















ha provocado un aumento considerable de la resistencia al corte cuando el ciclo se acelera y una disminución cuando se desacelera; sin embargo, el reemplazo del 40% ha producido disminución de la tensión en todos los puntos singulares. Y para verificar la razón aducida estarían los hechos siguientes:

- Que de acuerdo con la razón justificativa aducida, deberían de haberse comportado del mismo modo los PUZC CP2/D 80/20 y 60/40, y como se puede ver en la Fig. 6, se han comportado al contrario, porque, en realidad, esta razón aducida no se puede cumplir igual en el caso de que el cemento Portland posea un contenido potencial calculado nulo de  $C_3A(\%)$ , o casi nulo, en cuyo caso, el PUZC de esta puzolana D, que deberá de aportar una mayor cantidad de  $N_2O_{eq}$ . a la fase líquida de su pasta, tras el inicio de su hidratación inicial, deberá de ser el CP2/D 80/20 (80% de 0.4 es = 0.32%, 60% de 0.4% es = 0.24%, y 0.32% es > 0.24%); luego, sea cual fuere el punto de la curva que se considere, el valor de tensión de corte de la pasta del PUZC 80/20 debe de ser menor, en este caso, que el del PUZC "hermano" CP2/D 60/40, y, por otra parte,
- Que mientras los pH de las fases líquidas del ensayo de Frattini a 25 °C de los PUZC CP1/D 80/20 y 60/40, fueron 12.31 y 12.35, respectivamente, los de los PUZC CP2/D 80/20 y 60/40, fueron, por contra, 12.32 y 12.28, respectivamente también, es decir, ambas parejas de valores de pH se correspondían con la evolución, a lo largo del ensayo de reología, con sus correspondientes valores de tensión de corte mencionados (véase la Tabla 4), y, presumiblemente también, con los correspondientes contenidos de  $Na_2O_{eq}$ . de sus fases líquidas.

Y para reafirmar dicha veracidad de la razón aducida, estarían además, los comportamientos siguientes: por una parte, que la mayor resistencia al corte de la pasta del PUZC CP1/D 80/20, podría ser debida también a una mayor tensión de fluencia de dicha pasta, a la mayor cantidad de agua necesitada para hacerla trabajable, y a la morfología de las partículas de la puzolana D. Pero esta razón no es cierta, puesto que si hubiera sido cierta, todos los valores de tensión de corte de la pasta del PUZC CP1/D 60/40, tendrían que haber sido, necesariamente, mayores que los del PUZC CP1/D 80/20, y por otra, que los frústulos de la puzolana D no debieron de haber colaborado también, en mayor o menor medida, al efecto citado de estimulación de las reacciones de hidratación del cemento Portland (Rahhal, 2002; Rahhal et al. 2005, 2009, 2012), puesto que no se ha logrado detectar en la pasta del PUZC CP1/D 60/40 la formación de ettringita ni de portlandita (ver Fig. 5), y en ausencia o cantidad insuficiente de de esta última, no se origina nunca la ettringita, muy, a pesar, de que la fase líquida de la pasta posea cantidad de  $Na_2O_{eq}$ . suficiente para proporcionar elevada basicidad (pH = 12.35) a su pasta y, con ella, su adecuada trabajabilidad y menores valores de tensión de corte que su correspondiente PUZC CP1/D 80/20. Además, a esta edad tan temprana, la formación cuantiosa de geles CSH, de origen puzolana D, precisamente, no parece probable (Talero 2012).

