

Mezcla ternaria de cemento portland, escoria de alto horno y piedra caliza: resistencia mecánica y durabilidad

Ternary mixture of Portland cement, blast furnace slag and limestone: Mechanical Strength and Durability

Jherson E. Díaz (Autor Principal)

jherson.diaz@correounivalle.edu.co
 Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería
 Fono y fax (57-2-3302436)
 Calle 13 #100-00 Edificio 349, 2° piso, Cali, Colombia

Silvia R. Izquierdo

Universidad del Valle, Colombia
 silvia.izquierdo@correounivalle.edu.co

Ruby Mejía de Gutiérrez (Autor Oficial de Contacto)

Universidad del Valle, Colombia
 ruby.mejia@correounivalle.edu.co

Marisol Gordillo S.

Universidad Autónoma de Occidente, Colombia
 mgordillo@uao.edu.co

Código: 0122

Fecha de Aceptación: 1 de diciembre de 2013

Resumen

Los cementantes compuestos, basados en la sustitución parcial del cemento por otros minerales y/o subproductos industriales, surgen como una alternativa sostenible técnica y ambientalmente. Se basan en la introducción de dos o más adiciones para obtener mejores propiedades finales a través de los efectos sinérgicos de sus componentes. El presente trabajo estudia el efecto en las propiedades de desempeño de un cemento portland cuando se incorpora adición de caliza (hasta 20%) y escoria siderúrgica de alto horno (hasta 30%), para generar una mezcla ternaria. Las propiedades evaluadas fueron resistencia a la compresión, absorción y porosidad, succión capilar, permeabilidad a cloruros, y resistencia química de los morteros expuestos a sulfatos. Los resultados indican que la resistencia mecánica a compresión de los cementos ternarios es hasta un 35% superior con relación al mortero de referencia y a su vez presentan menores coeficientes de succión capilar, confirmando la acción tanto de carácter físico como químico de los materiales de adición. Respecto a la resistencia al ataque por sulfatos el mejor comportamiento lo presentó la mezcla con menor porcentaje de caliza; en este caso se determinaron los productos de reacción formados utilizando difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Abstract

The blended cements based on partial replacement of cement by other minerals and / or industrial by-products arise as a technically and environmentally sustainable alternative. These cements are based on the introduction of two or more additions for better final properties through the synergistic effects of its components. The present research examines the effect on the performance properties of Portland cement with addition of limestone (up to 20%) and blast furnace slag (up to 30%), to generate a ternary mixture. The compressive strength, absorption and porosity, capillary suction, chloride permeability, and chemical resistance of mortars exposed to sulfates were evaluated. The results show that the compressive strength of the cements ternary is up to 35% higher with respect to the reference mortar and in turn have lower coefficients of capillary suction, confirming the action of both physical and chemical nature of the materials addition. The best performance of resistance to sulfates attack was found in mixture with minor proportion of limestone. The characterization of the reaction products was performed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Keywords: Ternary Cement; Limestone; Blast Furnace Slag; Durability; Mechanical Strength

Introducción

La producción mundial de cemento para el año 2012 fue de aproximadamente 3.700 Mton, destacándose como el mayor productor China con una contribución del 58% (Van Oss, 2013). En Latinoamérica los principales productores fueron Brasil, México, Colombia y Argentina con una producción cercana a las 180 millones de toneladas-año (FICEM, 2013). Este proceso industrial contribuye en alto grado a la generación de los gases efecto invernadero (GEI); se estima que por cada tonelada de cemento portland (OPC) se generan aproximadamente 0,87 toneladas de CO₂ (Gartner y Macphee, 2011) (atribuible en un 53% a la decarbonación de la materia prima caliza en el proceso de producción de clínker y el resto al uso de combustibles fósiles en los hornos de clinkerización). Adicionalmente, este proceso requiere un elevado consumo de recursos naturales y de energía térmica (3600 MJ/tonelada de Clinker), esta última debido a las altas temperaturas (1400-1500 °C) necesarias en la producción del clínker (FICEM, 2013).

Un documento publicado a finales de 2009 denominado *Cement Technology Road Map (World Business Council for Sustainable Development, 2009)* muestra las soluciones propuestas para conseguir la sostenibilidad ambiental del sector, tales como: mayor eficiencia energética; uso de combustibles alternativos; sustitución parcial del *clínker* por materiales suplementarios y/o adiciones; búsqueda de nuevas materias primas (específicamente sustitución de la caliza por otras fuentes de calcio no carbonatadas), entre otros.

Entre los cementos con sostenibilidad ambiental se encuentran los denominados Cementos de adición (del inglés *Blended Cements*) que corresponden a mezclas binarias, cementos con sustitución parcial del cemento portland por adiciones minerales inertes (calizas), o adiciones químicamente activas, tales como puzolanas (humo de sílice, metacaolín, ceniza volante, ceniza de cascarilla de arroz) o escorias siderúrgicas de alto horno (ASTM C 595, EN 197). Estos cementos pueden presentar o no en función del tipo, calidad y cantidad de la

adición ventajas técnicas tales como menor demanda de agua, reducido calor de hidratación, menor porosidad capilar y buen comportamiento frente a medios agresivos (Vegas et al., 2014; Robayo et al., 2013, Irassar et al., 2010).

En términos generales, los cementos portland adicionados presentan propiedades mecánicas elevadas a edades largas y una estructura de baja permeabilidad, sin embargo su resistencia a edades tempranas puede ser reducida y se afecta negativamente al incrementar el porcentaje de la adición (Lothenbach et al., 2011; Kenai et al., 2004). Cabe anotar que este tipo de cementos portland se consideran más ecológicos que los cementos portland ordinarios (OPC) ya que su fabricación es menos intensiva en energía y se emiten menos gases invernadero a la atmósfera (aproximadamente un 17% menos).

