Características específicas de los cementos puzolánicos y especiales

Mª PILAR ALAEJOS GUTIÉRREZ (*); ANGEL LEIRO LÓPEZ (**)

RESUMEN El artículo recoge el resultado de la caracterización física y química de nueve cementos de alto contenido de ceniza volante o puzolana natural, y su comparación con dos cementos Pórtland de igual categoría resistente. Se cuantifican las propiedades específicas de los cementos de alto contenido de adición: densidad, finura, composición química y calor de hidratación, que los diferencian de los cementos Pórtland convencionales. Estas características, además, condicionan su comportamiento posterior dentro del hormigón.

SPECIFIC CHARACTERISTICS OF CEMENTS WITH HIGH CONTENT OF ADDITIONS

ABSTRACT *The paper shows the results of the physical and chemical characterization of nine cements with high content of fly ash or natural pozzolan, and its comparison with two Portland cement of the same strength. The specific properties of the cements with high content of addition are quantified: density, fineness, chemical composition and heat of hydration. These properties have a direct influence in the behavior of concrete.*

Palabras clave: Cementos; Cenizas volantes; Propiedades.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de adiciones en grandes cantidades para fabricar ciertos tipos de cementos, originan un cambio en las características físicas y químicas típicas del cemento Pórtland (tipo CEM I), que contiene más de un 95% de clinker Portland.

En el trabajo experimental realizado se han estudiado cementos con contenido de clínker máximo del 60%, estando el porcentaje restante constituido mayoritariamente (y siempre por encima del 35%) por ceniza volante o puzolana natural, que han sido designados genéricamente como "cementos con alto contenido de adición".

El artículo recoge el resultado de la caracterización física y química de nueve muestras de cementos de alto contenido de adición, y su comparación con un cemento CEM I y un cementos CEM II con adición de puzolana natural. Los cementos que incorporan una cantidad elevada de ceniza volante o puzolana natural como adición principal, presentan características distintivas respecto a los cementos Portland que permiten su rápida identificación. Estas características, además, condicionan su comportamiento posterior dentro del hormigón.

2. MATERIALES

Se han caracterizado nueve cementos de alto contenido de adición, que fueron clasificados como cementos mixtos según la antigua instrucción RC-93. Con la nueva instrucción de cementos RC-97[4] estos cementos han sido reclasificados tal como se muestra en la Tabla 1. Los cementos 5 y 8 no cumplen las características exigidas por la RC-97 (ya que cumplen la resistencia a los 90 días) por lo que quedarían sin clasificación. En ambos casos su comportamiento se asemejó al de los dos cementos especiales, por lo que se han englobado en este grupo en el estudio realizado. El cemento 7, con una composición al límite, presentó características muy similares a los cementos puzolánicos CEM IV/B, por lo que ha sido también englobado en este grupo.

Por tanto, se han clasificado los nueve cementos mixtos de la siguiente manera: cinco cementos CEM IV/B 32,5 (identificados como cementos 2, 3, 4, 7 y 9) y cuatro cementos ESP VI-1 32,5 (1, 5, 6 y 8). Los primeros cumplieron la categoría resistente a los 28 días de edad, y los segundos a los 90 días de edad.

Como patrón de referencia se ha utilizado un CEM I-32,5R, y para la caracterización de algunas propiedades además un CEM II-32,5R con adición de puzolana natural (identificado en los gráficos como II-Z).

Se intentó que la muestra fuera lo más representativa posible, por lo que los cementos procedían de muy distintos puntos del país: Jaén, Málaga, Madrid, Toledo, Navarra, Almería, Sevilla, León y Gijón.

Se observa en la Tabla 1, que todos los cementos caracterizados contienen únicamente cenizas volantes como adición principal, salvo el cemento nº 3, en el que la adición incorporada es puzolana natural.

En la tabla se observan ligeras diferencias en la composición de los cementos puzolánicos y especiales, los primeros suelen tener contenidos de clinker algo superiores a los segundos: cuatro de los cinco cementos puzolánicos presentan contenidos de clinker del 55 al 60%, y tres de

(*) Dr. Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos. Jefe de la División de Tecnología de Hormigones del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX). Ministerio de Fomento.

(**) Ldo. Ciencias Químicas. Jefe de la División de Materiales Inorgánicos del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX). Ministerio de Fomento.

