

## COMPOSICION DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND (PARTE I)

H.J.H. BROUWERS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL  
FACULTAD DE INGENIERÍA TECNOLÓGICA  
UNIVERSIDAD DE TWENTE (HOLANDA)

Powers y Brownyard (1948) fueron los primeros que investigaron sistemáticamente la reacción del cemento con el agua y la composición de la pasta de cemento. Ellos introdujeron el concepto de agua no evaporable (agua retenida en el caso de aplicarse un tipo de secado de la muestra conocido como P-secado (*P-dried*)) y el de agua del gel (agua adicional retenida por encima de la saturación). Sus volúmenes específicos ( $v_n$  y  $v_g$ ) son inferiores que los correspondientes a los del agua libre, produciendo una retracción química. Además, el agua retenida se relacionó posteriormente con el contenido de las cuatro fases más abundantes en el clínker, es decir, alita, belita, aluminato y ferrita.

En primer lugar, aquí su trabajo se revisa a fondo. Posteriormente, se demostrará que sus datos relativos a la retención de agua permiten el estudio de las reacciones molares de las fases principales y de los productos de reacción formados, lo cual representa una innovación importante. En este sentido, el  $C_4AF$  reacciona muy probablemente con el  $C_3S$  y/o el  $C_2S$  para formar un hidrogranate que contiene silicio. Los silicatos de calcio restantes reaccionan para formar el gel C-S-H ( $C_{1,7}SH_{3,2}$  cuando está saturado) y el CH. El C parece reaccionar exclusivamente con el  $C_3A$ . En el caso de la carbonatación, ambas fases reaccionan para dar hemi-carbonato, mono-sulfato, etringita y aluminato de calcio tetrahidratado. El concepto de "grado de carbonatación" se introduce para cuantificar la fracción del mono-sulfato que se carbonata en el tiempo, permitiendo así la cuantificación de los cuatro productos de hidratación.

Los volúmenes específicos del agua no-evaporable y del agua del gel se determinan empleando las reacciones molares y los volúmenes específicos conocidos de los productos cristalinos de la hidratación. También, se han obtenido estas propiedades para el gel C-S-H amorfo, así como la densidad del gel C-S-H saturado

(2,25 g/cm<sup>3</sup>) y su porosidad (34%). Para todos los productos de hidratación se obtiene un  $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y para la mayoría de dichos productos de hidratación un  $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ , lo que implica una concordancia acertada de las reacciones molares individuales y del modelo original de la pasta.

El nuevo modelo de reacción proporciona la masa y el volumen de cada producto de hidratación formado para cualquier composición dada del cemento (clínker y yeso), por lo que cada fase del clínker puede seguir su propio desarrollo en cuanto a la madurez. Esta información se utiliza para obtener una expresión mejorada para la porosidad real del gel de la pasta y del agua químicamente enlazada. Cada producto formado influye en las propiedades macroscópicas de la pasta, tales como la permeabilidad, la resistencia, la fluencia, la retracción química y la capacidad de enlace de la pasta. La cuantificación de estos productos según lo presentado aquí, será útil a la ingeniería que utilice materiales fabricados con cemento pórtland.

## 1. Introducción

En un trabajo pionero, Powers y Brownyard (1948) fueron los primeros en investigar sistemáticamente la reacción del cemento y con el agua y la formación de la pasta de cemento. A finales de los años 40, presentaron un modelo para la pasta de cemento en el cual se distinguían el agua y el cemento no reaccionado, el producto de la reacción, y la porosidad (de gel y capilar). Las propiedades más importantes de la pasta se determinaron mediante muchos experimentos que fueron cuidadosamente ejecutados, incluyendo la determinación de la cantidad de agua retenida y de la retracción química asociada a la reacción de hidratación. Estas propiedades, además, fueron correlacionadas con el contenido de las cuatro fases más importantes del clínker: alita, belita, aluminato y ferrita. Además, la composición de la pasta del cemento fue correlacionada con las propiedades ingenieriles tales como la resistencia a compresión, la retracción, la porosidad, la permeabilidad al agua y la resistencia al hielo/deshielo. Su modelo, además, distinguió la porosidad del gel y la capilar. El impacto de este trabajo típico es grandioso ya que sus conceptos y sus resultados se utilizan en la ciencia actual del cemento y del hormigón (Taylor (1997), Neville (2000)). Se recomienda al lector que lea a Steinhour (1961) para una descripción histórica del desarrollo de la investigación del cemento pórtland hasta 1960, comenzando con las primeras publicaciones y la disertación de Le Chatelier en 1887.

Este artículo trata del trabajo de Powers y Brownyard por cuatro razones. Primero, porque su trabajo se cita extensa-

mente (aunque quizás, no es extensamente leído), todavía no se ha realizado una revisión rigurosa de su modelo teórico y de los resultados experimentales. Czernin (1959), Locher (1975), Hansen (1986), Taylor (1997), Neville (2000) y Jensen y Hansen (2001) resumen las propiedades más importantes del modelo, pero los experimentos, el modelo y las ecuaciones subyacentes merecen una discusión más profunda. Además, estos autores hacen uso del último trabajo de Powers (1960, 1964), que se refiere al cemento 15754 para ilustrar las implicaciones del modelo. Este último cemento, sin embargo, no es representativo de los cementos pórtland contemporáneos (CEM I, correspondiente al tipo de cemento III de la ASTM), que contienen más alita. De acuerdo con el cemento 15754, el modelo predice una relación agua-cemento de 0,42 (Hansen (1986), Jensen y Hansen (2001)), a 0,44 (Taylor (1997)) para la hidratación completa. El presente análisis revelará que este valor es realmente mucho menor para el CEM I (alrededor de 0,39), siendo más acorde con los valores aceptados hoy en día. Este aspecto es una segunda motivación para realizar un análisis de su trabajo. Tercero, porque en publicaciones recientes, el trabajo de Powers y Brownyard (1948) fue corregido (por ejemplo, su predicción de la retracción química) o criticado (por ejemplo, sus experimentos de secado y de absorción). La importancia de estos comentarios también será tratada en el presente estudio. Finalmente, y probablemente la razón más importante, es porque se demostrará que sus resultados permiten el estudio de las reacciones de las cuatro fases del clínker y la cuantificación de sus productos de reacción, lo que es una innovación importante.

Un tratamiento corto de estas reacciones fue presentado recientemente (Brouwers (2003a)).

En el pasado, las predicciones del modelo han sido comparadas con la hidratación del  $C_3S^1$  puro por Locher (1966) y Young y Hansen (1987). Con este fin, se utilizó el agua enlazada del cemento según lo calculado por Powers (1960), es decir, los datos correspondientes al cemento 15754. Se permite esta aproximación ya que el  $C_3S$  es un componente mayoritario del cemento pórtland. El modelo de Powers y Brownyard (1948), sin embargo, contiene información específica de la reacción de cada fase individual del clínker, tal como el  $C_3S$ . Este aspecto de su modelo, no se ha tenido en cuenta en el pasado, se ha presentado recientemente (Brouwers (2003a, 2003b)) y será analizado detalladamente aquí.

La utilización de su modelo y de sus datos proporciona algunas ventajas importantes. Primero, simplemente, en función de los experimentos de la hidratación del clínker, el modelo y sus experimentos se basan en un sistema real cemento-agua. En contraste con la hidratación de los minerales puros del clínker, una mezcla de los minerales del clínker que contienen impurezas y que se hidratan simultáneamente es más compatible con la práctica. Además, sus experimentos relativos a la hidratación de la pasta, son también más cercanos a la realidad que los experimentos de hidratación en envases cerrados que se publican con frecuencia. La aplicación de su trabajo a la hidratación de las fases del silicato de calcio proporciona la estequiometría de la reacción, así como la cantidad, la densidad, la porosidad, el contenido de agua, etc... del producto más abundante de la reacción, el gel C-S-H. Asimismo, la aproximación de Le Chatelier, una visión que está generalmente aceptada hoy en día, supone que las fases del silicato de calcio reaccionan independientemente de la fase del aluminato (Steinour (1961)). Se verá que el trabajo de Powers y Brownyard (1948) se puede aplicar también a las reacciones de las fases aluminato, ferrita y del sulfato. El tipo de productos formados y sus cantidades se pueden obtener de sus datos de retención ó inmovilización de agua. En última instancia, esto conduce a un nuevo modelo de hidratación del cemento, el cual define las reacciones del  $C_3S$ , del  $C_2S$ , del  $C_3A$ , del  $C_4AF$  y del  $C\bar{S}$ , teniendo en cuenta diversas velocidades de reacción de cada fase. Su trabajo clásico contiene mucha más información y tendrá un uso más amplio del que se aprecia habitualmente.

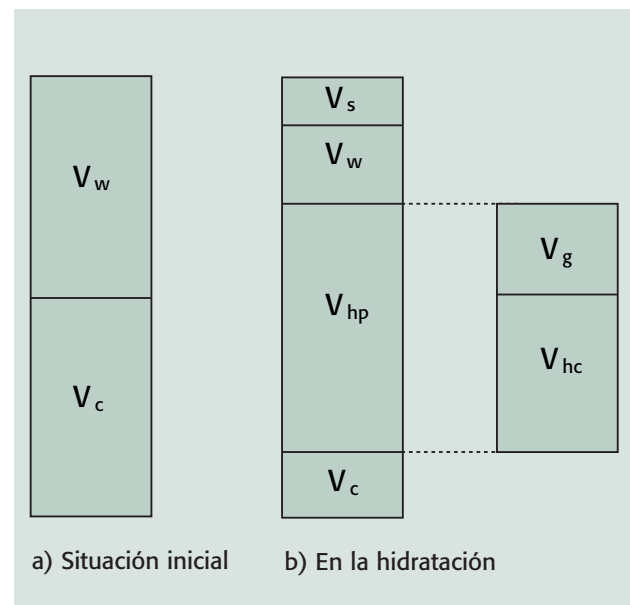
<sup>1</sup> Se utiliza la anotación de la química del cemento: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, etc...

## 2. Teoría

En esta sección se repasan las propiedades principales del modelo de Powers y Brownyard (1948). Los términos y los símbolos usados son los más similares a los suyos que ha sido posible, así como a los usados por Powers en los trabajos más tardíos (1958a, 1958b, 1960, 1964, 1979).

Powers y Brownyard (1948) distinguieron tres fases en la pasta de cemento: el agua capilar (= agua sin reaccionar), el cemento anhidro y el gel del cemento (Figura 1). El gel del cemento consiste en el cemento hidratado sólido y los poros de gel llenos de agua; este agua será el agua del gel o agua absorbida. El agua del gel se visualiza como estando influenciada por las fuerzas de absorción, mientras que el agua capilar se considera como "agua libre". Al igual que Taylor (1997), el término "producto de hidratación" se utiliza en vez de "gel", para evitar la confusión entre el "gel" y el "agua del gel". Por tanto, el producto de hidratación consiste en el cemento hidratado y el espacio del gel, mientras que éste último se puede rellenar con el agua del gel.

Figura 1.- Desarrollo del modelo de la pasta de cemento, y el producto de hidratación repartido entre el agua del gel y el cemento hidratado (para  $m = 0$  y  $m > 0$ ).



## Definiciones

El cemento hidratado se compone, por tanto, por el cemento reaccionado y por el agua no-evaporable, también llamada "agua de constitución" o "agua químicamente combinada". El volumen y la masa del cemento hidratado vienen dados como:

$$V_{hc} = cv_c + w_n v_n \quad ; \quad m_{hc} = c + w_n \quad (2.1)$$

El volumen del cemento hidratado se expresa como el volumen del cemento reaccionado y asignando un volumen específico al agua reaccionada,  $v_n$ . En la ecuación (2.1),  $c$  es la masa del cemento reaccionado (en las publicaciones más tardías de Powers (1960) también fue introducido el símbolo especial  $c_p$ ). Hay que observar que el cambio de volumen implicado con esta reacción es tenido en cuenta asignando un volumen específico (densidad) al agua reaccionada. El volumen y la masa del producto de hidratación abarca al cemento hidratado y al agua de gel:

$$\begin{aligned} V_{hp} &= V_{hc} + w_g v_g = cv_c + w_n v_n + w_g v_g = cv_c + w_d v_d \\ m_{hp} &= m_{hc} + w_g = c + w_n + w_g = c + w_d \end{aligned} \quad (2.2)$$

A este agua de gel también se le asigna un volumen específico ya que éste difiere del que tiene el agua libre. Se consideraba que los volúmenes específicos del agua no-evaporable ( $v_n$ ) y del agua de gel ( $v_g$ ) eran menores que los del agua libre y ambos se designaban como "agua comprimida". La masa total del agua comprimida, por tanto, abarca:

$$w_d = w_n + w_g \quad (2.3)$$

El volumen específico de todo el agua comprimida será

$$V_d = \frac{w_n v_n + w_g v_g}{w_d} = \frac{w_n v_n + w_g v_g}{w_n + w_g} \quad (2.4)$$

en donde la ecuación (2.3) se ha incluido. El volumen específico de todo el agua será:

$$V_t = \frac{w_c v_w + w_n v_n + w_g v_g}{w_c + w_n + w_g} = \frac{w_c v_w + w_d v_d}{w_c + w_d} \quad (2.5)$$

en la cuál se ha introducido la masa del agua capilar,  $w_c$ . La suma del agua capilar y del agua de gel también se conoce como agua evaporable:

$$w_e = w_c + w_g \quad (2.6)$$

El volumen del cemento no reaccionado (o anhidro) es

$$V_c = (c_0 - c)v_c = (1 - m) c_0 v_c \quad (2.7)$$

En la cuál se introduce el concepto de madurez,  $c$ , definido como

$$c = m c_0 \quad (2.8)$$

hoy en día, más generalmente, llamado "grado de hidratación". Es una propiedad global, aunque las fases individuales del clinker pueden tener diversas velocidades de reacción. En el cemento estos minerales reaccionan conjuntamente, sin embargo, con más congruencia, y para grados de hidratación superiores al 50%, este grado de hidratación global sirve bien para definir el grado de reacción de cada fase del clinker (Copeland et al. (1960), Copeland y Kantro (1964)).

Powers y Brownyard (1948) se refirieron a la fase sólida total ya sea como " $V_s$ ", que proviene de la suma de  $V_{hc}$  y de  $V_c$  (dando  $c_0 v_c + w_n v_n$ ) o ya sea como " $V_b$ ", que también incluye el espacio del agua de gel, es decir, abarca  $V_{hp} + V_c (= c_0 v_c + w_n v_n + w_g v_g = c_0 v_c + w_d v_d$ , véase la Figura 1).