Estado del arte

A partir de los conceptos expresados en el apartado anterior, surgieron los denominados cementos ternarios y compuestos, los cuales se basan en la introducción de dos o más adiciones para obtener mejores propiedades finales. Los efectos sinérgicos de los componentes en estos cementos permiten que cada uno de ellos compensen sus deficiencias mutuas dando lugar a la producción de concretos amigables con el ambiente, contando con los requerimientos del mercado y sin altos costos de inversión (Nedhi, 2001). Dentro de este tipo de cementos se han estudiado cementos con cenizas volantes y humo de sílice, ceniza volante y escoria siderúrgica, escoria siderúrgica y humo de sílice, ceniza volante y caliza, humo de sílice y caliza, entre otros (Rathan et al., 2013; Kandasamy & Shehata, 2014; Vance et al., 2013; Menéndez et al., 2003; Radlinski & Olek, 2012; Vegas et al., 2014). Este tipo de cementos han sido incluidos en algunas normativas Latinoamericanas y Europeas tales como NBR 11578; IRAM 50000:2000; NMX C414; NTE INEM 490:2011; EN 197.

Un ejemplo de un cemento compuesto ternario es aquel que incorpora adición de caliza (LS) y escoria de alto horno (BFS). Los beneficios del uso de la piedra caliza (LS) como adición son debidos a su comportamiento como relleno (*filler*) (Kakali et al., 2000), al completar la fracción fina de la curva granulométrica del cemento sin generar incrementos en la demanda de agua, lo que se refleja en un mejor empaquetamiento y un bloqueo de los poros capilares. Esta adición afecta el proceso de hidratación del C_3A dando lugar a la formación de carboaluminatos y retrasando o impidiendo la transformación de etringita a monosulfoaluminatos, sin embargo acelera el proceso de hidratación del C_3S al constituir sitios de nucleación de cristales de hidróxido de calcio, lo que se traduce en ganancia de la resistencia a edades tempranas (Bonavetti et al., 2001; Oey et al., 2013, Ramachandran & Zhang, 1986; Péra et al., 1999; Vance et al., 2013). De otra parte, su uso contribuye a la mayor susceptibilidad al ataque por sulfatos de la mezcla cementicia, especialmente por la formación de taumasita, siendo este efecto dependiente del porcentaje de LS incorporado (Moir & Kelham, 1997; Hartshorn et al., 1999; Hartshorn et al., 2001; Irassar, 2009; Irassar et al., 2010).

La adición de BFS genera como principal producto de hidratación silicato cálcico hidratado (CSH) muy similar al producido durante la hidratación de los silicatos de cemento portland; sin embargo, su velocidad de hidratación es

inicialmente más lenta que la del cemento portland, por lo que a edades tempranas, entre 7 y 20 días, se presenta una reducción de la resistencia, mientras que a edades más largas se pueden alcanzar resistencias iguales o inclusive superiores a los cementos sin adición (ACI 233, ACI 225R). En cuanto a la durabilidad la adición BFS reduce la permeabilidad y la difusión de los cloruros en los concretos (ACI 233). Así, es de esperar que la combinación de la LS y BFS para la producción de cementos ternarios contribuya a generar un material con adecuado desarrollo de resistencias y durabilidad (Menéndez et al., 2003). El presente trabajo estudia el efecto en las propiedades de desempeño mecánico y de durabilidad de morteros ternarios producidos a partir de la mezcla de un cemento portland (OPC) con adición de caliza y escoria.

Metodología experimental

Materiales

En el presente estudio se utilizó cemento portland sin adición (OPC), escoria siderúrgica granulada de alto horno (BFS) y caliza (LS); las características físicas y químicas de estos materiales se presentan en la Tabla 1. A partir de la composición química se calcularon los índices de basicidad ($Mb = CaO + MgO / SiO_2 + Al_2O_3$) y de calidad ($(CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + TiO_2)$) para BFS, estos fueron 1,01 y 1,92, respectivamente. LS presenta una pureza en carbonato de calcio superior al 90%. La distribución de tamaño de partícula en los materiales utilizados, en general, fue bastante similar, obteniéndose tamaños medios de partícula entre 15,88 y 21,83 μm .

Tabla 1. Características químicas y físicas de los materiales utilizados.
Fuente: Elaboración propia, 2013.

Composición, %	Escoria BFS	Caliza LS	Cemento OPC
SiO_2	31,08	<2,00	21,11
Al_2O_3	13,98	-	4,44
Fe_2O_3	2,09	<0,30	4,93
CaO	43,92	49,61	63,52
MgO	1,79	-	0,78
K_2O	-	-	0,68
Pérdidas por ignición	2,08	41,61	1,05
Tamaño de partícula (μm)	15,88	17,11	21,83

Modelo estadístico

El procedimiento experimental aplicado corresponde a un diseño de mezclas de vértices extremos, cuyo objetivo es pronosticar el valor de la variable dependiente Y (resistencia a la compresión de las muestras a los 7 y 28 días de curado) en función de la proporción de sus componentes X_i (X_1 =caliza, X_2 =escoria y X_3 =cemento). Los componentes y las proporciones utilizadas en las mezclas estudiadas se incluyen en la Tabla 2. Aquí se puede apreciar un total de trece (13) mezclas, cuatro (4) de tipo binarias, ocho (8) de carácter ternario y el patrón de referencia (100% OPC). La proporción de caliza X_1 se varió entre 0-20% y la de escoria X_2 entre 0 y 30%. El modelo estadístico está determinado por la expresión matemática dada en la Ecuación 1. Dónde: y_{ij} es la variable de respuesta resistencia a la compresión (MPa); β_1 , β_2 , β_3 , representan el efecto del i-ésimo componente puro, LS, BFS y OPC respectivamente; β_4 , el

efecto interacción entre la componente X1: LS y X2: BFS; β_5 , el efecto interacción entre la componente X1: LS y X3: OPC; y β_{ij} es el error aleatorio. Los resultados fueron evaluados utilizando el software Minitab versión 15, en su procedimiento DOE (mixture). Los parámetros β_i fueron estimados por el método de mínimos cuadrados.

$$y_{ij} = x_1\beta_1 + x_2\beta_2 + x_3\beta_3 + x_1x_2\beta_4 + x_1x_3\beta_5 + \varepsilon \quad [1]$$

Tabla 2. Parámetros del Diseño Estadístico. Fuente: Elaboración propia, 2013.

