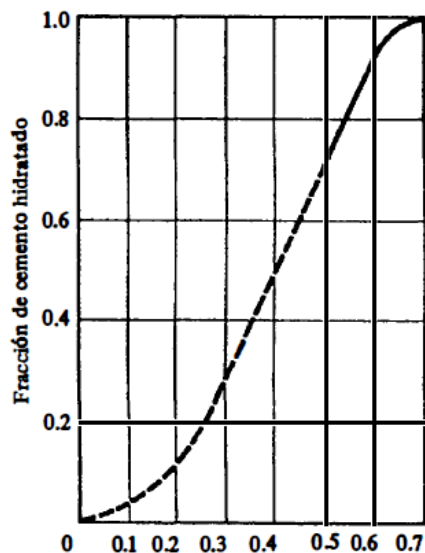


Figura 2-9. Interacción entre la fracción de cemento hidratado y la relación agua/cemento, hasta que los poros capilares dejan de ser continuos.

La existencia de los **poros de gel** se deduce de la gran cantidad de agua evaporable que tiene la pasta. Estos poros tienen están interconectados por enlaces intersticiales con las partículas de gel. Suelen tener forma de aguja u hoja al ocupar su espacio dentro del mismo gel.

Sus dimensiones son más pequeñas que los poros capilares, de entre 2 y 3 μm . El agua que se absorbe tiene unas condiciones distintas de movilidad y presión de vapor que el agua libre.

Un 28 % del volumen total del gel lo conforman estos poros. Esto significa que ocupan un volumen de casi un tercio del volumen de los sólidos del gel. El valor real de poros de gel es independiente de la relación agua/cemento y el avance de la hidratación. De la anterior afirmación se deduce que el volumen de los poros del gel aumenta al incrementar el volumen de gel en la hidratación, al contrario de lo que sucedía con los poros capilares.

La conclusión de la información anterior es que existe una uniformidad en las propiedades del gel en todas las etapas y que no se ven afectados los productos en una hidratación continua. Además, durante todo el tiempo se forman partículas de dimensión parecida y las existentes no aumentan sus dimensiones.

Se ha determinado que la superficie específica del gel es de unos $5,5 \times 10^8 \text{ m}^2 \times \text{m}^3$ [14] utilizando medidas de absorción de agua. Ésta depende de la temperatura de curado y de su composición química.

El cemento tiene la capacidad de absorber la humedad del medio que le rodea. Esto es debido a que es un material hidrófilo es decir, que tiene afinidad por el agua.

Los poros capilares tienden a vaciarse al descender la humedad ambiente de un 45 %, en cambio los poros de gel siguen absorbiendo agua a humedades bajas[15].

En la pasta de cemento hidratada se contemplan dos formas de retención de agua. Por un lado existe el agua libre y por el otro el agua químicamente combinada formando parte del compuesto hidratado. Aunque hay agua de gel que se retiene de formas variadas.

Se define como **agua absorbida** la que esta retenida a través de las fuerzas superficiales de las partículas de gel. También se observa el agua zeolítica o de entre capas que es aquella que se mantiene en la superficie de los cristales. Además se percibe otra tipología de agua que es la celosía que corresponde a la parte de agua de cristalización que no está asociada químicamente con los principales integrantes del enrejado (ver figura 2-10[16]).

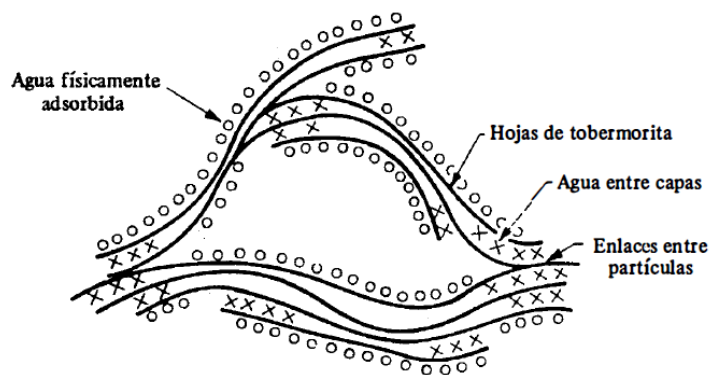


Figura 2-10. Probable estructura de los silicatos hidratados.

Una forma de clasificar el agua de la pasta de cemento hidratada sería hacer una distinción entre agua evaporable y no evaporable. El agua no evaporable es aquella químicamente combinada y parte del agua no enlazada químicamente.

Los métodos de clasificación principalmente se basan en si se puede remover o no el agua de la pasta de cemento a una presión de vapor limitada. Esta relación es continua[2]. El agua no evaporable contiene una presión de vapor más baja que la del ambiente e incrementa al avanzar la hidratación

Una pasta completamente hidratada, el agua no evaporable supone un porcentaje de entre el 18 y el 23 por ciento por masa del material no hidratado.

2.1.7 Calor de hidratación

Las reacciones del cemento en el proceso de hidratación son exotérmicas, es decir, que se produce un desprendimiento de calor. A la hora de elegir un cemento para un propósito determinado, es muy importante saber las propiedades productoras de calor del cemento. Por ejemplo, se puede impedir la congelación del agua de los poros capilares a bajas temperaturas con la dispersión de calor adecuada.

Se define el calor de hidratación del cemento como la cantidad de calor medida en joules por grano del cemento hidratado, que se ha dispersado completamente a una temperatura asignada. El valor real del calor de hidratación se cree que es una combinación del calor de las reacciones químicas y la suma del calor individual de las componentes al hidratarse. Los compuestos al reaccionar liberan energía y aumentan la temperatura de la mezcla buscando su estabilidad.

La temperatura en las primeras horas de la hidratación tiene un efecto directo en la rapidez del desarrollo de calor. A largo plazo el calor de hidratación tiene poco efecto de la temperatura.

Las componentes del calor de hidratación son las reacciones químicas que se crean al hidratarse la pasta y el calor de absorción del agua sobre la superficie de gel creada por el proceso. Por esto se considera el calor de hidratación una cantidad compuesta[17].

Verbeck y Foster establecieron una ecuación para calcular las velocidades de evolución de calor de la hidratación de las cuatro componentes principales del cemento. La ecuación se muestra a continuación:

$$H = a \cdot A + b \cdot B + c \cdot C + d \cdot D$$

Donde las letras A, B, C y D representan los porcentajes de las componentes en mezcla y a, b, c y d son los coeficientes representativos del 1% de la contribución de calor de los componentes. Estos últimos varían con el paso del tiempo de hidratación.

Si se sabe cómo son las cantidades usadas para la mezcla del cemento se puede calcular el calor de hidratación de una forma bastante exacta. En la tabla siguiente se pueden observar algunos de los valores más comunes de calor de los compuestos[18]:

Compuestos	Calor de hidratación	
	J/g	cal/g
C_3S	502	120
C_2S	260	62
C_3A	867	207
C_4AF	419	100

Tabla 2-3. Calor de hidratación de compuestos puros

Para distintas clases de cemento portland, Bogue[19] observo que casi la mitad del calor se libera en los primeros tres días, tres cuartos en los primeros siete y entre el 83 y el 91 % en los primeros seis meses.

Durante las primeras etapas de la hidratación los compuestos se hidratan a distintas velocidades, siendo muy importante y de gran interés conocer la velocidad de desarrollo de calor de cada uno de ellos. Esta depende de la composición de los compuestos de cemento y se puede calcular con calorimétrico adiabático. Si se quiere reducir la velocidad de desarrollo de calor basta con reducir la cantidad de C_3A y C_3S que son los compuestos que se hidratan con más rapidez (ver gráfica sección 2).

La finura de los componentes del cemento tiene una influencia directa en la velocidad de desarrollo de calor debido a que la rapidez temprana de hidratación es proporcional al área de la superficie del cemento en las primeras horas. Es necesario tenerlo controlado y si es necesario utilizar cementos modificados de bajo calor.

Evaluando el hormigón se ve cómo tiene un comportamiento muy distinto que el cemento. Este tiene una baja conductividad propiciando que en el interior se pueda producir un aumento de calor al tiempo que la parte exterior sufre una bajada. Esto evidencia que el gradiente de temperatura es muy fuerte y al enfriarse la masa del interior del hormigón se pueden producir grietas que empeoran sus propiedades. Se

puede modificar este comportamiento adverso por fluencia del hormigón o aislando sus superficies. El hormigón puede llegar a desprender unos 500 J/s de calor.

2.1.8 Efecto de las características del cemento en la resistencia y la estructura

Existen dos teorías tradicionales que explican el fenómeno del endurecimiento o ganancia de resistencia de la pasta de cemento. La primera la propuso Le Chatelier en 1882. Él afirmaba que era menor la solubilidad de los productos de hidratación que los compuestos iniciales, esto significa que los hidratos se precipitan desde una solución sobresaturada. Precipita en forma de cristales entrelazados y alargados dando unas propiedades altamente cohesivas y adhesivas.

La segunda teoría es la de W. Michaëlis en 1893. Esta es la teoría coloidal y afirmaba que los aluminatos, los sulfoaluminatos y los hidróxidos de calcio son los responsables de la resistencia inicial. Posteriormente se forma una masa gelatinosa con el ataque del agua saturada de cal a los silicatos, originando hidratos de silicato de calcio. A partir de este momento la masa de cemento hidratado empieza endurecerse por la pérdida de agua, ya sea por secado externo o por la hidratación de las partículas no hidratadas provocando que la masa se cohesione.

Un sistema coloidal es aquel que está conformado por dos o más fases, en nuestro caso una fluida, agua, e una sólida que son las partículas finas de cemento[20].

Actualmente se cree que las dos teorías clásicas no son incompetentes. Los investigadores han descubierto que casi todos los coloides tienen propiedades distintas a la de los sólidos comunes. Tienen grandes áreas superficiales muy importantes sobre el comporta coloidal[3].

Experimentos muestran que los silicatos de calcio hidratados están formados de cristales extremadamente reducidos[21]. Esto supone que la controversia Le Chatelier- Michaëlis era un mero asunto de terminología, ya que se trata de un gel compuesto de cristales. Se usa el término gel del cemento para incluir los hidróxidos de calcio.

No se tiene el conocimiento aun de cuál es la fuente real de la resistencia del gel. Se cree que es debido a dos tipologías de enlaces que dan cohesión a la pasta. Los primeros son las fuerzas físicas de atracción de Van der Waals que se forman entre las superficies de las partículas de gel. Estas solo están separadas por los poros minúsculos de pocos nanómetros[14].

En segundo lugar, parece ser que hay enlaces químicos cubiertos mucho más fuertes que las fuerzas de Van der Waals que tienen incidencia solo en una parte muy pequeña de la superficie de las partículas de gel. Parece que existen debido a que las partículas de cemento tienen una expansión limitada, así, no se dispersan con la adición de agua y se forma una red de fuerzas químicas entre las partículas. Un área superficial tan extensa como la del gel de cemento no es condición necesaria para tener una alta resistencia

El área superficial depende de la finura del cemento y es directamente proporcional al desarrollo de velocidad de resistencia (ver figura 2-11[4]).

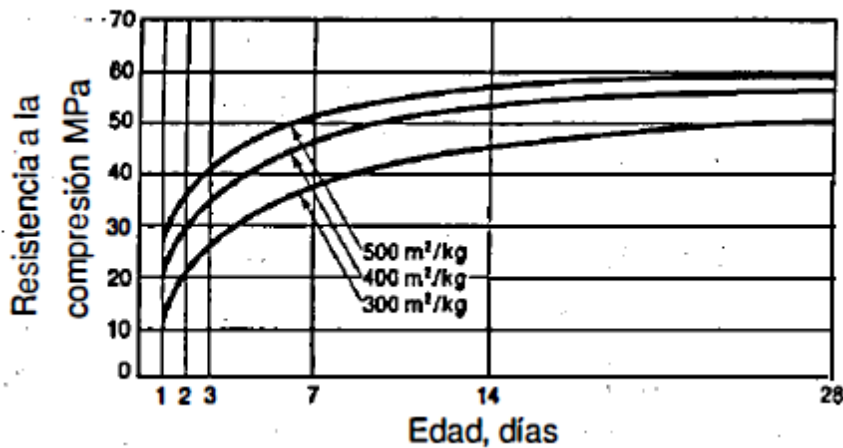


Figura 2-11. Influencia de la finura del cemento en la resistencia.

Si se alteran las proporciones de la composición de cemento, las velocidades de resistencia se alteran debido a su dependencia con la reactividad de los componentes.

Estudios demuestran que cementos con un alto contenido de C_3A y C_3S tienen una alta resistencia inicial, al mismo tiempo, los que tienen un alto contenido de C_2S se les aumenta la final.

En el caso de las investigaciones llevadas a cabo por Bogue demuestran que el peso de la resistencia reside en los silicatos[22]. El C_3S aporta la resistencia de la pasta inicial, durante las primeras cuatro semanas, y el C_2S la final, teniendo ambos un valor de resistencia a compresión de unos 70 MPa a los 18 meses (ver figura 2-12).

Beaudoin y Ramachandran en cambio, determinan que el C_2S no llega a los mismos valores de resistencia que el C_3S (ver figura 2-12[2]).

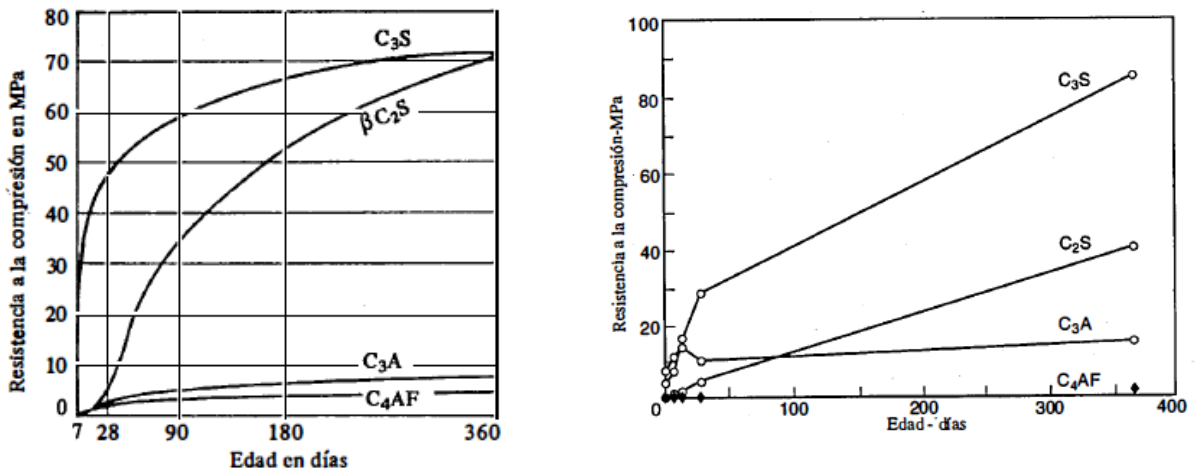


Figura 2-12. En el lado izquierdo, resistencia de los compuestos puros según Bogue. A la derecha, el desarrollo de la resistencia según Beaudoin y Ramachandran.

El C₃A y el C₄AF tienen poca influencia en la resistencia total final y los estudios son dudosos sobre su pequeña aportación de resistencia inicial.

Hasta ahora se ha analizado la resistencia de los componentes del cemento puro. Como se dijo en las primeras secciones, los silicatos provenientes del clinker tienen impurezas que pueden cambiar su comportamiento. Si el C₃S tiene una adición de Al₂O₃, según Verbeck[23] puede experimentar un incremento de resistencia inicial debido a las distorsiones estructurales de éste en la cristalización.

Un alto contenido de álcalis puede provocar un aumento de la resistencia inicial, pero un descenso de ésta en la etapa final según Osbaeck[24]. Es por esto que se debe controlar sus proporciones.

También es importante controlar el contenido de vidrio del cemento que se crea por un enfriamiento demasiado lento de la parte líquida del clinker. Éste se produce en la conversión de la modificación βC₂S a γC₂S, creando que en el proceso de hidratación, estas partículas se hidraten demasiado lentas.

2.1.9 Componentes del cemento/adiciones y aditivos

Las **adiciones** minerales son materiales con un origen natural o artificial que tienen como objeto la mejora tecnológica de las pastas de cemento a nivel de propiedades o características especiales. Estas mejoras pueden influir tanto en el estado de hidratación como en sus propiedades resistentes y durables. La sustitución de un porcentaje de clinker de portland puede comportar una reducción del consumo de energía en la producción dando mejor eficiencia energética. Como resultado se obtienen beneficios por la preservación de recursos y el ambiente y se eliminan parte de residuos de procesos industriales.

La dosificación de las adiciones se realiza en las fábricas de cemento siguiendo las normativas europeas dictadas. Para tener las mejoras tecnológicas deseadas se pueden utilizar más de un tipo de adición y moler los granos con el clinker o añadirlos por separado.

Hay muchos criterios de clasificación de las adiciones como la consideración de su origen y forma de producción, considerando su composición o interacción con los elementos del cemento portland. Esta última es la que tiene más relevancia y se usa en general[25].

La clasificación más usada divide las adiciones entre inertes sin propiedades hidráulicas, activas con propiedades hidráulicas y puzolánicas y activas con propiedades hidráulicas propias.

El primer grupo son materiales que contribuyen a la dispersión de los granos de cemento portland para una mejor hidratación de la pasta de cemento y resistencia a temprana edad.

El segundo grupo son materiales capaces de reaccionar con el hidróxido de calcio proveniente de la hidratación de la pasta de cemento produciendo productos de hidratación que densifican la matriz de cemento logrando mejoras de permeabilidad, densidad y reducción de poros.

La escoria granulada de alto horno (S) tiene un origen artificial. Es de naturaleza vítrea constituida al menos por dos tercios por escoria vítrea y al hidratarse en presencia de un catalizador como los álcalis, el calor, los hidróxidos de calcio o el sulfato de calcio, se forman hidratos de silicato de calcio que tienen propiedades hidráulicas similares a las del cemento hidratado pero que reaccionan más lentamente. Esta adición se obtiene del enfriamiento rápido de una escoria fundida de composición adecuada que se obtiene fundiendo el mineral de hierro en alto horno. Del proceso de molienda se obtienen unos granos con una superficie específica de 400 a 500 m²/kg y una densidad de entre 2,85 y 2,95 g/cm³.

La relación en masa de $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2$ debe ser superior a 1 y la suma de los óxidos de calcio, magnesio y silicio no podrá ser inferior a dos tercios de su masa. El resto está compuesto por óxido de aluminio y otros compuestos.

La composición química incluye a silicatos y aluminosilicatos de calcio. Normalmente no presenta variaciones de homogeneidad en las materias primas ni de los procesos de fabricación.

Al incorporar escorias de alto horno afecta a la disminución de consumo de agua mejorando las propiedades durables de la pasta de cemento y su resistencia al paso del tiempo. También ofrecen una reducción del calor de hidratación y la permeabilidad de la matriz de cemento. Su uso es recomendable en proyectos con elementos masivos destinadas a contener líquidos, requiriendo alta durabilidad del material. En especial al usar agregados en el hormigón que presenten reactividad alcalina, así como condiciones de ataque por cloruros[26].

Las puzolanas (P, Q) son de origen natural con composición silíceo-aluminosa o combinación de ambas. A temperatura ambiente reaccionan combinándose con la cal liberada en la hidratación de la pasta de cemento. Están compuestas por dióxido de silicio reactivo y óxido de aluminio en su mayoría. La proporción restante está compuesta por óxido de hierro entre otros. Debe haber como mínimo un 25 por ciento de dióxido de silicio reactivo en masa. Normalmente las puzolanas reemplazan un porcentaje del clinker de un 15 a un 35 por ciento con una densidad aparente del orden de 2,4 a 2,6 g/cm³ y una superficie específica de 650 a 1350 m²/kg[1][26].

Las puzolanas finamente molidas y en contacto con agua a temperatura ambiente, reaccionan con el hidróxido de calcio residuo de la hidratación del cemento para formar silicatos de calcio y aluminatos de calcio. Esta acción tiene como resultado un incremento de la resistencia a medio y largo plazo fijando la cal y evitando su disolución, desarrollando una mejora de resistencia química y durabilidad a la pasta de cemento. Estos compuestos son similares a los desarrollados durante el endurecimiento de los materiales hidráulicos. Debe haber un estricto control a la hora de fabricar las puzolanas en relación a su selección, secado y tratamiento térmico, a parte pueden ser molidos con el clinker o añadidos posteriormente.

- **Puzolana natural (P):** Las puzolanas naturales son materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias y de origen orgánico con naturaleza de sílice activa.
- **Puzolana natural calcinada (Q):** Las puzolanas naturales calcinadas son materiales de origen volcánico, arcillas naturales, pizarras o rocas sedimentarias que se activan con su debido tratamiento térmico.