El volumen del agua de poro viene de

$$V_w = (w_0 - w_d) v_w = (w_0 - w_n - w_g) v_w \quad (2.9)$$

El volumen total del agua y del cemento se convierte en

$$V_t = c_0 v_c + w_0 v_w \quad (2.10)$$

De modo que como la retracción volumétrica del sistema es

$$\begin{aligned} V_s &= V_t - V_{hp} - V_c - V_w = \\ &= w_n (v_w - v_n) + w_g (v_w - v_g) = w_d (v_w - v_d) \end{aligned} \quad (2.11)$$

El volumen total de los poros capilares viene de combinar las ecuaciones (2.9) y (2.11):

$$V_{cp} = V_w + V_s = w_0 v_w - w_n v_n - w_g v_g = w_0 v_w - w_d v_d \quad (2.12)$$

En condiciones secas,  $V_s$  se llenará de aire y/o vacío y, por lo tanto, el agua total del sistema será

$$w_t = w_0 \quad (2.13)$$

es decir, el agua total iguala al agua de la mezcla inicial. En una pasta que endurezca en condiciones saturadas, este volumen se llenará con agua externa; en ese caso  $V_w$  será igual a  $V_{cp}$  y la masa total de agua del sistema aumentará al embeberse más agua y de la ecuación (2.11) se obtendrá:

$$w_t = w_0 + \frac{V_s}{v_w} = w_0 + \frac{w_d(v_w - v_d)}{v_w} \quad (2.14)$$

El agua total en el sistema también se correlaciona con el contenido inicial del cemento del sistema y, entonces, la ecuación (2.14) se divide entre  $c_0$ :

$$\frac{w_t}{c_0} = \frac{w_0}{c_0} + m \left[ \frac{w_d}{c} - \frac{w_d v_d}{v_w c} \right] \quad (2.15)$$

En donde la ecuación (2.8) se ha incluido. De esta ecuación se puede ver que la masa total de la pasta aumenta con el aumento del grado de hidratación cuando el agua externa puede entrar en la pasta. Hay que observar que el agua que penetra del exterior se tiene en cuenta en el segundo término, en el lado derecho de la ecuación (2.15), y este agua aumenta la cantidad del agua capilar,  $w_c$ . Además, se puede obtener la máxima madurez alcanzable como sigue:

$$m \leq \frac{\frac{w_t}{c_0}}{\frac{w_d}{c}} \quad (2.16)$$

con  $m = 1$  en el caso de que el lado derecho exceda la unidad. Empleando las ecuaciones (2.13) y (2.14), la madurez máxima será

$$m \leq \frac{\frac{w_0}{c_0}}{\frac{w_d}{c}} \text{ y } m \leq \frac{\frac{w_0}{c_0}}{\frac{w_d v_d}{v_w c}} \quad (2.17)$$

para la hidratación en condiciones de muestras selladas (hidratación sellada) y en condiciones de saturación (hidratación saturada), respectivamente. De la ecuación (2.17), considerando que  $v_d < v_w$ , se deduce que la cantidad de agua inicial puede ser menor que el agua necesaria para la hidratación completa,  $w_d$ , debido a la afluencia del agua externa por la retracción. Esto implica físicamente que, para alcanzar la hidratación completa ( $m = 1$ ), hará falta menos agua que  $w_d/c$  en el amasado, pues la pasta embebe el agua que hace falta a través del volumen interno que es creado por la retracción (masa del agua embebida). La masa del agua embebida se relaciona con la masa del cemento, y es:

$$\frac{V_s}{v_w c} = \frac{w_d}{c} - \frac{w_d v_d}{v_w c} \quad (2.18)$$

Ahora estamos en una posición adecuada para definir algunas propiedades físicas del gel y de la pasta importantes. El volumen específico del cemento hidratado será

$$v_{hc} = \frac{V_{hc}}{m_{hc}} = \frac{c v_c + w_n v_n}{c + w_n} - \frac{v_c + (w_n/c) v_n}{1 + w_n/c} \quad (2.19)$$

El volumen global del producto de hidratación en estado saturado (incluyendo el agua del gel) viene de

$$v_{hp}(\text{saturado}) = \frac{V_{hp}}{m_{hp}} = \frac{c v_c + w_n v_n + w_g v_g}{c + w_n + w_g} = \frac{c v_c + w_d v_d}{c + w_d} = \frac{v_c + (w_d/c) v_d}{1 + (w_d/c)} \quad (2.20)$$

y en la condición de "P-secado" (agua del gel eliminada)

$$v_{hp}(\text{P-secado}) = \frac{V_{hp}}{m_{hc}} = \frac{c v_c + w_n v_n + w_g v_g}{c + w_n} = \frac{c v_c + w_d v_d}{c + w_n} = \frac{v_c + (w_d/c) v_d}{1 + (w_n/c)} \quad (2.21)$$

La porosidad (o el espacio del gel) del producto de hidratación será

$$\Phi_g = \frac{w_g v_g}{c v_c + w_n v_n + w_g v_g} = \frac{w_g v_g}{c v_c + w_d v_d} = \frac{(w_g/c) v_g}{v_c + (w_d/c) v_d} \quad (2.22)$$

La densidad del producto de hidratación sometida al "P-secado", que corresponde a la densidad global del cemento hidratado, está relacionada con la densidad del cemento hidratado (es decir, su densidad intrínseca) y con la porosidad del producto de hidratación vía

$$\rho_{hp} (P\text{-secado}) = (1 - \Phi_g) \rho_{hc} \quad (2.23)$$

el cuál puede ser verificado fácilmente combinando las ecuaciones (2.20)- (2.22) y con  $\rho = 1/v$ . El volumen de la porosidad total de la pasta comprende a la porosidad capilar y a la porosidad del producto de hidratación (su volumen del gel). Este volumen del gel se obtiene multiplicando  $\Phi_g$  y  $V_{hp}$  por lo tanto:

$$V_{tp} = V_{cp} + \Phi_g V_{hp} = W_0 v_w - W_n v_n \quad (2.24)$$

véanse las ecuaciones (2.2), (2.12) y (2.22).  $V_{tp}$  constituye, de hecho, el volumen inicial del agua menos el volumen del agua no-evaporable, es decir, solamente este agua no se considera como parte de la porosidad.

### Fraciones del volumen

La fracción del volumen del producto de hidratación en la pasta del cemento proviene de las ecuaciones (2.2) y (2.10):

$$\varphi_{hp} = \frac{V_{hp}}{V_t} = \frac{\left[ \frac{V_{hp}}{v_w C_0} \right]}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = \frac{\left[ \frac{C v_c + W_d v_d}{C_0 v_w} \right]}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = m \left[ \frac{v_c + W_d v_d}{v_w C} \right] \quad (2.25)$$

en la cuál se ha sustituido la ecuación (2.8). La fracción del volumen del cemento no reaccionado (anhidro) viene de las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.10) como

$$\Phi_c = \frac{V_c}{V_t} = \frac{(1-m) \left[ \frac{v_c}{v_w} \right]}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} \quad (2.26)$$

y del agua no reaccionada de las ecuaciones (2.8)-(2.10) como

$$\Phi_w = \frac{V_w}{V_t} = \frac{\frac{V_w}{v_w C_0}}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = \frac{\frac{W_0 - W_d}{C_0}}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = \frac{W_0 - m \left[ \frac{W_d}{C} \right]}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} \quad (2.27)$$

y la parte del volumen de la retracción de las ecuaciones (2.8), (2.10) y (2.11) como

$$\varphi_s = \frac{V_s}{V_t} = \frac{\frac{V_s}{v_w C_0}}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = \frac{\frac{W_d - W_d v_d}{C_0}}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = m \left[ \frac{W_d - W_d v_d}{C} \right] \quad (2.28)$$

Se llega fácilmente a que  $\varphi_c + \varphi_{hp} + \varphi_w + \varphi_s = 1$ , pues el volumen total de la pasta se abarca totalmente con estas cuatro fracciones. La fracción total de poros capilares  $\varphi_{cp}$  es la suma de  $\varphi_w + \varphi_s$  que proviene de las ecuaciones (2.27) y (2.28) como

$$\varphi_{cp} = \frac{V_{cp}}{V_t} = \frac{V_w + V_s}{V_t} = \frac{\frac{W_0 - W_d v_d}{C_0}}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = \frac{W_0 - m \left[ \frac{W_d v_d}{C} \right]}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} \quad (2.29)$$

Lo cual también se llama porosidad capilar de la pasta. Según lo indicado anteriormente, en condiciones saturadas  $\varphi_{cp}$  se llena de agua si el acceso es posible. Con un acceso limitado o en condiciones de sellado, se llena en parte de agua y en parte de aire/vacío. Por tanto, el espacio de los poros capilares es el remanente del agua del amasado inicial que existe entre la fase del cemento y el espacio creado por la retracción química. En condiciones saturadas, y considerando la segunda expresión de la ecuación (2.17), la ecuación (2.29) puede dar  $\varphi_{cp} = 1$ , es decir, que todo el volumen es ocupado por el producto de hidratación. Esto no es posible cuando el agua no tiene ningún acceso libre o se produce en condiciones de hidratación sellada, esto viene de la primera expresión de la ecuación (2.17). También una porosidad total de la pasta del cemento se puede definir como la suma de la porosidad capilar y la del gel:

$$\varphi_{tp} = \frac{V_{cp} + \Phi_g V_{hp}}{V_t} = \frac{\frac{W_0 - W_n v_n}{C_0}}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} = \frac{W_0 - m \left[ \frac{W_n v_n}{C} \right]}{\frac{v_c + W_0}{v_w C_0}} \quad (2.30)$$

En donde se han substituido las ecuaciones (2.2), (2.8), (2.10), (2.12) y (2.22).

Las ecuaciones (2.25) - (2.30) contienen la madurez, que es una función del tiempo, y depende entre otros factores de la composición del cemento, de su finura, de la temperatura y de la relación  $w_0/c_0$  ("wcf" relación agua-

cemento). Para un  $m(t)$  dado y un volumen específico dado del cemento (tal como  $v_c \approx 0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$  ó  $\rho_c \approx 3.125 \text{ g/cm}^3$ ), pueden especificarse las fracciones del volumen de la pasta (como una función del tiempo). Las ecuaciones (2.25) - (2.30) también contienen la masa del agua no-evaporable retenida por masa de cemento hidratado ( $w_n/c$ ), del agua del gel por masa de cemento hidratado ( $w_g/c$ ) y de los volúmenes específicos del agua no-evaporable ( $v_n$ ) y del gel ( $v_g$ ). Se demostrará que  $w_n/c$ ,  $w_g/c$ , y su total,  $w_d/c$ , son constantes en el tiempo, y que dependen de la composición del cemento. Al agua capilar que aparece se le puede asignar un volumen específico de  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Para aplicar el modelo de Powers y Brownyard (1948), hay que conocer el agua no-evaporable ( $w_n/c$ ), el agua del gel ( $w_g/c$ ) y sus volúmenes específicos. Estos volúmenes específicos controlan a las fracciones volumétricas del cemento no reaccionado, del producto de hidratación (y de la porosidad del gel), del agua no reaccionada (capilar) y de la retracción de la pasta. En la sección siguiente se especificarán estas características.

### 3. Retención de agua y retracción

Según lo dicho, el modelo discutido en la sección anterior requiere la cuantificación del agua no-evaporable y del agua del gel, así como sus volúmenes específicos. Con este fin, Powers y Brownyard (1948) realizaron y divulgaron numerosos experimentos con cementos de diversas composiciones, con pasta de cemento y con morteros, y con varias relaciones agua/cemento ( $w_0/c_0$ ) y varios tiempos de fraguado. La mayoría de las mezclas se curaron a  $21,1 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $70 \text{ }^\circ\text{F}$ ), pero algunas mezclas se curaron con vapor en un autoclave a  $215,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $420 \text{ }^\circ\text{F}$ ). Aquí, la atención se restringe a las pastas endurecidas a temperatura ambiente, que fueron almacenadas en agua (hasta la edad de 28 días) y en cámara húmeda (más allá de 28 días). Aunque se tomaron algunas precauciones (por ejemplo, durante los experimentos de absorción), la mezcla se realizó a cielo abierto, y el agua no estaba libre de dióxido de carbono, ya que se produjo, de hecho, una cierta carbonatación (p. 253, 257, 258, 263, 269). Las muestras se almacenaron en agua, la cual se reemplazaba con frecuencia (para evitar la acumulación de álcalis, p. 254) pero este agua tampoco estaba libre de  $\text{CO}_2$ . Tampoco se pudo prevenir el

efecto negativo de la acción atmosférica en los cementos (p. 492). Dicho efecto de la acción atmosférica, durante la molienda y el almacenaje del cemento, dará lugar a la formación de  $\text{CaCO}_3$  que es una fuente importante de  $\text{CO}_2$  (Kuzel (1996)). La "Tabla A-2" (p. 305-307) da la cal libre y el contenido de  $\text{CO}_2$  de algunos cementos empleados.

La Tabla 1 enumera 39 cementos que serán utilizados aquí para ilustrar y ampliar el modelo, tomado de Powers y Brownyard (1948) ("Tabla A-2", p. 305-307). Se han seleccionado estos cementos ya que suponen un amplio rango de composición. El volumen específico de estos cementos,  $v_c$ , era de unos  $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0,316 - 0,322 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), y la superficie específica ("Wagner") de  $1610-2045 \text{ cm}^2/\text{g}$  ("Tabla A-3" en p. 308 y 309). Aquí se emplea un valor uniforme de  $v_c = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$  para los 39 cementos. Más adelante, sin embargo, cuando se consideran las fases individuales del clinker, se emplearán sus densidades reales (Tabla 2). Obsérvese que la superficie específica de "Wagner" antedicha es mucho más pequeña que la superficie específica verdadera según lo medido con métodos contemporáneos de permeabilidad al aire tales como el "Blaine" (Taylor (1997)). Powers y Brownyard (1948, p. 491) también hallaron con "Wagner" un valor de  $1890 \text{ cm}^2/\text{g}$ , y con la permeabilidad al aire  $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Por consiguiente, sus cementos tenían superficies "Blaine" de  $3200-4100 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

También, se da la cantidad de las cuatro fases principales del clinker de todos los cementos, así como el contenido de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ ; Probablemente, Powers y Brownyard (1948) asignaron todo el sulfato químico al óxido de calcio. En la Tabla 1 también se incluye, la fracción total de los óxidos restantes (RO), definida como

$$x_{\text{RO}} = 1 - x_{\text{C}_3\text{S}} - x_{\text{C}_2\text{S}} - x_{\text{C}_3\text{A}} - x_{\text{C}_4\text{AF}} - x_{\text{C}\bar{\text{S}}} \quad (3.1)$$

Para que sea posible la aplicación del modelo de Powers y Brownyard (1948) a los cementos actuales, que son más ricos en alita, la Tabla 1 también incluye una composición típica del CEM I<sup>2</sup> (que corresponde al cemento tipo III de la ASTM).

<sup>2</sup> El requisito fundamental para el CEM I es que:  $x_{\text{C}_3\text{S}} + \text{C}_2\text{S} \geq 2/3$

Tabla 1.- Composición de los cementos, del agua no-evaporable ( $w_n/c$ ), del agua del gel ( $w_g/c = 4V_m/c$ ) y del agua retenida total ( $w_d/c$ ), valores experimentales y valores extrapolados (ecuaciones (3.2), (3.7), (3.8)), tomados en su totalidad de Powers y Brownyard (1948), en donde  $v_c = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$  (\*) ó  $v_g = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (\*\*).