Componentes		Proporciones												
X ₁	LS	0,15	0,10	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,05	0,05	0,15	0,20	0,10	0,10
X ₂	BFS	0,10	0,20	0,00	0,30	0,05	0,10	0,15	0,05	0,20	0,05	0,00	0,00	0,10
X ₃	OPC	0,75	0,70	1,00	0,70	0,75	0,70	0,85	0,90	0,75	0,80	0,80	0,90	0,80

Mezclas y técnicas de ensayo

Para la presente investigación, se elaboraron morteros en proporción cementante: arena (1:2.75) y relación agua:cementante 0,65; se utilizó arena de río de tipo silíceo. BFS y LS se dosificaron en las proporciones presentadas en la Tabla 2. El curado de las probetas se realizó por inmersión en agua saturada con hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) a temperatura ambiente (25°C). Se utilizaron especímenes cúbicos de 50 mm de lado para los ensayos de resistencia mecánica a la compresión (NTC C220), absorción y porosidad (ASTM C642) y susceptibilidad al ataque por sulfatos (ASTM C1012). El ensayo de permeabilidad a cloruros (ASTM C1202) se realizó en muestras cilíndricas de 76,2 mm de diámetro por 50 mm de espesor, y el ensayo de succión capilar (EMPA – SIA 162/1, ASTM C1585) en muestras cilíndricas de 30 mm de diámetro por 60 mm de altura. Complementariamente se llevó a cabo un análisis microestructural en las probetas expuestas a sulfatos durante 2 años, utilizando para ello técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Resultados y discusión

Resistencia a la compresión y optimización de los componentes de mezcla

En la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos para la resistencia a compresión de las mezclas binarias. Se observa que a edades tempranas (7 días) la adición de caliza en proporciones del 10% mejora las propiedades de resistencia, en comparación al cemento sin adición; se atribuye este comportamiento a un efecto físico debido al tamaño de partícula del material, además estas actúan como puntos de nucleación a partir de los cuales se produce el silicato cálcico hidratado (CSH) durante las reacciones de hidratación de la mezcla (Ghrichi et al., 2007). A edades avanzadas (28 días de curado) la participación de BFS, en órdenes del 15%, da lugar a resistencias superiores en comparación al cemento sin adición y al cemento con solo LS, esto debido a su efecto químico, a partir del cual se genera una mayor cantidad de productos de hidratación tales como el CSH, lo que se refleja posteriormente en el refinamiento de los poros y en una estructura mucho más densa.

La optimización de los resultados de resistencia obtenidos a 28 días para las trece muestras experimentales definidas en la Tabla 2, demostró que el modelo lineal (modelo cuadrático) tiene un buen ajuste ($R^2=90,41\%$). En la Tabla 3 se presenta el

análisis de varianza del modelo cuadrático, donde se encuentra que el efecto regresión entre la resistencia y las tres componentes consideradas, es altamente significativo (31,646) comparado con el aporte de los errores (3,358). Igualmente se puede apreciar que tanto el efecto cuadrático (P-valor = 0,009) como el lineal (P-valor = 0,022) fueron significativos. Los parámetros β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , β_5 de la Ecuación 1, determinados en el procesamiento estadístico fueron 128,5, 37,1, 23,4, -281,0 y -145,5, respectivamente. Cabe anotar, que las diferencias entre los valores calculados con la Ecuación 1 y los valores experimentales, en ningún caso superaron el 4,5%.

Figura 1. Resistencia a la compresión para los cementos binarios preliminares. Fuente: Elaboración Propia, 2013.

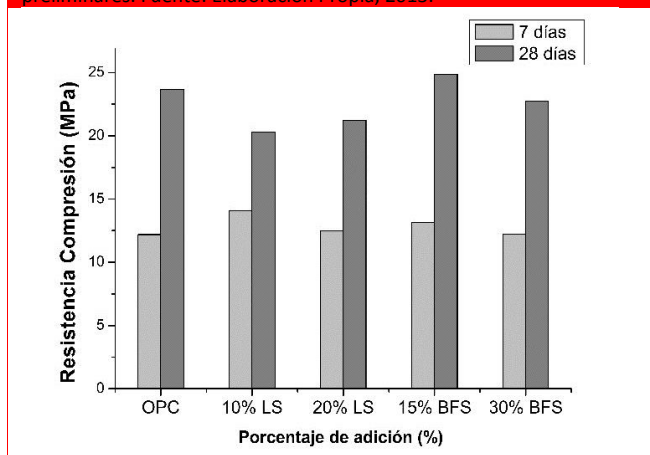


Tabla 3. Análisis de varianza para resistencia (proporciones de componentes). Fuente: Elaboración propia, 2013.