	CEMENTOS DE ALTO CONTENIDO DE ADICIÓN (MIXTOS RC-93)								
	1	5	6	8	3	2	4	7	9
Clínker (%)	52	60	55	52	58,5	50	59	60	55
Cenizas (%)	45	40	45	40	—	50	38,5	35	42
Puzolana(%)	—	—	—	—	36,5	—	—	—	—
Filler calizo (%)	3	—	—	—	—	—	2,5	2,1	3
Según RC-97	ESPVI-1	—	ESPVI-1	—	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B

TABLA 1. Composición de los cementos.

los cuatro especiales contenidos de clinker en el rango del 50 al 55%.

3. IDENTIFICACIÓN DE LOS CEMENTOS CON ALTO CONTENIDO DE ADICIÓN

3.1. DENSIDAD

Los cementos Pórtland CEM I presentan una densidad próxima a 3,1 gr/cm^3. Por el contrario, la densidad inferior a 3 gr/cm^3 es una característica distintiva de los cementos de alto contenido de ceniza volante, según se refleja en los resultados de la Tabla 2. Ello es debido a que la ceniza volante, es una adición de densidad inferior a 2,5 gr/cm^3, que al encontrarse en gran proporción en estos cementos, reduce de manera considerable su densidad. Sólo en el caso de que tengan adición de puzolana natural el cemento con alto contenido de adición puede tener una densidad superior a 3 gr/cm^3, como es el caso del cemento 3.

En cuanto a los dos tipos de cemento que se han distinguido, se observa que todos los cementos CEM IV con ceniza caracterizados (2, 4, 7 y 9) tienen densidades de 2,8 a 3 gr/cm^3, y tres de los cuatro ESP VI-1 de 2,7 a 2,8, consecuencia en parte de que los primeros presentan contenidos de clinker algo superiores.

3.2. FINURA

Se observa en la Tabla 3 que los retenidos en los tamices de 90 y 45 micras para los cementos de alto contenido de adición estudiados, son notablemente inferiores a los obtenidos con el CEM I patrón. Ello es debido a que sustituyen una cantidad importante de clínker por una adición de menor actividad resistente a los 28 días, por lo que para mantener las resistencias, necesitan moler más finamente la mezcla.

El ensayo de superficie específica Blaine en los cementos de alto contenido de adición no presenta buena correlación con los retenidos de los tamices de 45 ni de 90 micras. Los ensayos de tamizado no recogen el efecto de las diferentes granulometrías que puede presentar el cemento.

La Tabla 3 indica que dos de los cinco cementos CEM IV/B (4 y 9) presentaron finuras muy elevadas, superiores a 4.500 cm^2/g. Debido a los bajos retenidos registrados con el cemento 2, puede suponerse que su superficie específica pudiera alcanzar también un valor muy elevado. Por el contrario, tres de los cuatro ESP VI-1 (5, 6 y 8) dieron finuras inferiores a 4.500 cm^2/g, con el caso extremo del cemento 5, de superficie especí-

	1	5	6	8	3	2	4	7	9	II-Z	I
Densidad (gr/cm^3)	2,75	2,77	2,86	2,78	3,07	2,81	2,81	2,96	2,82	3,09	3,1
Densidad adiciones	2,27	2,23	2,25	2,24	2,90	2,16	2,12	2,39	2,25	—	—
Cemento tipo	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMII-P	CEMI

TABLA 2. Estudio de la densidad de los cementos.

	1	5	6	8	3	2	4	7	9	I
Finura Blaine (cm^2/gr)	4.586	2.972	4.225	3.673	4.180	—	4.670	3.934	4.869	2.928
Finura de molido 45 micras (%)	5	8	4,5	8,5	8,5	4	7,5	6	5	17
Finura de molido 90 micras (%)	0,7	5,2	0,4	0,4	0,5	0,2	0,8	0,2	0,7	1,5
Cemento tipo	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMI

TABLA 3. Finura de los cementos.

fica muy baja. Las finuras más bajas registradas (cementos 5 y 8) se dan en el grupo de los cementos especiales, y las más altas (cementos 4 y 9) en el grupo de los cementos puzolánicos.

3.3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

La tabla 4 contiene los resultados de la caracterización química de todos los cementos estudiados, salvo el cemento 2 del que no se disponía de muestra. Se cumplen las prescripciones exigidas por el RC-97, que se restringen al contenido de sulfatos y cloruros de los cementos con adición, y adicionalmente el residuo insoluble y la pérdida por calcinación para el CEM I. Los contenidos de SO_3 que pudieran esperarse inferiores en los cementos con menos contenido de clínker, son sin embargo del mismo orden de los determinados en los cementos I y II.