Las cenizas volantes (V, W) se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por flujos gaseosos de hornos alimentados con carbones antracíticos, bituminosos, sub-bituminosos o ligníticos. Son adiciones activas que pueden provocar acciones puzolánicas, o sea químicas, y acciones físicas dispersantes. Su naturaleza vítrea puede ser silícea o calcárea dependiendo de la tipología de carbón utilizada en la combustión. Las partículas tienen una forma normalmente esférica con una densidad aparente que puede oscilar entre 1,9 y 2,8 g/cm³.

Al darse reacciones puzolánicas, estas adiciones aportan un incremento de la resistencia y la durabilidad a edades avanzadas del cemento. También aportan reducción de consumo de agua de amasado del hormigón, menor calor de hidratación, aumento de la resistencia mecánica y reducción de la permeabilidad.

Estas adiciones tienen un carácter substitutivo o complementario de los finos del cemento. Por consiguiente se usan con una finalidad económica. Aportan un ahorro de clinker, al sustituir un porcentaje en masa, conllevando un ahorro de energía en combustible. Además también se produce un ahorro económico en cantidad de cemento.

El valor de la pérdida por calcinación de las cenizas volantes, empleando un tiempo de calcinación de una hora, debe encontrarse dentro de los límites de 0 a 5, de 2 a 7 y de 4 a 9 por ciento en masa.

- Cenizas volantes silíceas (V): Las cenizas volantes silíceas son unos polvos finos formados por partículas esféricas con propiedades puzolánicas. Son las provenientes de la combustión del carbón antracítico y bituminoso. Están compuestas de dióxidos de silicio reactivo y óxidos de aluminio. En menor proporción se encuentran otros compuestos como óxidos de hierro. Se emplean habitualmente en un porcentaje entorno del 15 al 25 por ciento.
- Cenizas volantes calcáreas (W): Las cenizas volantes calcáreas son unos polvos finos que tienen propiedades hidráulicas y puzolánicas. Son las provenientes de la combustión del carbón sub-bituminoso y lignítico. Están compuestas por óxidos de calcio reactivos, dióxidos de silicio reactivos y óxidos de aluminio. En menor proporción se encuentran otros compuestos como óxidos de hierro. Se emplean en un habitualmente en un porcentaje entorno del 15 al 40 por ciento.

El esquistó calcinado (T), en particular el bituminoso, se produce en un horno especial a temperatura aproximada de 800°[1]. Su composición contiene fases de clinker principalmente de silicato bicálcico (2CaO SiO_2) y aluminato monocálcico ($\text{CaO Al}_2\text{O}_3$). También contiene proporciones de óxidos puzolánicos como el óxido

de silicio, además de pequeñas cantidades de óxido de calcio libre y sulfato de calcio. De esto se deduce que el esquisto calcinado tiene propiedades puzolánicas y hidráulicas como las del cemento portland.

El humo de sílice (D) tiene su origen artificial en la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos de arco eléctrico que se emplean para la industria silíceo y las aleaciones ferrosilíceas. Se obtiene por condensación de las partículas presentes en los gases que se emiten de estos. Consiste en partículas esféricas muy finas conteniendo al menos un 85 por ciento en masa de dióxido de silícico amorfo en estado vítreo. La densidad de las partículas está comprendida entre 2,2 a 2,6 g/cm³.

Las características principales que tienen el humo de sílice son su forma esférica, su carácter puzolánico y la elevada finura de los granos, aproximadamente 100 veces más pequeñas que los del cemento. Porcentajes muy elevados de este material suponen un incremento en la demanda de agua para obtener cierta trabajabilidad. Su uso principal es como relleno contribuyendo a la densificación de la matriz cementicia. Su empleo se basa en hormigones de altas prestaciones como elevada resistencia mecánica y durabilidad.

El humo de sílice debe cumplir que su superficie específica sea al menos de 15 m²/g.

La caliza (L, LL) como adición tiene que cumplir por normativa, que esté compuesta por un 75 por ciento de carbonato cálcico (CaCO₃) en masa. Este material tiene su origen en las rocas calcáreas naturales. Es molida hasta alcanzar una finura similar a la del cemento portland. Su finalidad es la de mejorar la reología de la pasta fresca y su efecto de dilución, *filler* y nucleación. Al combinarse comporta una mejor dispersión de las partículas de cemento durante su hidratación a la vez que mejora las propiedades físicas del cemento y su plasticidad por su acción de relleno y creación de centros de nucleación para la formación de productos de hidratación. Su efecto se atribuye a la textura macroscópica de las calizas y a su estructura cristalina microscópica: dureza, sistema cristalino, tamaño de los cristales de calcita, dislocaciones, imperfecciones o impurezas de la red cristalina, etc.

La densidad aparente de la adición calcárea es del orden de 2,6 a 2,8 g/cm³. Puede comportar pequeñas mejoras en la resistencia temprana de las pastas de cemento.

Dependiendo del contenido de carbono orgánico total (TOC), la caliza se divide en dos subgrupos que deben cumplir los criterios siguientes:

- Caliza clase L: no excederá del 0,5 por ciento en masa.
- Caliza clase LL: no excederá del 0,2 por ciento en masa.

Con el paso de los años, los **aditivos** han cogido protagonismo en el mundo de la construcción. Actualmente un hormigón que no lleve ningún tipo de aditivo es una excepción. Los aditivos han permitido el uso del hormigón en situaciones que anteriormente era imposible su aplicación y la utilización de más componentes en el mezclado han aportando beneficios físicos y económicos[27].

La definición de aditivo es la de producto químico que se añade al cemento para otorgar a la pasta hidratada una modificación específica de sus propiedades. La composición de los aditivos es de origen orgánico o inorgánico y tiene como característica principal su comportamiento químico. No se puede añadir en una proporción mayor del 1 por ciento en caso de los aditivos inorgánicos y del 0,2 por ciento en caso de los orgánicos.

Los productos minerales que están mezclados en una proporción mayor del 5 por ciento se les conocen como materiales cementantes o adiciones que se han comentado anteriormente.

Los aditivos se utilizan en estado sólido o líquido. Normalmente se usan los que están en estado líquido por su facilidad de dispersarse más fácilmente durante la mezcla.

A continuación se explica brevemente los aditivos más importantes y su función en el cambio de propiedades en la pasta de cemento.

Los **aditivos acelerantes** se usan habitualmente por su función de acelerar la resistencia a temprana edad de la pasta de cemento hidratada afectando a la ionización de sus componentes promoviendo la disolución de los aniones y cationes del cemento. En particular disuelven lo constituyentes de menor velocidad de disolución al principio de la hidratación, como son los silicatos de calcio. Afectan principalmente al proceso de endurecimiento de esta aunque también lo pueden hacer en el fraguado. En el mundo de la construcción son usados porque permiten una rápida puesta en obra del hormigón, tanto en las superficies como a la hora de desencofrar.

Se debe controlar la temperatura en el proceso, ya que si es muy elevada podría comportar un aumento severo del calor de hidratación provocando agrietamiento[28], al mismo tiempo, a temperaturas bajas se puede conseguir una reducción de la temperatura de 2°C.

El cloruro de calcio (CaCl_2) como aditivo provoca mejoras a la hora de acelerar la hidratación de los silicatos de calcio, en particular el C_3S . Seguramente esto es debido al cambio de alcalinidad de los poros de la pasta o a su función de catalizador en las reacciones de hidratación. También aumenta la resistencia a la erosión y agresividad en todas las edades[4].

El uso de cloruros de calcio tiene efectos negativos si se usa hormigón armado. Estos tienen un efecto corrosivo y pueden afectar al acero. Además pueden reducir la resistencia a los ataques de sulfatos y crear retracciones de entre el 10 y el 15 por ciento en el hormigón[29].

Su efecto anticongelante inicial, a edades avanzadas puede conllevar problemas de resistencia con inclusión de aire.

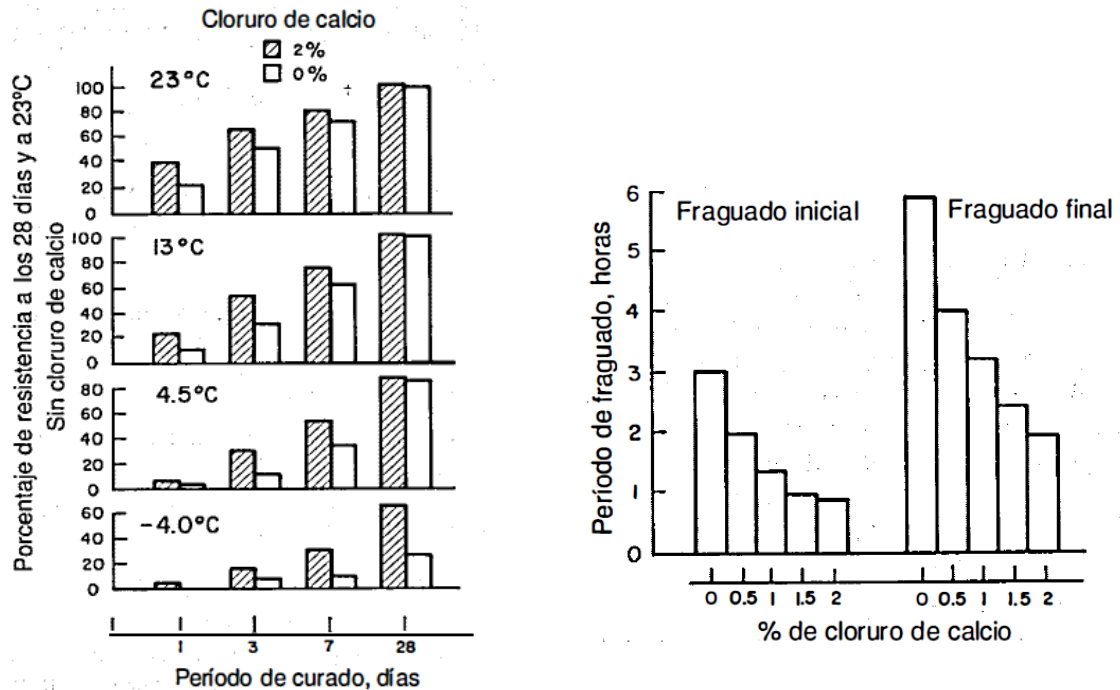


Figura 2-13. Efecto en la resistencia del aditivo de cloruro de calcio a la izquierda. Efecto en el tiempo de fraguado al agregar cloruro de calcio a la pasta de cemento portland a la derecha.

Los **aditivos retardantes** se usan habitualmente para retrasar el fraguado de la pasta de cemento portland. Estos aditivos normalmente también tienen una influencia importante en el endurecimiento de la pasta[30].

Son de gran utilidad a temperaturas altas ya que reducen el tiempo de fraguado de la pasta de cemento y estos aditivos las contrarrestan. Al retrasar el fraguado mejora el transporte, colocación y compactación del hormigón.

La propiedad retardante la muestran los azúcares, derivados de carbohidratos, sales solubles de zinc, boratos solubles y otras sales[31]. Usualmente se usan aditivos retardantes que tengan al mismo tiempo un efecto reductor de agua en a pasta de cemento.

El comportamiento de reducción de tiempo de fraguado y endurecimiento causado por esta clase de aditivos aún no se ha establecido del todo. Los estudios indican que se podría tratar de una modificación del crecimiento o morfología de los cristales, comportando una absorción en la membrana de cemento hidratado que se forma aceleradamente y haciendo lento el crecimiento de núcleos de hidróxido de calcio[32]. La barrera final es más eficiente que sin aditivos.

Es importante tener en cuenta que si se usan retardantes en cantidades incorrectas se puede descolocar todo el proceso de fraguado y endurecimiento. En el caso del uso de azúcar, en pequeñas cantidades actúa muy bien como retardante[33]. Posiblemente esto es debido a que afecta directamente a la creación de C-S-H[34].

Un aspecto negativo del azúcar como aditivo aplicado a la pasta de cemento es que reduce la resistencia a temprana edad. Al cabo de un tiempo recupera la resistencia, incluso la aumenta respecto a pastas de cemento portland normal debido a la densificación del gel de cemento[33].

Los aditivos cambian su efecto sobre las propiedades del cemento dependiendo del tiempo en que se adicionan a la mezcla. En el caso de los aditivos retardante si se incrementa el tiempo de introducirlo en la pasta, en términos de minutos, aumentan su efecto. Este tipo de aditivos afectan principalmente a los cementos con una gran cantidad de C₃A. Cuando parte de ese componente reacciona con el yeso, el resto no reacciona con el aditivo, dejando que este afecte directamente a la hidratación de los silicatos de calcio, adsorbiendo sobre sus núcleos de hidróxido de calcio[35].

Los gluconatos y los lignosulfonatos como aditivos retrasan la adherencia entre los productos de hidratación. Las sales de calcio son altamente insolubles y reducen la solubilidad de las partículas anhidras del cemento formando productos insolubles y impermeables a su alrededor. Estas capas provocan una reducción de la hidratación[4].

Como se ha dicho anteriormente los aditivos retardantes pierden su efectividad con el aumento de las temperaturas (ver figura 2-14[36]) hasta llegar a perderlo con temperaturas superiores a los 60°C.

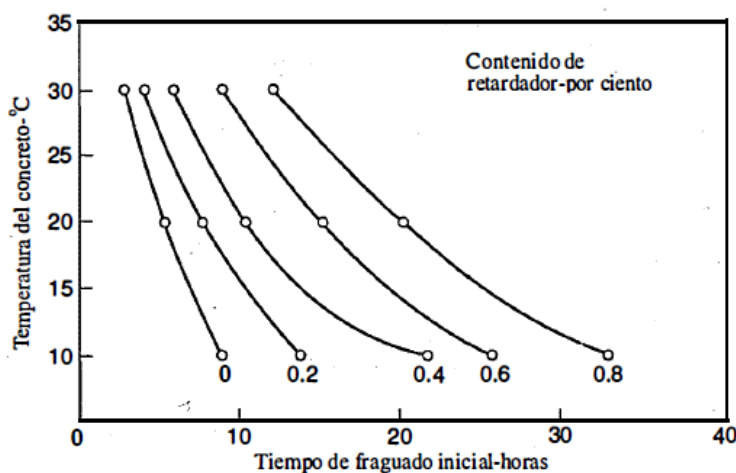


Figura 2-14. Influencia de la temperatura ambiente en el tiempo de fraguado inicial del hormigón en distintos porcentajes en peso de cemento.

Esta tipología de aditivo conlleva contracción plástica al afectar directamente a la duración de la etapa plástica, aunque no tiene efectos negativos en la contracción por secado[37].

Los **aditivos reductores de agua** tienen la función de reducir la relación agua/cemento de la mezcla al tiempo que mantienen la trabajabilidad. También pueden mantener una relación agua/cemento fija aumentando la trabajabilidad. Las pastas con aditivos de esta clase muestran baja segregación y mejor plasticidad.

Entre los materiales principales que producen este efecto están los ácidos cítricos, ácidos glucóricos y unidades de polímeros de lignosulfonatos. Sus componentes activas son superficiales en las reacciones de hidratación. Esto quiere decir que afectan a las superficies de la unión entre fases inmiscibles alterando las fuerzas fisicoquímicas y evitando la hidratación temprana. Las partículas de cemento adsorben los aditivos dándoles una carga negativa que provoca la repulsión entre partículas, este fenómeno recibe el nombre de defloculación. Al mismo tiempo, provocan que las burbujas de aire se repelen entre sí, provocando que no se peguen las partículas de cemento (ver figura 2-14/15/16).

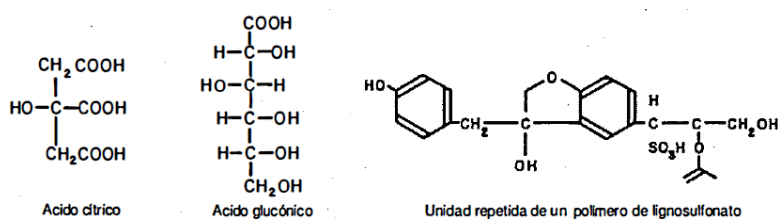


Figura 2-17. Fórmulas de los surfactantes utilizados como reductores de agua.

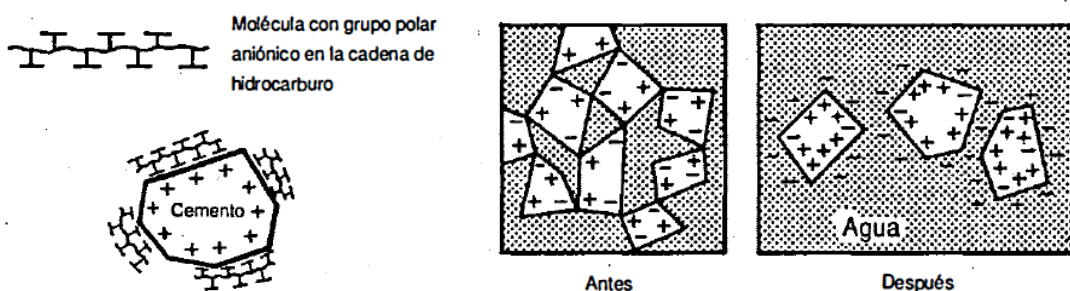


Figura 2-16. Representación de una cadena polar absorbida en la superficie de la partícula de cemento cuando los aditivos con varios grupos polares aniónicos en la cadena del hidrocarburo se agrega al sistema agua-cemento. Así la tensión superficial del agua disminuye y las partículas de cemento se vuelven hidrofílicas.

Figura 2-15. Representación de la formación de grumos de partículas de cemento antes de la agregación del aditivo y dispersión de los grumos después de la adición. (Adaptado de PC krejger an admixtures the cosntrucción press 1980.

El fenómeno de floculación permite a los aditivos captar partículas de agua. También aumenta el área superficial del cemento, incrementan la cantidad de agua disponible para la hidratación y mejoran la distribución de la pasta dándole más

uniformidad. Este conjunto de mejoras provocan un aumento de la resistencia comparado con pastas sin este aditivo.

Se ha comprobado que la mejora de la resistencia viene entrelazado con los cementos de bajo contenido de C_3A o bajo contenido álcali (ver figura 2-8[36]).

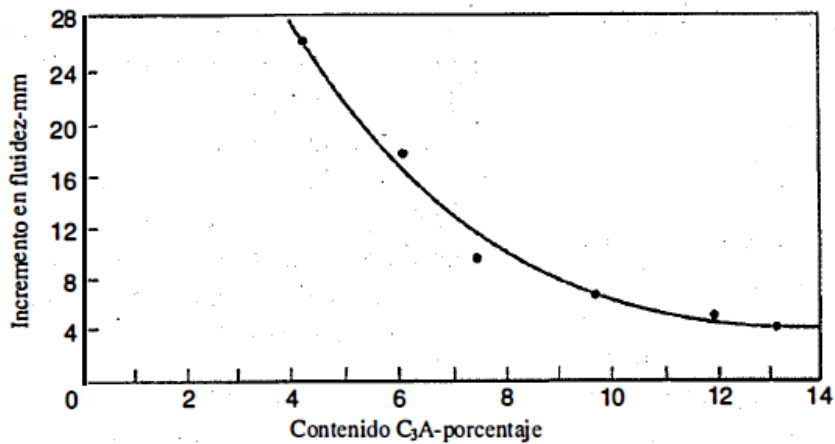


Figura 2-18. Influencia del contenido de C_3A , a relación constante del resto de componentes, sobre el incremento en el flujo de mortero a una adición de 0,2 por ciento de un aditivo lignosulfato.

Al crearse una capa de moléculas de agua alrededor de las partículas de cemento permite una mejora de la trabajabilidad al evitar el contacto entre ellas. El agua sobrante lubrica la pasta.

Los **superfluidificantes** o también llamados reductores de agua de alto rango tienen la capacidad de reducir en tres o cuatro veces el agua de una mezcla de hormigón. Son sustancias tensoactivas o surfactantes aniónicos de larga cadena con muchos grupos polares en las cadenas de hidrocarburos.

Otorgan una gran fluidez a la pasta de cemento cuando es absorbido en las partículas. Esto es debido a que influyen con gran carga negativa que disminuye la tensión superficial del agua que rodea las partículas. Una diferencia importante con los retardantes de agua tratados en el apartado anterior es que, se pueden añadir en gran proporción a la mezcla del sistema sin causar retardo de fraguado. Normalmente no causan segregación en la pasta debido al tamaño coloidal de sus partículas.

Las pruebas realizadas con este aditivo demuestran que debido a su excelente dispersión con los granos de cemento, producen un incremento en la velocidad de hidratación. Como consecuencia se produce una aceleración del fraguado y el endurecimiento. Por esta razón es habitual agregar alguna clase de material retardante para compensar la pérdida de consistencia.

Su uso normalmente produce un incremento de la resistencia atribuido a la reducción de la relación agua/cemento. Así se producen al mismo tiempo un aumento de la velocidad de hidratación y una buena dispersión del sistema.