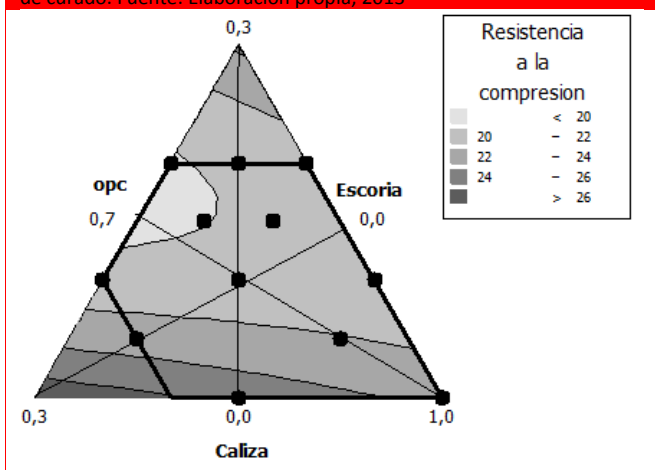
Fuente	G.L.	SC	X	F	p valor
Regresión	4	31,646	7,911	16,49	0,001
Lineal	2	22,289	3,320	6,92	0,022
Cuadrática	2	9,357	4,678	9,75	0,009
<i>Interacción</i>					
Caliza*BFS	1	5,2E+06	9,3E+06		
Caliza*OPC	1	4,2E+06	4,2E+06		
Error Residual	7	3,358	0,480		
Total	11	35,004			

El gráfico de contornos presentado en la Figura 2 muestra las regiones para las cuales se obtienen los valores máximos y mínimos de resistencia a la compresión; las líneas y puntos describen la región de las muestras experimentales. Este

permitió determinar que la adición de la caliza debe hacerse en bajos porcentajes (<10%) y la de escoria en porcentajes inferiores al 30%, si se desea obtener resistencia mecánica a compresión comparable al cemento sin adición a edad de curado de 28 días (aproximadamente 25 MPa).

Con base en lo anterior se seleccionaron cuatro (4) mezclas para evaluar las características de desempeño a durabilidad identificadas con los códigos: M1, M2, M3 y M4; la primera corresponde a la mezcla de referencia y las tres restantes a las mezclas ternarias. Las proporciones OPC/LS/BFS utilizadas fueron: M1 (1/0/0); M2 (0,85/0,05/0); M3 (0,75/0,05/0,20) y M4 (0,75/0,10/0,15). Cabe anotar, que las propiedades mecánicas de estas mezclas a edades de curado hasta de 2 años se incluyen en el apartado relacionado a la resistencia química a sulfatos.

Figura 2. Gráfico de contorno de la resistencia a la compresión a 28 días de curado. Fuente: Elaboración propia, 2013



Ensayos de durabilidad

Absorción, porosidad y succión capilar

El ensayo de absorción y porosidad a cada una de las cuatro (4) mezclas evaluadas se realizó con base en la norma ASTM C642 a las edades de 7, 28 y 90 días de curado. En la Tabla 4 se presenta el porcentaje de absorción y de poros permeables. Se observa que a siete días de curado las muestras de mortero con adición, identificadas como M2, M3 y M4, presentan mayor porcentaje de poros respecto a la muestra patrón (M1); este comportamiento es similar a la edad de 28 días de curado; sin embargo, a los 90 días de curado se obtienen porcentajes de porosidad similares a la mezcla de referencia, este comportamiento se atribuye a la más lenta hidratación de la escoria. Se estima que a edad de 90 días de curado la escoria ha reaccionado en un gran porcentaje formando gel de CSH, lo cual contribuye al taponamiento de los poros permeables en los morteros. En general, en todas las mezclas, la porosidad se reduce con el tiempo de curado. A los 90 días de curado el porcentaje de agua absorbida es igualmente similar entre las mezclas evaluadas. Menéndez et al. (2003, 2007) coinciden en afirmar que concretos elaborados con cementos ternarios conteniendo contenidos de caliza bajos y contenidos de escoria moderados presentan menor nivel de absorción.

El ensayo de succión capilar se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma Suiza EMPA – SIA 162/1 (ASTM C1585) a edad de 7 y 90 días de curado. En la Figura 3 se observa que la cantidad de agua absorbida por unidad de área disminuye a medida que aumenta la edad de curado en todas las mezclas. En la Tabla 5 se incluyen los resultados del coeficiente de absorción capilar (K) y la resistencia a la penetración de agua (m); no se presentan los datos de m en las mezclas ternarias para la edad de 90 días debido a que los especímenes no alcanzaron la saturación a la edad final de ensayo, impidiendo el cálculo de estos valores. El incremento de “m” es indicativo de la menor porosidad capilar y por tanto mayor resistencia a la penetración de agentes agresivos. Este efecto se debe al taponamiento de poros capilares por parte de los productos de hidratación que se forman y a la incorporación de caliza en pequeñas proporciones al cemento ternario, la cual actúa como *filler*.

Tabla 4. Absorción de agua y volumen de poros permeables de los morteros a diferentes edades de curado. Fuente: Elaboración propia, 2013.

Mezcla	Absorción, % (90 días)	Volumen de poros permeables, %		
		7 días	28 días	90 días
M1	11,22	23,68	22,44	22,15
M2	11,26	24,21	23,33	22,25
M3	11,34	24,22	23,17	22,34
M4	11,12	24,55	23,78	22,17

Figura 3. Ensayo succión capilar a 7 y 90 días de curado. Fuente: Elaboración propia, 2013.

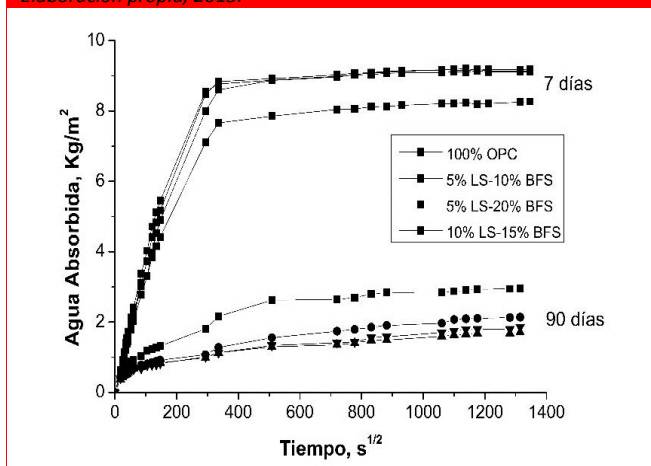


Tabla 5. Coeficientes de absorción y resistencia a la penetración de agua a 7 y 90 días de curado. Fuente: Elaboración propia, 2013.