Tipo de Cemento	$X_{C_3S}$	$X_{C_2S}$	$X_{C_3A}$	$X_{C_4AF}$	$X_{CS}$	$X_{RO}$	$w_n/c$ exp.	$w_n/c$ ajust.	$w_g/c$ exp.	$w_g/c$ ajust.	$w_d/c$ exp.	$w_d/c$ ajust.	$V_s/\rho_{wc}$ *	$V_s/\rho_{wc}$ **	$w_d/c$ (3.11)	$v_{hc}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$v_{hp}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) (satura- do)	$v_{hp}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) (P-seca- do)	$\Phi_g$
13721	0.500	0.227	0.125	0.066	0.0306	0.051	0.2231	0.227	0.253	0.228	0.477	0.455	0.086	0.063	0.467	0.394	0.473	0.561	0.298
13722	0.448	0.263	0.127	0.066	0.0306	0.065	0.2332	0.224	0.247	0.225	0.480	0.449	0.085	0.063	0.466	0.393	0.472	0.559	0.297
13723	0.470	0.252	0.118	0.066	0.0306	0.063	0.2290	0.220	0.239	0.221	0.468	0.441	0.084	0.062	0.457	0.392	0.470	0.555	0.293
13730	0.599	0.093	0.012	0.208	0.0306	0.057	0.1786	0.179	0.193	0.177	0.371	0.356	0.068	0.050	0.358	0.381	0.449	0.516	0.262
13731	0.423	0.230	0.017	0.204	0.0306	0.095	0.1772	0.170	0.170	0.171	0.347	0.341	0.065	0.048	0.355	0.378	0.445	0.510	0.258
13732	0.526	0.142	0.013	0.216	0.0306	0.072	0.1773	0.175	0.179	0.175	0.356	0.351	0.067	0.049	0.357	0.380	0.447	0.514	0.261
13736	0.590	0.158	0.105	0.090	0.0306	0.026	0.2148	0.224	0.236	0.227	0.451	0.451	0.085	0.063	0.455	0.393	0.472	0.560	0.298
13737	0.560	0.178	0.107	0.092	0.0306	0.032	0.2297	0.224	0.255	0.227	0.484	0.450	0.085	0.063	0.456	0.393	0.472	0.560	0.298
13738	0.564	0.176	0.105	0.092	0.0306	0.032	0.2220	0.223	0.224	0.226	0.446	0.448	0.085	0.062	0.454	0.393	0.472	0.559	0.297
13740	0.450	0.247	0.145	0.070	0.0306	0.057	0.2395	0.235	0.273	0.239	0.513	0.473	0.090	0.066	0.488	0.396	0.478	0.570	0.305
13741	0.460	0.240	0.144	0.070	0.0306	0.055	0.2390	0.235	0.247	0.238	0.486	0.473	0.090	0.066	0.487	0.396	0.478	0.570	0.305
13752	0.596	0.157	0.042	0.149	0.0306	0.025	0.1864	0.196	0.215	0.200	0.401	0.396	0.075	0.055	0.395	0.386	0.459	0.536	0.281
13753	0.615	0.154	0.037	0.136	0.0306	0.027	0.1896	0.193	0.212	0.195	0.402	0.388	0.073	0.054	0.387	0.385	0.457	0.532	0.276
13763	0.474	0.252	0.099	0.088	0.0306	0.056	0.2173	0.213	0.239	0.216	0.456	0.429	0.081	0.060	0.442	0.390	0.467	0.550	0.291
13764	0.417	0.294	0.099	0.088	0.0306	0.071	0.2109	0.209	0.218	0.212	0.429	0.421	0.080	0.059	0.438	0.389	0.465	0.547	0.289
13765	0.424	0.289	0.099	0.088	0.0306	0.069	0.2201	0.210	0.221	0.213	0.441	0.422	0.080	0.059	0.439	0.389	0.466	0.548	0.289
13766	0.470	0.265	0.120	0.076	0.0306	0.038	0.2096	0.226	0.237	0.234	0.447	0.460	0.087	0.063	0.469	0.394	0.475	0.565	0.304
13767	0.450	0.278	0.120	0.076	0.0306	0.045	0.2256	0.224	0.256	0.232	0.482	0.456	0.086	0.063	0.467	0.393	0.474	0.564	0.302
13768	0.457	0.273	0.120	0.076	0.0306	0.043	0.2250	0.225	0.249	0.232	0.474	0.457	0.086	0.063	0.468	0.393	0.474	0.564	0.303
13778	0.575	0.122	0.131	0.115	0.0306	0.026	0.2308	0.238	0.245	0.243	0.475	0.482	0.091	0.067	0.485	0.397	0.480	0.574	0.308
13779	0.530	0.155	0.131	0.115	0.0306	0.038	0.2329	0.235	0.225	0.240	0.458	0.475	0.090	0.066	0.482	0.396	0.478	0.571	0.306
13780	0.533	0.153	0.131	0.115	0.0306	0.037	0.2262	0.235	0.228	0.241	0.454	0.476	0.090	0.066	0.482	0.396	0.478	0.571	0.307
14900	0.492	0.225	0.122	0.097	0.0088	0.055	0.2274	0.229	0.231	0.238	0.458	0.467	0.088	0.064	0.469	0.395	0.477	0.569	0.306
14906	0.494	0.213	0.132	0.096	0.0060	0.059	0.2344	0.234	0.251	0.243	0.486	0.477	0.090	0.066	0.478	0.396	0.479	0.573	0.309
14909	0.413	0.296	0.121	0.103	0.0088	0.058	0.2255	0.226	0.242	0.241	0.467	0.467	0.087	0.063	0.470	0.394	0.477	0.571	0.310
14910	0.425	0.280	0.123	0.106	0.0088	0.057	0.2282	0.228	0.236	0.242	0.464	0.470	0.088	0.064	0.472	0.394	0.478	0.572	0.310
14911	0.396	0.301	0.132	0.107	0.0082	0.056	0.2294	0.232	0.240	0.249	0.470	0.482	0.090	0.065	0.484	0.395	0.480	0.578	0.315
14912	0.408	0.296	0.130	0.104	0.0082	0.054	0.2252	0.232	0.249	0.248	0.474	0.480	0.090	0.065	0.481	0.395	0.480	0.577	0.315
14915	0.393	0.308	0.117	0.102	0.0130	0.067	0.2240	0.222	0.240	0.234	0.464	0.455	0.085	0.062	0.463	0.393	0.474	0.565	0.305
14930	0.227	0.558	0.061	0.098	0.0264	0.030	0.2101	0.192	0.263	0.220	0.473	0.412	0.076	0.054	0.424	0.384	0.465	0.550	0.302
15007	0.480	0.291	0.068	0.105	0.0222	0.034	0.2131	0.203	0.241	0.214	0.454	0.418	0.078	0.057	0.420	0.388	0.465	0.548	0.293
15011	0.451	0.291	0.067	0.105	0.0243	0.062	0.2136	0.197	0.227	0.203	0.441	0.400	0.075	0.055	0.410	0.386	0.460	0.538	0.283
15013	0.390	0.290	0.140	0.070	0.0300	0.080	0.2447	0.227	0.234	0.229	0.479	0.456	0.086	0.063	0.477	0.394	0.474	0.562	0.299
15365	0.450	0.280	0.133	0.067	0.0420	0.028	0.2546	0.231	0.239	0.240	0.494	0.471	0.089	0.065	0.485	0.395	0.478	0.571	0.308
15754	0.450	0.277	0.134	0.067	0.0400	0.032	0.2301	0.231	0.230	0.240	0.460	0.471	0.089	0.065	0.485	0.395	0.477	0.570	0.307
15756	0.486	0.279	0.047	0.126	0.0290	0.033	0.1684	0.193	0.180	0.203	0.348	0.396	0.074	0.054	0.400	0.385	0.460	0.538	0.284
15758	0.606	0.116	0.102	0.077	0.0320	0.067	0.2227	0.216	0.217	0.205	0.440	0.421	0.081	0.060	0.434	0.391	0.464	0.543	0.279
15761	0.449	0.292	0.098	0.075	0.0310	0.055	0.2120	0.211	0.220	0.216	0.432	0.427	0.081	0.059	0.441	0.390	0.467	0.550	0.291
15763	0.335	0.536	0.023	0.060	0.0320	0.014	0.1487	0.175	0.180	0.195	0.329	0.370	0.069	0.049	0.382	0.380	0.454	0.529	0.282
CEM I	0.610	0.150	0.060	0.100	0.0400	0.040		0.199		0.194		0.393	0.075	0.056	0.402	0.386	0.458	0.532	0.274



Tabla 2.- Propiedades de los compuestos. Las densidades se basan en datos de DRX de Taylor (1997, 2002), excepto la densidad del  $C_4AH_7$ , que se toma de Schwiete y Ludwig (1969). Las propiedades del  $C_{1,7}SH_{1,2}$ ,  $C_{1,7}SH_{3,2}$ ,  $C_6AFS_2H_{18}$ ,  $C_4AFS_2H_{16}$ ,  $C_4AH_{22}$  y  $C_6A\bar{S}_3H_{36}$  se basan en este trabajo.

Compuesto	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\omega$ (cm <sup>3</sup> /mol)
$C_3S$	228,33	3,120	73,18
$C_2S$	172,25	3,326	51,79
$C_3A$	270,20	3,060	88,30
$C_4AF$	485,97	3,730	130,29
$C\bar{S}$	136,14	2,558	53,22
$C\bar{S}H_{0,5}$	145,15	2,733	53,11
$C\bar{S}H_2$	172,18	2,310	74,54
$C\bar{C}$	100,09	2,711	36,92
H	18,02	1,000	18,02
CH	74,10	2,242	33,05
$C_{1,7}SH_{3,2}$	213,09	2,253	94,60
$C_{1,7}SH_{2,5}$	200,48	2,119	94,60
$C_{1,7}SH_{1,2}$	177,05	2,856	62,00
$C_3AH_6$	378,32	2,527	149,71
$C_6AFH_{12}$	814,37	2,672	304,77
$C_6AFS_2H_8$	862,47	3,026	284,98
$C_6AFS_2H_{18}$	1042,67	2,241	465,18
$C_6AFS_2H_4$	910,57	3,431	265,40
$C_2ASH_8$	418,37	1,936	216,10
$C_4AFS_2H_{16}$	894,47	2,044	437,55
$C_4AH_7$	452,42	2,527	198,43
$C_4AH_{15}$	560,54	2,046	273,97
$C_4AH_{19}$	668,66	1,803	370,86
$C_4AH_{22}$	722,72	1,723	419,51
$C_4AH_{12}$	622,58	2,014	309,13
$C_4AH_{14}$	658,62	2,003	328,86
$C_4AH_{12}$	564,53	1,984	284,54
$C_4AH_{11}$	568,51	2,170	261,99
$C_6AH_{32}$	1255,26	1,775	707,04
$C_6AH_{36}$	1327,34	1,720	771,92

### Agua no-evaporable

Para determinar el agua no-evaporable ( $w_n$ ) se eligió el P-secado, aunque ellos compararon varios métodos de secado (el P-secado, el D-secado, el secado en  $P_2O_5$  y el secado en  $H_2SO_4$ ). El agua que puede eliminarse con el P-secado (utilizando vacío y perclorato de magnesio hidratado a 23 °C) fue denominada agua evaporable, incluyendo el agua del gel y el agua capilar. Durante

el D-secado (en ambiente con hielo seco a  $-79$  °C bajo vacío) se pone una presión 16 veces por debajo de la presión del vapor de agua (en torno a  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg  $\approx$  0,67 Pa) que durante el P-secado (en torno a  $8 \cdot 10^{-3}$  mm Hg  $\approx$  10,7 Pa), teniendo como resultado cerca del 8% menos de agua no-evaporable comparada con el P-secado (Copeland y Hayes (1953), Powers (1960, 1964)), por eso el método del D-secado ha llegado a ser el más popular desde la segunda mitad de 1950 (Copeland et al. (1960)). Powers y Brownyard (1948) vieron que el secado en  $P_2O_5$  es aún más intenso: la presión de vapor es más de 100 veces menor que con el P-secado. De modo que se utilizó el P-secado y el agua no-evaporable remanente se calcula como agua químicamente enlazada. Este agua combinada sólo puede ser quitada por calcinación. Powers y Brownyard (1948), sin embargo, se dieron cuenta de que no sólo los "hidratos coloidales" formados de la hidratación del  $C_3S$  y  $C_2S$  pierden agua en el P-secado, sino que también los productos de la reacción "microcristalina" de los compuestos de aluminio pueden perder "agua de cristalización" (P. 257-263).

Se encontró que  $w_n$  depende principalmente de la composición del clínker de los cementos y de la cantidad de cemento reaccionado. Además,  $w_n/c$  es casi constante en el tiempo, apoyando la idea de que todas fases del clínker se hidratan con una velocidad semejante (sección previa). La Tabla 1 presenta la cantidad medida de agua no-evaporable para los cementos con 126-479 días de curado y con  $0,437 < w_o/c_o < 0,611$  ("Tablas 2-6" en p. 596-600, Powers y Brownyard (1948)). Para todos los cementos escogidos, los datos reflejan el mayor tiempo de endurecimiento y el valor más elevado  $w_o/c_o$ , para que se complete la hidratación lo más aproximadamente que sea posible.

Sabiendo que las partículas más grandes de cemento no habían reaccionado completamente, Powers y Brownyard (1948) establecieron la relación siguiente entre la relación  $w_n/c$  y la composición del clínker:

$$w_n/c = 0.187 x_{C_3S} + 0.158 x_{C_2S} + 0.665 x_{C_3A} + 0.213 x_{C_4AF} \quad (3.2)$$

En la Tabla 1, el  $w_n/c$  se ha incluido según lo expresado en la ecuación (3.2) y puede verse fácilmente que la concordancia con los valores experimentales es buena y que la hidratación completa se logró en gran medida durante los experimentos seleccionados.

La ecuación (3.2) expresa la masa de agua retenida (mediante el P-secado) por masa de cemento reaccionado como una función de la composición de la fase del clinker del cemento. Esta ecuación se puede expresar en moles de agua retenida por mol de la fase reaccionada del clinker mediante la relación

$$m_{C_3S} = x_{C_3S} \cdot c; m_{C_2S} = x_{C_2S} \cdot c; \text{ etc...} \quad (3.3)$$

$$w = M_H n_H; m_{C_3S} = M_{C_3S} n_{C_3S}; m_{C_2S} = M_{C_2S} n_{C_2S}; \text{ etc...} \quad (3.4)$$

produciendo

$$n_{H,n} = 2.37 n_{C_3S} + 1.51 n_{C_2S} + 9.97 n_{C_3A} + 5.74 n_{C_4AF} \quad (3.5)$$

en donde las masas moleculares de las fases del clinker se han tomado de la Tabla 2.

El agua no-evaporable también ha sido determinada por Copeland et al. (1960), empleando ambos métodos de secado: el P-secado y el D-secado, para las pastas envejecidas 1 año, 6,5 años y 13 años. En la Tabla 3, se resumen los coeficientes de Copeland et al. (para el P-secado). Un vistazo a esta Tabla y a la ecuación (3.2) revela que el agua no-evaporable para el  $C_3S$  y  $C_2S$  son bastantes similares, pero para las reacciones del  $C_3A$  y  $C_4AF$  los valores que se presentan difieren.

**Tabla 3.- Coeficientes que se utilizarán en la ecuación (3.2) para determinar el agua químicamente enlazada según Copeland et al. (1960).**

Edad	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
1 año	0,228	0,168	0,429	0,132
6,5 años	0,234	0,178	0,504	0,158
13 años	0,230	0,196	0,522	0,109

## Agua del gel

Powers y Brownyard (1948) utilizaron las muestras sometidas al P-secado para realizar ensayos de absorción usando vapor de agua. Encontraron que con una humedad relativa por debajo del 45%, la cantidad de agua existente es proporcional a la cantidad de cemento reaccionado y, por lo tanto, a la cantidad

de "gel" formado. Por encima de esta humedad relativa, el agua también condensa en los poros capilares más grandes. Cuando los poros se modelan como si fueran tubos cilíndricos, y si se asume que solamente los tubos con un radio inferior a la curvatura del menisco, que corresponde a la presión relativa del vapor antes dicha, están llenos, el diámetro umbral en el gel de los poros capilares toma así un valor de cerca de 2,7 nm (Powers y Brownyard (1948), p. 475). Las muestras de cemento se limpiaron con un chorro de agua para quitar los álcalis, ya que se sabe que los álcalis reducen la presión del vapor de agua.