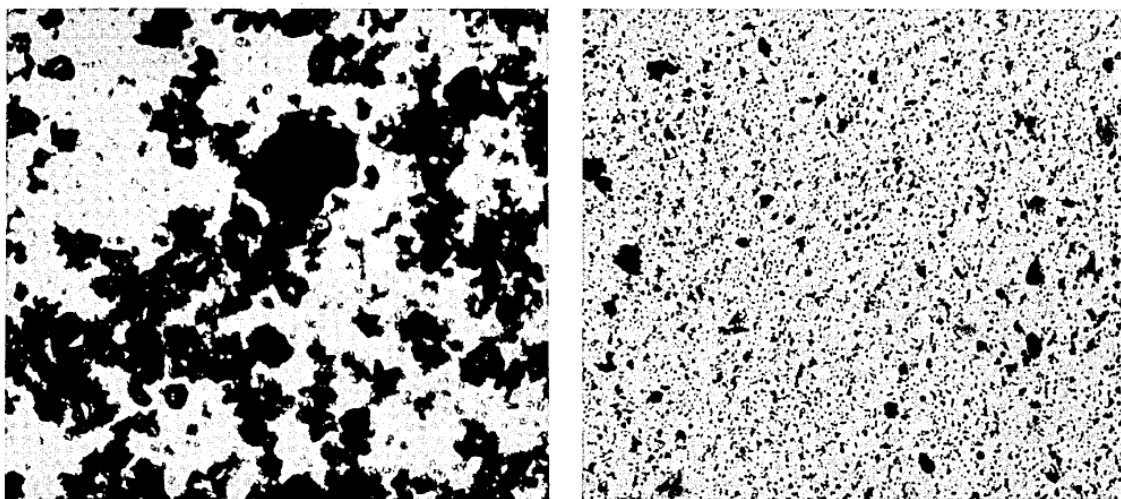


Figura 2-19. En la parte izquierda, microfotografía de la floculación de las partículas en una suspensión de agua-cemento portland sin aditivos. En la parte derecha, microfotografía del sistema después de la dispersión con superfluidificante.

2.1.10 Características de los tipos de cemento más usados y su clasificación según la normativa española y europea

En esta sección se definirá primero la normativa europea vigente con su instrucción española. Después se explicarán las partes que son conjuntas en aproximadamente todos los cementos de la clasificación. Esta previa información dará lugar a una breve explicación de los cementos más importantes y sus características mecánicas y físicas según la clasificación. Por último se hará un breve resumen de las designaciones de cada uno de ellos.

Con los años ha sido posible diseñar cementos con características especiales gracias al conocimiento de las velocidades relativas de reactividad y de los productos de hidratación de los compuestos individuales del cemento. Esto creó la necesidad de crear normas europeas armonizadas para promover la libre circulación de mercaderías en la Unión Europea suprimiendo las barreras técnicas establecidas por las normas y reglamentos nacionales. En España las normas UNE relativas al cemento se hicieron de obligado cumplimiento a partir de la aprobación de la Instrucción de Recepción de Cementos de 1997, proveniente de la UNE 80.301:96 del 1996.

La instrucción **RC-16** (Instrucción de Recepción de Cemento del 2016[38]) recogida en el Real decreto 256/2016 es la más actual y tiene como objetivo establecer las prescripciones técnicas generales que deben cumplir los cementos y su recepción. Esta instrucción se ocupa de los cementos comercializados en España, estados miembros de la Unión Europea o estados que tengan acuerdos con esta. Se aplica a las obras de construcción, a las centrales de fabricación de hormigón y a las fábricas de productos de construcción incluyentes del cemento.

La instrucción designa cinco categorías de cementos:

- Cementos Comunes (UNE-EN 197-1)
- Cementos con características adicionales (UNE 80303)
- Cementos blancos (UNE 80305)
- Cementos de aluminato cálcico (UNE-EN 14647)
- Cementos de albañilería (UNE-EN 413-1)
- Cementos para usos especiales (UNE 80307)

La primera parte de la clasificación diferencia los distintos tipos de resistencia mínima a compresión a 28 días expresada en N/mm² (MPa). Si los cementos son para usos especiales la resistencia da referencia a 90 días.

Se divide en tres grupos, el de 32,5, el de 42,5 y el de 52,5. Estos números van acompañados de la letra **R**, si tiene alta resistencia inicial, la letra **N**, si tiene resistencia inicial normal o la **L** si tiene baja resistencia inicial.

Clase de resistencia	Resistencia a compresión ⁽²⁾ UNE-EN 196-1 (N/mm ²)				Tiempo de principio de fraguado UNE-EN196-3 (min)	Estabilidad de volumen UNE-EN196-3 (Expansión, mm)
	Resistencia inicial		Resistencia nominal			
	2 días	7 días	28 días			
32,5 L ⁽¹⁾	–	≥12,0	≥32,5	≤ 52,5	≥75	≤ 10
32,5 N	–	≥16,0				
32,5 R	≥10,0	–				
42,5 L ⁽¹⁾	–	≥16,0	≥42,5	≤ 62,5	≥60	
42,5 N	≥10,0	–				
42,5 R	≥20,0	–				
52,5 L ⁽¹⁾	≥10,0	–	≥52,5	–	≥45	
52,5 N	≥20,0	–				
52,5 R	≥30,0	–				

⁽¹⁾ Clase de resistencia definida sólo para los CEM III.

⁽²⁾ 1 N/mm² = 1 MPa.

⁽³⁾ Solo para cementos de bajo calor de hidratación (LH).

Tabla 2-4. Prescripciones mecánicas y físicas de los cementos comunes. Tabla AI.1.3 (RC-16).

Los cementos de endurecimiento lento se consideran la clase 32,5N, endurecimiento normal las clases 32,5R y 42,5N y endurecimiento rápido las clases 42,5R, 52,5N y 52,5R. Artículo 26 cementos, EHE-08.

Para empezar con los tipos de cementos, los primeros y más utilizados en el mundo de la construcción son los **cementos comunes**. Su composición se basa en el Clinker de cemento portland y según los casos se le añaden aditivos de otras naturalezas.

La normativa europea UNE-EN 197-1, que está en vigor desde el año 1993, cataloga los cementos comunes en cinco tipos mostrados a continuación:

- **CEM I:** cemento portland con no menos de un 95 por ciento de Clinker, la parte restante está formada de elementos secundarios. Los aditivos deben ser una porción menor del 1 por ciento.
- **CEM II:** cemento portland con un mínimo 65 a un 94 por ciento de Clinker y el resto de adiciones. Los tipos de adiciones se clasifican con las siguientes letras:
 - S:** escoria de alto horno.
 - D:** humo de sílice.
 - P:** puzolana natural.
 - Q:** puzolana natural calcinada.

V: ceniza volante silíceas.

W: ceniza volante calcárea.

T: esquistos calcinados.

L: caliza con un contenido en carbono orgánico total menor o igual a 0,5 por ciento en masa.

LL: caliza con contenido en carbono orgánico total menor o igual a 0,2 por ciento en masa.

- **CEM III:** cemento portland con un mínimo de 5 a 64 por ciento de Clinker y de entre un 36 a un 95 por ciento de escoria de alto horno. Dependiendo del contenido en escoria granulada de alto horno existen tres subtipos. El A que tiene un contenido de entre el 36 y el 65 por ciento de escorias, el B que tiene de entre el 66 al 88 por ciento y el C que va del 81 al 95 por ciento.
- **CEM IV:** cemento puzolánico que se divide en dos subtipos. El primero es el A y tiene un porcentaje de Clinker de 65 a 89 por ciento. El subtipo B varía entre el 45 y el 64 por ciento. Una mezcla de puzolana natural o industrial, micro sílice o ceniza silíceas están presentes en la mezcla como constituyentes minerales.
- **CEM V:** cemento compuesto de Clinker. Se divide en dos subtipos. El contenido de Clinker en el primer subtipo A es entre el 40 y el 64 por ciento con un contenido de escorias de alto horno de entre el 18 y el 30 por ciento, en el segundo B es entre el 20 y el 39 por ciento y un contenido de escoria se entre el 31 y el 49 por ciento. También tienen una mezcla de puzolana natural o industrial, micro sílice o ceniza silíceas están presentes en la mezcla como constituyentes minerales.

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa ¹⁾⁵⁾											Componentes minoritarios			
			Componentes principales														
			Clinker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D ²⁾	Puzolana		Cenizas volantes		Esquistos calcíneos T	Caliza ⁴⁾						
			Natural P	Natural calcínada Q	Silíceas V	calcáreas W		L	LL								
CEM I	Cemento pòrtland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento pòrtland con escoria	CEM IIIA-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIB-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento pòrtland con humo de sílice	CEM IIIA-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento pòrtland con puzolana	CEM IIIB-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento pòrtland con ceniza volante	CEM IIIB-Q	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II	Cemento pòrtland con ceniza volante	CEM IIIB-V	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-
CEM IIIA-W			80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
Cemento pòrtland con esquistos calcíneos		CEM IIIB-W	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
Cemento pòrtland con caliza		CEM IIIB-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	21-35	-	-	0-5
Cemento pòrtland compuesto ³⁾		CEM IIIB-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	21-35	0-5
CEM III		Cemento pòrtland compuesto ³⁾	CEM IIIB-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
			CEM IIIA-M	80-88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12-20
CEM IV	Cemento de horno alto	CEM IIIB-M	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIA	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IIIB	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM V	Cemento puzolánico ³⁾	CEM IIIC	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IVA	65-89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM V	Cemento compuesto ³⁾	CEM IVB	45-64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM VA	40-64	18-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM VIB	20-38	31-49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5

Tabla 2-5. Clasificación cementos comunes. Tabla AI.1.1a (RC-16).

A continuación se da una breve explicación de los **cementos comunes con características adicionales**. Estos son los siguientes:

- Cementos resistentes a los sulfatos (SR)
- Cementos resistentes al agua de mar (MR)
- Cementos de bajo calor de hidratación (BC)

Los **cementos resistentes a los sulfatos y/o al agua de mar** son cementos que quieren reducir el ataque de sulfatos de forma importante. Estos sulfatos pueden comprometer la resistencia, la permeabilidad y la calidad del cemento reaccionando químicamente con los constituyentes y la matriz del cemento. El resultado de estas reacciones se da en un incremento del volumen de los sólidos causando expansión y descomposición del cemento. Para controlar el ataque se debe usar un cemento con una reducción del porcentaje de C3A. Los estudios han demostrado que los cementos que contienen una cantidad menor de hidróxido de calcio en la hidratación, se comportan mejor en exposición con sulfatos. (Problemas, causas y soluciones). Los sulfatos que pueden provocar una mayor degradación son los sulfatos de magnesio y sulfatos de sodio.

Los **cementos de bajo calor de hidratación** son cementos creados para reducir la temperatura interior de la pasta de cemento provocada por el calor de hidratación que, debida a su baja conductividad puede crear serios problemas de agrietamiento. Son cementos que a la edad de 5 días desarrollan un calor de hidratación igual o inferior a 272 kJ/kg (65 kcal/g) que se determina con el método del calorímetro de Lengavant. Se trata de limitar los compuestos que se hidratan más rápidamente provocando un aumento repentino de la temperatura. La reducción del C₃S y el C₃A da como resultado un desarrollo más tardío de la resistencia de la pasta pero con un resultado final parecido. El exceso de calor de hidratación también se puede limitar con la adición de cenizas o puzolanas reduciendo la cantidad de cemento además de un grano poco molido (UNE 80118:86).

También se explica algunos de los cementos más importantes a parte de los comunes como son los cementos blancos, de aluminato cálcico, de albañilería y los especiales.

Los **cementos blancos** son usados con fines arquitectónicos para conseguir un resultado aclarado blanco o color pastel. Estos tipos de cemento no provocan manchas ya que tienen un bajo contenido de álcalis solubles. Se crea utilizando materias primas que casi no contienen óxidos de hierro y magnesio en masa de clinker, pues estos son los componentes que dan el color gris a la pasta de cemento portland normal. Para garantizar el color aclarado del cemento a menudo la relación agua/cemento es mayor. Se utiliza el modelo cromático *Lab* que define un

parámetro L porcentual que refleja el grado de luminosidad, brillo u oscuridad de color. Este parámetro tiene valores del 0 por ciento, que significa negro puro, al 100 por cien que significa blanco. Los cementos blancos deben tener al menos un 85 por ciento.

Los **cementos de aluminato cálcico** son característicos por alcanzar una alta resistencia a una edad temprana, obtiene el 80 por ciento de su resistencia a las 24 horas por su rápida hidratación de los componentes. Esto significa un aumento pronunciado del alto calor de hidratación en comparación con el cemento portland. Su composición es muy distinta a la del cemento portland y tiene algunas propiedades completamente diversas que limitan su uso. Previo a la hidratación, el cemento de aluminato cálcico está compuesto por un 40 por ciento de alúmina y un 40 por ciento de cal en masa, además de óxidos de hierro y sílice que al combinarse con agua dan como resultado aluminato cálcico hidratado. En un principio el cemento de aluminato cálcico se diseñó para resistir los ataques de sulfatos, dando un resultado favorable. Esta resistencia proviene de la ausencia de hidróxidos de calcio en el cemento de aluminato cálcico hidratado y del gel de alúmina protector[4]. El problema de degradación y reducción de resistencia lo plantea el ACH_{10} , que tiene forma hexagonal, que es inestable a temperaturas normales y elevadas, se empieza a transformar en C_3AH_{10} cubico a los 28 días provocando una reducción de volumen. El calor y la humedad debido al proceso llamado conversión, cambio de forma de los hidratos, provocan la degradación de la pasta de cemento. Por estos motivos los cementos de aluminato de calcio han estado prohibidos para fines estructurales al provocar problemas en la construcción durante las décadas de los 70 a los 90.

Los **cementos de albañilería** se usan en morteros para compactar los ladrillos entre sí. Contienen una mezcla de cemento portland, caliza y un agente inclusor de aire, también de forma distinta pueden estar hechos de cemento portland y cal hidratada, escoria granulada y un agente inclusor de aire. Estas combinaciones permiten una mejora de la retención de agua y un incremento del tiempo de plasticidad de la pasta hidratada. La resistencia del cemento de albañilería es inferior a la del cemento portland normal, esto es debido a la incorporación de aire que facilita la construcción con ladrillos. No se permite el uso de estos cementos en hormigón estructural, su uso queda restringido a la albañilería.

Los **cementos para usos especiales** son aquellos destinados a grandes macizos de hormigón en masa, bases y subbases de firmes y estabilización de suelos. No se debe emplear nunca estos tipos de cementos para hormigones armados o pretensados para uso estructural. En estos cementos el Clinker de cemento portland ocupa un lugar secundario predominando las adiciones de escorias de alto horno, puzolanas o cenizas volantes.

A continuación se explica cómo se deben designar los cementos siguiendo la norma europea y la RC-16:

- En el caso de los **cementos portland** se escribirá primero la norma EN 197-1 seguido de CEM I y después la clase de resistencia y la letra N o R dependiendo de la resistencia inicial.
- En el caso de los **cementos portland con adiciones** se escribirá primero la norma EN 197-1 seguido de las siglas CEM II seguidas de una barra (/) y el subtipo A o B separada por un guion (-) y la letra de la adición principal. Después la clase de resistencia y el tipo de resistencia inicial. En el caso de cemento portland mixto (M) se indicara entre paréntesis las adiciones principales utilizadas.
- En el caso de **cementos con escorias de alto horno, los cementos puzolánicos y los cementos compuestos** se escribirá primero la norma EN 197-1, después se pondrán las sigla CEM III, CEMIV o CEM V seguido de una barra (/). A continuación se indicará el subtipo A, B o C y en el caso de los cementos putzolánicos tipo IV o compuestos tipo V se añadirán las letras de las adiciones principales. Después la clase de resistencia y el tipo de resistencia inicial.
- En el caso del **cemento común de bajo calor de hidratación** se deben indicar las letras LH al final de la designación.
- Los **cementos con escorias de alto horno de baja resistencia** se pondrán con la noma EN 197-4, se identificará el tipo y subtipo de cemento. A continuación se indicará la resistencia del cemento y se pondrá la letra L de baja resistencia inicial.
- En el caso de los **cementos especiales de muy bajo calor de hidratación** se pondrá la norma UNE-EN 14216 y se identificaran por el tipo de cemento y la resistencia nominal. Los tipos pueden ser VLH III, VLH IV y VLH V distinguiendo el cemento de alto horno, el puzolánico y el compuesto respectivamente. Estos varían dependiendo de los porcentajes de las componentes principales, se clasifican en más detalle en la RC-16.
- Los **cementos de aluminato de calcio** se identificaran con las siglas CAC. La norma UNE-EN 14647 se pondrá en el principio de la designación. En esta tipología no se hace referencia a la clase de resistencia.
- Los **cementos de albañilería** empiezan la designación con la norma UNE-EN 431-1. Se identifican con las siglas MC seguidas de la clase de resistencia que puede ser 5, 12,5 y 22,5. Cuando haya la letra X significa que no se ha usado un aditivo inclusor de aire.

Ahora se explica la designación de los cementos que están sujetos al Real Decreto 1313/1988:

- Los **cementos resistentes a los sulfatos** se designarán de la misma manera que los cementos comunes explicados anteriormente pero sin el prefijo CEM y finalizando con una barra (/) y la designación adicional SR. Terminaran poniendo la norma UNE 80303-1 y UNE 80303-1/1M.
- Los **cementos resistentes al agua de mar** se designarán de la misma manera que los cementos comunes explicados anteriormente pero sin el prefijo CEM y finalizando con una barra (/) y la designación adicional MR. Terminaran poniendo la norma UNE 80303-2.
- Los **cementos blancos** se designan igual que los comunes sustituyendo el prefijo CEM por BL. A la parte se coloca la norma UNE 80305.
- **Los cementos para usos especiales** se designaran con el tipo (ESP VI-1 y ESP VI-2) y a continuación se pondrá la clase de resistencia y la referencia de la norma UNE 80307.

2.1.11 Mecánica de la fractura

La mecánica de la fractura es el campo de la ciencia que estudia los efectos de agrietamiento en los materiales sólidos. Tiene en consideración las distribuciones de tensiones y deformaciones de estos en presencia de una fuerza externa. Los parámetros usados para describir éste comportamiento son el de la tensión, σ_u , y la fuerza aplicada en la superficie o presión medida en Pa o N/m².

Broek en 1986, definió tres modos de tensión que pueden provocar agrietamiento de los sólidos:

- Modo I o de apertura, en el cual la grieta se producen por tensiones normales perpendiculares al plano de fractura.
- Modo II o deslizante, en el cual la grieta se produce por desplazamientos perpendiculares al plano agrietado y los esfuerzos cortantes son paralelos a este plano.
- Modo III o rotura transversal, en el cual la grieta se produce cuando los esfuerzos cortantes son paralelos al plano agrietado y las superficies de fractura se mueven en sentidos opuestos.

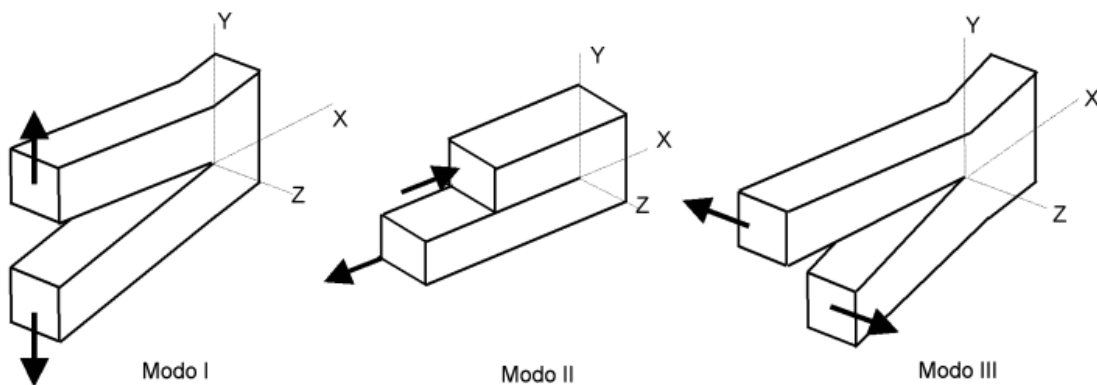


Figura 2-20. Modos de deformación de grieta descritos por Broek, y que se definen en la UNE 7540.

Una estructura puede ceder de distintas formas, por ejemplo al someter el material a una tensión superior a la que tiene como admisible. También con cargas dinámicas cíclicas como las del viento o sismo, inferiores a la admisible, que producen una rotura por fatiga del material.

Para evaluar los daños de una estructura, muchas veces las deformaciones no son apreciables a nivel macroscópico y se tendrá que estudiar la estructura interna.

El análisis de las deformaciones y tensiones internas permiten estudiar los defectos en la microestructura interna.

El conjunto de tensiones en las que está sometido un material y que determinan su comportamiento, conforman su estado tensional. Depende de las condiciones geométricas pero, también de la composición de los materiales.

Del estudio mecánico del estado tensional sometido a fractura se dividen tres grupos:

- Mecánica de la fractura elástica lineal o LEFM para materiales con comportamiento elástico lineal.
- Mecánica de la fractura elastoplástica o EPFM para materiales con comportamiento elastoplástico.
- Mecánica de la fractura viscoelástica para materiales con comportamiento viscoelástico.