2. En cambio, el reemplazo de la puzolana D por el CP2 produjo también una reducción de la resistencia al corte muy importante en todos los punto singulares, habiéndose mantenido en el mismo orden de reducción cuando el porcentaje de puzolana se duplicó, pero habiendo mostrado siempre, no obstante, un comportamiento distinto a cuando su reemplazo fue por el CP1 (comparar las Figs. 5 y 6). La importante disminución de la resistencia al corte producida por la incorporación de la puzolana D. Lo que vendría a significar, una vez más que, la cantidad de agua en exceso que requirió, en realidad, no la debió de aprovechar tampoco para reaccionar puzolánicamente, sino sólo para mojar sus frústulos, externa e internamente también, debiendo de sumarse, además, el efecto de *dilución*, debido a la menor cantidad presente de cemento Portland para reaccionar con dicha agua. Pero si se tiene en cuenta ahora la misma justificación del comportamiento mostrado por esta puzolana D cuando se reemplazó por el CP1, es decir, el del contenido de  $Na_2O_{eq}$ . de la fase líquida de su pasta, la fase líquida de la pasta que mayor contenido de  $Na_2O_{eq}$ . debería de tener, debería de haber sido, esta vez, la del PUZC CP2/D 80/20, dado que el contenido de  $Na_2O_{eq}$ . del CP2 es muy bajo, 0.4(%), y 80% de 0.4% = 0.32% y 60% = 0.24% (y 0.32% es > 0.24%). Y estos valores están en consonancia con sus correspondientes valores de tensión de corte proporcionados por las pastas de los dos PUZC de ambas familias, la P1/D y la P2/D, a pesar de que en la del CP2/D 60/40 se haya detectado portlandita y que la intensidad del  $C_3S$  no disminuye (Fig. 9), ergo, no ha debido de originar geles CSH suficientes que justifiquen claramente los mayores valores de tensión de corte de su pasta. Lo que refuerza, en definitiva, la veracidad esta última razón aducida.
3. Cuando la puzolana HS reemplazó al CP1, la resistencia al corte fue mayor en todos los puntos singulares y, además, aumentó en todos ellos cuando se incrementó el porcentaje de reemplazo. La mayor resistencia al corte producida por el aumento en el reemplazo de la puzolana HS, se ha debido, sobre todo, a la muy elevada, temprana y rápida actividad puzolánica que ha logrado desarrollar el HS, la cual, ha debido de promover, de paso, la estimulación de la hidratación, por vía *directa* (Rahhal, 2002; Rahhal et al. 2005, 2009) y *no-directa* (Rahhal et al. 2012) pero, sobre todo también, por vía *indirecta* (Talero et al. 2009), del elevado contenido de  $C_3A(\%)$  de la fracción del CP1 con la que se mezcló en cada caso, y, también, del correspondiente contenido de  $C_3S(\%)$ . Pues no en vano y a estas edades tan



tempranas, cuando las pastas se encuentran en estado fresco aún, su actividad puzolánica es también *específica* (como la de la alúmina reactiva,  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$  (Trusilewicz et al. 2012) (de los metakaolines (Talero, 2002, 2005, 2007, 2008, 2009, 2011), de las puzolanas naturales (Rahhal et al. 2009) y de las cenizas volantes (Rahhal et al. 2010)), para una mayor y más rápida hidratación del  $\text{C}_3\text{A}$  del CP con el que se mezcla, pero únicamente hasta las primeras 16 horas nada más de su hidratación inicial (Talero et al. 2009). Ya que a partir de esta edad, es *inespecífica* o, mejor quizás, *contra-específica* para el mismo resultado (Talero et al. 2009, 2011). Pero es que además, esta estimulación de la hidratación se debió de ver favorecida por la mayor cantidad de agua disponible para producirla. Por su parte, su fase silicatos,  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_3\text{S}$  especialmente, también debió de resultar estimulada de este modo por esta puzolana HS, para originar mayor cantidad de silicatos de calcio hidratados.

Todo lo expresado queda confirmado, además, por la presencia de etringita y de Fase AFm, por la ausencia de portlandita y por la notable disminución del  $\text{C}_3\text{S}$ , en el difractograma correspondiente de la pasta de su PUZC CP1/HS 85/15. Véase la Fig. 7, y porque cuando el reemplazo de esta puzolana HS se realizó por el CP2, la resistencia al corte fue mayor también en todos los puntos singulares y, además, aumentó en todos ellos cuando se incrementó el porcentaje de reemplazo, al igual de lo que ocurrió con el CP1. Este comportamiento pone de manifiesto, una vez más, la extremada reactividad de esta puzolana HS y la estimulación de las reacciones de hidratación que le provoca también, por tal motivo, al cemento Portland CP2, por vía *directa* (Rahhal, 2002; Rahhal et al. 2005, 2009) y *no-directa* (Rahhal et al. 2012), pero, sobre todo, por vía *indirecta* (Talero et al. 2009). En la Fig. 9 se puede observar, además, que si bien portlandita no aparece, por su consumo en la reacción puzolánica, la intensidad del  $\text{C}_3\text{S}$ , no obstante, disminuye por la formación de silicatos de calcio hidratados que aportan a la resistencia de acuerdo a la resistencia al corte obtenida y presentada en la Tabla 4. De todo ello se deduce, por tanto, que a diferencia del metacaolín (Talero et al. 2009, 2011)) y como no podía ser de otra manera, durante estas edades tan tempranas del ensayo de reología de los cementos, la actividad puzolánica que desarrolla el HS, además de ser elevada, muy temprana y rápida, es más *genérica* que *específica*.