Además, aplicando la teoría de B.E.T. a la isoterma medida de adsorción, se midió una cantidad  $V_m$  correspondiente a la masa de agua necesaria para cubrir al cemento hidratado con una mono-

**Figura 2.- La relación  $w_g/V_m$  versus la humedad relativa para las muestras de cemento utilizadas en las medidas de adsorción ("fig. 4-2", tomada de la p. 554, Powers y Brownyard (1948)).**

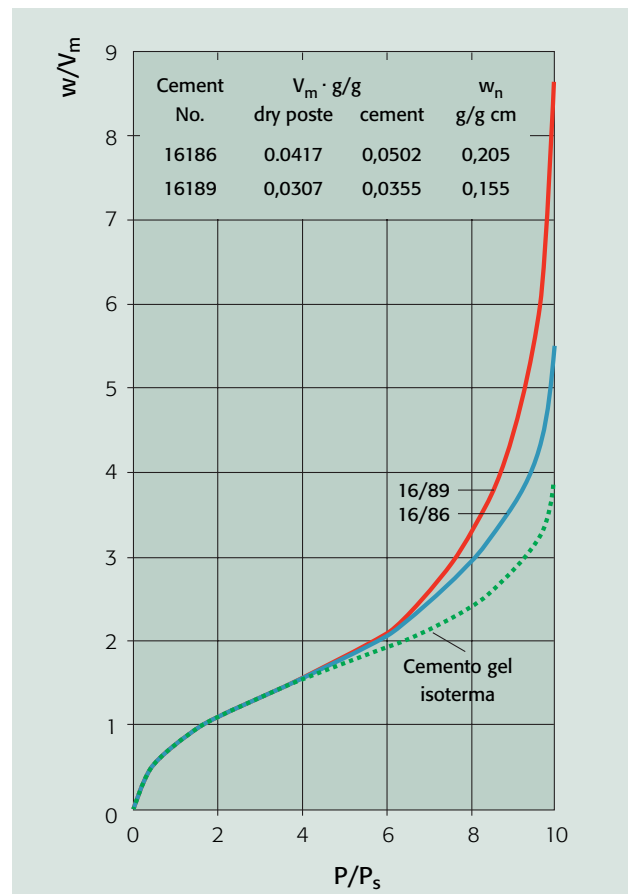
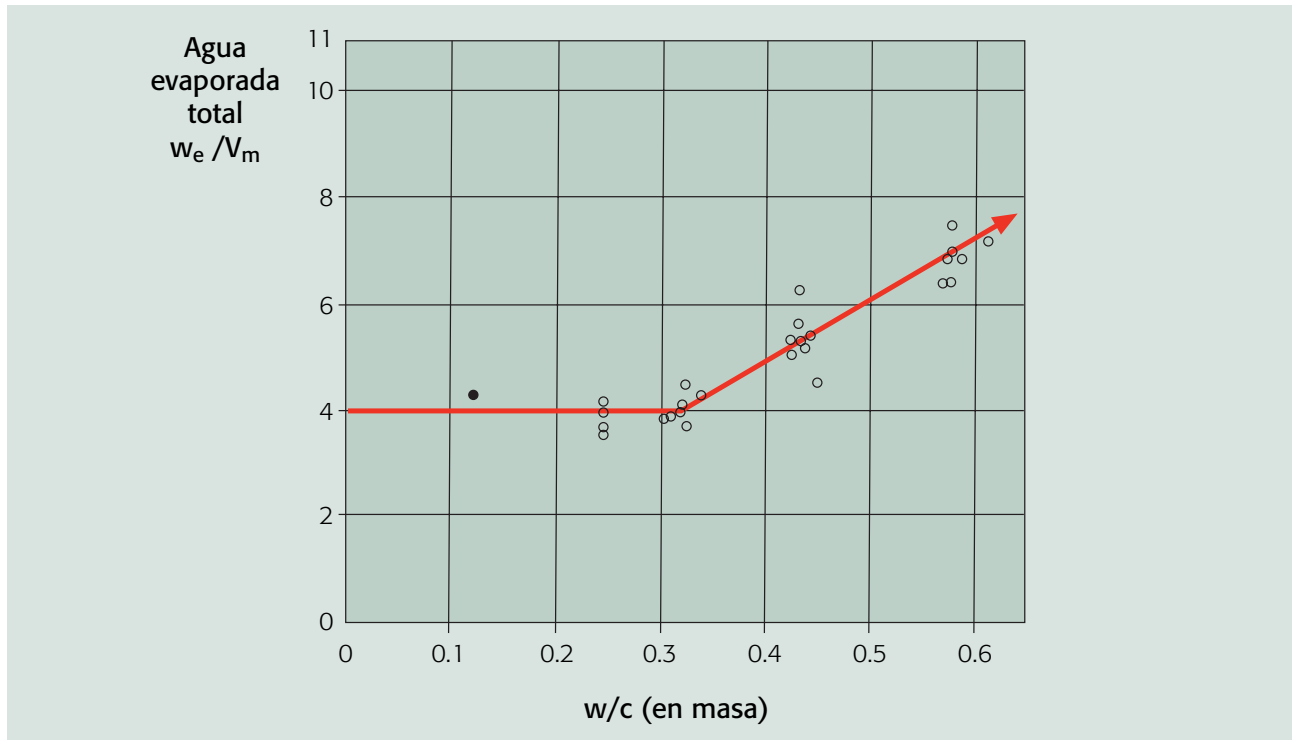


Figura 3.- Relación empírica entre el agua evaporable total por unidad  $V_m$  y la relación agua-cemento original para las muestras curadas durante 180 días ó más tiempo (“fig. 3.13”, tomada de la p. 502, de Powers y de Brownyard (1948)).



capa. Esta primera capa se obtuvo con una humedad relativa de cerca del 20%. De los experimentos, además, se concluyó que la cantidad máxima de agua que puede retener el producto de la hidratación, es decir, el agua del gel, corresponde a  $4V_m$  por masa del cemento reaccionado. Esta cantidad de agua es retenida en la saturación (Figura 2) y el exceso de agua hasta los  $4V_m$  es agua capilar (Figura 3). Este resultado se explicó con la idea de que la  $V_m$  es la masa de agua necesaria para cubrir al cemento hidratado formando el producto de la hidratación con una capa de agua, y que con 4 capas, el producto de la hidratación (espacio del gel) está saturado. De acuerdo con una gran cantidad de experimentos de absorción, Hagymassy et al. (1969) midieron que la cantidad absorbida en la saturación es de 4-5 veces la cantidad adsorbida a una presión relativa del 20%, y que en la saturación las capas fijadas por adsorción son 5-6; esto es compatible con lo encontrado por Powers y Brownyard (1948).

Powers y Brownyard (1948), además, observaron que la  $V_m$  es linealmente proporcional a la cantidad de agua no-evaporable. Esto fue explicado por el hecho de que la superficie

interna del producto de la hidratación es proporcional a la cantidad de cemento reaccionado. En uno de los últimos trabajos de Brunauer y Kanro (1964) se confirmó experimentalmente, para la hidratación de  $C_2S$  y  $C_3S$ , que el desarrollo superficial está vinculado estrechamente con el grado de hidratación. En vista de esta relación directa, Powers y Brownyard (1948) introdujeron y midieron la relación  $V_m/w_n$  que fue denominada como “k”, por consiguiente:

$$w_g/w_n = B' = 4k = 4V_m/w_n \quad (3.6)$$

En la Tabla 1 se presentan los  $w_g/c$  medidos para los cementos enumerados (obtenidos multiplicando el  $4V_m/w_n$  y el  $w_n/c$  medidos); estos valores se toman de las “Tablas 2-6” (Powers y Brownyard (1948), p. 596-600).

Además, se reconoció que la cantidad de superficie interna (es decir, la cantidad y el tipo de productos de hidratación) depende de la composición del cemento. Powers y Brownyard (1948), por lo tanto, recomendaron el ajuste empírico siguiente:

$$V_{nr}/w_n = 0.230 x_{C_3S} + 0.320 x_{C_2S} + 0.317 x_{C_3A} + 0.368 x_{C_4AF} \quad (3.7)$$

Para los cementos enumerados en la Tabla 1, el ajuste de  $w_g/c$  se ha calculado empleando las ecuaciones (3.2) y (3.7), y también los valores calculados se presentan en la Tabla 1.

Los valores ajustados y medidos son concordantes, pero la correlación es peor que entre los valores medidos y ajustados de  $w_r/c$  (Tabla 1). La constancia de  $w_r/c$  para un cemento dado no es un resultado trivial pues apoya el punto de vista (sección anterior) de que la velocidad relativa de hidratación de cada una de las fases del clínker es aproximadamente igual. Cada fase del clínker produce productos de hidratación con su propia retención de agua del gel; se puede concluir que todas las fases se hidratan más o menos congruentemente.

También en la Tabla 1, el  $w_d/c$  está incluido, medido y calculado, siguiendo las ecuaciones (2.3) y (3.6) como

$$w_d/c = (1 + B') w_r/c = B w_r/c \quad (3.8)$$

Comparando  $w_d/c$  y  $w_r/c$  (la diferencia es  $w_g/c$ ), se puede concluir que la cantidad de agua del gel es casi igual a la cantidad de agua no-evaporable ( $B' \approx 1$ ).

La cantidad de agua retenida por cada fase del clínker puede ser obtenida substituyendo  $x_{C_3S} = 1$  ( $c = m_{C_3S}$ ),  $x_{C_2S} = 1$  ( $c = m_{C_2S}$ ), etc... en las ecuaciones (3.2) y (3.6)-(3.8), obteniéndose:

$$\begin{aligned} w_d &= 0.359 m_{C_3S}, w_d = 0.360 m_{C_2S}, \\ w_d &= 1.508 m_{C_3A}, w_d = 1.016 m_{C_4AF} \end{aligned} \quad (3.9)$$

respectivamente. Este resultado se puede expresar en moles de agua por mol de la fase del clínker empleando la ecuación (3.4)

$$\begin{aligned} n_{H,d} &= 4.55 n_{C_3S}, n_{H,d} = 3.44 n_{C_2S}, \\ n_{H,d} &= 22.6 n_{C_3A}, n_{H,d} = 14.2 n_{C_4AF} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Según lo dicho, Powers y Brownyard (1948) han incluido el agua del gel en el agua no-evaporable. Esto permite el acoplamiento del agua del gel (y por lo tanto, el agua retenida

total) al agua no-evaporable, también cuando la hidratación completa no se logra (es decir, cuando el  $w_r/c$  real es menor que el  $w_r/c$  requerido para la hidratación completa, por ejemplo, según lo previsto por la ecuación (3.2)). Para una fase pura del clínker, el agua retenida total puede expresarse tanto en masa como en moles de dicha fase (substituyendo  $x = 1$  en las ecuaciones (3.2) y (3.7)). Para los cementos que se componen de varias fases del clínker, el  $w_d$ , sin embargo, no puede expresarse en términos de fracción másica ni del número total de moles de las fases del clínker (véase la ecuación (3.2)), lo que es una desventaja del planteamiento elegido. Además, el agua retenida total también podría depender del contenido de  $C\bar{S}H_2$ ; por tanto, también es deseable incluir esta fracción total en una ecuación. Por consiguiente, se aplica un método de mínimos cuadrados a los datos experimentales de la Tabla 1 para obtener

$$w_d/c = 0.334 x_{C_3S} + 0.374 x_{C_2S} + 1.410 x_{C_3A} + 0.471 x_{C_4AF} + 0.261 x_{C\bar{S}} \quad (3.11)$$

Asimismo (en cuanto al agua no-evaporable), para el estado saturado, los moles de agua fijada también pueden expresarse ahora como moles de las fases del clínker utilizando las ecuaciones (3.3) y (3.4)

$$n_{H,d} = 4.23 n_{C_3S} + 3.58 n_{C_2S} + 21.1 n_{C_3A} + 12.7 n_{C_4AF} + 1.97 n_{C\bar{S}} \quad (3.12)$$

En la ecuación (3.11) aparece la fracción de la masa del  $C\bar{S}$ , cuando se emplee la masa del yeso ( $C\bar{S}H_2$ ) como el parámetro que se ajusta, el coeficiente apropiado debería ser 0,207 (la ecuación (3.12) quedaría obviamente inalterada). Obsérvese que los sulfatos de calcio reaccionan mucho más rápidamente que los otros cuatro minerales del clínker, pero que la formación del yeso final que contiene productos de hidratación, sigue la hidratación de las cuatro fases principales del clínker, en particular la del  $C_3A$  (como veremos más adelante).

Para cada fase individual del clínker, se puede ver que las ecuaciones (3.11) y (3.12) dan valores muy similares a los obtenidos con las ecuaciones (3.9) y (3.10), respectivamente, aunque el ajuste anterior se basa en los datos de 39 cementos, y el último para más de 100 cementos. En la Tabla 1, también

se incluye el valor de  $w_g/c$  calculado con la ecuación (3.11). Para todos los cementos de la Tabla 1, la ecuación (3.11) y la combinación de las ecuaciones (3.2) y (3.6)-(3.8) proporcionan los valores más próximos entre sí y se corresponden bien con los valores experimentales. Las ecuaciones (3.11) y (3.12) tienen como ventaja que proporcionan la masa y los moles de agua total fijada en función de cada fase del clinker, incluyendo al sulfato de calcio. La masa y los moles de agua del gel se obtienen restando la ecuación (3.2) de la ecuación (3.11) y la ecuación (3.5) de la ecuación (3.12), respectivamente:

$$w_g/c = 0.147 x_{C_3S} + 0.216 x_{C_2S} + 0.745 x_{C_3A} + 0.258 x_{C_4AF} + 0.261 x_{C_5} \quad (3.13)$$

$$n_{H,g} = 1.86 n_{C_3S} + 2.07 n_{C_2S} + 11.1 n_{C_3A} + 6.96 n_{C_4AF} + 1.97 n_{C_5} \quad (3.14)$$

Las ecuaciones (3.11)-(3.14) se emplearán para el sistema saturado.

## Retracción química

Para completar el modelo, también necesitan especificarse los volúmenes específicos de agua no-evaporable y agua de gel,  $v_n$  y  $v_g$ , que ambos pueden "comprimirse". Ambas características afectan a la retracción de la pasta y a la posible incorporación de agua. Powers y Brownyard (1948) midieron el volumen específico de muestras saturadas empleando un método en el que usa un picnómetro con agua como medio de desplazamiento. En el apéndice A se resume este trabajo y se demuestra que los resultados están de acuerdo con un trabajo posterior sobre este tema de Copeland y Hayes (1956) y Copeland (1956).

El volumen específico del agua no-evaporable  $v_n$ , encontrado fue de  $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y no varió mucho entre todos los cementos. Por consiguiente, se puede utilizar este valor para determinar los volúmenes específicos de todos los productos de reacción, incluyendo al gel C-S-H (sección siguiente) que es el producto más abundante. Además, se conocen los volúmenes específicos en diversas incorporaciones de agua de los productos cristalinos de reacción. Esta información confirma que el  $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$  es un valor correcto para todos los productos de hidratación (Brouwers (2004)).