El resultado de la composición química obtenida en los distintos tipos de cemento es consecuencia del mayor o menor contenido de clínker (y consecuentemente de adición) que tiene el cemento. Así, un cemento Portland CEM I, con un contenido mínimo del 95% de clínker tiene valores normales de contenidos de cal entre el 60-67%, de sílice entre 17-25% y alúmina entre el 3-8%[1]. En estos rangos se encuentra el cemento Portland tipo I utilizado como patrón.

Dado que los cementos estudiados tienen en todos los casos adición de puzolana natural o de ceniza volante silicoaluminosa, y que estas adiciones se componen fundamentalmente de sílice, alúmina y en menor medida de hierro, los cementos de alto contenido de adición presentan mayores contenidos de estos óxidos, en detrimento de su contenido en cal. La Figura 1 muestra claramente este comportamiento, con una evolución en la composición para los dos grupos de cementos de alto contenido de adición que se han diferenciado: los ESP VI-1 (cementos 5, 6, 1 y 8, en general con menor contenido de clínker) y los CEM IV/B (cementos 9, 4, 7 y 3 en general con más contenido clínker). La Figura 2 representa los valores medios de los tres óxidos, obtenidos para cada uno de los grupos de cementos (el cemento 3, con puzolana natural en vez de ceniza, se ha considerado aparte en la figura).

Los cementos ESP VI-1 tienen una relación cal/sílice cercana a 1, los CEM IV/B cercana a 1,5 y los portland a 3.

En el caso concreto del contenido de cal, en todos los cementos caracterizados ésta proviene fundamentalmente del

	1	5	6	8	3	4	7	9	II-Z	I
P.F.	3,42	2,79	2,44	2,8	1,57	2,77	3,1	4,24	3,2	2,16
R.I.	15.3	10.3	6.7	7.8	4.9	8.5	4.0	11.8	4.9	0.29
SO_3	2,64	1,9	2,04	3,18	2,99	2,89	1,94	3,04	2,13	2,63
SiO_2	31,1	33,9	32,8	33,7	25,3	32,9	27,9	29,5	21,7	19,9
CaO	36,8	33,3	33,8	37,8	43,9	43,11	44	42,3	54,3	64,8
MgO	1,91	2,26	1,41	1,46	4,81	1,25	1,89	1,25	3,36	1,57
Fe_2O_3	3,16	4	7,23	5,39	5,91	3,79	5,31	2,94	4,4	2,41
Al_2O_3	18,9	15,7	17	13,3	9,21	12	12,9	15,1	8,06	5,69
Cl^-	0,005	0,005	0,001	0,008	0,03	0,002	0,001	0,009	0,006	0,03
Cemento	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIIP	CEMI

TABLA 4. Caracterización química de los cementos estudiados.

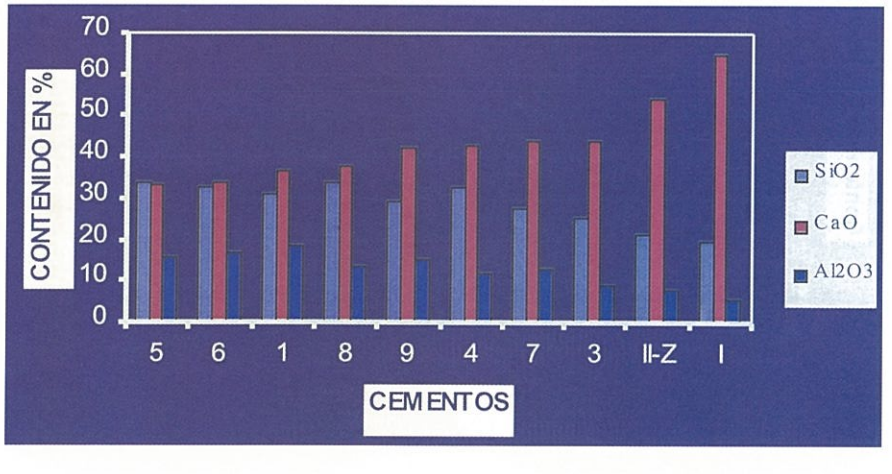


FIGURA 1.