Para el análisis del comportamiento del cemento y el hormigón a compresión, a tracción o a flexión, se usa la gráfica de tensión-deformación (σ - ϵ). (ver figura 2-21)

La clasificación del cemento se hace a partir de los ensayos a compresión.

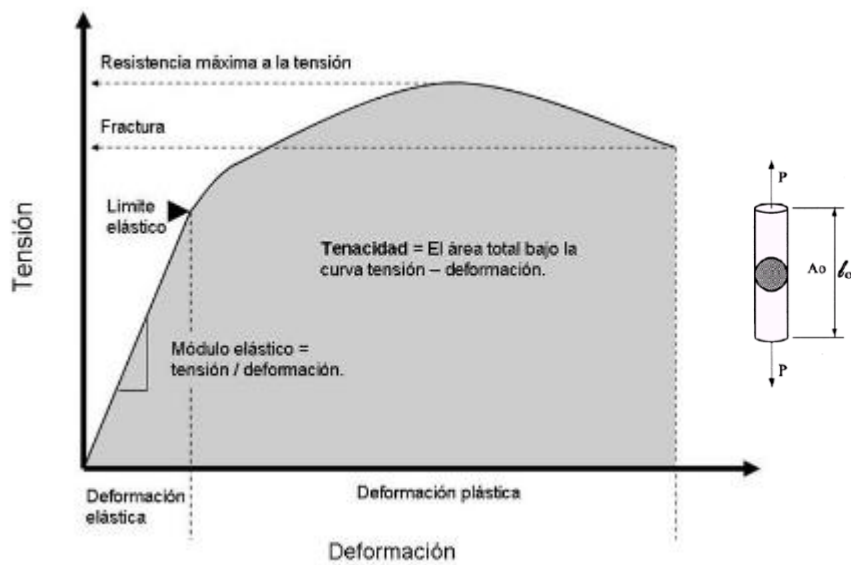


Figura 2-21. Diagrama tensión-deformación.

En el eje de ordenadas se representa la **tensión** aplicada a la estructura. Se define como tensión a la fuerza por unidad de área aplicada sobre la superficie del material.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

En el eje de abscisas se representa la **deformación**, que es el cambio de forma del cuerpo producido por los esfuerzos internos derivados de la aplicación de la fuerza externa.

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \left[\frac{m}{m} \right]$$

Normalmente al someter un material a pequeñas fuerzas externas, se deforma en modo reversible, es decir, que al cesar la tensión vuelve recupera su geometría inicial. Estas características son representativas del **comportamiento elástico**. Para pequeñas deformaciones, los cuerpos siguen la Ley de Hooke, que determina que la deformación es proporcional al esfuerzo aplicado. Ésta proporcionalidad se mantiene hasta cerca del 30 % de la tensión máxima y caracteriza el trato como elástico-lineal. La relación entre la tensión y la deformación de este tramo caracteriza el parámetro del material llamado módulo de Young, que indica la pendiente del tato lineal del diagrama (σ - ε):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [MPa]$$

La linealidad de la deformación elástica se reduce si las fuerzas externas aplicadas a la estructura incrementan de forma excesiva provocando la reducción de rigidez del cuerpo.

Si se incrementan las fuerzas externas, existe un punto límite a partir del cual el comportamiento deja de ser elástico y empieza a tener **comportamiento plástico**. Éste trato se caracteriza por la permanente deformación con la aplicación pequeña de fuerza. El límite del trato se llama límite de rotura, a partir de este punto, el material está roto y la tensión aplicada produce progresivas deformaciones hasta llegar a la rotura física, que recibe el nombre de *softening*.

En el caso del cemento, en este último tramo, experimentara una reducción de la sección hasta llegar al colapso. Este comportamiento es característico de los materiales frágiles.

Que un material sea **frágil** significa que no se puede realizar una considerable deformación sin llevar el material a rotura, sin que necesariamente la resistencia de la estructura sea débil, como es el caso del cemento que tiene gran dureza. La propiedad opuesta a la fragilidad es la **ductilidad**. Para calcularla se debe considerar el entorno en el que el material ha sido deformado, es decir, la temperatura del ambiente y la velocidad de deformación.

La fractura frágil que caracteriza los materiales constructivos es de alta velocidad y no tiene un trato plástico. La fractura frágil (*brittle fracture*) se caracteriza por una grieta con labios plásticos de superficie plana.

Las dimensiones de las probetas de cemento o hormigón tienen una influencia directa en la resistencia a tracción de estos. Al aumentar las dimensiones, la resistencia a tracción disminuye al ser función de las microfisuras internas. De aquí se deduce que la resistencia y la ductilidad no son propiedades características del material.

La tensión aplicada a partir de la cual el comportamiento cambia de elástico a plástico, o sea que la deformación aumenta rápidamente, se llama tensión de **fluencia**. En el comportamiento frágil del cemento es complicado individuar éste punto, normalmente se traza una recta paralela al trato de comportamiento lineal trasladada un 0,1 o 0,2 % del origen y la interacción con gráfica marca su posición.

En la mecánica de la fractura, el estudio del comportamiento de las grietas fue desarrollado en el trabajo de la **Teoría de la fractura de Griffith** en el año 1921. Concluye que la extensión de las grietas se tenían que analizar desde un punto de vista de balance de energías[39].

La teoría nace del análisis de una placa seminfinita homogénea isótropa, con un módulo elástico constante y una grieta en el punto central con forma elíptica de longitud $2a$. La placa es deformada por unas tensiones de tracción σ .

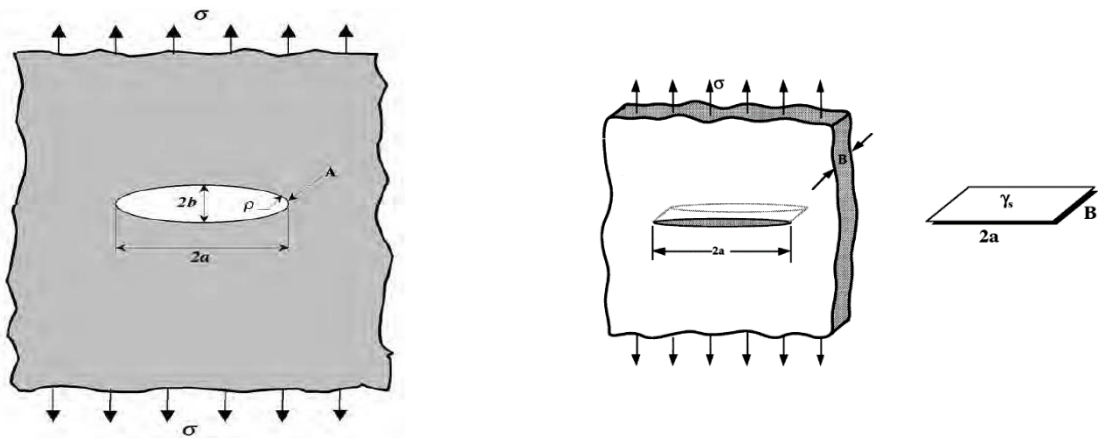


Figura 2-22. En la izquierda, agujero elíptico de la placa plana. En la derecha, evaluación de la energía superficial.

De la figura 2-20 se obtiene que la tensión en el punto A es igual a:

$$\sigma_A = \sigma \cdot \left(1 + \frac{2a}{b}\right) [MPa]$$

Cuando $a \gg b$ y en función del radio de curvatura:

$$\sigma_A = 2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{a}{\rho}} [MPa]$$

Griffith definió que la energía elástica (U) almacenada la placa multiplicada por unidad de espesor era:

$$U = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot a^2}{E} [N \cdot mm]$$

También encontró que la energía de superficie (W) era:

$$W = 4 \cdot a \cdot \gamma_s [N \cdot mm]$$

Donde γ_s es la energía específica de superficie y $4a$ el área de la grieta considerando que el espesor B es igual a $2a$ (ver figura de la derecha 2-22).

Al inicio del desarrollo de la grieta, ésta entra en equilibrio inestable de tensiones debido a que el sistema mecánico aplica energía en la zona desestabilizante. Esto sucede por conversión de energía elástica, almacenada por la placa, en superficial. De aquí se deduce la igualdad siguiente:

$$\frac{dU}{da} = \frac{dW}{da}$$

Derivando e igualando, se obtiene:

$$\frac{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot a}{E} = 4 \cdot \gamma_s$$

Despejando la tensión, se obtiene la tensión crítica a partir de la cual empieza a prolongarse la grieta:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma_s \cdot E}{\pi \cdot a}} [MPa]$$

Del balance, la energía requerida para la elongación de la grieta se la denomina *tasa de liberación de energía (G)* y se deduce de la derivada de la energía elástica de Griffith para un solo lado de la abertura:

$$G = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot a}{E} [N \cdot mm]$$

Se denomina *tasa crítica de liberación de energía* (G_{IC}) a la energía requerida para que empiece la extensión de la grieta. De los planteamientos anteriores se deduce la tensión crítica de la grieta:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{G_{IC} \cdot E}{\pi \cdot a_c}} [MPa]$$

El criterio de fractura queda de la siguiente manera:

- Si $G < G_{IC}$, situación estable, no existe prolongación de la grieta porque $da=0$.
- Si $G = G_{IC}$, situación límite, posible prolongación de la grieta de forma cuasi-estática porque $da \geq 0$.
- Si $G > G_{IC}$, situación inestable, existe prolongación de la grieta porque $da > 0$.

Teniendo en cuenta la largaría a_0 crítica que está en el denominador, se deduce que como más resistente es un material más sensible es al agrietamiento, como es el caso del cemento.

En 1957, **Irwin** desarrollo una de las teorías más avanzadas en el estudio de la fractura de los materiales con comportamiento elástico lineal (LEFM). Relacionó el estudio de las grietas con balance de energía de Griffith con las tensiones generadas en la punta de estas.

Dedujo que la concentración de tensiones no se producía en la punta de la grieta, sino en una zona próxima a ésta nombrada *zona de proceso de fractura* (ZPF). Esto daba solución al problema de Griffith, ya que la nueva teoría elástica la zona plástica absorbe la energía y mantiene valores finitos de tensiones.

Para resolver la distribución de tensiones en la punta, Irwin utilizo la función de tensión de Airy (Ψ). En el caso de agrietamiento Modo I, se usa la solución de Westergaard:

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot r}} \cdot f_{ij}(\theta)$$

Donde K_I es el *factor de intensidad de tensiones* (FIT) que permite conocer el campo de tensiones alrededor de la grieta y $f_{ij}(\theta)$ es una función que depende de θ .

De aquí se define el *factor de intensidad de tensión crítica* (K_{IC}) que se relaciona con K_I de la siguiente manera:

- Si $K_I < K_{IC}$, situación estable, no existe prolongación de la grieta.
- Si $K_I = K_{IC}$, situación límite, posible prolongación de la grieta de forma cuasi-estática.
- Si $K_I > K_{IC}$, situación inestable, existe prolongación de la grieta.

La relación entre el factor de intensidad de tensiones y la tasa de liberación queda de la siguiente manera:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} [N \cdot mm]$$

Ésta igualdad es correcta en el caso de tensiones planas.

Para $\theta=0$, la expresión e la solución de Westergaard se describe:

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot r}} [MPa]$$

Las tensiones infinitas de la punta de la grieta no llegan a suceder debido a que el material llega al límite elástico y entra en un estado plástico en el cual disminuyen progresivamente. Para saber hasta que distancia se siguen produciendo deformaciones plásticas, se puede trazar un círculo de radio r_p^* que recibe el nombre ya mencionado de zona de proceso de fractura. Irwin planteó una corrección de casi el doble del valor de r_p^* , quedando la fórmula de la siguiente manera en el caso de tensión plana (ver figura 2-23[39]):

$$r_p = 2 \cdot r_p^* = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 [mm]$$

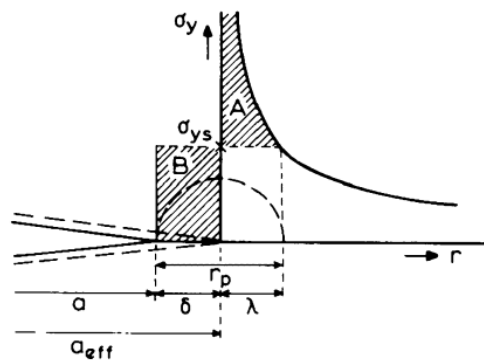


Figura 2-23. Estimación de la zona plástica de Irwin.

2.2 EFECTOS DE LA ADICIÓN DE CARBONATO DE CALCIO EN EL CEMENTO

2.2.1 Estructura y obtención del carbonato de calcio y sus características de interés como filler calcáreo

El carbonato de calcio es un compuesto químico con fórmula CaCO_3 . Es un compuesto ternario natural muy abundante en la corteza terrestre y se encuentra en la mayoría de rocas alrededor del mundo. También es el compuesto principal de las conchas y esqueletos marinos, así como de las cáscaras de los huevos y algunos organismos vivos. Se extrae normalmente de las rocas calizas.

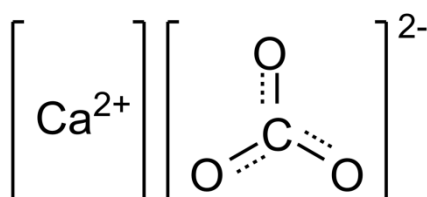


Figura 2-24. Estructura química del carbonato de calcio.

El **filler calcáreo** debe cumplir las especificaciones de la norma europea EN 197-1 que obliga que el contenido de carbonato de calcio en masa no sea inferior al 75 % en masa de caliza.

En términos de finura, los límites del tamaño de las partículas de filler calcáreo están limitados por el ensayo de la norma EN 933-10 que especifica los intervalos de tamices siguientes en la EN 13139 en términos de porcentaje en masa que pasa:

Tamiz (mm)	Intervalo completo de resultados individuales (%)
2	100
0,125	85-100
0,063	70-100

Tabla 2-6. Requisitos de granulometría para el filler calcáreo según la norma europea EN 13139.

Se tiene que hacer una distinción entre el cemento portland de caliza o *Portland Limestone Cement* (PLC) y la adición de caliza por separado. El primero se adjunta la caliza purificada en el proceso de fabricación del cemento, introduciéndose junto al yeso en el proceso de molienda del clinker. Esto provoca unos niveles de finura determinados y una mejor dispersión de las partículas, empaquetándose todas juntas.

La UNE EN 197-1 define cuatro tipos de PLC siguientes:

- II/A-L y II/A-LL, que tienen entre el 6 y el 20 % de caliza.
- II/B-L y II/B-LL, que tienen entre el 21 y el 35 % de caliza.

En cambio una adición posterior de la caliza por separado necesitará de un sistema de mezclado.

2.2.2 Pastas de cemento con adición de carbonato de calcio

Las partículas anhidras de cemento portland, las de yeso y las de carbonato de calcio no reaccionan entre sí. Antiguamente se pensaba que el filler calcáreo no reaccionaba con las partículas de cemento al hidratarse, a partir de los años 80 hasta la actualidad las investigaciones han demostrado que no es así y que su función no solo la de efecto de relleno.

En este apartado se analizarán distintos artículos para predecir el comportamiento químico, físico, mecánico y de durabilidad de las pastas de cemento con adiciones graduales de caliza o carbonato de calcio puro/calcita.

2.2.2.1 Propiedades químicas

Las investigaciones demuestran que al hidratarse las partículas de cemento portland con las de adición de carbonato de calcio, la relación entre el CaCO_3 y el C_3A reacciona en un mecanismo sólido formando hemicarboaluminato ($\text{C}_3\text{A} \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y monocarboaluminato ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) [40] en la superficie de los granos de C_3A [41]. Para la facilidad de la explicación se hablará de hemicarbonato y monocarbonato.

Estos dos productos de la hidratación ayudan a acelerar la creación de etringita, que se produce al reaccionar las fases de aluminatos, y a frenar su descomposición. Ésta sigue formándose hasta que se consume el yeso y se forman monosulfoaluminatos. En caso de que el C_3A no se haya consumido del todo después de reaccionar con el yeso, la reacción se frena porque algunos iones de sulfato se intercambian con iones de carbonato sin modificar la secuencia de reacciones del cemento[42].

De algunos ensayos termodinámicos se deduce que las fases más estables en la pasta de cemento hidratada con adición de calcita son el C-S-H, CH, la etringita, los

monocarbonatos y la calcita. En el caso de porcentajes pequeños menores del 2-3 % de adición, el hemicarbonato también lo es[40].

La parte de carbonato de calcio que reacciona para formar hemicarbonatos y monocarbonatos es reducida, según los estudios y modelos realizados aumenta si el cemento tiene un ratio alto de Al_2O_3/SO_3 al igual que lo hace en menos tiempo al formarse una cantidad inferior de etringita[40].

A diferencia de los cálculos termodinámicos, la mayoría e estudios concluyen que el hemicarbonato se forma al inicio de la hidratación de la pasta. Con el transcurso del tiempo se reduce su contenido para dar lugar a hidratos de monocarbonato.

A modo experimental, la formación de hemicarbonato durante los primeros días se podría explicar por una lenta disolución cinética de la caliza a pH altos o a una formación más rápida de los hemicarbonatos que los monocarbonatos. Esto último se demuestra por la alta solubilidad de la caliza la cual es responsable la rápida formación cinética de hemicarbonato porqué los monocarbonatos no cambian su velocidad de formación[40].

La aportación e estabilidad de estos dos hidratos al cemento portland es muy poca, aun así, es un poco superior la del monocarbonato respectivamente.

Según otros estudios el carbonato de calcio acelera los efectos del C_3S y de la hidratación del cemento, conduciéndolo a la precipitación de algo de hidrato de silicarbonato de calcio[42].

La interacción entre el silicato de calcio, alita, y el carbonato de calcio aceleran la hidratación del C_3S y modifican la relación del ratio Ca/Si de la estructura C-S-H[42].

La hidratación del cemento con carbonato de calcio debería provocar un aumento de la dificultad de unión de los cloruros por la reducción de aluminatos y fases ferritas del cemento en términos de solubilidad, pero algunos resultados de las investigaciones demuestran que la fase carbo-AFm ayuda a la capacidad de unión de estos[43].

2.2.2.2 Propiedades físicas y mecánicas

La adición de carbonato de calcio influencia las propiedades físicas y mecánicas de la pasta hidratada.

La importancia de la estabilización del volumen de etringita en contraposición de la creación de monosulfatos crea un **incremento del volumen total de productos de**

hidratación. Se debería observar una reducción de la demanda de agua dependiendo de la finura y la calidad de las partículas tanto de cemento portland como de carbonato de calcio.

La hidratación del C_3S con adición de carbonato de calcio se determina con estudios de *thermal analysis* (DTA) que demuestran la aceleración de éste a edades tempranas, también se demuestra haciendo análisis de cantidad de calor de hidratación. La aceleración también depende del tamaño de las partículas de adición, como más grande sean, más reducida es ésta[44].

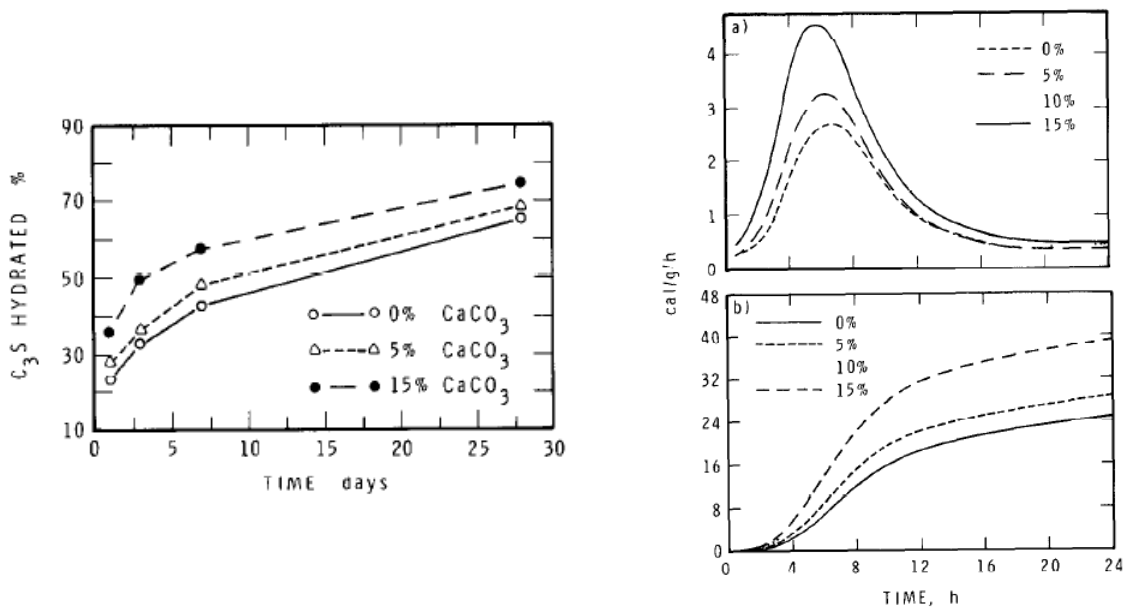


Figura 2-25. Proporción hidratada y evolución del calor de hidratación del C_3S en presencia de $CaCO_3$.