El volumen específico del agua de gel y su posible compresión (a  $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ha sido tema de discusión (Powers y Brownyard (1948), Copeland y Hayes (1956), Copeland (1956), Powers (1960)), y hasta ahora, no se ha determinado el valor apropiado para el volumen específico efectivo. Pero como se verá, para los productos cristalinos de reacción se conocen los volúmenes específicos, y el  $v_g$  se puede determinar, siendo  $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Brouwers (2004)). También para el gel C-S-H hay dos indicios de que el agua adsorbida ("gel") está comprimida a  $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Primero, la Tabla 1 muestra la retracción química de los cementos empleando las ecuaciones (2.11), (3.2) y (3.6)-(3.8), calculada con el  $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y ambos con el  $v_g = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (sin comprimir) y el  $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$  (comprimido). Esta retracción se expresa en masa de agua embebida por masa de cemento hidratado. Obviamente, cuando el agua del gel también se comprime, la retracción es mayor. Esta mayor ganancia de agua de la pasta del CEM I fue estudiada y medida detalladamente por Czernin (1956) y Tazawa et al. (1995). El primer autor encontró el valor de  $V_g/V_w c \approx 0,06$  después de la hidratación a 28 días, aunque todavía aumentaba su valor numérico (la hidratación estaba lejos de haber terminado); Tazawa et al. (1995) midieron  $V_g/V_w c \approx 0,05$  después de 28 días de hidratación. Powers y Brownyard (1948, p. 266) mencionaron una ganancia de agua típica de 8,2 g de agua por 100 g de cemento reaccionado ( $V_g/V_w c = 0,082$ ). De la Tabla 1 se tiene que cuando se comprime el agua del gel, estas ganancias de agua medidas se ajustan mejor. Obsérvese que los valores de  $v_n$  y  $v_g$  no dependen del contenido de las fases del clinker y no valen para todos los productos de hidratación, aunque obviamente, la retracción como tal no es igual para todos los cementos. La razón es que la magnitud de la retracción también es gobernada por  $w_n$  y  $w_g$ , que alternadamente se relacionan directamente con la composición del clinker del cemento (véase la ecuación (3.2) y la ecuación (3.7) o la ecuación (3.13)).

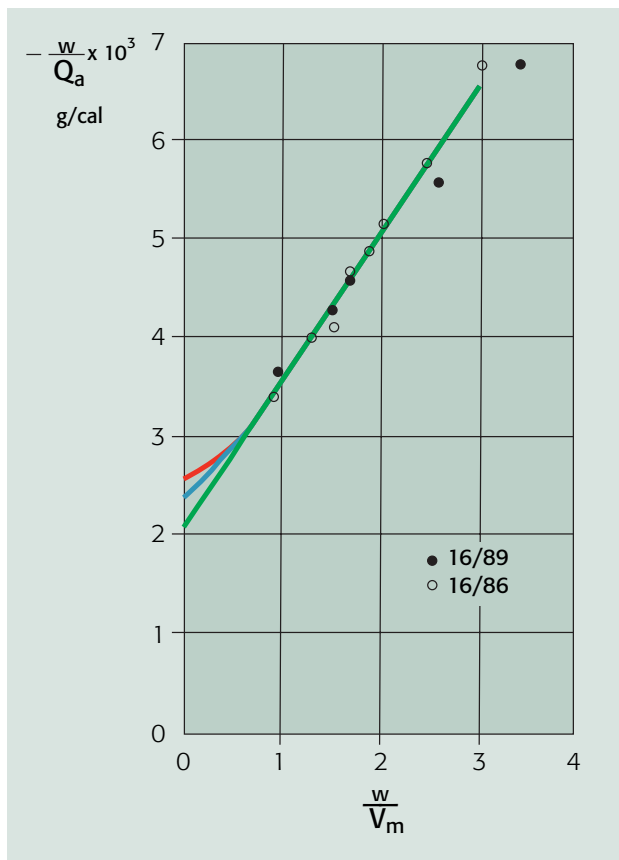
En segundo lugar, recientemente, las simulaciones moleculares dinámicas (MD) están disponibles para modelar la adsorción de agua (Allan y Tildesly (1987)). Una propiedad importante a este respecto es la energía de adsorción. Empleando la teoría B.E.T., para dos cementos (16186 y 16189, que son compatibles con los 15922 y 15756, res-

pectivamente), Powers y Brownyard (1948, p. 551-578) encontraron un valor de 500 cal/g (Figura 4), que es cercano a 37,716 kJ/mol. Como esperaban, este valor era una subestimación del 25-35%, se realizaron simulaciones de MD de adsorción en una superficie lisa con una energía de adsorción del agua de 50 kJ/mol (Spohr (2003)), dando un perfil de densidad que tiene un primer máximo de 10 y un 2º máximo de 2,7. Para interpretar esto en términos de incremento de la densidad, se debe hacer un promedio del perfil de densidad sobre un espesor comparable al diámetro de la molécula de agua. En este caso, se hace un promedio de la densidad del agua sobre 3 Å tratando el perfil de densidad con un filtro rectangular de ese espesor que reduce la variación de la densidad. Esto da lugar a un aumento medio de la densidad para el agua del 50% (en la mayoría) en la primera capa y

a un aumento de la densidad del 15% en la segunda capa. Más allá de eso no hay compresión (Spohr (2003)). De estos cálculos uno puede deducir que solamente el agua en las primeras y segundas capas está comprimida (a 0.66 cm<sup>3</sup>/g y a 0.85 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente), pero el agua en las capas externas está sin comprimir. Powers y Brownyard (1948) dedujeron que el número máximo de las capas de agua en la saturación es 4, Hagymassy et al. (1969) determinaron un número máximo de 5 a 6. Tomando un promedio de 5 capas, el volumen específico medio de estas 5 capas de agua se puede establecer ahora como 0.90 cm<sup>3</sup>/g.

Después, empleando  $v_c = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ , las propiedades del volumen  $v_{hc}$ ,  $v_{hp}$  (saturado),  $v_{hp}$  (P-secado) y  $\Phi_g$  se presentan en la Tabla 1, calculados empleando las ecuaciones (2.19)-(2.21), respectivamente. Con las correlaciones de Powers y Brownyard (1948) que se utilizan para calcular estas propiedades; usando las ecuaciones (3.11) y (3.13), habrían sido obtenidos prácticamente los mismos valores. El volumen del espacio del gel (porosidad del producto de hidratación  $\Phi_g$ ) es del 27-32%. Los valores calculados están en concordancia con los valores obtenidos por Powers y Brownyard (1948), Copeland (1956) y Powers (1960, 1964).

Figura 4.- Diagrama para evaluar las constantes de la ecuación del calor neto de la adsorción ("fig. 4.8", tomada de la p. 570, de Powers y de Brownyard (1948)).



La Tabla 1 incluye los cocientes teóricos,  $w_d/c$ , para el CEM I, calculados con las ecuaciones (3.2), (3.6)-(3.8), y con la ecuación (3.11). Por tanto, un  $w_d/c > 0,39$  es suficiente para la hidratación completa. La literatura posterior menciona que la "teoría de Powers y Brownyard" requiere un  $w_d/c_0 > 0,42-0,44$  para la hidratación completa (Hansen (1986), Young y Hansen (1987), Taylor (1997), Jensen y Hansen (2001)), que obviamente no es cierto para el CEM I. Esta diferencia se puede atribuir a que en las últimas publicaciones de Powers (1960, 1964) se emplea como ejemplo un cemento con  $w_d/c_0 = 0,44$ . Este valor proviene del cemento 15754, que tiene una composición absolutamente diferente de la del CEM I (Tabla 1). Realmente, Powers y Brownyard (1948) también consideraron una relación  $w_d/c = 0,40$  (p. 708), y de la "fig. 3-13" (p. 502) incluso sugirieron un valor de 0,32. En este último caso probablemente se citó una relación  $w_d/c_0$ , no incluyendo el agua externa embebida (en torno a 7-8 g de agua por 100 g de cemento) de modo que  $w_d/c_0$  se convierte en 0,39.

## Discusión

En las publicaciones más recientes se ha cuestionado la exactitud de la determinación del agua químicamente enlazada, por medio del P-secado y del D-secado (Feldman y Sereda (1968), Feldman (1969)). Estas condiciones de secado son tan severas, especialmente el D-secado, que también parte del agua químicamente enlazada se elimina (deshidratación), tanto del gel como de los productos cristalinos de la reacción (como fue observado por Powers y Brownyard (1948)). Debe tenerse en cuenta que Feldman (1969) calentó las muestras de cemento hidratado a 80 °C, las sometió a una presión extremadamente baja de  $10^{-6}$  mm Hg y realizó los experimentos de adsorción a la temperatura de ebullición del nitrógeno (- 196 °C). Estas condiciones de ensayo son tan severas que difícilmente son comparables con los ensayos de secado relativamente más suaves del P (o incluso del D) ni con los ensayos posteriores de adsorción de Powers y Brownyard (1948).

Además, también fue cuestionado el uso de agua como medio de adsorción para medir la superficie B.E.T. (vía  $V_m$ ). De hecho, Powers (1960) admitió que la  $V_m$  medida probablemente no es la teóricamente correcta. La adsorción de nitrógeno, posteriormente, dió unos valores menores de 1/5 a 1/3 del valor determinado con agua (Feldman y Sereda (1968), Feldman (1969)), este dato también fue divulgado por Brunauer y Greenberg (1960) y Powers (1960). Más adelante, Hagymassy et al. (1969) explicaron que, al contrario que con el agua, el nitrógeno no puede entrar en todos los poros. Para sus ensayos con el picnómetro, Powers y Brownyard (1948, p. 692-694) también discutieron críticamente varios medios de desplazamiento y tuvieron en cuenta que un cierto espacio pudiera ser inaccesible a los gases inertes y/o a las moléculas más grandes.

Para determinar el agua retenida total, es decir, el agua no-evaporable más el agua del gel, son muy útiles los métodos de Powers y Brownyard (1948) presentados en esta sección. Se basan en una gran cantidad de ensayos cuidadosamente ejecutados en los que la combinación de un P-secado relativamente suave y el empleo de agua como medio de adsorción proporcionan resultados válidos. Aunque es muy probable que una parte del agua del gel esté realmente enlazada quí-

micamente (especialmente para los productos de hidratación cristalinos) mientras que la otra parte se fija por adsorción (en el gel C-S-H). Sin embargo, el total del agua no-evaporable más el agua del gel todavía constituye el agua retenida total. A este respecto, el hecho significativo de que el agua del gel y el agua no-evaporable estén relacionadas directamente, también es un resultado notable y muy útil. Además, la significación y la magnitud del agua del gel (es decir, siendo  $4V_m$ ) fueron confirmadas independientemente por ensayos de hielo/deshielo por Powers y Brownyard (1948, p. 959-968).

El método del P-secado y la cuantificación de  $w_n/c$  son muy útiles para determinar el grado de hidratación. Ésta es la razón por la que el  $V_m$  y el  $w_g$  se pueden relacionar con el  $w_n$ . También está claro que el concepto de agua no-evaporable y del gel es útil para determinar la retracción química del sistema por masa de cemento reaccionado y se relaciona con  $w_n/c$  y  $w_g/c$ . Además, el modelo de Powers y Brownyard (1948) hace una clara distinción entre el agua no-evaporable y el agua del gel, por un lado, y el agua de los poros capilares por otro (véase también la "Figura 3-13", p. 502). No es relevante para la cantidad de agua retenida del gel que la superficie medida mediante B.E.T., empleando agua, sea aproximada (al menos). La proporcionalidad con la cantidad de agua del gel es ya un resultado útil. La cantidad de agua del gel es relevante, y una superficie alternativa empleando B.E.T. dará lugar solamente a una modificación del número de capas absorbidas, es decir, sería mayor de 4 si se reduce esta superficie y viceversa.

En resumen, aunque el significado de algunas propiedades químicas y físicas medidas pudo haber sido cuestionado, las cantidades medidas totales de agua no-evaporable y del gel son muy útiles para obtener el agua retenida total, la porosidad del gel, y se pueden utilizar para determinar la retracción y las reacciones químicas de las fases individuales del clínker que predominan. Con este fin, la retención de agua en el estado de P-secado y en el estado saturado será utilizada en la siguiente sección para estudiar la hidratación de las fases del silicato de calcio. En una publicación reciente, se han examinado las reacciones de la hidratación de las otras 3 fases (Brouwers (2004)). Además, la información sobre el volumen específico del agua comprimida será utilizada para cuantificar la porosidad y la densidad del

gel C-S-H. Se debe observar que la propuesta de Powers y Brownyard (1948), también seguida aquí, relaciona el agua enlazada por los productos de hidratación formados a partir de las 4 fases principales del clínker (aquí se amplía a las 5 fases principales del cemento). Estas fases del cemento abarcan a los óxidos principales C, S, A, F y  $\bar{S}$ . Implícitamente, su propuesta y la actual no consideran que los óxidos restantes de menor importancia (los álcalis, el MgO, etc...) puedan combinarse con el agua. Esto implica que en la reacción del cemento, estos óxidos entran en el producto de la hidratación sin un aumento de masa debido al agua enlazada. Como  $x_{RO}$  generalmente es pequeño (por ejemplo, véase la Tabla 1), se permite esta hipótesis.

#### 4. Reacciones de las fases del silicato de calcio

Powers y Brownyard (1948) presentaron una revisión de la literatura de los productos de las reacciones y conocían que los productos de las fases  $C_3S$  y  $C_2S$  del clínker eran un CH "microcristalino" y un "gel coloidal", también denominados como "silicato acuoso coloidal" e "hidrato del silicato de calcio" (p. 106-132, p. 260, p. 488). En uno de los últimos trabajos, este producto fue llamado "gel de tobermorita" (Brunauer et al. (1958), Brunauer y Greenberg (1960), Kantro et al. (1960), Brunauer y Kantro (1964), Kantro et al. (1966)); hoy en día, generalmente, se denomina gel C-S-H (Taylor (1997)). Se sabe que es un material poco cristalino y casi amorfo.

Tanto las fases del silicato de calcio como los productos de la reacción ya mencionados son abundantes en la pasta de cemento, y aquí se discuten las reacciones que ocurren en caso de que las otras fases del clínker estén ausentes. La reacción conjunta con la fase de la ferrita es tratada por Brouwers (2004). Por consiguiente, aquí se proponen las siguientes relaciones:



Obsérvese que en aquella época  $x$ , es decir, la relación C/S era desconocida, aunque se sabía que la reacción del

$C_2S$  apenas produce CH (según Powers y Brownyard (1948), p. 488). En otras palabras,  $x$  debería de estar cerca de 2, lo cual está de acuerdo con el conocimiento actual de  $x$  que está en el rango de 1,5 a 2. La relación C/S depende, entre otros factores, de las condiciones de la hidratación (en un recipiente cerrado, pasta), del tamaño de partícula, de la edad y del método analítico empleado (Taylor (1997)).

La ecuación (4.2) fue propuesta por Locher (1966), quién fue el primero en relacionar el agua no-evaporable total del cemento pòrtland (no así el  $C_3S$  en particular) determinada con el método de Powers y Brownyard (1948), con la hidratación del  $C_3S$ .

Obsérvese que  $(2 - x + y)$  y  $(3 - x + y)$  corresponden a  $n_{Hr}$  y que  $n_{C_2S}$  y  $n_{C_3S}$  en las ecuaciones (4.1) y (4.2), respectivamente. El valor de  $n_H$  depende de las condiciones de secado: véanse las ecuaciones (3.5) y (3.12) para obtener los valores correspondientes en los estados de P-secado y saturado, respectivamente.

#### Estado P-secado

De acuerdo con los resultados de Brunauer et al. (1958), Brunauer y Greenberg (1960) y Kantro et al. (1966), el P-secado elimina solamente el agua del gel C-S-H pero no el del CH y esto no afecta al cociente C/S ( $x$ ) del gel C-S-H.