Mezcla	K (kg/m² s¹/²)		m (s/m²)	
	7 días	90 días	7 días	90 días
M1	0,034	0,010	2,41 E+07	3,52E+07
M2	0,036	0,019	3,51E+07	-
M3	0,037	0,018	2,87E+07	-
M4	0,041	0,021	2,19E+07	-

Permeabilidad a cloruros

El ensayo de permeabilidad a cloruros se realizó con base en la norma ASTM C1202, para las edades de curado de 7 y 90 días.

Los resultados de permeabilidad (Q) y de resistividad ρ son presentados en la Tabla 6. En general, para todas las muestras adicionadas, los niveles de resistividad son superiores a la muestra de referencia (M1=OPC), lo cual es un indicativo de un mejor desempeño. Los valores de permeabilidad a cloruros permiten clasificar estas mezclas como de baja permeabilidad. Este comportamiento es considerado un efecto sinérgico entre las dos adiciones presentes, la caliza con un efecto de tipo físico y la escoria con un efecto químico, dada su contribución a la formación de silicato cálcico hidratado, a la reducción del tamaño de poros, y a la formación de sal de Friedel en virtud de la proporción de alúmina presente. Estos resultados son coincidentes con los expuestos por Menéndez et al. (2007) y Ahmed et al. (2008).

Tabla 6. Resultados de resistividad eléctrica y permeabilidad a cloruros.
Fuente: Elaboración propia, 2013.

Mezcla	ρ (Ωm)		Q (columbios)	
	7días	90 días	7días	90 días
M1	36,11	24,55	2049	-
M2	40,12	38,44	1760	-
M3	44,12	102,90	1775	1146
M4	48,96	102,29	1489	1309

Susceptibilidad al ataque por sulfatos

Para el estudio del comportamiento frente a sulfatos, los especímenes después de 28 días de curado bajo agua saturada en cal, fueron sumergidos en una solución de Na_2SO_4 al 5% (33800 ppm SO_4^{2-}), manteniendo el pH de la solución entre 6 y 8 durante todo el periodo del ensayo; cabe anotar que esta condición de ensayo ha sido catalogada como una exposición muy severa. Se determinó la expansión de cada una de las muestras a diferentes tiempos de exposición según la norma ASTM 1012, la pérdida resistente y se evaluaron los productos de reacción. En la Figura 4 se presentan los resultados del ensayo a edad hasta de 757 días de exposición. A 139 días (Figura 4a), las muestras presentan una expansión mínima, siendo las más afectadas las mezclas con mayor porcentaje de adición (M3 y M4) con valores de expansión de 0,297% y

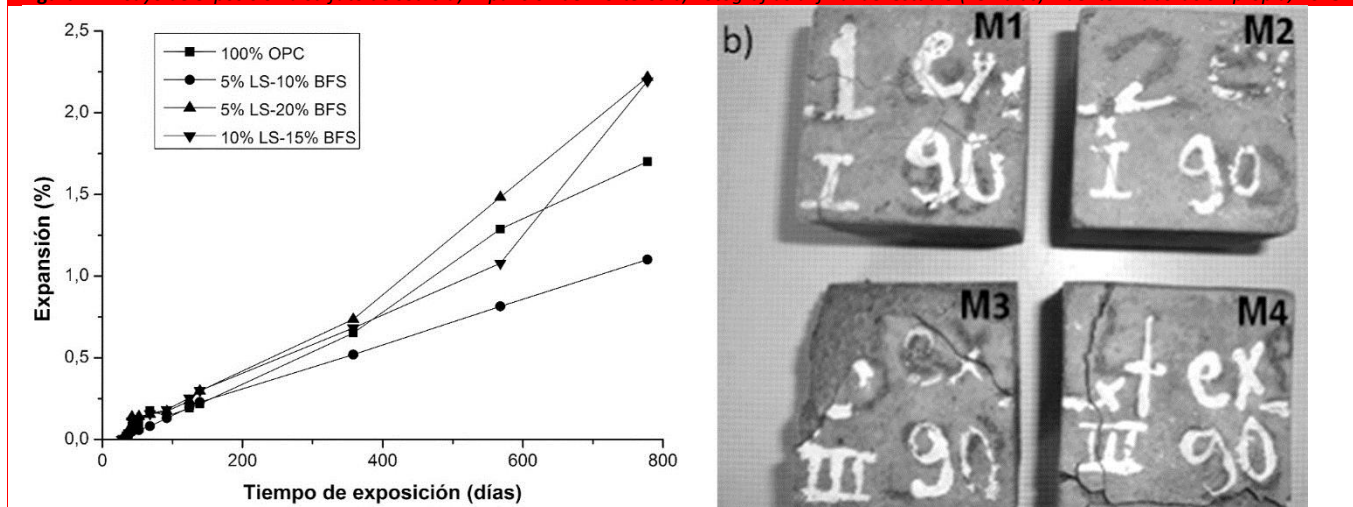
0,291% respectivamente, mientras que M1 y M2 presentan valores de 0,219% y 0,228%. Se observa que, en general, la diferencia entre los porcentajes de expansión para las diferentes mezclas es mínima, y además son valores relativamente bajos. Después de un año de exposición, se observa un mayor incremento en la expansión de las muestras M1, M3 y M4 comparadas a M2, la cual corresponde a la mezcla con mejor comportamiento a lo largo del periodo de ensayo, cabe anotar que esta contiene 5% de adición caliza (LS) y 10% de escoria (BFS). En la Figura 4b se observa la fotografía de algunas de las muestras después de 757 días de exposición. Se confirma que la muestra M2 no presenta afectación significativa, mientras M3 y M4 presentan macrogrietas; coincide esta muestra con la de mejor desempeño en el ensayo de succión capilar.