Se ha comprobado que en cementos con un porcentaje reducido (5 % respecto a la masa de cemento o wt%) de carbonato de calcio se **reduce el tiempo de fraguado inicial y final**, debido al efecto de nucleación, a partir de porcentajes mayores (20 % wt%) el tiempo de fraguado final aumenta otra vez al ser mucho más grande la cantidad de $CaCO_3$ respecto de cemento[44].

El carbonato de calcio como filler tiene dos funciones, en porcentajes bajos (1-5 wt%) participa en el proceso de hidratación como filler activo, al aumentar el porcentaje de adición la función como filler inerte es mayor [45].

En términos de **densidad**, decrece al aumentar el porcentaje de carbonato de calcio. Esto es debido a que los carboaluminatos pesan menos y hay menos productos de hidratación del C_3S que son los más densos. De aquí se puede deducir que un porcentaje pequeño de carbonato de calcio es mejor si de aumento de hidratación y

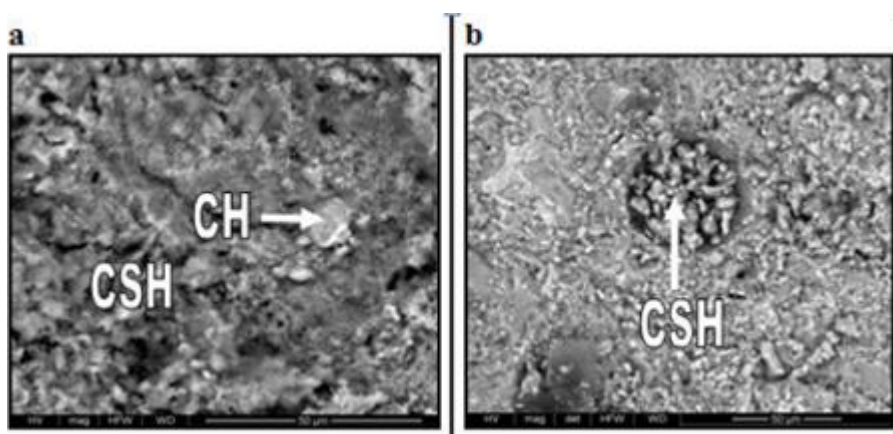
equilibrio de densidad se habla, aunque el peso de los productos no es mayor que en el cemento portland sin adiciones, OPC.

Al aumentar el volumen de los productos de hidratación, comporta un **aumento de la resistencia** a compresión a edades tempranas[40]. Se ha observado que en los 7 primeros días de hidratación, en cementos del 5 % de adición de carbonato de calcio la resistencia es mayor, aunque a 28 días se reduce. Este fenómeno probablemente se deba a que algunos productos de hidratación se transforman en compuestos más débiles como el C_2ASH_8 . La mayoría de estudios demuestran que con un 10 % o más de carbonato a un tamaño de partícula muy pequeño, la resistencia a compresión se mantiene en los niveles establecidos por la Unión Europea[46].

La **expansión** lineal del cemento con caliza es más pequeño que en comparación al del cemento portland puro a cualquier edad[46].

Una de las propiedades que afecta directamente a la **durabilidad** del cemento es su permeabilidad. Al crearse hemicarbonatos y monocarbonatos, pueden aumentar la durabilidad del cemento al ser más resistentes a los ataques de sulfatos comparados con los monosulfatos y hemisulfatos[47].

En el caso de cementos portland con caliza, se ha comprobado que pueden tener más permeabilidad de gas que el OPC, a la vez que mejoran la sorptividad de la mezcla[48]. En fotomicrografías SEM se ha observado, para un porcentaje del 5 wt% a 3 días, que se forman fibras de C-S-H y de CH alrededor de los **poros** provocando un aumento a tempranas edades de la resistencia a compresión. A los 28 días se empiezan a observar los hidratos de C_2ASH_8 que provoca la reducción de la resistencia a compresión[41].



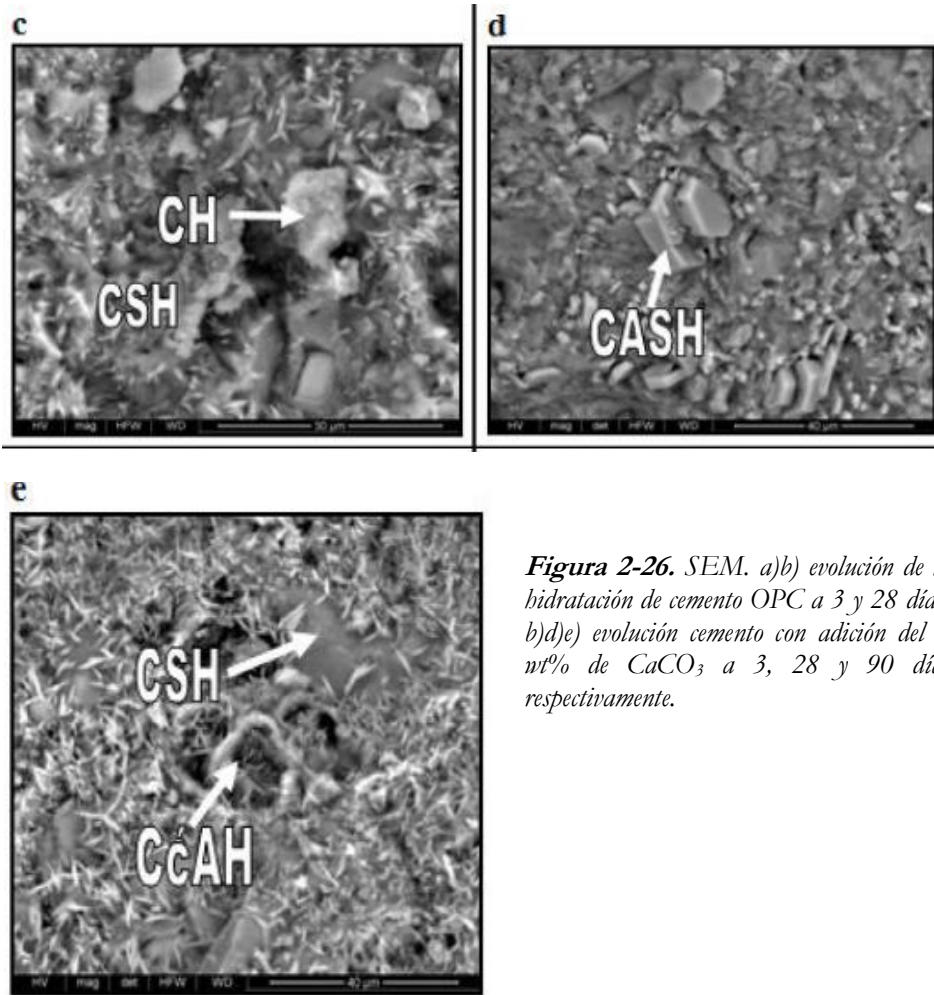


Figura 2-26. SEM. a)b) evolución de la hidratación de cemento OPC a 3 y 28 días. b)d)e) evolución cemento con adición del 5 wt% de CaCO₃ a 3, 28 y 90 días respectivamente.

El comportamiento del cemento portland con adición de carbonato de calcio debería ser mejor, esto es posible con la elección y calidad correctas tanto de clinker, como de caliza y finura de los granos.

2.2.3 Beneficios ambientales

En 2016 el consumo mundial de cemento fue cifrado en 4129 Mt. Este consumo fue liderado por China con 2395 Mt[49].

En el caso de España, según OFICEM, el consumo de cemento de 2016 a finales de año alcanzó los 11,08 Mt[50], esto supone un consumo de 236 kg de cemento por cápita. Estos valores son mucho más reducidos que los obtenidos antes de la crisis económica del verano de 2007.

En la producción del cemento portland por cada tonelada de cemento obtenido, se emite una cantidad del casi un tonelada de CO₂ provocando aproximadamente el 5 % de la contaminación global.

Para combatir este fenómeno se están buscando métodos para obtener cementos con prestaciones similares a las actuales, entre otros, reduciendo la temperatura de cocción en los hornos giratorios por consiguiente reduciendo el consumo de combustible.

Desde los últimos 30 años se está investigando la sustitución de parte del cemento portland por filler de caliza para reducir las emisiones de CO₂ en el transporte, ya que la fuente de obtención del clinker y de la materia prima calcárea es la misma. Aparte la cantidad de rellenos habitualmente usados, como las escorias o las cenizas volantes, es limitada. La reducción de parte del clinker de portland ya provoca una disminución de las emisiones de CO₂. Son necesarias muchas pruebas futuras para garantizar que el incremento de caliza en el cemento portland proporcione unas características aceptadas dentro de la normativa europea en términos de propiedades mecánicas y de durabilidad[43].

3 ACTIVIDAD EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

La actividad experimental se ha realizado en el laboratorio MASTR-LAB del Politecnico di Torino durante el curso 2017-2018. Se han realizado probetas de pasta de cemento sin y con adición de carbonato de calcio en porcentajes del 1, 1,5 y 2 % respectivamente.

Para su preparación, se han utilizado los siguientes materiales:

- **Cemento:** Se ha utilizado CEM I 52,5R de la empresa Italcementi con el nombre técnico de i.tech ULTRACEM 52,5 R, de muy alta resistencia inicial y etiqueta CE. El producto cumple con los requisitos de la normativa europea UNI EN 197-1. A continuación se describe la composición i requisitos químicos, físicos y mecánicos de la norma:

Tipo de cemento	Designación	Notación	Porcentaje cemento portland (K)	Componentes minoritarios
CEM I	Cemento portland	CEMI	95-100 %	0-5 %

Tabla 3-1. Composición cemento.

Pérdida a fuego	≤5,0 %
Residuo insoluble	≤5,0 %
Sulfatos (como SO₃)	≤4,0 %
Cloruros	≤0,10 %

Tabla 3-2. Requisitos químicos.

Tiempo de inicio de fraguado	≥45 min
Expansión	≤10 mm

Tabla 3-3. Requisitos físicos.

Resistencia a compresión	
2 días	≥30 MPa
7 días	-
28 días	≥50 MPa

Tabla 3-4. Requisitos mecánicos.

- **Agua:** Agua desionizada para la mezcla de la pasta.
- **Líquido antiadherente:** Utilizado para que no se pegue la pasta de cemento a las paredes de su caja contenedora o molde.
- **Superfluidificante:** Mapei Dynamon SP1, hecho de polímeros acrílicos para una mejora de la dispersión de las partículas de la pasta.
- **Carbonato de calcio:** El carbonato de calcio utilizado como adición en las probetas es el ultra blanco de la marca NICEM VG1 con etiqueta CE y clasificado por regulación europea n. 1272/2008. De consistencia sólida y color blanco. Las características principales físicas y químicas describen a continuación:

PH	9,5-10,5
Temperatura de fusión	825°C
Peso específico	2,71 g/cm ³
Escala de Mohs	3
Olor	Inodoro
Solubilidad en agua (a 20°C)	0,0013 g/100 ml
Solubilidad en agua (a 75°C)	0,0018 g/100 ml
Humedad máxima	0,09 %
Propiedades explosivas	No
Propiedades oxidantes	No
Contenido de CaCO₃	≥95 %
Contenido de Fe₂O₃	≤0,2 %
Contenido de MgO	≤2,06 %
Contenido de SiO₂	≤0,4 %

Tabla 3-5. Propiedades físicas y químicas del carbonato de calcio NICEM.

El carbonato cumple con los requisitos de granulometría de filler, es decir, que del 85-100 % de las partículas pasan por el tamiz de 0,125 mm. Éste tamaño significa que el material se puede considerar como polvo.

Si se hace un análisis granulométrico con láser, se obtiene una curva granulométrica del carbonato de calcio utilizado con las características y forma siguiente:

d10<1,00 μm	d50<7,00 μm	d90<30,00 μm
d25<2,00 μm	d75<17,00 μm	d97<50,00 μm

Tabla 3-6. Porcentajes del tamaño de las partículas de carbonato de calcio que pasan por cada tamiz.

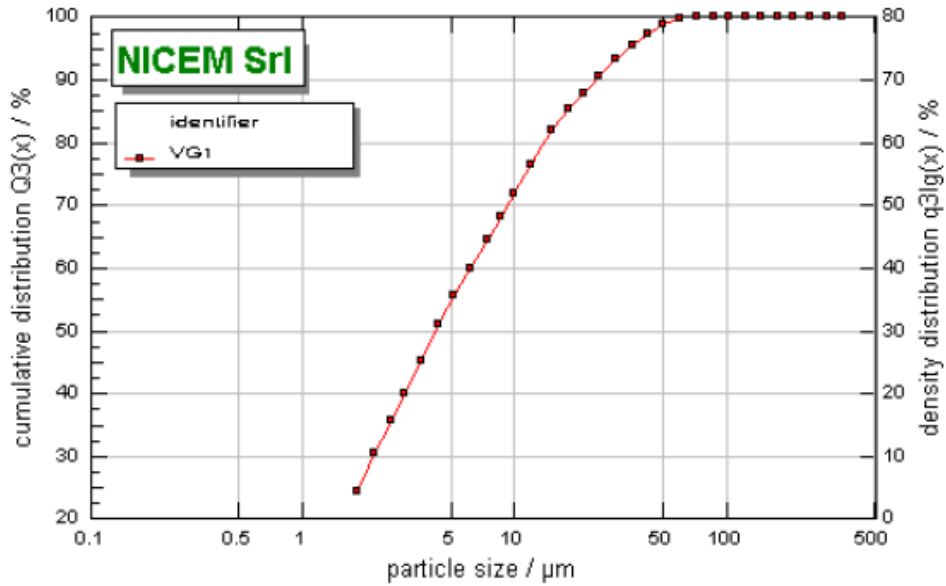


Figura 3-1. Curva granulométrica carbonato de calcio.

3.2 Metodología

3.2.1 Máquinas y utensilios utilizados en el proceso de fabricación, curado y corte de las probetas

Para preparar las probetas de la actividad experimental, se han usado distintas maquinarias o utensilios del laboratorio del centro de riesgos y durabilidad en la construcción del Politecnico di Torino.

En primer lugar para pesar los materiales se ha utilizado una báscula técnica de laboratorio con el reajuste de tara y una precisión de decimas de miligramo.

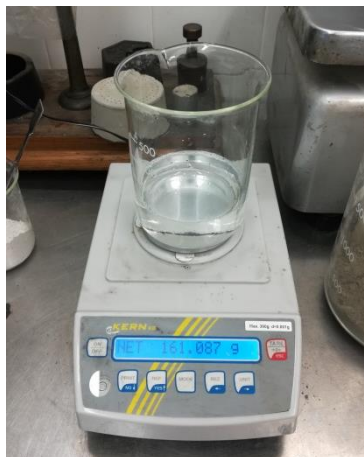


Figura 3-2. Báscula técnica de laboratorio.

También se han utilizado pipetas de laboratorio, espátulas y frascos lavadores pequeñas para la mejor mensuración de las cantidades utilizadas en el proceso.



Figura 3-3. Espátulas, beakers, frascos, pipetas y cucharas de laboratorio.

El recipiente utilizado para la mezcla de las componentes ha sido un beaker de plástico para contener el agua, el superfluidificante y el carbonato de calcio previamente pesados en beakers de vidrio.

Al principio de los experimentos se descartó la utilización del baño ultrasónico de 10 minutos porque las partículas de carbonato no se diluían de forma correcta.

A continuación dependiendo del tipo de mezcla, a seco o a húmedo, se ha versado el cemento con o sin carbonato de calcio en el beaker de plástico al mismo tiempo que se mezclaba con un agitador vertical con mástil y hélice de cuatro puntas de acero inoxidable. Esta máquina tiene un motor con velocidades regulables y tiene la función de homogeneizar la mezcla y dejarla sin grumos.



Figura 3-4. Agitador de acero inoxidable y proceso de mezclado.

Una vez transcurridos los tiempos de mezcla a las velocidades requeridas por la receta, la pasta de cemento se ha versado gradualmente en el molde de acero para evitar inclusiones de aire. Este consta de cuatro departamentos que se tienen que llenar hasta arriba lentamente. Las dimensiones de cada probeta tienen sección de 20 x 20 mm y largaria de 80 mm.

Las pruebas se han realizado en una habitación del laboratorio MASTR-LAB especializada, con una temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del 50 %.



Figura 3-5. *Proceso de versado de la mezcla.*

Al finalizar el versado en los moldes, las probetas se han mantenido en la temperatura y humedad comentadas anteriormente durante 24 horas. Al conseguir la consistencia deseada se han desmoldado e introducido en un embalse cerrado de agua. Pasados 7 o 28 días de la introducción de la mezcla en los se han retirado para sus respectivas pruebas de resistencia.

La habitación que contiene el embalse para que fraguen las probetas está a una humedad relativa de al menos 90 % y el agua donde se encuentra a una temperatura de $20\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Pasado el tiempo reglamentario, para dejar listas las probetas para testar, se necesita hacer un corte en la mediatriz de la cara de la muestra de 6 mm de profundidad . Este proceso se ha realizado con una sierra de disco diamante metalografica modelo TR 100 S Remet.



Figura 3-6. Sierra de disco diamante metalografica.

3.2.2 Recetas utilizadas

Para poder obtener los mejores resultados posibles en las pruebas de resistencia de las probetas con adición, se han realizado pastas de cemento con la metodología tradicional o húmeda y a seco.

Por un lado, el mezclado a húmedo consiste en añadir el porcentaje de carbonato de calcio en la mezcla de agua y superfluidificante. Se disuelve todo junto con la ayuda de una espátula durante dos minutos. A partir de este punto se inicia el mezclado con el agitador y el versado gradual de cemento para conseguir la textura especificada.

Por el otro lado, el mezclado en seco consiste en añadir el porcentaje de carbonato de calcio directamente al cemento en seco usando una espátula para que las partículas queden entremezcladas correctamente. El procedimiento posterior es el mismo que a húmedo.



Figura 3-7. Método de mezclado a seco.

Las recetas utilizadas en este trabajo se han compuesto de cemento blanco del tipo CEM I y con adición del 1, 1,5 y el 2 %, respecto al peso del cemento, de carbonato cálcico ultra blanco de la marca NICEM. Se ha usado las mismas proporciones para recetas en húmedo y a seco.

El superfluidificante se ha adjuntado en el 1 % en masa de cemento en todas las recetas utilizadas para darle más fluidez a la pasta de cemento hidratada y mejor dispersión con una menor relación agua/cemento.

Al tener un cemento CEM I de alta resistencia, 52,5 R, se ha utilizado una relación baja de w/c de 0,35.

Los tiempos y las velocidades de las mezclas en el agitador han estado los mismos para los dos métodos, con la diferencia de que en húmedo el carbonato de calcio se disolvía primero en agua y en el seco se entremezclaba con las partículas de cemento. A continuación se explican los pasos seguidos:

- 1^r minuto: versado de los 230 g de cemento, con o sin carbonato de calcio, de forma gradual a velocidad moderada del motor de 440 rpm.
- 2^o minuto: rascado de las paredes del beaker y mezclado, girando en el mismo sentido, a la misma velocidad moderada.
- 3^r minuto: aumento de la velocidad a 630 rpm manteniendo el sentido de giro de la mezcla.
- 4^o minuto: mantener la velocidad anterior girando la mezcla para obtener la fluidez y dispersión deseada.

A continuación se adjunta una tabla contenedora de las cantidades de cada componente para los distintos porcentajes de las muestras:

Nombre	CEM I 52,5 R Ultracem Italcementi (g)	Agua desionizada (g)	Superfluidificante Dyamon Sp1 Mapei (g)	Carbonato Calcico NICEM (g)
CEM Blanco	230	80,5	2,3*	-
CEM CaCO ₃ 1 %	230	80,5	2,3*	2,3
CEM CaCO ₃ 1,5 %	230	80,5	2,3*	3,45
CEM CaCO ₃ 2 %	230	80,5	2,3*	4,6

*1 % Con respecto al peso de cemento por cada mezcla.

Tabla 3-7. Tabla de las cantidades de los componentes de la actividad experimental.

3.2.3 Ensayos

Para el ensayo de cada probeta se ha realizado una prueba a flexión con tres puntos, *Three points bending test (TPB)*, utilizando el modelo de maquina Zwick-Line Z10 con una celda de carga de 1 kN para el control de esfuerzos y deformaciones.