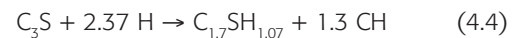
El análisis de rayos X del  $C_2S$  sometido a P-secado y del  $C_3S$ /alita realizado por Kantro et al. (1966) reveló que las cantidades  $(x - y)$  eran de 0,5 y 0,4 en el gel C-S-H formado por el  $C_2S$  y el  $C_3S$ /alita, respectivamente. Estos valores son estables hasta 1700 días para las relaciones agua-cemento que van de 0,45 a 0,7. De la ecuación (3.5), se obtienen  $n_{C_2S} = 1$  y  $n_{H,n} = 1,51$  para la reacción del  $C_2S$ , así que  $(x - y)$  es igual a 0,49. Para la reacción del  $C_3S$ /alita se obtienen  $n_{C_3S} = 1$  y  $n_{H,n} = 2,37$ , por lo tanto  $(x - y) = 0,63$ . Para el  $C_2S$ , la concordancia con los valores antedichos de Kantro et al. (1966) es excelente y para el  $C_3S$ /alita es muy buena. Se observa que Locher (1966) encontró experimentalmente un  $n_{H,n} = 2,66$ ; es decir, que el coeficiente de  $C_3S$  en la ecuación (3.2) es 0,21 en vez de 0,187. Este valor corresponde con  $(x - y) = 0,34$ ; este valor está más en concordancia con el valor ya mencionado por Kantro et al. (1966).



El volumen específico (densidad) del cemento hidratado viene de la ecuación (2.19), en la cual se han substituido los valores  $v_c$  ( $= 1/\rho_c$ , véase la Tabla 2 para los valores de  $C_2S$  y  $C_3S$ ),  $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $w_r/c$  (ecuación (3.2)); el  $\rho_{hc}$  resultante se incluye en la Tabla 4a ( $\rho_{hc} = 1/v_{hc}$ ). Para la reacción del  $C_3S$ ,  $x_{C_3S} = 1$  en la ecuación (3.2), mientras que para la reacción del  $C_2S$ ,  $x_{C_2S} = 1$  en la ecuación (3.2). Por tanto, el  $C_3S$  hidratado sometido a P-secado tiene una densidad menor que el  $C_2S$  debido a que el producto de la reacción del  $C_3S$  contiene, relativamente, más CH, el cual tiene una densidad menor que la densidad intrínseca del gel C-S-H, como se verá más adelante.

Esta densidad (recíproca del volumen específico) del gel C-S-H sometida a P-secado es una propiedad interesante. Es necesario especificar la relación C/S,  $x$  en las ecuaciones (4.1) y (4.2) para determinar las cantidades de los dos productos de la reacción formados. A menudo se encuentra un valor medio de 1,7 y generalmente se acepta (Brunauer et al. (1958), Brunauer y Greenberg (1960), Copeland y Kantro (1964),

Locher (1966), Young y Hansen (1987), Taylor (1997)). Este valor produce las reacciones aproximadas siguientes:



La masa molecular que resulta del gel C-S-H se incluye en la Tabla 4b. La densidad del cemento hidratado, que se compone del gel C-S-H y del CH (los miembros de la derecha de las ecuaciones (4.3) y (4.4)), será:

$$\rho_{hc} = y_{C-S-H} \rho_{C-S-H} + y_{CH} \rho_{CH} \quad (4.5)$$

En la ecuación (4.5),  $y_{C-S-H}$  e  $y_{CH}$  representan las fracciones del volumen del gel C-S-H y del CH en el cemento hidratado, respectivamente, por lo que  $y_{C-S-H} + y_{CH} = 1$ . Son conocidos ambos valores,  $\rho_{CH}$  (Tabla 2) y  $\rho_{hc}$  (Tabla 4a), que aparecen en la ecuación (4.5). Reescribiendo la ecuación (4.5) se tiene

**Tabla 4a.- Propiedades del  $C_3S$  y del  $C_2S$  y de sus productos de hidratación (gel C-S-H + CH),  $v_c$  se toma de la Tabla 1,  $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y  $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$  (\*) ó  $v_g = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (\*\*). Las propiedades se calculan usando los valores de  $w_r/c$ ,  $w_g/c$  y  $w_d/c$  según lo dado en las ecuaciones (3.2), (3.13) y (3.11), respectivamente, substituyendo  $x_{C_3S} = 1$  y  $x_{C_2S} = 1$ .**

Minerales del clinker	$v_c$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{hc}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$vd$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{hp}$ (P-secado) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{hp}$ (saturado) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\Phi_g$	$V_s/V_{w,c}$
$C_3S^*$	0,321	2,61	0,080	2,02	2,27	23 %	6,7 %
$C_2S^*$	0,301	2,79	0,82	1,90	2,26	32%	6,6%
$C_3S^{**}$	0,321	2,61	0,84	1,97	2,22	24 %	5,2 %
$C_2S^{**}$	0,301	2,79	0,88	1,84	2,18	34 %	4,4 %

**Tabla 4b.- Propiedades del gel C-S-H formado de las reacciones de hidratación del  $C_3S$  y del  $C_2S$ , basadas en los datos de la Tabla 4a, en donde se utiliza para el gel C-S-H saturado:  $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$  (\*) ó  $v_g = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (\*\*).**

Fuente (Estado)	Composición gel C-S-H	$M_{\text{GEL C-S-H}}$ ( $\text{g}/\text{mol}$ )	$\rho_{\text{GEL C-S-H}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\omega_{\text{GEL C-S-H}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$x_{\text{GEL C-S-H}}$	$y_{\text{GEL C-S-H}}$	$\phi_{\text{GEL C-S-H}}$
$C_3S$ (P-secado)	$C_{1,7}SH_{1,07}$	174,70	2,87	60,96	0,64	0,59	-
$C_2S$ (P-secado)	$C_{1,7}SH_{1,21}$	177,24	2,88	61,47	0,89	0,86	-
$C_3S$ (saturado)*	$C_{1,7}SH_{2,93}$	208,26	2,28	91,17	0,68	0,68	33%
$C_2S$ (saturado)*	$C_{1,7}SH_{3,28}$	214,44	2,26	94,95	0,91	0,91	35%
$C_3S$ (saturado)**	$C_{1,7}SH_{2,93}$	208,26	2,20	94,52	0,68	0,69	36%
$C_2S$ (saturado)**	$C_{1,7}SH_{3,28}$	214,44	2,17	98,67	0,91	0,91	38%

$$\rho_{C-S-H} = \frac{\rho_{hc} - y_{CH}\rho_{CH}}{1 - y_{CH}} \quad (4.6)$$

La fracción del volumen se relaciona con la fracción total mediante

$$y_{CH} = \frac{x_{CH}\rho_{hc}}{\rho_{CH}} \quad (4.7)$$

La fracción de la masa del CH en el  $C_2S$  del clínker hidratado se puede deducir de la ecuación (4.1) y se obtiene

$$x_{CH} = \frac{(2-x)M_{CH}}{M_{C_2S} + (2-x+y)M_H} \quad (4.8)$$

Sustituyendo  $M_{CH}$ ,  $M_H$ ,  $M_{C_2S}$  (Tabla 2) y ( $2 - x + y = 1,51$ , véase la ecuación (4.3)), se obtiene  $x_{CH}$  y  $x_{C-S-H}$  (Tabla 4b). Con el  $\rho_{hc}$  (Tabla 4a) y el  $\rho_{CH}$  (Tabla 2), la ecuación (4.7) da  $y_{CH}$  y  $y_{C-S-H}$  y la ecuación (4.6) da la densidad intrínseca del gel C-S-H:  $\rho_{C-S-H} = 2,88 \text{ g/cm}^3$  (incluidos en la Tabla 4b). Se puede ver que el  $y_{C-S-H}$  es, de hecho, menor que el  $x_{C-S-H}$  para la densidad del gel C-S-H (P-secado) es mayor que la del CH (Tablas 2 y 4b). De forma similar, el  $\rho_{C-S-H}$  de la reacción del  $C_3S$  se puede calcular empleando las ecuaciones (4.6)-(4.8); si se sustituye en la última ( $2 - x$ ) por ( $3 - x$ ),  $M_{C_2S}$  por  $M_{C_3S}$  y ( $2 - x + y = 1,51$ ) por ( $3 - x + y = 2,37$ ), dará como resultado  $\rho_{C-S-H} = 2,87 \text{ g/cm}^3$ ; este valor se incluye en la Tabla 4b.

Todos los valores calculados para  $\rho_{C-S-H}$  están en el mismo rango que los valores divulgados por Brunauer et al. (1958) y por Brunauer y Greenberg (1960) para la densidad intrínseca del gel C-S-H, así como con los de Feldman (1972) quien obtuvo  $\rho_{C-S-H} = 2,74 \text{ g/cm}^3$  para el gel C-S-H producido por el  $C_3S$  de la pasta hidratada (para el  $C_3S$  hidratado –encapsulado–, por otra parte, obtuvo  $\rho_{C-S-H} = 2,38 \text{ g/cm}^3$ ). Empleando las densidades calculadas y la masa molecular, también se puede calcular el volumen específico molar del gel C-S-H ( $\rho_{C-S-H}$ ); Tabla 4b.

Se observa que este último valor también se puede obtener de una manera alternativa: el volumen molar total del lado derecho de la ecuación (4.3) es igual al volumen molar del lado izquierdo, en donde el agua que reacciona está comprimida, siendo  $0,72 \times 18,02 \text{ cm}^3/\text{mol} = 12,97 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $w_{H,n}$ ). Deduciendo el volumen equivalente a 0,3 moles de CH se obtiene entonces el mismo volumen molar del gel C-S-H

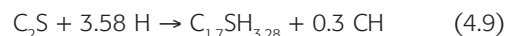
según lo enumerado en la Tabla 4b. El mismo procedimiento se puede realizar con la ecuación (4.4). Conociendo el volumen y la masa molar, la densidad del gel C-S-H se podía calcular posteriormente, etc.

Unos cálculos alternativos con  $x = 1,6$  y  $1,8$  dan como resultado  $\rho_{C-S-H} = 2,90/2,92 \text{ g/cm}^3$  ( $C_3S/C_2S$ ) y  $2,83/2,85 \text{ g/cm}^3$  ( $C_3S/C_2S$ ), respectivamente. Estos valores son casi iguales que los valores encontrados con  $x = 1,7$ , de modo que la densidad intrínseca del gel C-S-H sometido a P-secado obtenida no es sensible a la relación C/S elegida.

Resumiendo, el análisis precedente de los productos P-secados de la hidratación del  $C_2S$  y del  $C_3S$ , y las conclusiones deducidas de todo ello, apoyan los valores de  $w_r/c$  para el  $C_3S$  y el  $C_2S$  según lo dado por la ecuación (3.2) y la validez del volumen específico del agua no-evaporable ( $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) para el  $C_3S$  y el  $C_2S$  hidratados.

### Estado Saturado

El paso siguiente es el estudio de la hidratación del  $C_2S$  y del  $C_3S$  en condiciones saturadas. De la ecuación (3.11) se tiene que ( $2 - x + y = 3,58$ ) y ( $3 - x - y = 4,23$ ) para las reacciones del  $C_2S$  y del  $C_3S$ , respectivamente. Otra vez considerando el valor de  $x = 1,7$ , las ecuaciones (4.1) y (4.2) dan las reacciones siguientes con unos coeficientes aproximados



Empleando las ecuaciones (2.20) y (2.21), se pueden calcular los volúmenes específicos de los productos de la hidratación del  $C_2S$  y del  $C_3S$  (CH y C-S-H); en estado saturado y P-secado, los recíprocos se incluyen en la Tabla 4a. Los  $w_r/c$  y los  $w_g/c$  requeridos a partir de ambas fases del clínker se toman de las ecuaciones (3.2) y (3.13), respectivamente, en donde para la reacción del  $C_3S$  y  $x_{C_3S} = 1$  para la reacción del  $C_2S$ . Los volúmenes específicos de ambas fases del clínker se toman de la Tabla 2. Los resultados se dan para el agua del gel comprimida y sin comprimir. La densidad específica media del "agua comprimida",  $v_{dr}$ , se calcula con la ecuación (2.4) y se incluye también en la Tabla 4a.

Las densidades del producto de la hidratación saturada ( $\rho_{hp}$  tiene por valores de 2,18 g/cm<sup>3</sup> a 2,27 g/cm<sup>3</sup>, Tabla 4a) concuerdan con el valor encontrado por Hansen (citado por Taylor (1997)): 2,18 g/cm<sup>3</sup>. La porosidad de los productos de hidratación (que abarcan al gel C-S-H y al CH),  $\Phi_g$ , se calcula con la ecuación (2.22), y también se incluye en la Tabla 4a. De la Tabla 4a, se comprueba que la  $v_d$  es menor cuando se comprime el agua del gel, y que también la porosidad del gel es menor en el caso del agua del gel comprimida.

Se pueden encontrar en la literatura las densidades del producto de la hidratación corregido para el CH, es decir, la densidad del gel C-S-H saturado. Para la reacción del C<sub>2</sub>S, esta densidad se puede calcular con las ecuaciones (4.6)-(4.8), en donde el  $\rho_{hc}$  será substituido por el  $\rho_{hp}$  (saturado, Tabla 4a) y  $(2 - x + y) = 3,58$  en vez de 1,51. Una vez más, el valor  $x = 1,7$ , y  $M_{CH}$ ,  $\rho_{CH}$  y  $M_{C_2S}$  se toman de la Tabla 2. Este procedimiento da un  $\rho_{hp}$  (saturado) = 2,26/2,17 g/cm<sup>3</sup> (para un  $v_g = 0,9/1$  cm<sup>3</sup>/g) para la densidad del gel C-S-H saturado (Tabla 4b). La repetición del cálculo para la reacción del C<sub>3</sub>S da 2,28/2,20 g/cm<sup>3</sup> (Tabla 4b). De lo cual se deduce que no se diferencian mucho las densidades del gel C-S-H saturado, del CH y del producto de la hidratación saturada (una mezcla del gel C-S-H y del CH). Los valores calculados de  $x_{C-S-H}$  y de  $\rho_{C-S-H}$  en estado saturado se resumen en la Tabla 4b. Puesto que las densidades del gel C-S-H saturado y del CH son comparables, el volumen (y) y las fracciones másicas (x) también son comparables (Tabla 4b).

Un vistazo a la Tabla 4a revela que la porosidad  $\Phi_g$  del producto de hidratación (espacio del gel) producido por la reacción del C<sub>2</sub>S (32-34%) es mayor que la de la reacción del C<sub>3</sub>S (23-24%). Esto era de esperar, ya que esta última reacción forma relativamente más gel C-S-H (compárese la ecuación (4.4) con la ecuación (4.3)), y este gel C-S-H saturado contiene el agua del gel de todos los productos de la hidratación. Debido a que el gel C-S-H es mucho más poroso que el CH cristalino (porosidad casi cero), las porosidades del gel C-S-H se pueden determinar mediante las porosidades totales  $\Phi_g$  enumeradas en la Tabla 4a. Si se supone que la porosidad del CH es insignificante, es decir, asignando el espacio del gel totalmente a la fase del gel C-S-H, se obtiene

$$\Phi_g = Y_{C-S-H} \Phi_{C-S-H} \quad (4.11)$$

Dando  $\Phi_{C-S-H} = 35/38\%$  ( $v_g = 0,9/1$  cm<sup>3</sup>/g). De igual manera,  $\Phi_{C-S-H}$  se puede calcular de la reacción del C<sub>3</sub>S, dando  $\Phi_{C-S-H} = 33/36\%$  (incluido en la Tabla 4b). Los cálculos con  $x = 1,6$  y  $x = 1,8$  dan valores muy cercanos a los anteriores, de modo que el resultado obtenido no es muy sensible a la relación C/S elegida. Además, el C<sub>2</sub>S y el C<sub>3</sub>S parecen producir un gel C-S-H de una porosidad similar con un valor típico del 34% (suponiendo agua del gel comprimida) ó del 37% (agua del gel sin comprimir). Este ("gel") espacio se llenará realmente con 2,06 moles de agua (= 3,58 - 1,51, es decir, el agua total menos el agua no-evaporable) por mol del gel C-S-H (del C<sub>2</sub>S) ó con 1,86 moles de agua (= 4,23 - 2,37) por mol del gel C-S-H (del C<sub>3</sub>S) cuando el producto de la hidratación sometido a P-secado (más particularmente la parte del gel C-S-H correspondiente) se satura con agua.