A edades de exposición en la solución de sulfatos de 90, 152 y 757 días se extrajeron probetas para evaluar la resistencia a la compresión según la norma NTC 220. En la Figura 5 se comparan las resistencias de estos especímenes con respecto a la correspondiente de probetas curadas bajo agua. En general, tanto en agua como en presencia de sulfatos todas las mezclas presentan tendencia a aumentar su resistencia mecánica con el tiempo de inmersión; sin embargo este efecto es claramente menor para las muestras inmersas en la solución de sulfatos.

Respecto a la resistencia mecánica a compresión de las muestras curadas bajo agua se destaca la muestra M4, seguida de M3, M2 y M1; los valores obtenidos a 757 días están en el rango de 44 a 35 MPa, este comportamiento coincide con el reportado por Carrasco et al. (2005), quienes atribuyen esta conducta al comportamiento sinérgico de ambas adiciones.

En presencia de sulfatos la mayor resistencia es reportada por la mezcla M2, 40 MPa a edad de 160 días; a partir de esta edad, en general todas las mezclas presentan reducción de la resistencia. La pérdida resistente para las diferentes mezclas en presencia de sulfatos comparada con la resistencia bajo agua a la misma edad de curado (160 días), es de 7,87% para M1, 11,28% para M3 y 12,13% para M4; M2 por el contrario presenta un leve incremento, del 7% aproximadamente.

Figura 4. Ensayo de exposición a sulfato de sodio a) Expansión de morteros b) Fotografías al final del estudio (757 días). Fuente: Elaboración propia, 2013



A edad superior a dos años (757 días) se observa que, aunque se presenta un mayor decremento resistente generalizado en todas las mezclas expuestas a sulfatos, las muestras con adición superan la resistencia de la muestra patrón; se destaca el mejor desempeño de M2 (5% LS y 10% BFS), corroborando los resultados del ensayo de expansión. En general, a 757 días la pérdida de resistencia fluctúa entre un 25 y un 36%.

La caracterización de los productos de reacción en los morteros expuestos en la solución de sulfato de sodio por un periodo de 757 días fue realizada por DRX, tal como se aprecia en la Figura 6; cabe anotar que este ensayo se efectuó en especímenes de morteros por lo cual se incluye en la figura el DRX de la arena utilizada. En todas las muestras se observa cuarzo (Q) y calcita (C: 29,41° 2θ), estas fases corresponden a la arena y la adición de caliza. Se evidencia adicionalmente la presencia de etringita (E) y yeso (Y)(González & Irassar, 1998; Lee et al., 2008) a través de sus ángulos característicos 2θ = 9,12° y 11,74° respectivamente; es de anotar que estas son señales débiles debido a que la cantidad de cemento respecto a la arena en el mortero es muy baja, lo cual impide la fácil visualización de las fases cementicias en general.

Para corroborar la presencia de estas fases, se realizó una caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido a estos mismos morteros (Figura 7), mediante la cual se pudo confirmar la existencia de los productos de reacción generados por la exposición a sulfatos: Etringita (E) y yeso (Y) (Sahmaran et al., 2007; Chen et al., 2008; Tosun et al., 2009); cabe resaltar que las probetas más afectadas M3 y M4 presentan mayores depósitos de etringita. En la muestra M1 se observa también este producto pero en menor cantidad, mientras que en M2, la muestra menos afectada ante la exposición a sulfatos, solo se visualiza la presencia de Yeso y los productos de hidratación tales como la tobermorita (T).

Figura 5. Resistencia a la compresión de morteros curados en agua y expuestos a sulfatos. Fuente: Elaboración Propia, 2013.

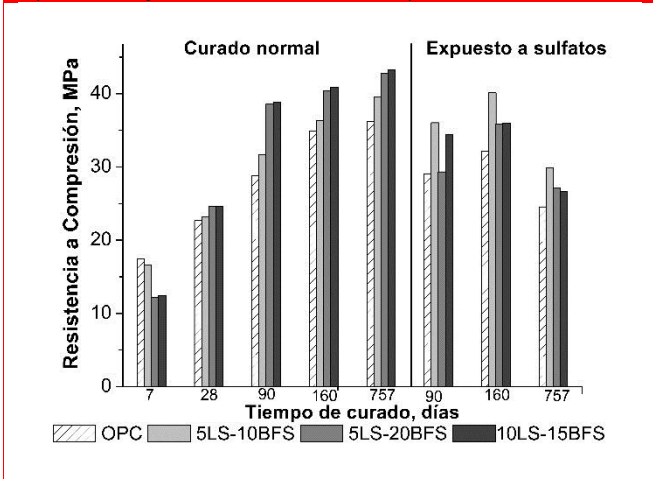


Figura 6. Difractograma de rayos X de las muestras expuestas a sulfatos por 757 días. Fuente: Elaboración Propia, 2013.