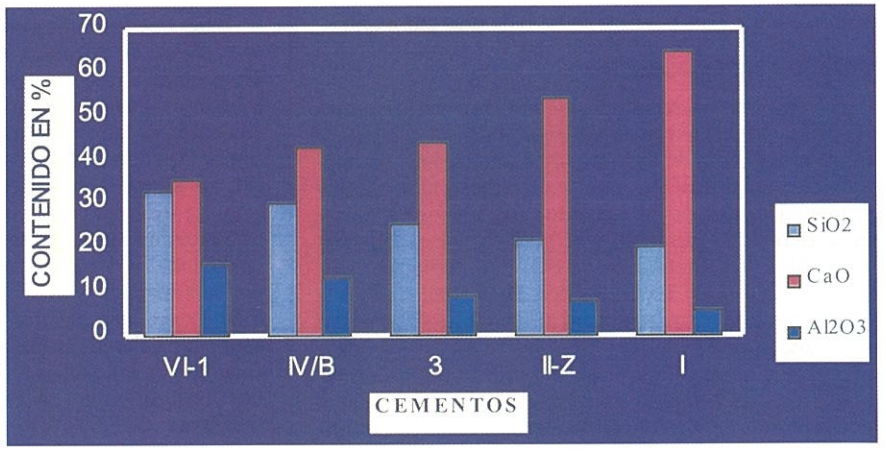


FIGURA 2.

clínker que contienen, ya que las adiciones puzolánicas apenas aportan cal al cemento. Los cementos especiales caracterizados presentan un contenido de cal en el rango 33-38%, mientras que los cementos puzolánicos están en el rango 42-44%. Como se ha comentado anteriormente los cementos portland sin adiciones presentan contenidos de cal normales en el rango del 60-67%.

La Figura 3 muestra la representación gráfica contenido de cal-contenido de clínker para los cementos de alto contenido de adición caracterizados, y el cemento CEM I patrón. El contenido de clínker fue proporcionado por los fabricantes, salvo en el caso del CEM I, del que no se tenían datos de su composición, por lo que le ha supuesto un contenido de clínker del 95%. El contenido de cal se ha determinado a partir del proporcionado por el análisis químico, deduciendo el correspondiente al yeso y al filler calizo (para aquellos cementos que lo incorporan en su composición). Asimismo, se ha deducido el pequeño porcentaje de cal que pudiera introducir la ceniza volante, suponiendo en todos los casos que ésta tenía en su composición un 4,85% de CaO (este dato se ha estimado como media de once análisis de diferentes cenizas españolas[5]).

De acuerdo a la Figura 3, los cementos 5 y 6 muestran un contenido de clínker excesivo para la baja cantidad de cal que proporcionó el análisis químico. Se ha dibujado la regresión lineal utilizando los siete cementos restantes. Aunque presenta un buen coeficiente de correlación, éste está muy condicionado por el dato aislado correspondiente al cemento CEM I.

Los elevados contenidos de residuo insoluble es otra característica distintiva de los cementos que contienen adi-

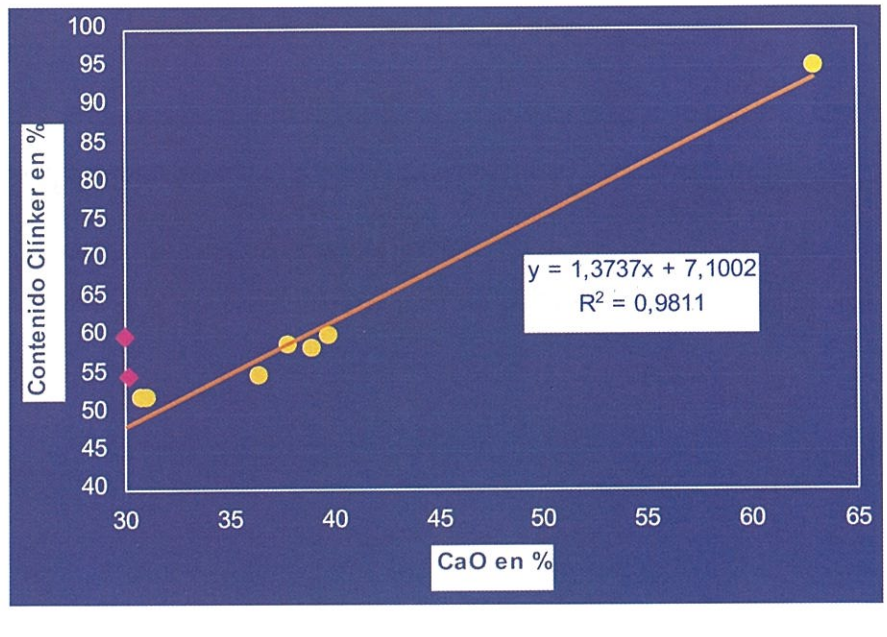


FIGURA 3.