Los cálculos con agua del gel sin comprimir revelan, según lo esperado, que la porosidad del gel C-S-H aumenta al mismo ritmo (el 10%) que el aumento del volumen específico del agua (Tabla 4b). Los datos de la sección anterior sugieren que el  $v_g = 0,9$  cm<sup>3</sup>/g sea el valor más probable, por lo que los valores de las Tablas 4a y 4b, basados en el agua del gel comprimida son los preferidos. También se ha incluido en la Tabla 4a, la masa del agua embebida,  $V_g/v_{wc}$  que está en concordancia con los valores previamente encontrados (Czernin (1956), Tazawa et al. (1995)) cuando el agua del gel está comprimida. Como el C<sub>2</sub>S y el C<sub>3</sub>S son las fases mayoritarias del clínker el gel C-S-H y el CH son los principales productos de la reacción, la ganancia de agua justifica una vez más un valor de  $v_g = 0,9$  cm<sup>3</sup>/g para el agua del gel C-S-H.

Además, hay que observar que los volúmenes específicos molares del gel C-S-H también se habrían podido obtener con los volúmenes específicos totales de los lados derechos de las ecuaciones (4.9) y (4.10), restando los volúmenes del CH, y teniendo en cuenta que parte del agua se comprime hasta 12,97 cm<sup>3</sup>/mol (agua no-evaporable) y la parte del agua del gel hasta  $0,9 \times 18,02$  cm<sup>3</sup>/mol = 16,22 cm<sup>3</sup>/mol ( $\omega_{H_2O}$ ).

Los valores de H/S para el gel C-S-H saturado encontrados aquí son menores que el cociente H/S propuesto por Young y Hansen (1987). Estos autores estudiaron la reacción del C<sub>3</sub>S puro y completamente hidratado proponiendo valores de C/S = 1,7 y de H/S = 4 para el gel C-S-H formado. Este contenido de

agua se basa en las curvas dinámicas de pérdida del peso-retracción de probetas finas de pasta del  $C_3S$ ; en donde no se detalló el tiempo dado para la hidratación. Lu et al. (1993) vieron que el cociente H/S disminuye con el tiempo de hidratación: H/S = 4,56 (3 días), 3,93 (28 días) y 3,60 (60 días). El valor de H/S después de 126-479 días de curado obtenido aquí, es de H/S = 3,2 y es compatible con esta tendencia. Es decir, el gel C-S-H saturado de agua enlaza un exceso de agua a edades tempranas ("sobresaturación"), que es posteriormente liberada.

Considerando el elevado valor de H/S ya mencionado, Young y Hansen (1987) encontraron por extrapolación que la densidad del gel C-S-H debe ir de 1,85 a 1,90 g/cm<sup>3</sup> en estado saturado. Los autores compararon esto con la densidad del "gel" saturado de 1,76 g/cm<sup>3</sup> "según lo calculado por Powers (1964)". Pero Powers (1964) realmente dijo que el "peso seco del gel del cemento" (es decir, el producto de la hidratación seco) tiene un valor de 0,567 cm<sup>3</sup>/g (= 1,76 g/cm<sup>3</sup>), por lo tanto, no se refiere al "gel saturado" (producto de hidratación) si no al "gel seco", es decir,  $\rho_{hp}$  (P-secado).

Por otra parte, el cociente H/S para el gel C-S-H saturado encontrado aquí está en concordancia con los valores hallados por Fujii y Kondo (1981, 1983) y Taylor (1985). De acuerdo con los geles C-S-H sintetizados de una solución, los primeros autores encontraron la composición  $C_xSH_{x+0.8}$  y más tarde  $C_xSH_{x+0.92}$ . Los autores consideraron que el gel C-S-H era una solución sólida del CH y de un hidrato del silicato de calcio. De acuerdo con un análisis experimental de pastas de cemento maduras, Taylor (1985) obtuvo una formulación similar para el gel C-S-H saturado:  $C_xSH_{x+1.7}$ . Substituyendo  $x = 1,7$  en estas fórmulas se obtienen unas composiciones más cercanas a  $C_{1.7}SH_{3.2}$ , encontrado aquí.

De acuerdo con la sección anterior y con la discusión precedente sobre la hidratación de la alita y de la belita, se concluye aquí que para el cemento (y para el gel C-S-H) la densidad del producto de hidratación saturado,  $\rho_{hp}$  (saturado) habitualmente es 2,25 g/cm<sup>3</sup>.

## Discusión

Para facilitar el modelado de las reacciones de hidratación del cemento, es deseable definir una composición, un volu-

men molar y una densidad del gel C-S-H (madura) P-secado y saturada, que se pueda utilizar en las reacciones del  $C_3S$  y del  $C_2S$ . En base a los resultados expuestos, una formulación global representativa del gel C-S-H sometido a P-secado podría ser el  $C_{1.7}SH_{1.2}$ , con una densidad de 2,86 g/cm<sup>3</sup> (Tabla 2). Esta densidad se basa en los volúmenes molares específicos que se obtienen del presente análisis de las reacciones del  $C_3S$  y del  $C_2S$ , en donde la diferencia del contenido de agua no-evaporable se tiene en cuenta al emplear 12,97 cm<sup>3</sup>/mol como volumen molar eficaz del agua combinada. En base a los valores de la Tabla 4b, en el caso de agua del gel comprimida ( $\omega_{Hg} = 16,22$  cm<sup>3</sup>/mol), se tiene que  $C_{1.7}SH_{3.2}$  ( $M_{C-S-H} = 213,1$  g/mol), y  $\omega_{C-S-H} = 94,6$  cm<sup>3</sup>/mol (es decir,  $\rho_{C-S-H} = 2,25$  g/cm<sup>3</sup> y  $\Phi_{C-S-H} = 34\%$ ) proporcionan los mejores resultados. En la Tabla 2, se presentan las composiciones propuestas del gel C-S-H y sus propiedades. Este volumen molar se basa en los volúmenes molares específicos del gel C-S-H obtenidos del presente análisis de las reacciones del  $C_3S$  y del  $C_2S$  (Tabla 4b), por lo que la diferencia en el contenido de agua del gel se tiene en cuenta al utilizar 16,22 cm<sup>3</sup>/mol como volumen molar de este agua.

Para el cálculo del volumen molar del gel C-S-H saturado que tenga un contenido de agua mayor (por ejemplo, pasta joven), de la sección anterior se tiene que el agua adicional (capas) no se comprimirá y se deberá asignar un volumen molar específico de 18,02 cm<sup>3</sup>/mol (pues muy probablemente, sólo las primeras 2 capas del agua se comprimen). Por lo tanto, la densidad y la porosidad se pueden expresar como sigue

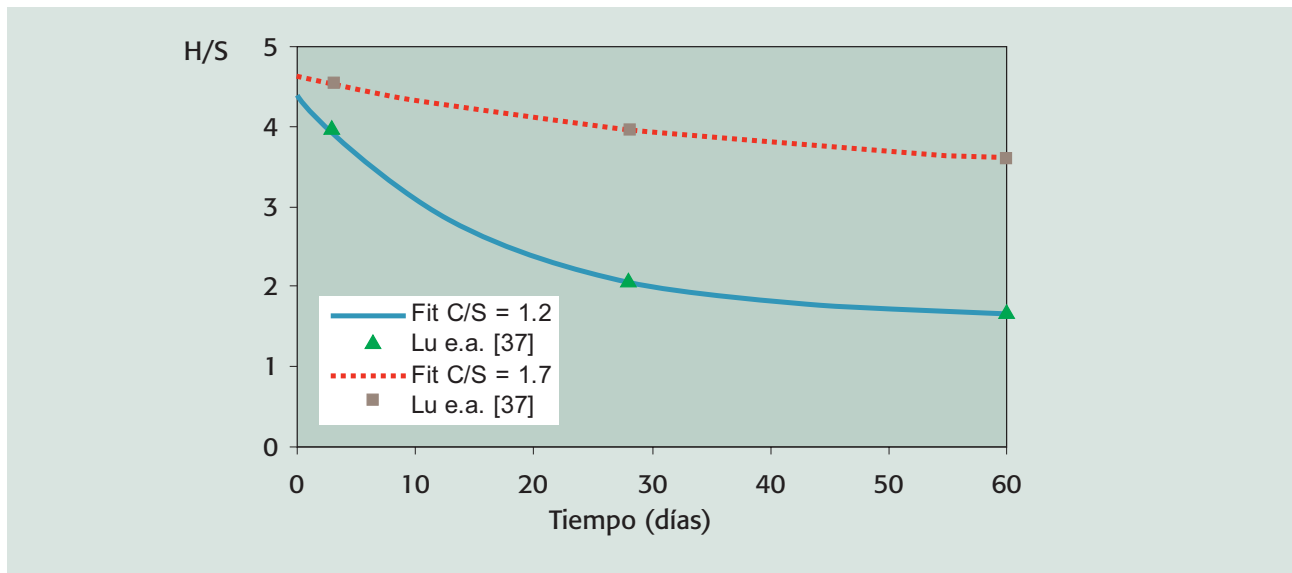
$$\rho_{C_{1.7}SH_{3.2+y}} = \frac{213.09 + 18.02y}{94.60 + 18.02y} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad (4.12)$$

$$\Phi_{C_{1.7}SH_{3.2+y}} = \frac{32.44 + 18.02y}{94.60 + 18.02y} \quad (4.13)$$

Respectivamente, con  $y \geq 0$ . Para  $y = 0$ , las ecuaciones (4.12) y (4.13) dan los valores incluidos en la Tabla 2.

Según Lu et al. (1993) el cociente H/S disminuye con el tiempo de hidratación: H/S = 4,56 (3 días), 3,93 (28 días) y 3,60 (60 días), lo que implica que:  $y = 1.36$  (3 días),  $y = 0,73$  (28 días),  $y = 0,40$  (60 días), si la pasta está sobresaturada, mientras que de este estudio se llega a que el valor  $y =$

Figura 5.- Datos experimentales de Lu et al. (1993) y las correlaciones.



0 para la pasta madura saturada (envejecida durante medio año o más tiempo). Si se ajusta una función de la forma  $H/S = 3,2 + y = 3,2 + g_1 \exp(-g_2 t)$ , con los datos de Lu et al. (1993), dan  $g_1 = 4,60$  y  $g_2 = - 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ día}^{-1}$ . En la Figura 5 se representan los datos y el ajuste.

Cuándo la humedad relativa está por debajo del 100%, se aplica  $-2 \leq y < 0$ . El valor de  $y$  en función de la humedad relativa se determina con la isoterma del gel del cemento ("fig. 4.2", p. 554) dada por Powers y Brownyard (1948) y suponiendo que esta isoterma es aplicable al gel C-S-H puro, ya que es el producto más abundante de la reacción. La mencionada isoterma del gel relaciona  $w_g/V_m$  con la humedad relativa, y para humedades relativas en torno al ~0% (P-secado) y 100%, las cantidades de  $w_g/V_m$  son 0 y 4, respectivamente (véase la sección 3), que corresponderá a 0 ( $y = -2$ ) y 2 ( $y = 0$ ) moles de agua del gel retenidos, respectivamente. Para humedades relativas del 11%, 40% y 80%,  $w_g/V_m$  toma valores de 0,8, de 1,5 y de 2,5, respectivamente, correspondiendo a  $C_{1,7}SH_{1,6}$  ( $y = -1,6$ ),  $C_{1,7}SH_2$  ( $y = -1,2$ ) y  $C_{1,7}SH_{2,5}$  ( $y = -0,7$ ), respectivamente. La composición con un 11% de H.R. está en consonancia con los valores presentados por Taylor (1997), y el contenido de agua es menor (de nuevo) que el encontrado por Young y Hansen (1987);  $C_{1,7}SH_{2,1}$ . Esta diferencia pudo deberse a las edades de sus pastas, según lo discutido anteriormente. Para  $-2 \leq y < 0$ , el espacio del gel ya no se llena totalmente de agua.

En base a este concepto, el espacio del gel todavía se sitúa en  $2 \times 16,22 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $= 32,44 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) por mol de gel C-S-H. La porosidad proviene así de la ecuación (4.13) para cualquier humedad relativa, H.R., sustituyendo  $y = 0$  da el 34% previamente mencionado.

En el rango  $-2 \leq y < 0$ , el espacio del gel no se llena totalmente de agua, mientras que el volumen total del gel C-S-H sigue manteniéndose constante. Por lo tanto, la densidad en este rango es

$$\rho_{C_{1,7}SH_{3,2+y}} = \frac{213.09 + 18.02y}{94.60} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad (4.14)$$

Previamente se han especificado algunas propiedades físicas del gel C-S-H para  $C/S = 1,7$ , (sobre-) saturado para diversas edades, y no saturado (cuando la H.R. es inferior al 100%). También es posible determinar las propiedades para un  $C/S \neq 1.7$ , basándose en la información del presente estudio.

Como primera etapa, se considera la composición en el estado de P-secado. Según lo discutido anteriormente en esta sección, Kantro et al. (1966) y Taylor (1985) encontraron las formulaciones del tipo  $C_xSH_{x+y}$  aplicables a  $1 \leq x \leq 2$ , donde  $y$  es  $-0,5$  y  $-0,25$ , respectivamente. Lu et al. (1993) encontraron valores de  $x = 1,2$  y  $y = -0,70$  después de 60 días. Por consiguiente, la formulación  $C_xSH_{x-0,5}$  parece apropiada para

el gel C-S-H sometido a P-secado, esto implica que C y H se han reducido de igual manera. Esto es compatible con Fujii y Kondo (1981, 1983), que modelaron al gel C-S-H como una solución sólida del CH y de un hidrato del silicato de calcio. En consecuencia, un cambio en la relación C/S (x) del gel C-S-H se modela como un cambio en el contenido del CH; utilizando las masas molares y los volúmenes del  $C_{1,7}SH_{1,2}$  y del CH (Tabla 2), se propone la expresión siguiente para el gel C-S-H sometido a P-secado, en caso de que  $C/S \neq 1,7$ :

$$\rho_{C,S,H_{x-0,5}} = \frac{177.05 + 74.10 \cdot (x-1.7)}{62 + 33.05 \cdot (x-1.7)} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] = \frac{51.08 + 74.10x}{5.82 + 33.05x} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad (4.15)$$

El paso siguiente es la determinación de la composición y de las propiedades físicas del gel C-S-H saturado. De la literatura no se puede obtener sin ambigüedad la cantidad de agua evaporable para  $C/S \neq 1,7$ . Por consiguiente, se discuten dos situaciones.