## CONCLUSIONES

Del comportamiento reológico de las pastas de estos dos cementos Portland, CP1 y CP2, con y sin las adiciones minerales *silíceas* Q, D y HS, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- (a) Con respecto a la composición mineralógica potencial de los cementos Portland, CP1 y CP2, y, en consecuencia, a la naturaleza y evolución de los productos de hidratación comunes y no comunes que originan, se ha podido observar que, la resistencia al corte a edades tan tempranas, como es el período latente de su hidratación inicial, aumenta, por lo general, con el contenido de  $\text{C}_3\text{S}$ (%) del cemento Portland. De aquí que, haya sido la pasta del cemento Portland con elevado contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  (%) la que mejor se ha comportado en el ensayo de reología.
- (b) Con respecto a las adiciones minerales *silíceas* en naturaleza, Q, D y HS (puzolánicas las dos últimas): las tres afectan el comportamiento reológico de los cementos Portland según sea su estado físico y morfología y, también, el tipo de cemento Portland. Así:
  - La adición mineral Q (cristalina *silícea* en naturaleza pero sin puzolanidad ni hidraulicidad alguna), estimula más, por vía *directa* y *no-directa*, la hidratación de la fase AF de los cementos Portland (con la formación de *ett-lf* y/o Fase AFm que se oponen al movimiento rotatorio de su pasta) que la de su fase silicatos. Lo que se traduce, por tanto, en que el mejor comportamiento reológico lo hayan tenido los PUZC CP1/Q 80/20 y CP2/Q 60/40.
  - La adición puzolánica D (puzolana *silícea* en naturaleza y *silícica* en carácter químico pero de baja reactividad), estimula más también, por vía *directa* y *no-directa*, la fase AF de los cementos Portland que la fase silicatos y, con ella, su contenido de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , muy a pesar de su baja reactividad puzolánica, haciéndose más notable dicha estimulación, al aumentar su reemplazo por los CP de elevado contenido de  $\text{C}_3\text{A}$ (%), que no, en cambio, por los de elevado contenido de  $\text{C}_3\text{S}$ (%). Lo que se traduce, por tanto, en que el mejor comportamiento reológico lo hayan tenido los PUZC CP1/D 60/40 y CP2/D 80/20.
  - La adición puzolánica HS (puzolana *silícea* en naturaleza y *silícica* en carácter químico, de muy elevada reactividad), estimula a la par a hidratarse más y más rápido a ambas fases AF y silicatos de los cementos Portland (por vía *directa* y *no-directa*, pero, sobre todo, por vía *indirecta*), contribuyendo por este motivo a la regeneración de vínculos. Lo que ha quedado verificado, además, porque su elevada, rápida y temprana reactividad puzolánica ha permitido, incluso, que el CP de bajo contenido de  $\text{C}_3\text{A}$ (%), o sea, el CP2, origine Fase AFm de origen su contenido de  $\text{C}_4\text{AF}$ (%) principalmente. De donde se deduce, por tanto, que a las edades del ensayo de reología de sus pastas, su elevada, rápida y temprana reactividad puzolánica mencionada, sea más *genérica* que *específica*