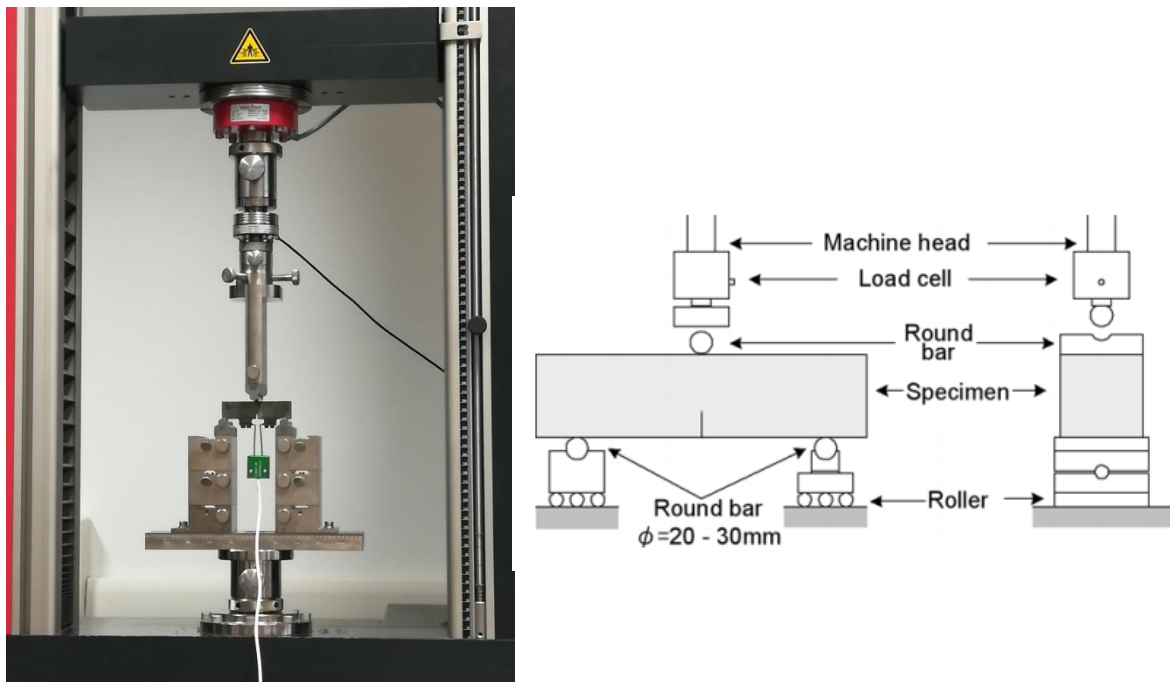


Figura 3-8. Prueba de flexión TPB.

En los ensayos de las probetas se ha realizado un control de la abertura del corte, *Crack Mouth Opening (CMOD)*, utilizando un extensómetro externo de mayor precisión. La velocidad de descenso utilizada ha sido de 0,005 mm/min y un espacio entre las dos barras inferiores de apoyo, paralelas a la dirección del corte, igual a 70 mm.

El tamaño de las muestras es de 20 x 20 mm de sección por 80 mm de largo. Para evaluar su comportamiento y resistencia a flexión se ha utilizado el cálculo del módulo de rotura, Modulus of Rupture (MOR), que tiene la fórmula siguiente:

$$\sigma_f = F_{max} \cdot \frac{3 \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} [MPa]$$

Donde F_{max} es la fuerza máxima aplicada a la probeta al instante de fallo, L es la distancia efectiva entre apoyos inferiores, b es el ancho de sección de la muestra y h es la altura de la probeta del punto de aplicación de la carga.

Para adjuntar el extensómetro se han instalado dos bases pegadas de forma centrada a 20 mm de la ranura con pegamento superadesivo. Encima de las bases se han atornillado dos cuchillas para sujetar el extensómetro. Para reforzar la estructura se ha utilizado una cola bicomponente compuesta de peróxido de benzoilo y metacrilato de metilo que al mezclarse adquiere rigidez en poco tiempo.

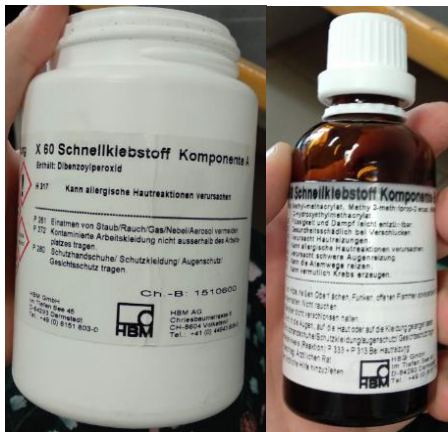


Figura 3-10. Peróxido de benzoilo y metacrilato de metilo

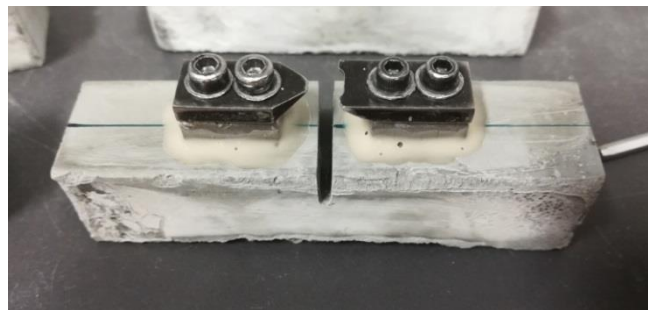


Figura 3-9. Probeta preparada para sujetar el extensómetro.

Para calcular la energía de fractura (G_F), que indica la cantidad de energía adsorbida hasta que la muestra se rompe, se ha utilizado el documento del Japan Institute Standard, **JCI-S-001standard**[51], para la prueba de flexión a tres puntos. El método de ésta institución permite calcular los parámetros requeridos para las muestras en menos tiempo que las pruebas de tracción uniaxial. Todo esto se ha realizado siguiendo el modelo de fractura de dos parámetros de Jenq y Shah.

Las probetas deben ser prismáticas con sección rectangular y tienen que presentar un corte en la mediana, de altura igual a 0,3 veces la altura de la probeta. Las recomendaciones de uso principales vienen especificadas a continuación:

- La altura de la muestra (D) no debe ser inferior a 4 veces la máxima dimensión del agregado.
- La anchura de la muestra (b) no debe ser inferior a 4 veces la máxima dimensión del agregado.
- La distancia entre los apoyos (S) debe ser igual a $3D$, mientras que la largarí (L) no debe ser inferior a $3,5D$.
- La altura (a_0) y la obertura (n_0) del corte deben ser respectivamente $0,3D$ y no superior a 5 mm .

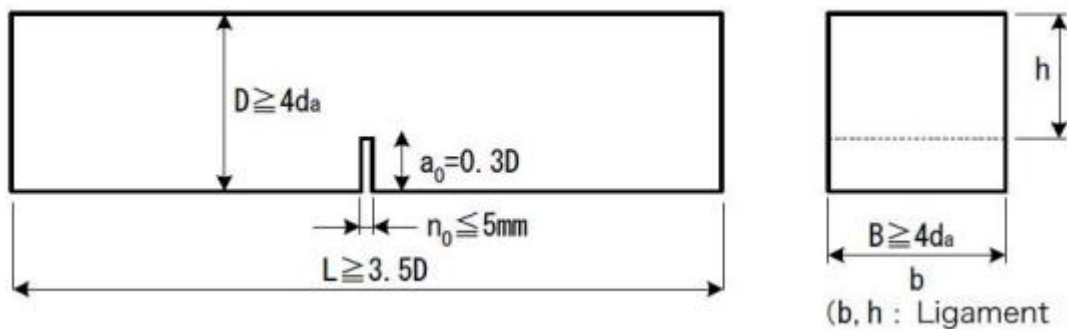


Figura 3-11. Dimensiones de una muestra que sigue el JCI-S-001 standard.

Tanto la obertura de la fractura CMOD y la carga F se registran hasta la probeta se rompe por su propio peso. Aparte de estas medidas, es necesario saber el peso de las probetas y algunas propiedades del equipo que actúa sobre ésta.

La energía de fractura es evaluada las expresiones siguientes:

$$G_F = \frac{0,75 \cdot W_0 + W_1}{A_{lig}} = G_{F0} + G_{Fcorr} \left[\frac{N}{mm} \right]$$

$$W_1 = 0,75 \cdot \left(\frac{S}{L} \cdot m_1 + 2 \cdot m_2 \right) \cdot g \cdot CMOD_c [N \cdot mm]$$

Dónde:

- G_F =energía de fractura (N/mm²).
- W_0 =área debajo la curva F-CMOD hasta el punto de rotura de la probeta (Nmm).
- W_1 =trabajo realizado por el peso de la probeta y por la estructura de carga (Nmm).
- A_{lig} =área de la sección sin el área (bxb) (mm²).
- S =largo de la celda de carga (mm).
- L =largo de la muestra (mm).
- m_1 =masa de la muestra (kg).
- m_2 =masa de la estructura enganchada a la maquina pero puesta encima de la probeta hasta la fractura (kg).
- g =aceleración de la gravedad (9,81 m/s²).
- $CMOD_c$ =CMOD al instante de fractura (mm).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las probetas de cemento de la actividad experimental se han realizado sin y con adición de porcentajes del 1, 1,5 y 2 % de carbonato de calcio en peso de cemento compuesto de micro/nano partículas. Han estado sometidas a ensayos de flexión a tres puntos (TPB) con control de apertura adjuntando un extensómetro externo de alta precisión.

Los resultados se han tratado con métodos estadísticos como la desviación estándar y la media aritmética de los valores extraídos a Excel del programa *testXpert*, propio de la máquina Zwick-Line Z10. De cada muestra se ha calculado principalmente la energía de fractura (JCI-S 001 standard), el módulo de fractura (MOR), la fuerza máxima y el módulo de Young.

Se han testado muestras de cemento a flexión, para comprender mejor cómo funciona el sistema de hidratación de las propias partículas de cemento sin el aumento de resistencia añadida por los agregados de tamaño pequeño, medio o grande como sucede en el hormigón y mortero. Al adoptar ésta metodología, la dispersión esperada ha estado mucho mayor. Los parámetros calculados han dado unos resultados difíciles de interpretar al tender a ser impredecibles debido, seguramente, a la mala dispersión de las partículas de carbonato de calcio dentro de la pasta de cemento hidratada. También se ha contemplado la posibilidad de la existencia de problemas en la ejecución.

No se ha utilizado el baño ultrasónico de 10 minutos habitual al observar problemas de dispersión en estudios previos por el no funcionamiento adecuado de la máquina. Al ser muy baja la solubilidad de las partículas de carbonato de calcio NICEM VG1 se ha optado por el mezclado de 2 minutos a mano en agua en el caso del método tradicional.

Se ha procedido a preparar probetas en seco y en húmedo de los tres porcentajes para ver si había cambios significativos en los cálculos al usar uno u otro.

Al someter las muestras de 7 días al ensayo de resistencia a flexión las pruebas con el método a seco han obtenido los mejores resultados, aumentando al incrementar el porcentaje. Comparándolas con las probetas blancas de cemento, la **fuerza máxima** a tracción media se ha visto reducida en un 5,4 % en el caso de la adición de carbonato de calcio del 1 %. En cambio los porcentajes de 1,5 y 2 % de adición han adquirido una resistencia superior de forma gradual del 5,85 y 8,23 % respecto a las muestras de cemento blanco.

Para las probetas a húmedo en los porcentajes del 1 y 1,5 % también se ha notado un aumento de la resistencia a flexión aunque por debajo de los resultados de las

probetas de cemento blanco. En el caso de las del 2 % ha habido una reducción muy pronunciada en la resistencia que podría deberse a un mal acondicionamiento o ejecución de las mezclas.

Al analizarse cuatro muestras de cada porcentaje, la dispersión ha sido un factor muy destacado, siendo superior en el método a seco que a húmedo.

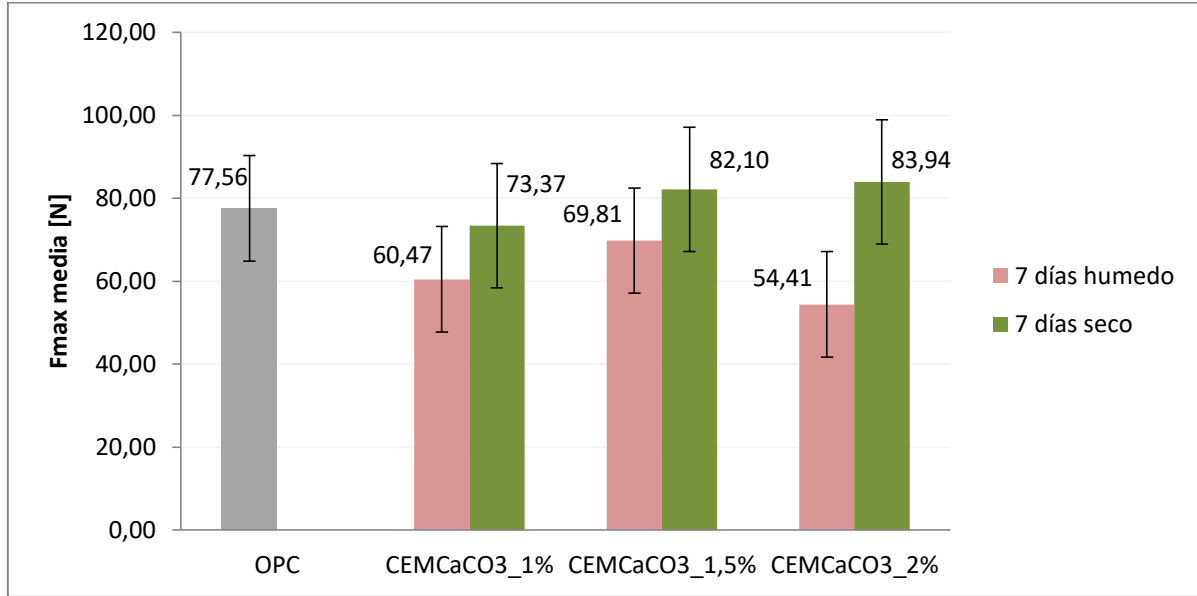


Figura 4-1. Resultados de las pruebas de resistencia a flexión sobre tres puntos a 7 días (TPB).

Los incrementos de las probetas a seco pueden ser debido a la mejora de la hidratación con la adición de carbonato de calcio a edades tempranas. También podría provocarlo la mayor estabilidad de la etringita debido al producto de hemicarbonato en las reacciones. Como se ha comentado en el apartado 2.2, el aumento de la fuerza máxima debería observarse solamente en las probetas a 7 días y no en las de 28.

A partir del ensayo de resistencia a flexión a tres puntos (TBP) ha sido posible estudiar otros parámetros de las probetas.

El cálculo del parámetro del **módulo de rotura** (MOR) se ha realizado con la fórmula del Modulus of Rupture. Las pruebas muestran un aumento de esfuerzo al aumentar los porcentajes de adición de carbonato de calcio de seco a 7 días. Esta vez, la media incrementa de forma gradual teniendo una mejora, respecto la media de muestras blancas, del 3,77 y 6,13 % en el 1,5 y 2 % de adición a seco.

A su vez no se ven mejoras respecto a las pastas blancas en el método húmedo, los resultados son muy inferiores a la media.

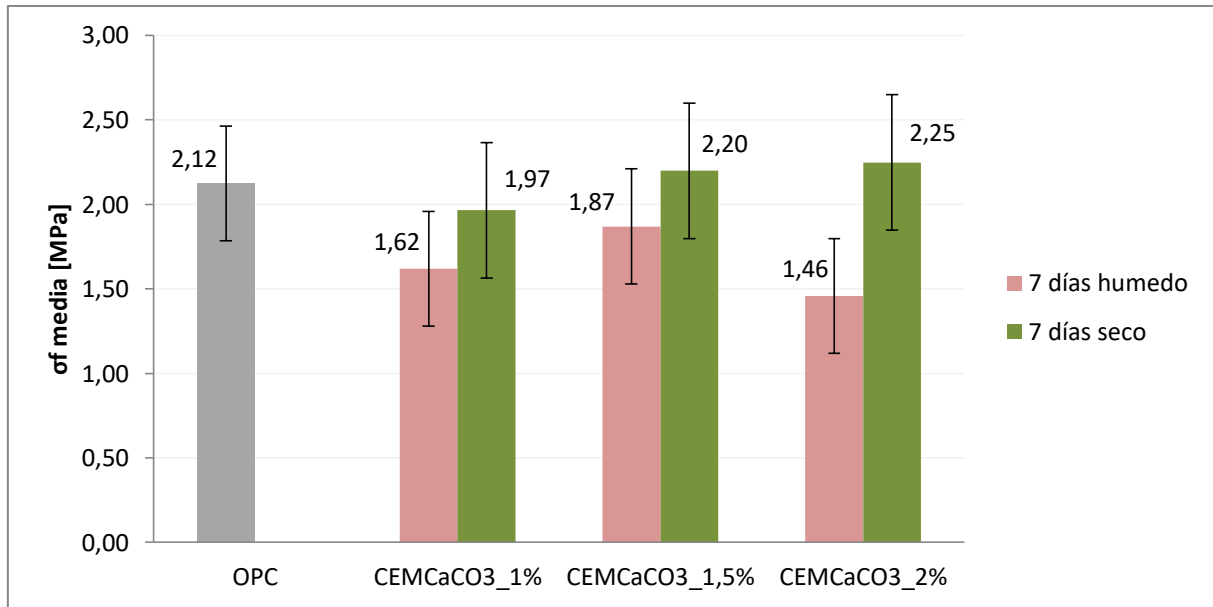


Figura 4-2. Resultados del módulo de fractura (MOR) de las pruebas a 7 días.

La tendencia positiva de las pruebas a seco de forma gradual al aumentar el carbonato de calcio se mantienen al comparar éste parámetro. Éste aumento del esfuerzo puede estar producido por la mejora de la estabilidad de los enlaces de las partículas hidratadas de la pasta a 7 días con la adición.

Utilizando la fórmula propuesta por el JCI-S 001 standard, se han comparado las **energías de fractura** (G_F) para ver si la tendencia de mejoría a seco se confirmaba. Los resultados de las probetas con porcentajes a seco han mostrado un incremento no gradual de la energía de fractura, respecto a las muestras blancas, en los porcentajes más altos mostrando una mejora de hasta un 22,2 % del porcentaje de 1,5 % respecto al blanco. El 2 % muestra un leve aumento en comparación con el 1 % que sigue por debajo de los cementos sin aditivo alguno.

Los resultados de las probetas en húmedo han dado unos resultados superiores para el 1 % pero para los porcentajes superiores muestran unos resultados de energía de fractura muy inferiores a los blancos.

De estos resultados, como en la fuerza máxima, se entrevé una mejoría de tendencia positiva en el método a seco respecto al húmedo.

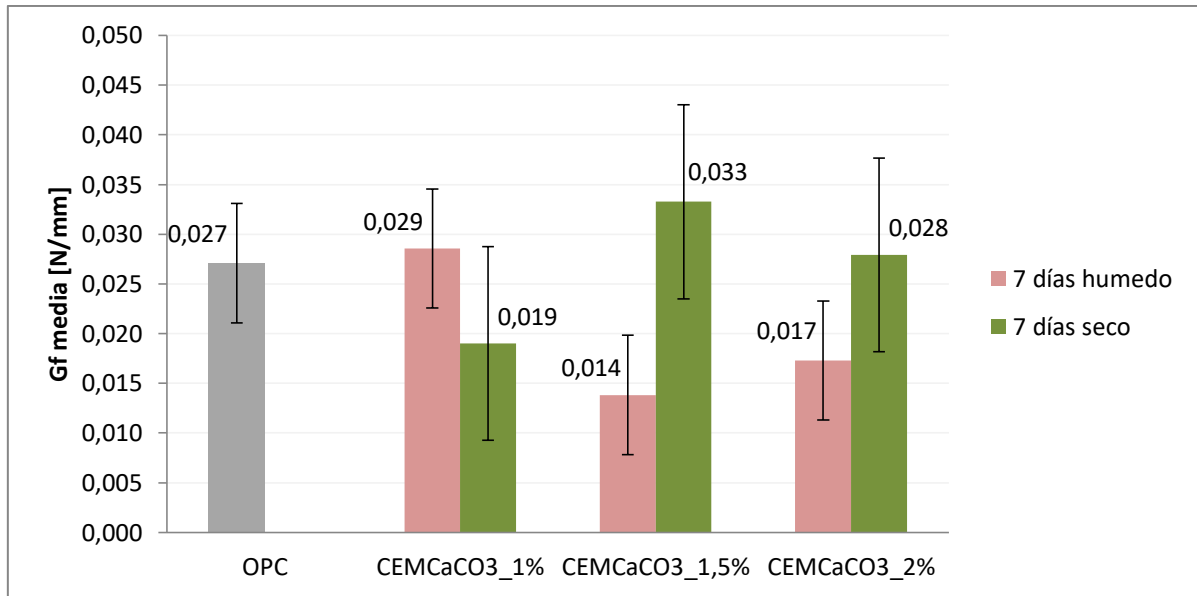


Figura 4-3. Resultados de la energía de fractura de las pruebas a 7 días siguiendo el JCI-S-001 standard.

En los dos parámetros evaluados hasta el momento, se puede intuir una mejora de la tenacidad y la ductilidad al aumentar el porcentaje de carbonato de calcio en las probetas de seco a 7 días. Con la observación de los resultados de la energía de fractura se intuye una mejoría debida a un incremento del volumen de los productos hidratados, así como una influencia de las partículas de carbonato de calcio en la mejora de la resistencia a flexión de las probetas mostrando una rotura del cemento menos frágil que lo normal de las muestras blancas.