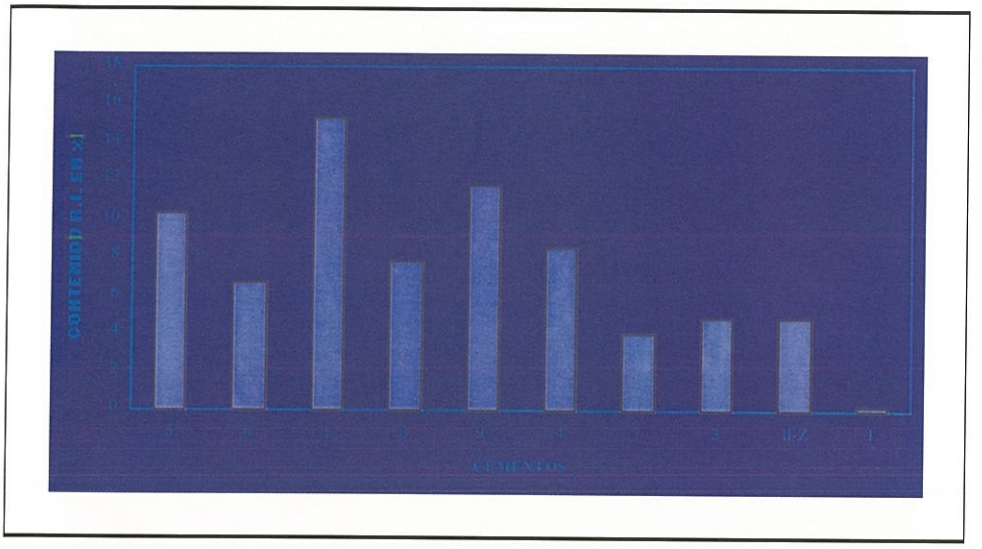


FIGURA 4.

ción. El clínker de cemento Portland correctamente cocido debe ser soluble en ácido clorhídrico, por lo que el residuo insoluble de los cementos CEM I es despreciable normalmente. Las adiciones puzolánicas, sin embargo, pueden contener residuo insoluble en cantidad apreciable. La Figura 4 muestra cómo los cementos con adición muestran residuos notablemente superiores al Portland I utilizado como patrón, aunque con una amplia variación de unos a otros en función de su contenido de adición y la masa vítrea que ésta contenga.

3.4. CALOR DE HIDRATACIÓN

La Tabla 5 recoge los valores del calor de hidratación acumulado hasta los cinco días de edad, para todos los cementos estudiados.

El diferente calor de hidratación de los cementos es debido a diversos factores: contenido de clínker y su composición, así como la finura del cemento. Con los datos de que se dispone, se ha establecido una regresión lineal multivariable, para determinar el calor de hidratación del cemento en función del contenido de clínker y la superficie específica Blaine. Esta regresión parte de las siguientes hipótesis:

- La composición del clínker de los cementos estudiados (de la que no se tienen datos) se supone que está en los rangos normales del clínker Portland, y por tanto su efecto sobre el calor de hidratación no está contemplado.
- La composición de las adiciones de los cementos no tiene influencia en el calor de hidratación, ya que éste se evalúa a los cinco días de edad, por lo que se considera que no han tenido lugar reacciones puzolánicas, que puedan contribuir al calor registrado.
- El contenido de clìnker utilizado en la regresión, es el facilitado por los fabricantes, salvo en los cementos 5, 6 y en los cementos Portland CEM I y CEM II con puzolana natural. En estos se ha utilizado el valor calculado a partir de la regresión establecida entre el contenido de clínker y la cal presente en el cemento (Figura 3).

Los resultados de la regresión son:

$$C.H. = 0{,}0096 \times \text{Blaine} + 0{,}58 \times \text{Clínker} - 13{,}56$$
$$r = 0{,}85 \quad g.l. = 7$$

Los valores calculados y obtenidos experimentalmente se muestran en la Figura 5. Resultan bastante cercanos, salvo en los cementos 7 y 8, donde la disparidad podría estar relacionada con la utilización de un clínker de bajo calor de hidratación, en el caso del cemento 8 y especialmente exotérmico en el caso del cemento 7.

Aunque el coeficiente de correlación obtenido no resulta suficientemente elevado para determinar con precisión el calor de hidratación que desarrollará un determinado cemento, sí permite una aproximación orientativa del mismo. Por ello, la correlación se ha utilizado para discriminar cementos de bajo calor de hidratación (menor de 65 cal/g) que consiguen esta característica utilizando un clínker de composición química normal, y sustituyen un porcentaje del clínker por ceniza volante o puzolana natural.