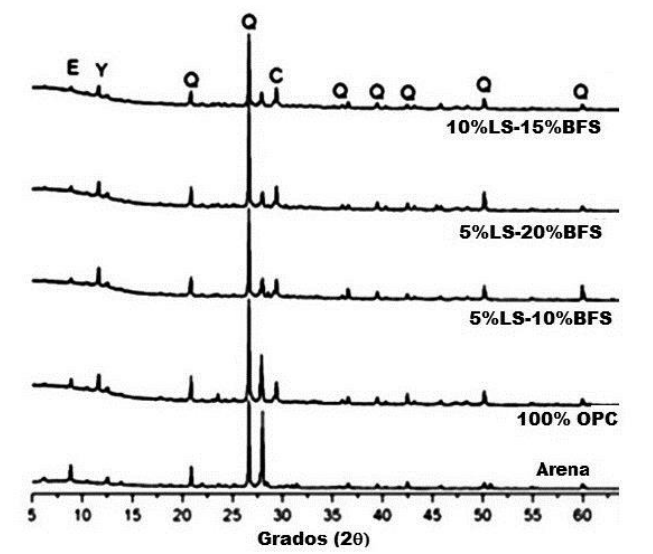
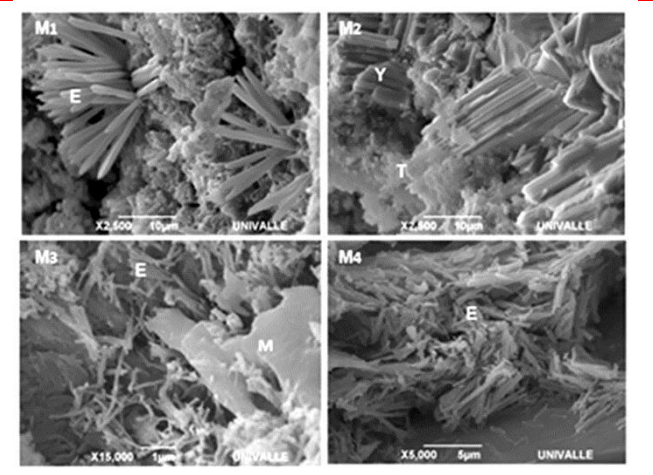


Figura 7. Microscopía electrónica de barrido de las muestras expuestas a sulfatos por 757 días. (E: etringita, Y: yeso, M: monosulfoaluminato, T: tobermorita). Fuente: Elaboración Propia, 2013.



Conclusiones

Se comprueba el efecto sinérgico de las dos adiciones utilizadas, al combinar su acción de tipo físico con la de tipo químico. Con base en los resultados obtenidos se recomienda el uso de bajos contenidos de caliza (<10%), y porcentajes de escoria inferiores al 20%, para obtener resistencia mecánica a compresión del orden de 25 MPa a 28 días, con base en el tipo de cemento utilizado en la presente investigación. Cabe anotar que estos porcentajes podrán variar dependiendo de las características propias del cemento utilizado.

En general, a edad de curado de 28 días y superiores, todos los cementos ternarios evaluados superan la resistencia del cemento sin adición. A edades largas (dos años) de curado bajo agua los incrementos resistentes son hasta de un 25%, en especial en las que presentan un mayor contenido de la escoria BFS (15 y 20%), alcanzando resistencias hasta de 44 MPa.

Los cementos ternarios en el rango evaluado presentan igualmente mayor resistencia mecánica a compresión que el cemento sin adición en presencia de sulfatos. El mejor desempeño en este medio, identificado como una menor expansión y una menor pérdida resistente, corresponde a la mezcla de OPC+5%LS+10%BFS, coincidiendo con la que reportó una mayor resistencia a la penetración de agua por vía capilar. Los productos identificados por DRX y SEM en presencia de este agente agresivo fueron Etringita (E) y yeso (Y).

Todas las mezclas ternarias evaluadas pueden ser consideradas de baja permeabilidad a cloruros y alta resistividad, lo que indica un buen desempeño en presencia de este agente agresivo. Lo anterior, muestra la viabilidad de producir cementos ternarios, siempre y cuando se identifique el aporte de cada material individual y se optimice su proporción en la mezcla para alcanzar una sinergia de propiedades, contribuyendo así a la producción de materiales que aporten a la sostenibilidad ambiental sin afectar las especificaciones técnicas exigidas en los códigos constructivos.

Agradecimientos

Los autores del presente artículo agradecen a la Universidad del Valle y al Centro de Excelencia de Nuevos Materiales por el apoyo otorgado para la ejecución del mismo.

Referencias

- ACI 225R - 99 (Reapproved 2009). American Concrete Institute. Guide to the Selection and Use of Hydraulic Cements. ACI Manual of Concrete Practice, Part 2, 2012. American Concrete Institute: Michigan, Estados Unidos.
- ACI 233-03 (Reapproved 2011). American Concrete Institute. Slag Cement in Concrete and Mortar. Manual of Concrete Practice, Part 2, 2012. American Concrete Institute, Michigan: Estados Unidos.
- Ahmed, M. S., Kayali, O. & Anderson, W. R. (2008). Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes as measured by two different rapid methods. *Cement & Concrete Composites*, 30(7), 576–582.
- ASTM C595 /C595M (2013). American Society for Testing and Materials. Especificación Normalizada para Cementos Adicionados Hidráulicos. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Estados Unidos
- ASTM C642 (2006). American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Estados Unidos.
- ASTM C1012 / C1012M (2012). American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Length Change of Hydraulic Cement Mortars Exposed to a sulfate Solution. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Estados Unidos.
- ASTM C1202 (2012). American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Electrical Indication of Concretes Ability to Resist Chloride Ion Penetration. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Estados Unidos.