Los resultados a húmedo son muy difíciles de interpretar y seguramente empeoran debido a la mala dispersión de las partículas de la adición.

El cuarto parámetro comparado con histogramas ha sido el del **módulo de Young** (E) medio. En el caso de las muestras a seco se deduce un aumento gradual del módulo al aumentar el porcentaje de la adición. El valor medio de las muestras del 2 % es el único superior en un 5,13 % respecto a las muestras blancas.

En éste parámetro, las muestras en húmedo muestran un incremento pronunciado del módulo de Young en el porcentaje del 1,5 % del 8,5 % respecto a las muestras blancas, que indican el mejor valor de las pruebas con adición.

Aun que el valor medio más alto se encuentre en el método húmedo, en el método a seco se observa un incremento gradual más lógico comparado con los parámetros observados en los histogramas anteriores.

En el caso de las muestras realizadas a seco, éste incremento se podría deber a la mejora de resistencia inicial observada al aumentar la adición.

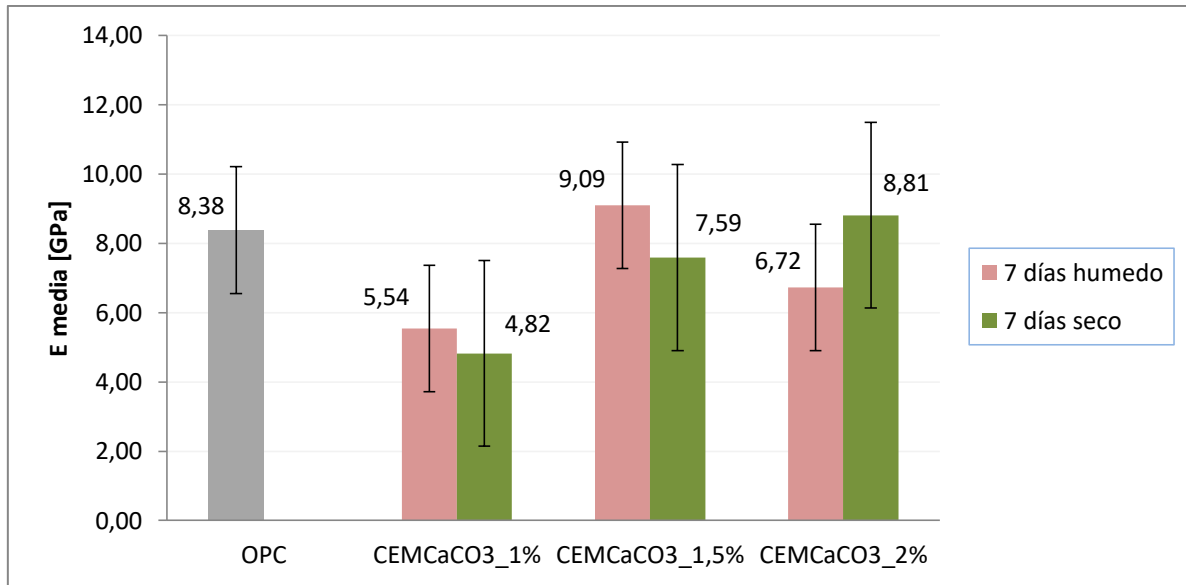


Figura 4-4. Resultados del módulo de Young de las probetas a 7 días.

Debido a la mejora gradual en el método seco de casi todos los parámetros analizados en las pruebas a flexión de las probetas con porcentajes de adición de carbonato de calcio, se ha optado por realizar unas probetas comparativas a 28 días a seco para comparar las diferencias observadas. Es importante destacar que se deberían realizar también con el método tradicional, pero por problemas del laboratorio no ha sido posible.

Al comparar las curvas más representativas de las gráficas F-CMOD se puede observar, al aumentar la adición de carbonato de calcio, unas curvas más articuladas y con un descenso menos pronunciado de la curva fuerza-deformación característica de los materiales frágiles, aumentando la capacidad de absorber energía antes de la fractura de las muestras.

Se han escogido las curvas más representativas F-CMOD de los porcentajes a seco de cemento con adición de carbonato de calcio. Todas han estado comparadas con la curva media, en tonalidad gris y discontinua, que es la representativa del cemento blanco. La curva media del 1 % de adición muestra, como se ha comentado anteriormente, que la fuerza máxima es muy inferior respecto a las muestras blancas, pero incrementa en la ductilidad. En el caso de la curva representativa del 1,5 % se ve un aumento de la fuerza máxima de pico muy superior a las muestras blancas, mostrando también los mejores valores de tenacidad. Para finalizar, la curva que mejor se adapta al comportamiento del 2 % de adición muestra el mejor resultado a pico de fuerza máxima, superior a la curva de cemento blanco, y una ductilidad similar a la de la curva del 1 %.

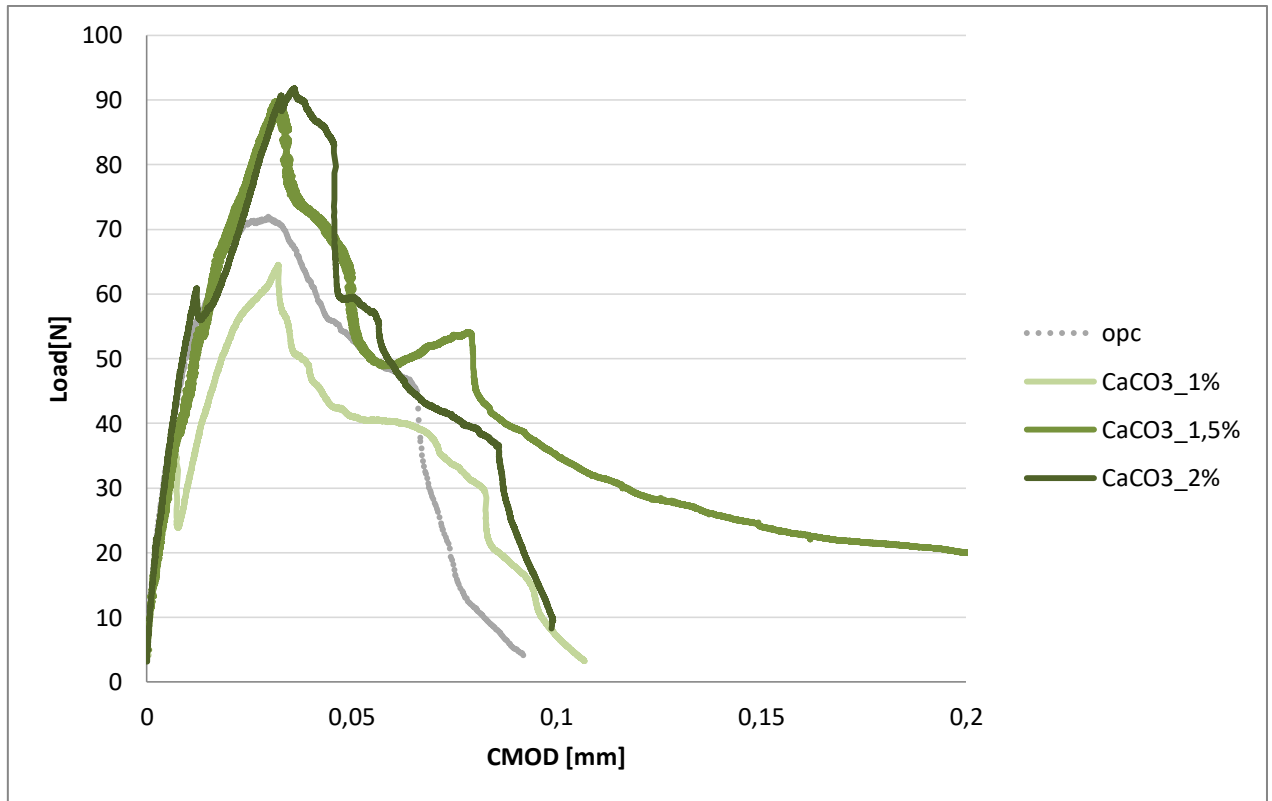


Figura 4-5. Gráfico comparativo de las curvas F-CMOD más representativas de los ensayos.

Al observar que la metodología a seco daba aparentemente mejores resultados, se han preparado pastas para comparar los resultados obtenidos a 28 días. Las primeras muestras, por problemas de horarios del laboratorio, se han realizado únicamente con un porcentaje del 1,5 y 2 % en adición de carbonato de calcio y con las condiciones de laboratorio de los meses de junio y julio, aparte también se han realizado 4 probetas de cemento blanco. Las segundas se han realizado con los tres porcentajes (1, 1,5 y 2 %) a finales de agosto (2017).

Al analizar los datos obtenidos en los ensayos de cemento blanco, se ha observado que los valores son erróneos, es decir, que la resistencia a flexión ha dado unos resultados menores que las pastas a 7 días. Al realizar las pastas con un cemento de alta resistencia inicial se esperan unos resultados mayores a 28 días que a 7. Esto puede ser causado por la mala dispersión de las partículas a la hora de realizar las probetas. Aunque se es consciente del error, a la hora de comparar se utilizaran para mostrar una comparativa con las otras muestras.

En el caso de las primeras probetas de los porcentajes del 1,5 y 2 % tampoco se han obtenido resultados esperados. Las probetas han mostrado un pico de fuerza máxima muy elevado pero un comportamiento muy frágil después de la fractura.

A continuación se muestran los resultados de los histogramas, comparando en cada par de barras los resultados a 7 días, en la izquierda, y a 28 días en la derecha.

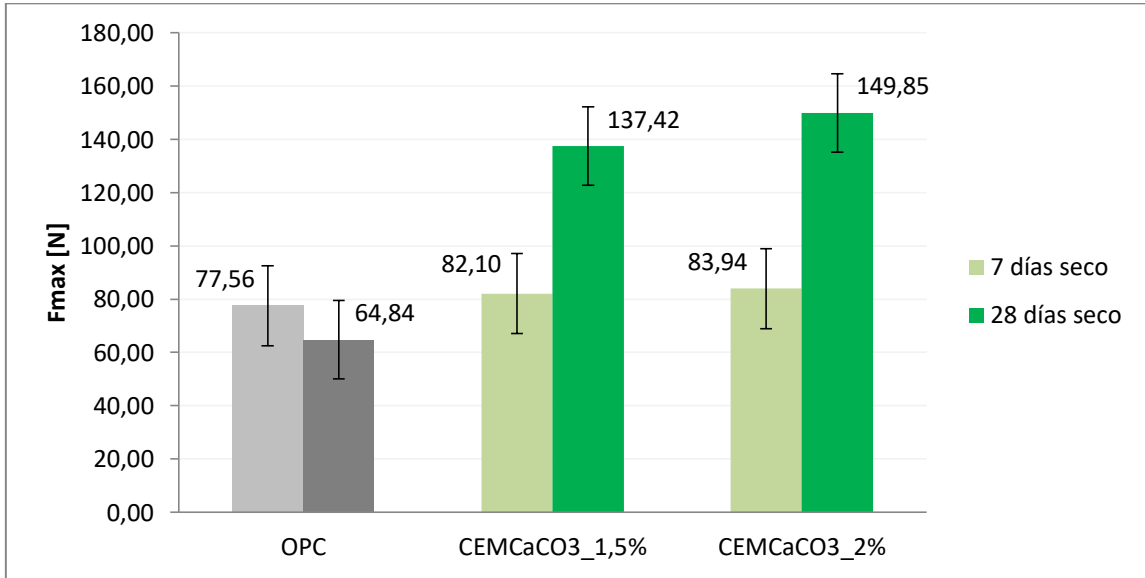


Figura 4-6. Comparación de los resultados medios de las fuerzas máximas a flexión a 7 y 28 días de las primeras muestras.

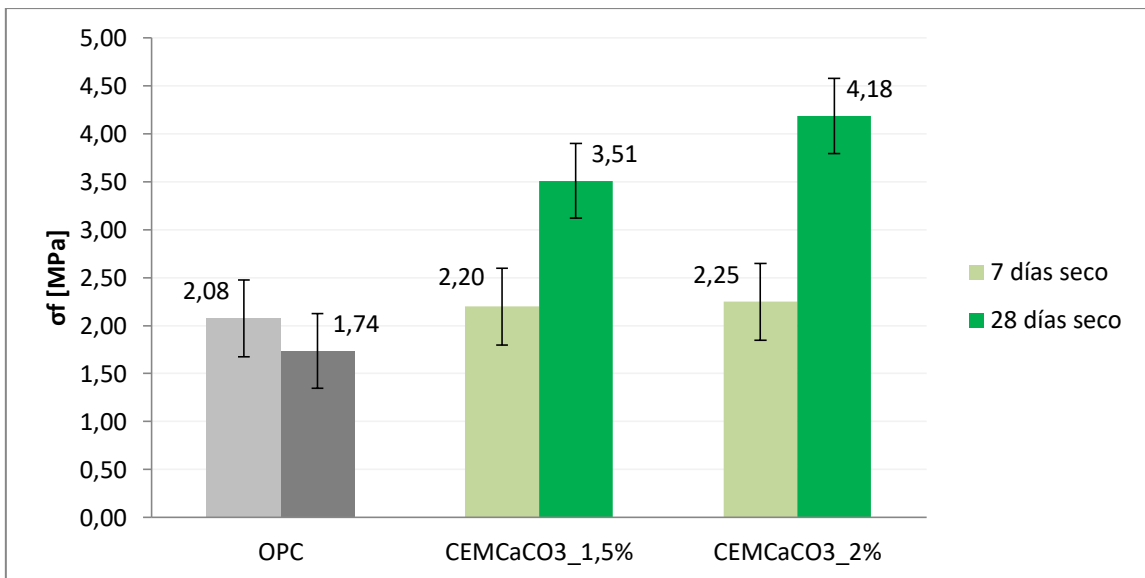


Figura 4-7. Comparación de los resultados medios de los módulos de fractura a 7 y 28 días de las primeras muestras.

Los resultados de las fuerzas máximas y módulos de fractura son inusuales para estas clases de mezclas. Se observan unos picos mucho más altos que los esperados por literatura, que demuestran que deberían ser más bajos que los blancos a 28 días.

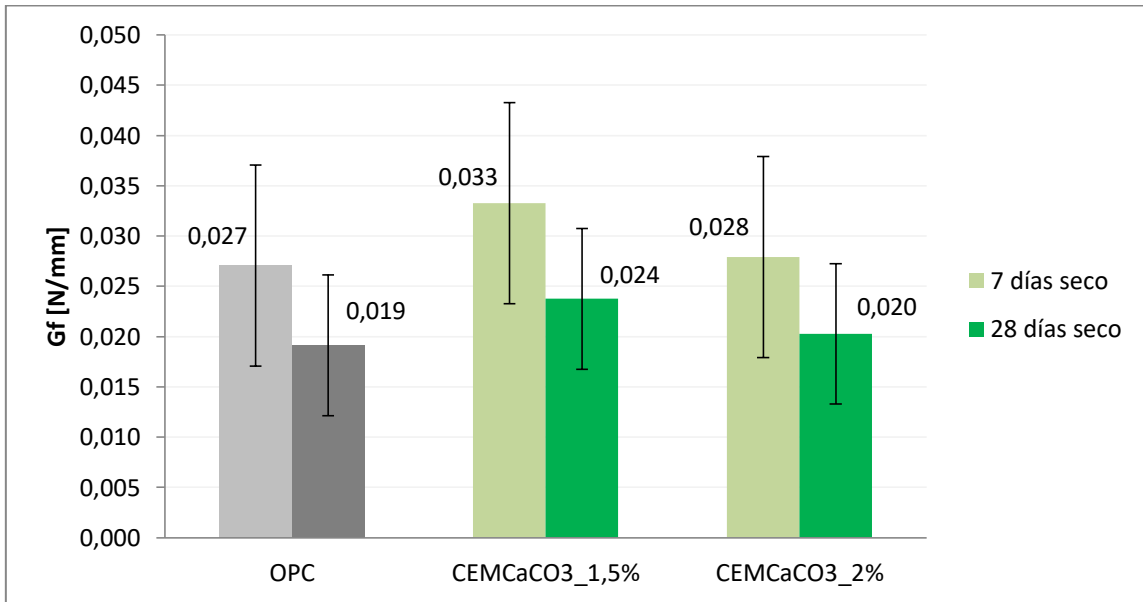


Figura 4-8. Comparación de los resultados medios de las energías de fractura a 7 y 28 días de las primeras muestras.

Cuando observamos la comparativa a 7 y 28 días de la energía de fractura se deduce que el comportamiento de las probetas ensayadas no han dado buenos resultados de ductilidad después de la fractura. Esto puede ser debido a la mala dispersión de las partículas de carbonato de calcio.

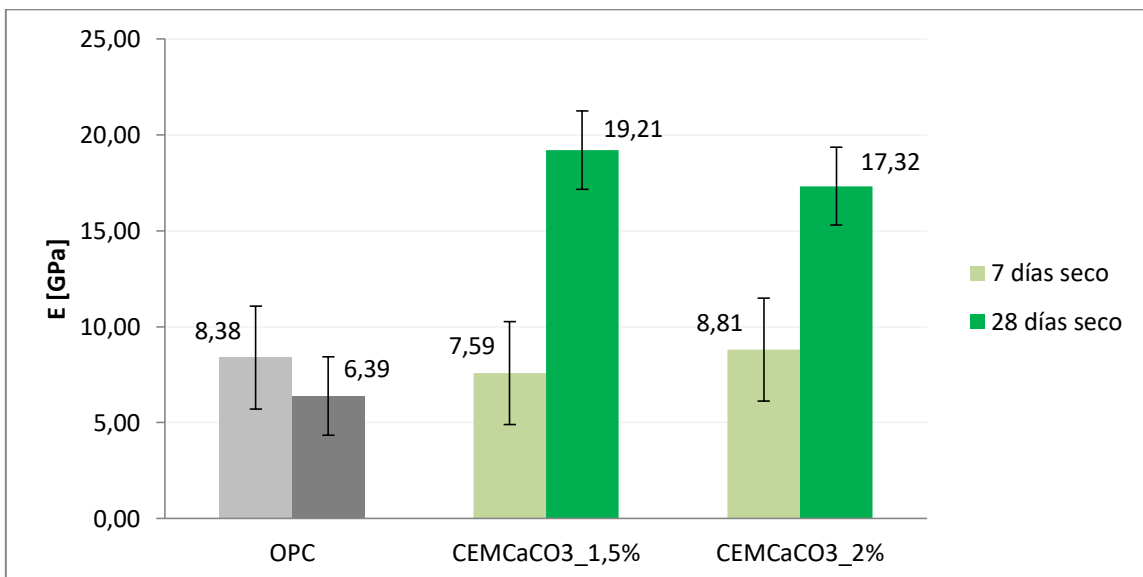


Figura 4-9. Comparación de los resultados medios de los módulos de Young a 7 y 28 días de las primeras muestras.

Los módulos de Young han dado valores desorbitados en comparación con los cementos blancos y los resultados a 7 días. Al investigar de la literatura, éste comportamiento es inusual.

Con los resultados anteriores difíciles de explicar, se ha repetido los ensayos en el mes de agosto para corroborar éste comportamiento o confrontarlos con los nuevos. Se ha querido analizar, si las nuevas probetas seguían el comportamiento extraído de la literatura al observarse la ayuda de las partículas de carbonato de calcio a rellenar los poros de la pasta y mantener las propiedades parecidas a las muestras de cemento blanco.

En ésta vez se han realizado ensayos del 1, 1,5 y 2 % de adición de carbonato de calcio en peso de cemento.

Los resultados obtenidos han mostrado un comportamiento totalmente opuesto a los comparados anteriormente. Se ha observado un descenso importante de todos los parámetros en casi todas las probetas ensayadas.

Aunque todas las probetas, incluyendo blancas, se tendrían que repetir debido a los resultados incongruentes obtenidos, se han realizado los histogramas comparativos a 7 y 28 días siguientes:

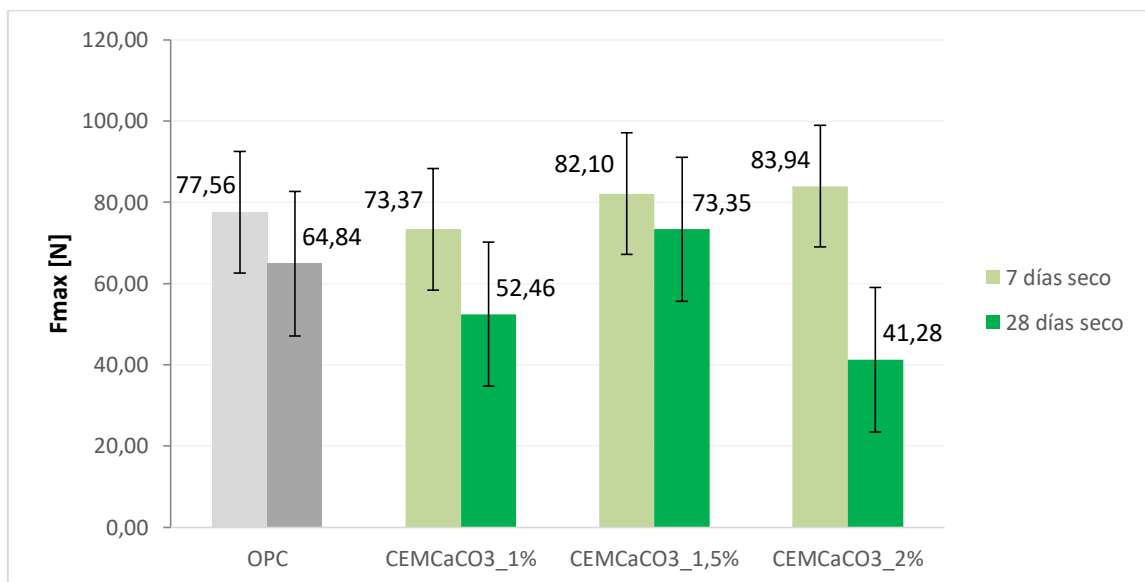


Figura 4-10. Comparación de los resultados medios de las fuerzas máximas a flexión a 7 y 28 días de las segundas muestras.