## BIBLIOGRAFÍA

- ASTM C 618-95. Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Annual Book of ASTM Standards, Volume 04.02, 1994.
- EN 196-2:2005 Standard. Methods of testing cement. Chemical analysis of cement. AENOR.
- EN 197-1:2011 Standard: Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. AENOR.
- Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08 (R.D. 956/2008 de 6 de junio; BOE nº 148 del 19 de junio de 2008).
- Frattini, N.: "Solubilità dell'idrato di calcio in presenza di idrato di potassio e idrato di sodio". Ann. Chim. Applicata, vol. 39, (1949), pp. 616-620 = Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos RC-75(BOE nº 206 de 28 de agosto de 1975) ≈ EN 196-5 Standard (Pozzolanicity test for POZC). AENOR.
- Rahhal V.: "Characterization of pozzolanic additions by conduction calorimetry". Ph.D. thesis, Politechnic University of Madrid, E.T.S. Ings. Caminos, Canales y Puertos, 12 dic. 2002.
- Rahhal V., Talero R.: "Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions". Cement and Concrete Research, Vol. 35 (7), pp. 1285-1291 (2005).
- Rahhal V., Bonavetti V., Delgado A., Pedrajas C., Talero R.: "Scheme of the Portland Cement Hydration with Crystalline Mineral Admixtures and Other Aspects". Silicates Industriels, Vol. 74 (11-12), pp. 347-351 (2009).
- Rahhal V., Talero R.: "Fast physics-chemical characterization of fly ash". J. Therm. Anal. Cal. 96 (2), pp. 369-374 (2009).
- Rahhal V., Talero R.: "Fast physics-chemical characterization of natural pozzolans and other aspects". J. Therm. Anal. Cal. 99 (2), pp. 479-486 (2010).
- Rahhal V., Pedrajas C., Irassar E., Talero R.: "Determinación de parámetros característicos en reología de pastas de cemento". XVIII Reunión Técnica AATH ISBN 978-987-21660-4-5, , pp. 421/428, nov. 2010.
- Rahhal V., Bonavetti V., Trusilewicz L., Pedrajas C., Talero R.: "Role of the filler on Portland cement hydration at early ages". Construction and Building Materials, Vol. 27 (1), pp. 82-90 (2012).
- Rahhal V., Pedrajas C., Irassar E., Talero R.: "Reología de pastas de cemento con incorporación de adiciones cristalinas". XII Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción, XIV Congreso de Control de Calidad en la Construcción CONPAT, ISBN978-958-58090-0-0 Bogotá Colombia, 30 sept.– 4 oct. 2013.
- Talero R.: Contribution to the Analytical and Physical-Chemical Study of the System: Portland Cements–Pozzolanic Additions –Gypsum–Water (at 20±2 °C), PhD Thesis. Sciences Faculty, Complutensis University of Madrid, Spain, nov. 20<sup>th</sup> 1986.
- Talero R. Kinetochemical and morphological differentiation of ettringites by the Le Chatelier-Ansttet test Cem Concr Res. 2002;32:707–17.
- Talero R. Performance of metakaolin and portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences Cem Concr Res 2005;32:1269–84.
- Talero R. Performance of metakaolin and portland cements in ettringite formation as determined by *Le Chatelier-Ansttet* test: Kinetic and morphological differences and new specification.- *Silicates Industriels* 2007;72(11-12):191– 04.
- Talero R. Kinetic and morphological differentiation of ettringites by metakaolín, Portland cements and ASTM C 452-68 test. Part I: Kinetic differentiation Mater Constr 2008;58 (292):45-68.
- Talero R. Kinetic and morphological differentiation of ettringites by metakaolin, portland cements and ASTM C 452-68 test. Part II: Morphological differentiation by SEM and XRD analysis Mater Constr 2009;59 (293):17-34.
- Talero R. *Expansive Synergic Effect* of ettringite from pozzolan (metakaolin) and from OPC, co-precipitating in a common plaster-bearing solution. Part II: Fundamentals, explanation and justification. Construction and Building Materials 2011, **25**, No. 3, 1739-1758.
- Talero R.: "Gypsum attack: performance of silicic pozzolans and Portland cements as determined by ASTM C 452-68". Advances in Cement Research, Vol. 24, Nº 1, pp.1-15 (2012).
- Talero R., Rahhal V.: "Calorimetric comparison of Portland cements containing silica fume and metakaolin. Is silica fume, like, metakaolin, characterized by pozzolanic activity that is more *specific* than *generic*? J. Therm. Anal. Cal. Vol. 96, Nº 2, pp. 383-393 (2009).
- Talero R., Pedrajas C., Rahhal V.: "Performance of fresh Portland cement pastes. Determination of some specific rheological parameters. Rheology -New Concepts, Applications and Methods", In Tech, Rajkumar Durauraj (ed), (ISBN 980-953-307-924-5) 2013.
- Trusilewicz, L.; Fernández-Martínez, F.; Talero, R.: "TEM and SAED Characterization of Metakaolin. Pozzolanic Activity". *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, nº 9 (2012), pp. 2989-2996.
- UNE 80-225-2012 Standard: Methods of testing cement. Chemical analysis: Reactive silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) determination in cements, pozzolans and fly ashes. AENOR. H. Uchikawa, "Influence of pozzolan on hydration of C<sub>3</sub>A" 7<sup>o</sup> Congreso Internacional de Química del Cemento – IV, pp 24-29, Paris – France, 1980.