- ASTM C1585 (2011). American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic Cement Concretes. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, Estados Unidos.
- Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F. & Irassar, E. F. (2001). Studies on the carboaluminate formation in limestone filler blended cements. *Cement & Concrete Research*, 31(6), 853-859.
- Carrasco, M. F., Menéndez, G., Bonavetti, V. & Irassar, E. F. (2005). Strength optimization of “tailor-made cement” with limestone filler and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 35(7), 1324-1331.
- Chen, J. K., Jiang, M. Q. & Zhu, J. (2008). Damage evolution in cement mortar due to erosion of sulphate. *Corrosion Science*, 50(9), 2478-2483.
- EMPA - SIA 162/1 (1989). Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technologies. Test No. 5 – Water Conductivity. Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technologies: Zurich, Suiza
- EN 197-1 (2011). European Standard. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. AENOR: Madrid, España.
- FICEM, Federación Interamericana del Cemento (2013). Informe Estadístico, Bogotá (49 p.). Disponible en: http://www.ficem.org/estadisticas/informe_estadistico_2013.pdf (Consultado el 22/02/2014)
- Gartner, E. M. & Macphee, D. E. (2011). A Physico-Chemical Basis for Novel Cementitious Binders. *Cement & Concrete Research*, 41(7), 736-749.
- Ghrici, M., Kenai, S. & Said-Mansour, M. (2007). Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement & Concrete Composites*, 29(7), 542-549.
- González, M.A. & Irassar, E. F. (1998). Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C₃A Portland cement. *Cement & Concrete research*, 28(11), 1655-1667.
- Hartshorn, S. A., Sharp, J. H. & Swamy, R. N. (1999). Thaumassite formation in portland-limestone cement pastes. *Cement & Concrete Research*, 29(8), 1331-1340.
- Hartshorn, S. A., Swamy, R. N. & Sharp J. H. (2001). Engineering properties and structural implications of portland limestone cement mortar exposed to magnesium sulphate attack. *Advanced Cement Research*, 13(1), 31-46.
- IRAM 50000 (2000). Instituto Argentino de Normalización y Certificación. Cementos para uso general. Instituto Argentino de Normalización y Certificación: Buenos Aires, Argentina
- Irassar, E. F. (2009). Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler – A Review. *Cement and Concrete Research*, 39(3), 241-254.
- Irassar, E. F., Bonavetti, V. L. & Menéndez, G. (2010). Cementos con Material Calcáreo: Formación de Thaumassita por ataque de Sulfatos. *Revista de la Construcción*, 9(1), 63-73.
- Kakali, G., Tsivilis, S., Aggeli, E. & Bati, M. (2000). Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃. *Cement & Concrete Research*, 30(7), 1073-1077.

- Kandasamy, S. & Shehata, M.H. (2014). The capacity of ternary blends containing slag and high-calcium fly ash to mitigate alkali silica reaction. *Cement & Concrete Composites*, (in press, corrected proof). Available online 21 December 2013.
- Kenai, S., Soboyejo, W. & Soboyejo, A. (2004). Some Engineering properties of limestone concrete. *Material Manufacture Process*, 19(5), 949-961.
- Lee, S. T., Hooton, R., Jung, H., Park, D. & Choi, C. (2008). Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature. *Cement & Concrete Research*, 38(1), 68-76.
- Lothenbach, B., Scrivener, K. & Hooton R.D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement & Concrete Research*, 41(12), 1244-1256.
- Menéndez G., Bonavetti, V. L. & Irassar E. F. (2003). Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement and Concrete Composites*, 25(1), 61-67.
- Menéndez G., Bonavetti, V. L. & Irassar E. F. (2007). Hormigones con cementos compuestos ternarios. Parte II: Mecanismos de transporte. *Materiales de Construcción*, 57(285), 31-47.
- Moir, G. & Kelham, S. (1997). Developments in manufacture and use of portland limestone cement. *Proceedings of the High-Performance Concrete*, Malaysia: ACI SP-172, 797-819.
- NBR11578 (EB 2138). Norma Brasileira. Cimento Portland Composto, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brasil
- Nedhi, M. (2001). Ternary and quaternary cements for sustainable development. *Concrete International*, 23(4), 35-42.
- NMX C414-ONNCE (2004). Norma Mexicana. Industria de la Construcción – Cementos Hidráulicos – Especificaciones y Métodos de prueba. Organismo Nacional de Normalización: Ciudad de México, México.
- NTC C220. Norma Técnica Colombiana. Determinación de la resistencia de morteros de cemento hidráulico usando cubos de 50 mm o 50,8 mm de lado. Icontec: Bogotá, Colombia
- NTE INEM 490 (2011). Norma Técnica del Instituto Ecuatoriano de Normalización. Cementos Hidráulicos Compuestos: Requisitos. Instituto Ecuatoriano de Normalización: Quito, Ecuador.
- Oey, T., Kumar, A., Bullard, J.W., Neithalath, N. & Sant, G. (2013). The filler effect: the influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates, *J. Amer. Cer. Soc.*, 96(6), 1978–1990.
- Péra, J., Husson, S. & Guilhot, B. (1999). Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement & Concrete Composites*, 21(2), 99-105.
- Radlinski, M. & Olek, J. (2012). Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume. *Cement & Concrete Composites*, 34(4), 451-459.
- Ramachandran, V. S. & Zhang, C. M. (1986). Influence of CaCO₃ on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate. *II Cemento*, 83,129-152.
- Rathan, R., Perumal, E. B. & Santhakumar, A. R. (2013). Evaluation and mix design for ternary blended high strength concrete. *Procedia Engineering*, 51(1), 65-74.
- Robayo, R., Matthey, P. & Delvasto, S. (2013). Comportamiento mecánico de concreto fluido adicionado con cascarilla de arroz (CCA) y reforzado con fibras de acero. *Revista de la Construcción*, 12(2), 139-151.
- Sahmaran, M., Erdem, T. K. & Yaman, I. O. (2007). Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting–drying and heating–cooling environments. *Construction & Building Materials*, 21(8), 1771-1778.
- Tosun, K., Burak F., Baradan, B., & Altun, A. (2009). Effects of limestone's replacement ratio on the resistance of Portland limestone cement mortars exposed to extraordinary high sulfate concentrations. *Construction & Building Materials*, 23(7), 2534-2544.
- Van Oss, H.G. (2013). U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2013-cemen.pdf> [Consultado el 22/02/2014]
- Vance, K., Aguayo, M., Oey, T., Sant, G., & Neithalath, N (2013). Hydration strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. *Cement & Concrete Composites*, 39(1), 93-103
- Vegas, I., Gaitero J.J., Urreta, J., García, R. & Frías, M. (2014). Aging and durability of ternary cements containing fly ash and activated paper sludge. *Construction & Building Materials*, 52(1), 253–260
- World Business Council for Sustainable Development (2009). *Cement Technology Road Map 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050*. Disponible en: http://www.greenbiz.com/sites/default/files/WBCSD-IEA_CementRoadmap.pdf. [Consultado el 22/02/2014]