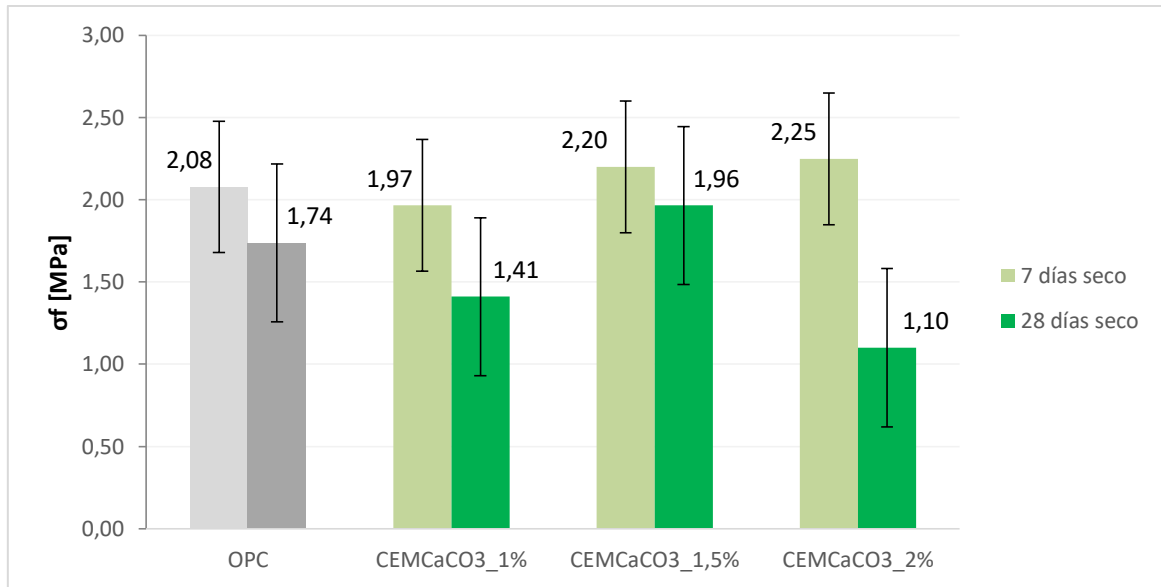


Figura 4-11. Comparación de los resultados medios de los módulos de fractura a 7 y 28 días de las segundas muestras.

Los resultados de resistencia a flexión de los ensayos de las segundas muestras realizadas, han mostrado una tendencia a decrecer en cada uno de los porcentajes, acentuando en el 2 %. Como se ha dicho anteriormente seguramente es debido a una mala dispersión de las partículas de carbonato de calcio o una mala ejecución de las pastas.

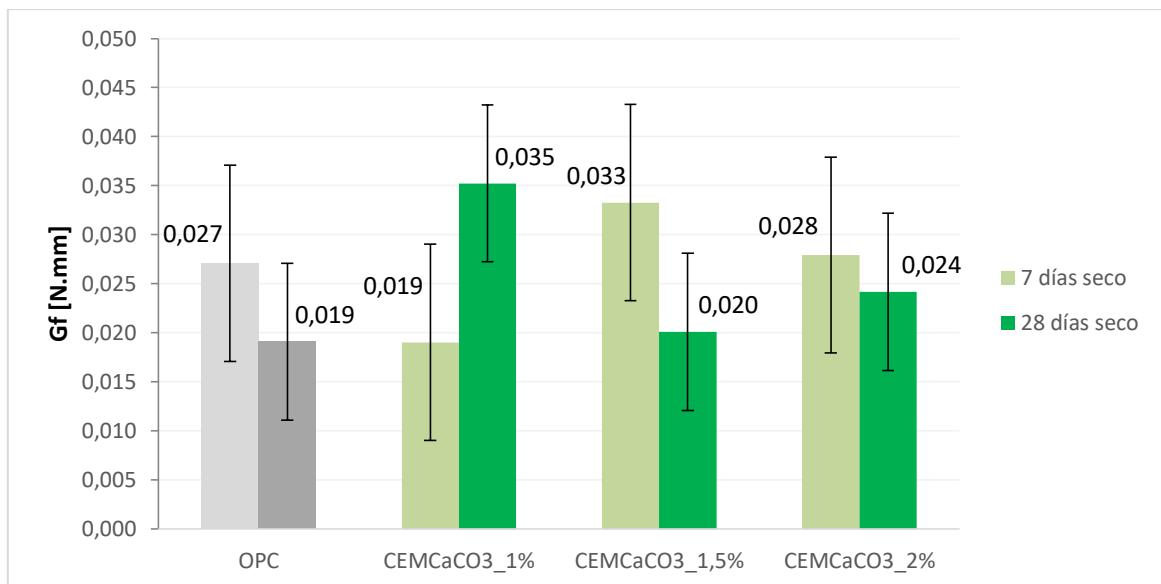


Figura 4-12. Comparación de los resultados medios de las energías de fractura a 7 y 28 días de las segundas muestras.

Los resultados de las energías de fractura medias han resultado defectuosos exceptuando las probetas del 1 % que han mostrado una mejora en el carácter dúctil de las muestras.

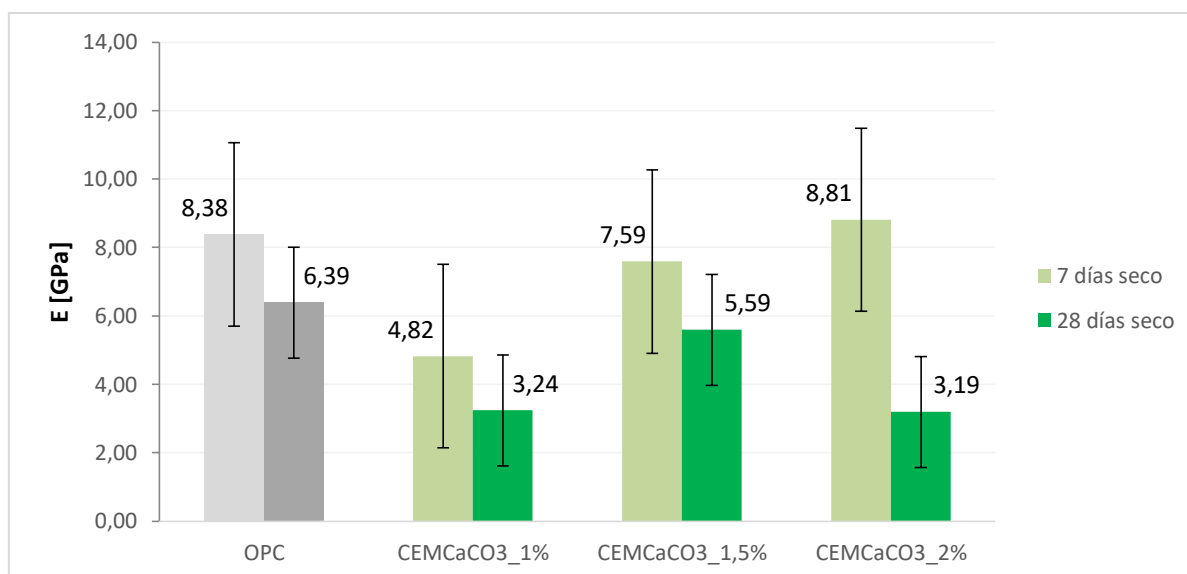


Figura 4-13. Comparación de los resultados medios de los módulos de Young a 7 y 28 días de las segundas muestras.

Los módulos de Young han seguido la tendencia decreciente respecto a las probetas a 7 días tanto blancas como con los distintos porcentajes.

Partiendo de que las probetas a 28 días blancas no han dado resultados correctos en comparación con los parámetros esperados de mejora con el tiempo, todas las probetas a 28 días se deberían repetir.

Para comprender como deberían dar los resultados, además de recurrir a la literatura se han comparado con las probetas de mortero realizadas con los mismos porcentajes por la estudiante Rocío Posse Blanco en el laboratorio MASTRLAB del Politecnico di Torino, puesto que fueron usados los exactos mismos materiales. En ellos se observa como la resistencia mecánica a 28 días es algo mayor a la del mortero sin adición. No obstante, el crecimiento con la edad para un mismo porcentaje es más pequeño que el que se observa en los morteros sin adición. En términos de ductilidad a 28 días se han obtenido resultados inferiores a los mismos a 7 días para todos los porcentajes de adición, viéndose incrementada la fragilidad respecto al mortero blanco[52]. (CITA)

Algo similar pero a escala reducida y con más dispersión sería el resultado esperado en los ensayos a 28 días del cemento y, por tanto, se debería de repetir el ensayo. Una metodología recomendada para futuras investigaciones es la de utilizar la misma mezcla para testar a 7 y 28 días, teniendo así un valor de crecimiento de resistencia más adaptado al valor real.

5 CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

El crecimiento en el consumo de cemento a nivel mundial y la creciente concienciación social sobre los efectos del cambio climático hacen urgente y necesario buscar alternativas para reducir la emisión de CO₂ a la atmosfera producida por el proceso de fabricación del cemento.

Una de las líneas de investigación es la de sustitución de parte del cemento portland por aditivos que permitan mantener unos valores similares en términos de resistencia mecánica y durabilidad reduciendo el consumo de energía necesaria en la fabricación del cemento y las emisiones de CO₂.

En el presente trabajo, se ha estudiado el comportamiento de los componentes del cemento al hidratarse y la configuración de sus propiedades al paso del tiempo. Posteriormente se ha focalizado el estudio en la adición de distintos porcentajes de carbonato de calcio en la pasta de cemento comparando los resultados obtenidos con otros estudios de investigación realizados anteriormente según la literatura consultada. La información obtenida en resumen es que a porcentajes bajos de adición, las partículas de carbonato de calcio rellenan los poros con sus productos hidratados, a su vez, estabilizan la etringita y se crean productos de hemicarbonato y monocarbonato de calcio que conformando un aumento de los productos de hidratación y un carácter similar al cemento sin adición.

La actividad experimental se ha basado en la elaboración de probetas blancas de cemento, y también, en probetas con adición del 1, 1,5 y 2 % en masa de carbonato de calcio para comprender el comportamiento de los componentes sin incorporar agregados de tamaño variado. Por un lado, los resultados de los ensayos con tres puntos de apoyo a flexión han mostrado a 7 días un aumento significativo de la ductilidad y la resistencia a fractura al aumentar el porcentaje de carbonato de calcio, mostrando una mejora del comportamiento frágil post-fractura característico de los cementos blancos. Por otro lado, los ensayos realizados a 28 días en cambio han mostrado una dispersión muy elevada y una reducción de todos los parámetros analizado al aumentar el contenido de adición. Éstos últimos no han reflejado los valores esperados, siendo muy inferiores al compararlos con la literatura.

En futuras líneas de investigación se deberían realizar probetas a 7 días para compararlos con los obtenidos y reafirmar si la tendencia positiva es congruente. A su vez, se deberían realizar varios ensayos a 28 días ya que los resultados obtenidos no han sido satisfactorios. Al mismo tiempo se debe reducir la dispersión, puesto que las obtenidas en ambas edades son mucho más elevadas que las esperadas en los ensayos con cemento.

Otras investigaciones de interés serían las de aumentar los porcentajes para ver cómo se comportan las probetas y verificar que los parámetros y propiedades se mantengan dentro de los valores establecidos por las investigaciones realizadas.

En las nuevas probetas se podrían realizar ensayos para determinar más parámetros que los de flexión. Por ejemplo se podría comprobar que los valores de resistencia a compresión son adecuados o el calor de hidratación de los productos de la pasta, al mismo tiempo se debería realizar una granulometría tanto del carbonato de calcio como del cemento para corroborar que son adecuados. Por último se podrían realizar ensayos de absorción y un SEM para ver de forma microscópica como actúan las partículas de adición a las propiedades mecánicas durante las etapas de endurecimiento.

6 REFERENCIAS

- [1] M. Á. Sanjuán Barbudo and S. Chinchón Yepes, *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland*, no. January 2014. 2014.
- [2] A. M. Neville, V. M. Pavon, and G.S de Padilla, *Tecnología del concreto*. 1988.
- [3] F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," 1970.
- [4] P. J. M. Monteiro and P. K. Mehta, "Concreto estructura propiedades y materiales," 1985.
- [5] W. Czenin, *Cement Chemistry and Physics for Civil Engineering*. London, 1962.
- [6] H. H. Steirnour, "The reactions and thermochemistry of the cement hydration at a ordinary temperature," in *Proc. 3rd Int. Symp. on the Chemistry of Cement*, London, 1952, pp. 261–89.
- [7] W. Bogue, R. H.; Lerch, "Hydration of the portland cement compounds," in *Industrial and Engineering Chemistry*, 26, n. 8, Easton, 1934, pp. 837–47.
- [8] R. H. Copeland, L. E.; Bragg, "Determination of Ca(OH)₂ in hardened pastes with the X-Ray spectrometer," *Portl. Cem. Assoc. Rep.*, 1953.
- [9] G. C. Bye, "Portland Cement: Composition, Production and Propieties," in *Pergamon Press*, Oxford, 1983, pp. 1–55.
- [10] M. Nakade, "Process operation and environmental protection at the Yokoze cement works," *Zement-Kalk-Gips*, 29, n. 3, pp. 413–16, 1976.
- [11] Z. M. Kavinski, "The heats of hydration of cement constituents," in *Cement and Concrete Research*, 12, n. 5, 1982, pp. 549–58.
- [12] T. C. Powers, "The physical structure and engineering properties of concrete," *Portl. Cem. Assoc. Res. Dept. Bul.*, p. 39, 1958.
- [13] H. M. Powers, T. C.; Copeland, L. E.; Mann, "Capillary continuity or discontinuity in cement pastes," *J. Portl. Cem. Assoc. Res. Dev. Lab.* 1, n. 2, pp. 38–48, 1959.
- [14] T. C. Powers, "Structure and physical propieties of hardened portland cement paste," *J. Amer. Concr. Inst.*, 52, pp. 633–40, 1956.
- [15] G. J. Verbeck, "Hardened concrete-pore structure," *ASTM Sp. Tech. Publ. n. 169*, pp. 136–42, 1955.
- [16] P. J. R. F. Fe Id man; Sereda, "A model for hydrated Portland cement paste as deduce from sorption-length change and mechanical properties," *Mater. Struct. núm 6*, pp. 509–19.
- [17] L. Powers, T. C.; Brownyard, "Studies of the physical properties of hardened

- portland cement paste,” *J. Amer. Concr. Inst.*, 43.
- [18] H. Lerch, W. R.; Bogue, “Heat of hydration of portland cement pastes,” *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 12, n. 5, pp. 645–64, 1934.
- [19] R. H. Bogue, “Chemistry of Portland Cement,” 1955.
- [20] L. Google, “Química ambiental de sistemas terrestres,” p. 40.
- [21] H. F. W. Berna, J. D.; Jeffery, J. W.; Taylor, “Crystallographics research on the hydration of Portland cement: A first report on investigations in progress,” *Mag. Concr. Res.*, 3, núm. 1 1, pp. 49–54, 1952.
- [22] H. H. Woods, H.; Starke, H. R.; Steinour, “Effect of cement composition on mortar strength,” *Engng News Rec.*, 1 09, núm. 1 5, pp. 435–7, 1932.
- [23] G. Verbeck, “Cement hydration reactions at early ages,” *J. Portl. Cem. Assoc. Res. Dev. Lab.* 7, núm 3, pp. 57–63, 1965.
- [24] B. Osbaek, “On the influence of alkalis on strength development of blended cements,” *Chem. Chem. Relat. Prop. Cem. Br. Ceram. Proceedings*, núm 35, pp. 375–83, 1984.
- [25] J. Calleja, “Adiciones y cementos con adiciones,” *Mater. Constr.*, vol. 190–191, pp. 25–52, 1983.
- [26] I. del cemento P. A. ICPA, “Adiciones químicas para hormigones.” .
- [27] I. del cemento P. A. ICPA, “Aditivos químicos para hormigones.”
- [28] A. 21 2.3R-91, “Chemical admixtures for concrete,” *ACI Man. Concr. Pract. Part 1 Mater. Gen. Prop. Concr.*, p. 31, 1994.
- [29] J. J. Shideler, “Calcium chloride in concret,” *J. Amer. Concr. Inst.*, 48, pp. 537–59.
- [30] N. R. Seligmann, P.; Greening, “Studies of early hydration reactions of portland cement by X-ray diffraction,” *Highw. Res. Rec.*, pp. 80–105, 1964.
- [31] V. S. Ramachandran, “The role of phosphonates in the hydration of Portland cement,” *Mater. Struct.* 26, núm. 1 61, pp. 425–32, 1993.
- [32] P. F. G. Banfil, “The relationship between the sorption of organic compounds on cement and the retardation of hidration,” *Cem. Concr. Res.* 1 6, núm. 3, pp. 399–410, 1986.
- [33] R. Ashworth, “Sorner investigations into the use of sugar as an admixture to concrete,” *Proc. Inst. Civ. Engrs*, 31, pp. 129–45, 1965.
- [34] N. L. Birchall, J. R.; Thomas, “The mechanism of retardation of setting of OPC by sugars,” *Chem. Chem. Prop. Cem. Ed. F. P. Glas. Br. Ceram. Proc.* núm. 35, pp. 301–315, 1984.

- [35] J. F. Young, “A review of the mechanisms of set-retardation of cement pastes containing organic admixtures,” *Cem. Concr. Res.* 2, núm. 4, pp. 415–33, 1972.
- [36] F. Testolin, M.; Massaza, “Latest developments in the use of admixtures far cement and concrete,” *11 Cem. 77*, núm. 2, pp. 73–146, 1980.
- [37] C. F. Scholer, “The influence of retarding admixtures on volume changes in concrete,” *Jt. Highw. Res. Proj. Rep. JHRP-75-21*, Purdue Univ., p. 30, 1975.
- [38] RC-16, “Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16),” pp. 1–60, 2016.
- [39] L. Arana and J. González, *Mecánica de la fractura*. 2003.
- [40] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, and B. Lothenbach, “Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 46, pp. 99–108, 2014.
- [41] A. H. Ali, A. M. Kandeel, and A. S. Ouda, “Hydration Characteristics of Limestone Filled Cement Pastes,” *Chem. Mater. Res.*, vol. 5, no. November, pp. 68–73, 2013.
- [42] J. Péra, S. Husson, and B. Guilhot, “Influence of finely ground limestone on cement hydration,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, no. 2, pp. 99–105, 1999.
- [43] L. Courard and D. Herfort, “PERFORMANCES OF LIMESTONE MODIFIED,” vol. 1, no. 2001, pp. 1–31.
- [44] V. S. Ramachandran, “Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate,” *Thermochim. Acta*, vol. 127, no. C, pp. 385–394, 1988.
- [45] T. Matschei, B. Lothenbach, and F. P. Glasser, “The role of calcium carbonate in cement hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 551–558, 2007.
- [46] S. Tsivilis, E. Chaniotakis, E. Badogiannis, G. Pahoulas, and A. Ilias, “A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, no. 2, pp. 107–116, 1999.
- [47] Z. Sawicz and S. S. Heng, “Durability of concrete with addition of limestone powder,” *Mag. Concr. Res.*, vol. 48, no. 175, pp. 131–137, 1996.
- [48] S. Tsivilis, J. Tsantilas, G. Kakali, E. Chaniotakis, and A. Sakellariou, “The permeability of Portland limestone cement concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 1465–1471, 2003.
- [49] ASOCEM, “PANORAMA MUNDIAL DE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO,” 2016.
- [50] OFICEMEN, “La industria cementera y la sostenibilidad,” 2016.

- [51] Japanese Concrete Institute, “Method of test for fracture energy of concrete by use of notched beam,” vol. 2, no. 2, pp. 1–14, 2003.
- [52] R. Posse Blanco, “Estudio de las propiedades de morteros con adición de carbonato de calcio,” *Trab. Final grado*, pp. 80–95, 2018.