La Figura 6 muestra el contenido de clínker y la superficie específica Blaine compatibles, de acuerdo a la regresión antes planteada, para conseguir que el cemento fabricado sea considerado por la Instrucción RC-97 como de bajo calor de hidratación. Se han representado en la figura los datos

	1	5	6	8	3	4	7	9	II-Z	I
Calor de hidratación (cal/gr)	61,4	43,9	54,8	42,8	61,2	68,2	71,5	64,2	67,6	71,0
Designación	BC	BC	BC	BC	BC	—	—	BC	—	—
Cemento tipo	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	ESPVI-1	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMIV/B	CEMII-P	CEMI

TABLA 5. Calor de hidratación.

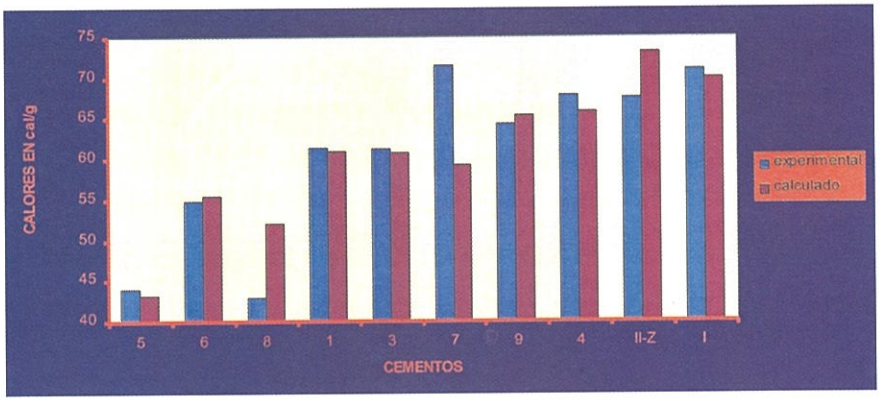


FIGURA 5.

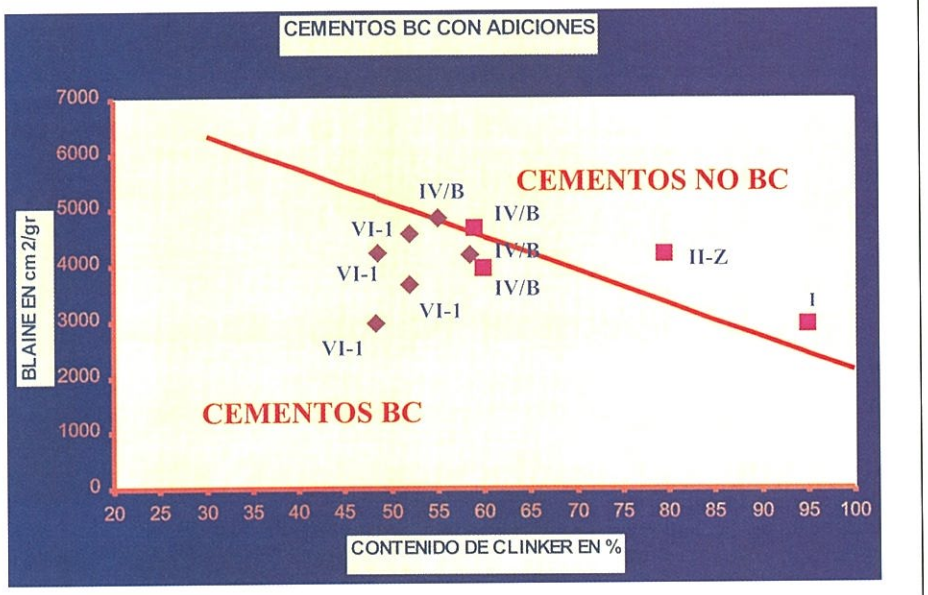


FIGURA 6.

correspondientes a los cementos estudiados, y se observa que todos los cementos puzolánicos y especiales, por su reducido contenido de clinker son BC, o están al límite de serlo. El cemento CEM I utilizado como patrón también se encuentra cerca de la línea divisoria de los BC, fruto de la baja finura de molido que presenta.

La Figura 6 muestra que para finuras entre 3.000 y 5.000 cm^2/g los cementos con un clínker Portland normal son siempre BC si su contenido de clínker es inferior al 50%, y necesariamente no lo serán con un contenido de clínker por encima del 85%. Entre estos dos porcentajes de clinker, el cemento puede utilizar las adiciones que incorpora para conseguir esta característica especial, si no se muele de manera excesiva.

En la Figura 7 se representan las áreas que definen los cementos contenidos en la RC-97, dentro de un rango normal de finura que se ha situado entre 3.000-5.000 cm^2/gr. La línea divisoria entre cementos BC y los que no lo son, indica que los cementos especiales por su reducido contenido de clínker son siempre de bajo calor de hidratación, salvo que sean molidos extremadamente. En cambio, los cementos CEM I nunca serán BC salvo que utilicen un clínker de baja exotermicidad. Entre estos dos casos extremos, el resto de cementos contenidos en la RC-97 presentarán esta característica especial, en función de su contenido de adición y grado de finura.