**Caso 1** Agua del "gel" constante. Fujii y Kondo (1981, 1983) y Taylor (1985) encontraron formulaciones del tipo  $C_xSH_{x+y}$  para el gel C-S-H saturado, al igual que para el gel C-S-H obtenido con P-secado, en donde  $y = 0,8-1,7$ . Taylor (1985) da un valor de  $y = 1,7$  para el gel C-S-H saturado y un valor de  $y = -0,25$  para el gel C-S-H obtenido con P-secado, lo que implica que 1,95 moles adicionales de agua están retenidos por cada 1 mol de gel C-S-H obtenido con P-secado que se satura, sin importar el valor de x. Para un valor de  $x = 1,7$ , la relación H/S de 1,95 es compatible con el valor encontrado aquí de  $H/S = 2$ . De acuerdo con la literatura precedente, un cambio en el cociente de C/S (x) del gel C-S-H se modela con un cambio en el contenido del CH, mientras que la cantidad de agua del gel permanece constante. Empleando las masas molares y los volúmenes del  $C_{1,7}SH_{3,2}$  y del CH (Tabla 2), se propone la expresión siguiente para el gel C-S-H saturado, con una relación  $C/S \neq 1,7$  y un rango de  $-2 \leq y < 0$ :

$$\rho_{C,S,H_{x+1,5+y}} = \frac{213.09 + 74.10 \cdot (x-1.7) + 18.02y}{94.60 + 33.05 \cdot (x-1.7)} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] = \frac{87.12 + 74.10x + 18.02y}{38.42 + 33.05x} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad (4.16)$$

Véase también la ecuación (4.14) obtenida para la pasta madura. Para un rango de  $-2 \leq y < 0$ , el espacio del gel

no se llena totalmente de agua, pero su volumen no se ve afectado.

De acuerdo con el presente modelo del gel C-S-H, el espacio del gel asciende a  $2 \times 16.22 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $= 32.44 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) por mol del gel C-S-H, para todos los valores de C/S y para  $-2 \leq y < 0$  (para todas las HR) por lo tanto, la porosidad será

$$\Phi_{C,S,H_{x+1,5}} = \frac{32.44}{94.60 + 33.05 \cdot (x-1.7)} \quad (4.17)$$

Según esta ecuación, la porosidad del gel aumenta con un C/S (x) menor ya que el agua del "gel" contiene 2 moles de agua por mol de gel C-S-H, mientras que la masa obtenida con P-secado disminuye.

Según lo dicho, el presente modelo del gel C-S-H se basa en el concepto del agua del gel de relación 2 H/S, para todos los cocientes de C/S. Para determinar y, en función de la H.R., se podría utilizar, de nuevo, la información proporcionada por la isoterma del gel para  $C/S = 1,7$ , dando las expresiones generales  $C_xSH_{x-0,1}$  ( $y = -1,6$ ),  $C_xSH_{x+0,3}$  ( $y = -1,2$ ) y  $C_xSH_{x+0,8}$  ( $y = -0,7$ ) para una humedad relativa del 11%, del 40% y del 80%, respectivamente, aplicables a cualquier C/S.

**Caso 2** Agua del "gel" variable. Lu et al. (1993) encontraron que la cantidad de agua del gel es menor cuando C/S disminuye de 1,7 a 1,2. También para  $C/S = 1,2$  midieron un cociente de H/S que disminuía con el tiempo de hidratación:  $H/S = 3,89$  (3 días),  $2,07$  (28 días) y  $1,66$  (60 días), lo que implica que el gel C-S-H maduro y saturado tiende a la formulación  $C_{1,2}SH_{1,6}$ . Se ajustó una función de la forma  $H/S = 1,6 + y = 1,6 + g_1 \exp(-g_2 t)$  con los datos de Lu et al. (1993), dando  $g_1 = 4,39$  y  $g_2 = -6,39 \cdot 10^{-2} \text{ día}^{-1}$ . En la Figura 5, se incluyen los datos y la correlación. El valor menor de  $g_2$  y la figura indican que el gel C-S-H puzolánico tiende más rápidamente a su último valor que el gel C-S-H del cemento pórtland puro ( $C/S = 1,7$ ). La formulación encontrada por Lu et al. (1993) también indica que el agua del gel supone en torno a 1 H/S cuando  $C/S = 1,2$ , y no al valor de 2 H/S. Una reducción del cociente de C/S de 0,5 parece producir una reducción del agua del gel de 1 H/S. Por lo tanto, la cantidad del agua del gel se modela como  $H/S = (2x - 1,4)$  en vez de  $H/S = 2$ . Consecuentemente, se pueden deducir las formula-

ciones alternativas siguientes para la densidad y la porosidad del gel C-S-H:

(4.18)

$$\rho_{C_1,7SH_{3,2-1,9+y}} = \frac{213.09 + 74.10 \cdot (x-1.7) + 18.02 \cdot (y+2x-3.4)}{94.60 + 33.05 \cdot (x-1.7) + 16.22 \cdot (2x-3.4) + 18.02y} \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$$

$$= \frac{25.85 + 110.14x + 18.02y}{-16.73 + 65.49x + 18.02y} \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$$

(4.19)

$$\Phi_{C_1,7SH_{3,2-1,9+y}} = \frac{32.44 + 16.22 \cdot (2x-3.4) + 18.02y}{94.60 + 33.05 \cdot (x-1.7) + 16.22 \cdot (2x-3.4) + 18.02y}$$

$$= \frac{-22.71 + 32.44x + 18.02y}{-16.73 + 65.49x + 18.02y} \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$$

con  $y \geq 0$ . Para  $y = 0$  y  $C/S = 1.7$ , las ecuaciones (4.18) y (4.19) dan los valores incluidos en la Tabla 2. La cantidad de agua del gel variable (espacio del gel) se considera que está en torno a  $16,22 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Por otra parte, para la pasta joven y sobresaturada ( $y \geq 0$ ) el agua adicional (capas) no se comprime y se le asigna un volumen molar específico de  $18,02 \text{ cm}^3/\text{mol}$  en las ecuaciones (4.18) y (4.19). La Figura 2 muestra el valor de  $y$  en función de la edad para los valores de  $C/S = 1,2$  y  $1,7$ .

Para el gel C-S-H no saturado se tiene que  $-(2x - 1,4) \leq y < 0$ ; empleando las masas molares y los volúmenes de

$C_{1,7}SH_{3,2}$  y de CH (Tabla 2), se propone la expresión siguiente para el gel C-S-H saturado, con una relación  $C/S \neq 1,7$  y un rango  $-(2x - 1,4) \leq y < 0$ :

(4.20)

$$\rho_{C_1,7SH_{3,2-1,9+y}} = \frac{213.09 + (x-1.7) \cdot 74.10 + 18.02 \cdot (y+2x-3.4)}{94.60 + (x-1.7) \cdot 33.05 + (2x-3.4) \cdot 16.22} \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$$

$$= \frac{25.85 + 110.14x + 18.02y}{-16.73 + 65.49x} \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$$

véase también la ecuación (4.14) que se obtiene para la pasta madura. Para el rango  $-(2x - 1,4) \leq y < 0$ , el espacio del gel no se llena totalmente de agua. Por lo tanto, para todas las relaciones  $C/S$  y para el rango  $-(2x - 1,4) \leq y < 0$  (para todas las humedades relativas), la porosidad queda como

(4.21)

$$\Phi_{C_1,7SH_{3,2-1,9+y}} = \frac{32.44 + 16.22 \cdot (2x-3.4)}{94.60 + 33.05 \cdot (x-1.7) + 16.22 \cdot (2x-3.4)}$$

$$= \frac{-22.71 + 32.44x}{-16.73 + 65.49x}$$

En contraste con la ecuación (4.17), al reducir el valor de  $C/S$  el volumen del gel C-S-H maduro también se reduce.

En la Figura 6a, los volúmenes del gel C-S-H según las ecuaciones (4.17) y (4.21) se representan en función de

Figura 6a.- La porosidad del gel C-S-H versus el C/S para el caso 1 (el agua del gel es constante: 2 H/S) y caso 2 (el agua del gel depende del cociente C/S).

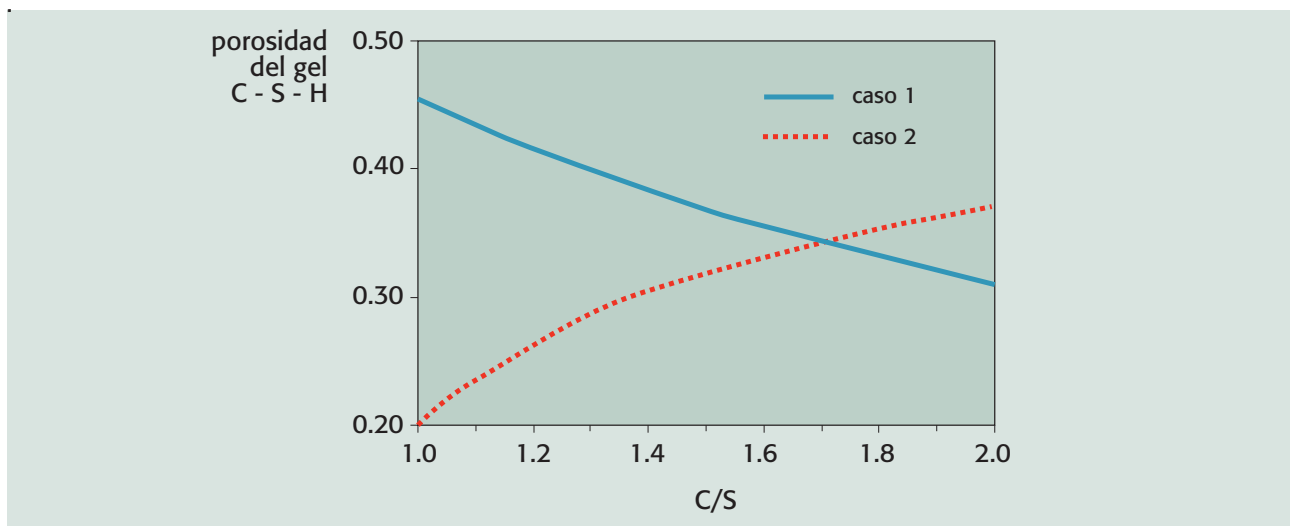
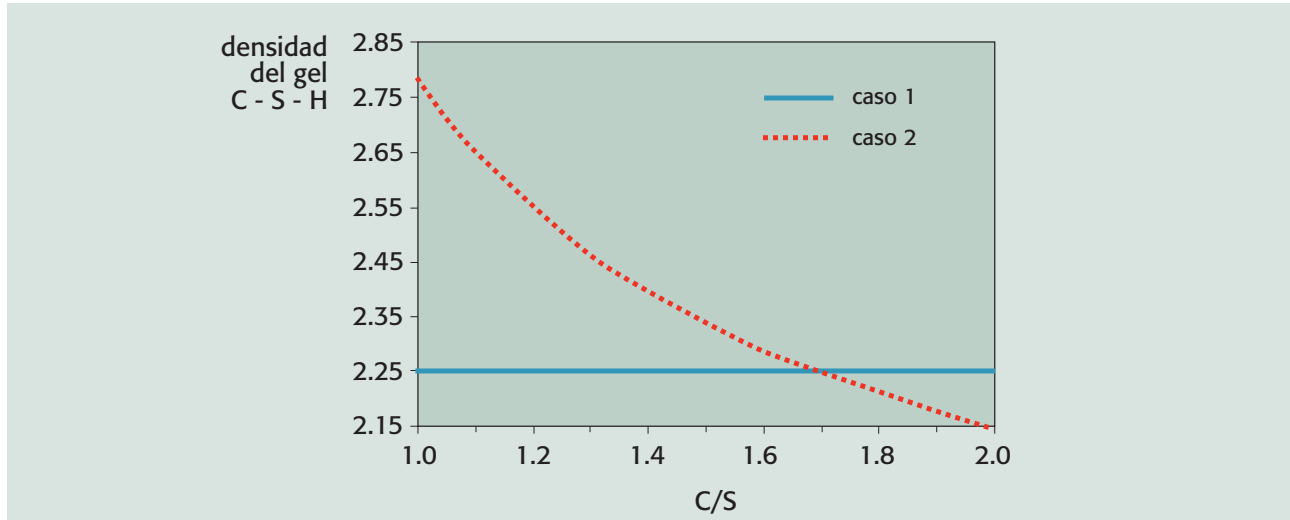


Figura 6b.- La densidad del gel C-S-H saturado en g/cm<sup>3</sup> versus el C/S para el caso 1 (el agua del gel es constante: 2 H/S) y para el caso 2 (el agua del gel depende del cociente C/S).



C/S. En la Figura 6b, se representan las densidades del gel C-S-H saturado ( $y = 0$ ) según las ecuaciones (4.16) y (4.18) en función de C/S. Se puede comprobar que, según lo esperado, ambos modelos dan  $\Phi_{C-S-H} = 34\%$  y  $\rho_{C-S-H} = 2,25 \text{ g/cm}^3$  con  $C/S = 1,7$ . Pero para valores  $C/S \neq 1,7$ , ambos casos predicen una tendencia opuesta; el caso 1 presenta una porosidad decreciente con un C/S mayor, mientras que el caso 2 refleja una porosidad creciente al aumentar el C/S. Además, el caso 1 implica una densidad casi constante del gel C-S-H saturado, mientras que en el caso 2 la densidad disminuye al aumentar la relación C/S. Aplicando el caso 1 y el caso 2 a la escoria activada con álcalis, Chen y Brouwers (2006) encontraron que el caso 1 daba el mejor resultado.

### Lista de símbolos

#### Latín

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
B	$= B' + 1 = (w_g + w_n)/w_n$
B'	$w_g/w_n$
c	masa del cemento reaccionado [g]
$c_0$	masa inicial del cemento no reaccionado [g]
C	CaO
$\bar{C}$	$\text{CO}_2$

$C_3A$	aluminato o $C_3A$ puro
CH	portlandita
$C_3S$	alita o $C_3S$ puro
$C_2S$	belita o $C_2S$ puro
C-S-H	silicato de calcio hidratado
$\bar{C}$	anhidrita
$\bar{C}\bar{S}H_{0,5}$	hemi-hidrato
$\bar{C}\bar{S}H_2$	yeso
$C_4AF$	ferrita o $C_4AF$ puro
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
H	$\text{H}_2\text{O}$
k	número de capas adsorbidas del agua del gel
M	masa de 1 mol de sustancia [g/mol]
m	masa de la fase reaccionada o producto formado [g]
m	factor de madurez (grado de hidratación), $c/c_0$
n	número de moles
p	parámetro, $v_c/v_c + w_0/c_0$
H.R.	humedad relativa
RO	óxidos remanentes en el clínker
S	$\text{SiO}_2$
$\bar{S}$	$\text{SO}_3$
UO	óxidos no combinados en el clínker
V	volumen [ $\text{cm}^3$ ]
$V_m$	masa de agua en la primera capa adsorbida [g]
$w_0/c_0$	relación agua/cemento
w	masa de agua reaccionada [g]



$w_0$	masa inicial de agua [g]
$x$	fracción másica
$y$	fracción volúmetrica

## Griego

$\alpha$	grado de carbonatación de la fase del mono-sulfato
$v$	volumen específico [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$\rho$	densidad [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\varphi$	fracción volúmetrica en la pasta (hidratada)
$\Phi$	fracción volúmetrica en el producto de hidratación
$\omega$	volumen molar específico [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

## Subíndice

c	cemento
cb	enlazado químicamente (agua del gel cristalina + agua no evaporable)
cp	porosidad capilar
d	agua comprimida (agua del gel + agua no evaporable)
e	agua evaporable (agua del gel + agua capilar)
g	gel
g C-S-H	gel C-S-H
gcr	gel de productos cristalinos
hc	cemento hidratado
hp	producto de hidratación ("gel")
n	no evaporable
p	porosidad (capilar)
s	retracción
t	total
tp	porosidad total (capilar + porosidad del gel)
tp C-S-H	porosidad total (capilar + porosidad del gel C-S-H)
w	agua capilar
x, y	relaciones molares en las fórmulas químicas
80	al 80% de humedad relativa

La segunda parte de este artículo se publicará en el número 905, septiembre de 2007.