4. CONCLUSIONES

En el trabajo realizado se han caracterizado nueve cementos de alto contenido de adición (más del 35% de ceniza volante o puzolana natural): cinco cementos CEM IV/B 32,5 y cuatro cementos ESP VI-1 32,5. Los primeros cumplieron la categoría resistente a los 28 días de edad, y los cementos especiales a los 90 días de edad. Como patrones de referencia se han utilizado un cemento CEM I-32,5R y un CEM II-

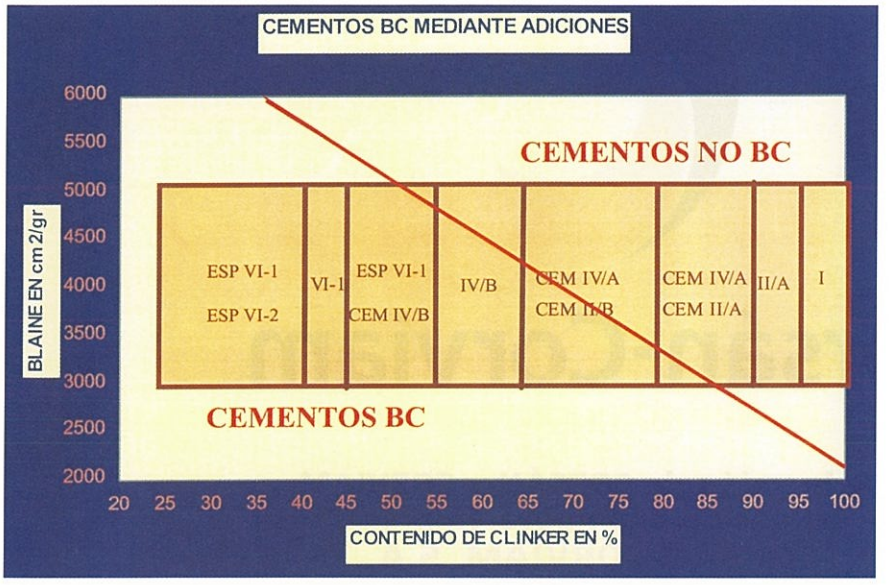


FIGURA 7.

32,5R con adición de puzolana natural, de acuerdo a la vigente RC-97.

Los cementos puzolánicos CEM IV/B presentaron contenidos de clínker típicos entre el 55-60%, los cementos ESP VI-1 algo inferiores, en el rango 50-55%. Todos salvo uno, incorporaban como única adición principal la ceniza volante. Ambos tipos de cementos presentan características que los diferencian de los cementos Portland CEM I y CEM II de igual categoría resistente:

- Menor densidad, en el caso que presenten como única adición principal ceniza volante. Los cementos CEM IV/B presentan densidades normales en el rango de 2,8 a 3 gr/cm^3, los ESP VI-1 de 2,7 a 2,8 gr/cm^3.
- Mayor finura, especialmente en el caso de los puzolánicos, que pueden superar los 4500 cm^2/g.
- El contenido normal de cal de un clinker Portland que está entre el 60-67% se reduce al 42-44% para los CEM IV/B y a 33-38% para los ESP VI-1.
- La relación cal /sílice normal de 3 que presenta un cemento Portland CEM I se reduce a 1,5 en los CEM IV/B y a 1 para los ESP VI-1.
- Los cementos de alto contenido de adición presentan mayor residuo insoluble: entre el 4 y el 15,3%.
- Los cementos fabricados con un clínker Portland normal son siempre BC si su contenido de clínker es inferior al 50%, y nunca son BC con un contenido de clínker por encima del 85%. Entre estos dos porcentajes de clinker, el cemento puede utilizar las adiciones que incorpora para conseguir esta característica especial, controlando su finura.
- Por ello, los cementos especiales (VI-1 y VI-2) deben ser siempre BC por su naturaleza, y los cementos puzolánicos CEM IV/B que no presenten una finura de molido muy elevada también lo serán.

Estas características especiales que presentan los cementos estudiados, hacen que el comportamiento de los morteros y hormigones fabricados con un cemento CEM I, CEM IV/B (distinguiendo además si la adición es de ceniza volante ó puzolana natural) y ESP VI-1 difiera notablemente. En una futura publicación se proporcionarán resultados experimentales al respecto.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. FERNÁNDEZ CÁNOVAS, MANUEL (1999). "Hormigón". Servicio de Publicaciones del Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Edición Ene, 1999.

2. NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. (1994). "Concrete Technology". Longman Scientific & Technical, Longman Group Limited, Longman House, Burnt Mill, Harlow, Essex CM20 2JE, England. 1994.

3. KUMAR MEHTA, P.; MONTEIRO, PAULO J. M. (1993). "Concrete. Structure, properties and materials". Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632. 1993.

4. Instrucción para la recepción de cementos RC-97. Ministerio de Fomento.

5. LEIRO LÓPEZ, A.; MATEO SANZ, B. "Estudio de la utilización de adición de cenizas volantes en la fabricación de hormigones". *Hormigón y Acero, nº 187, 2º trimestre 1993.*

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado con la financiación de la Dirección General de Carreteras del Ministerio de Fomento.

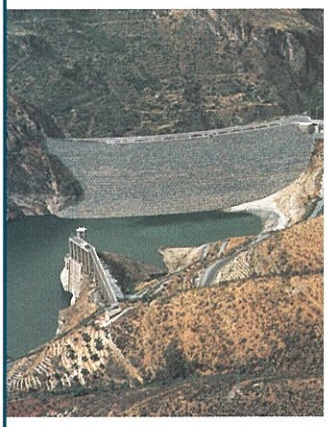
Se agradece la colaboración del Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones, IECA, para la obtención de las muestras de cemento que han sido caracterizadas en laboratorio.

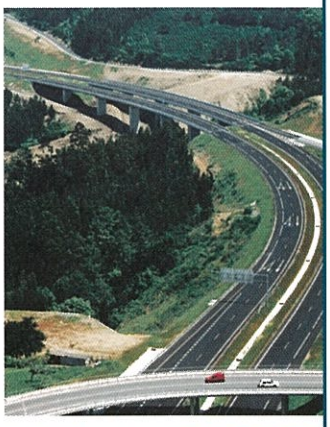
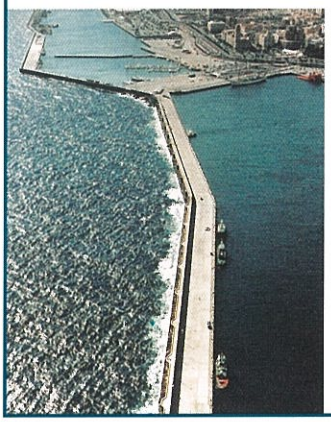
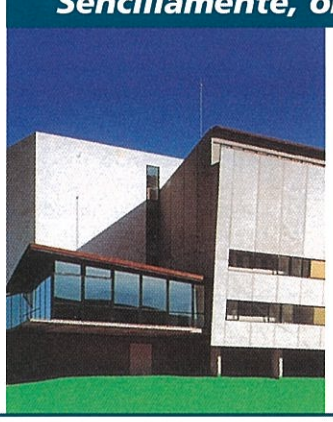
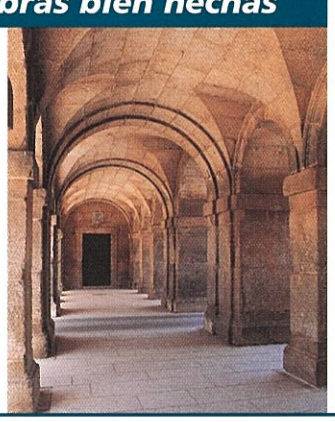
Corsán-Corviam

De la unión de CORSÁN y CORVIAM ha nacido una nueva empresa CORSÁN-CORVIAM, S.A.

Ahora somos más grandes y más fuertes, pero seguimos conservando el mismo espíritu de nuestros fundadores. Acabamos de nacer y ya hemos hecho más de 1.000 km de carreteras y autovías, edificado 23.000 viviendas, construido 400 km de plataforma de vía férrea, ampliado 76.000 m² de plataformas y pistas de aterrizaje, fabricado 12.500.000 tm de mezclas bituminosas, colocado 6.000 km de tubería, construido 1.200 puentes y 100 depuradoras, fabricado 3.000.000 de traviesas para el ferrocarril, suministrado productos prefabricados, encauzado ríos, rehabilitado edificios, regenerado playas, construido puertos, urbanizado polígonos, y... todo lo que han dado de sí 72 años de actividad constructora nacional e internacional.

Ahora, esta nueva empresa tiene la experiencia y la sabiduría de CORSÁN y CORVIAM y quien nos conoce sabe que, al fusionarnos, habremos cambiado la firma, pero no la calidad.





Sencillamente, obras bien hechas