

615 - 45

puzolanas y cementos puzolánicos

F. SORIA SANTAMARIA

Jefe de la división de fábricas piloto del I. E. T. c. c.

Conferencia pronunciada en Madrid el 11 de octubre de 1962 con motivo de la Primera Exposición Internacional de la Construcción

Dos nombres que suenan a viejo, y como esto es verdad sólo en parte, creo conveniente comenzar esta charla haciendo un breve repaso histórico del desarrollo de los conglomerantes hidráulicos.

En la cocción de materias primas de naturaleza caliza, se observó que ciertas de ellas eran capaces de endurecer bajo el agua. Localizada la causa de este fenómeno en las impurezas arcillosas de esta materia prima, se estudiaron y fabricaron materiales de valor hidráulico creciente, llegando a la fabricación de los cementos naturales a partir de margas calizas que se sometían a la cocción tal como se encontraban en la naturaleza.

Manejando composiciones se llegó a la mezcla artificial caliza-arcilla, y con ello al descubrimiento del cemento portland artificial, material cuyo contenido en cal total y su relación con otros óxidos de naturaleza ácida, responsables de la hidraulicidad, encuadraba la experiencia dentro de unos límites de composición.

Los descubrimientos de la ciencia en cuanto a la composición y naturaleza de sus componentes, unidos a las técnicas de fabricación, consiguiendo mayores temperaturas en los hornos y mayores finuras en los productos molidos, permitieron ir creciendo el módulo hidráulico del cemento portland para llegar a saturaciones en cal prácticamente del 100 por 100.

El silicato tricálcico, rey del cemento portland por su papel generador de elevadas resistencias mecánicas iniciales, eleva su porcentaje poco a poco para llegar, en ocasiones, a superar el 70 por 100 de su composición total. Si a esto añadimos el elevado grado de finura conseguido en las modernas instalaciones (factor fundamental en toda velocidad de reacción en que intervienen sólidos), nos encontraremos en las condiciones óptimas de desarrollo inmediato de propiedades mecánico-resistentes bajo el agua.

Estos cementos, verdaderos supercementos, han sido la fiebre de las grandes obras del siglo xx, permitiendo conseguir esbeltas estructuras de gran tonelaje en tiempos récord de construcción.

Pero hacer una obra y hacerla bonita no es todo. Hay que darle persistencia en el tiempo. El cemento no sólo debe adquirir resistencias mecánicas tempranas y elevadas, sino que debe también reunir otra serie de propiedades impuestas por las exigencias de ciertas construcciones, que el cemento de que acabamos de hablar no cumple.

Desde un punto de vista físico-químico los cementos de más alta saturación en cal son los de mayor contenido de energía en estado latente a la hora del proceso de hidratación. Los silicatos bicálcico y tricálcico acaban en un silicato hidratado con una relación cal/sílice del orden de 1,5.

47

Aquí nos encontramos con la *primera desventaja* del cemento portland: liberación de gran cantidad de hidróxido cálcico y el elevado valor de pH que es necesario mantener en el cemento endurecido para que sus componentes permanezcan inalterados. Debe ser superior a 12, y estos valores son muy raros en los materiales que se encuentran en su contacto en la naturaleza, con lo que se crea un grave desequilibrio.

Otra *propiedad* del cemento portland, y en especial de los de alta saturación en cal, indeseable en grandes masas de hormigón, es el carácter fuertemente exotérmico de sus reacciones de hidratación unido a la baja conductibilidad de todo material pétreo: peligro de contracciones y fisuras.

Un *tercer factor* de inestabilidad de los cementos portland se relaciona con la reacción de carácter expansivo de los aluminatos con los sulfatos del medio, reacción que se favorece notablemente cuando el pH del medio es superior a 12.

Consideradas estas desventajas, desde hace ya unos cuantos años, se estudian y emplean cementos que por constitución propia en estado puro o por adiciones adecuadas sobre el cemento portland, crean estabilidad, durabilidad, en la pasta endurecida, manteniendo, y a ser posible mejorando, las buenas cualidades que, indiscutiblemente, tiene el cemento portland.

Con este motivo han nacido los cementos férricos, los cementos de escoria y sulfosiderúrgicos, el cemento aluminoso, los cementos puzolánicos y los cementos sideropuzolánicos.

Esquemáticamente, podemos justificar fácilmente el origen de los cementos mixtos, si observamos ordenadamente la serie de productos que poseen propiedades conglomerantes, en orden decreciente de cal:

Cal grasa; cal hidráulica; cemento artificial que llamamos portland; cementos naturales; escorias granuladas de horno alto; puzolanas (arcillas).

En orden cronológico de aparición, el primer compuesto hidráulico fue, como ya hemos dicho, la cal hidráulica (fase que llamaremos de *descubrimiento del fenómeno hidráulico*), que perfeccionada nos condujo a los cementos naturales. Estos materiales, por deficiencia en la fabricación, resultaban ser una mezcla de cal libre, compuestos cálcicos con propiedades hidráulicas y material incocido, de naturaleza arcillosa.

La aparición del cemento portland nos coloca en la fase o era que podríamos llamar de *desarrollo del fenómeno hidráulico*, llegando hasta lo que hoy día nos permite la técnica, a las máximas saturaciones en cal, con la ayuda de componentes que llamamos fundentes y cuya misión, desde el punto de vista hidráulico, es reducida, o al menos lenta (ferritos) y, a veces, pernicioso (aluminatos).

Esta fase de desarrollo hidráulico puede continuar «in crescendo» a medida que progresen las técnicas de molienda y cocción, se consigan mayores temperaturas y se llegue a la fabricación en escala industrial del silicato tricálcico casi puro partiendo de sólo dos componentes: arena silícea y calizas de elevada pureza.

De todos modos, en el momento actual, los supercementos portland crean situaciones de inestabilidad a la hora de la hidratación, a consecuencia de la gran cantidad de energía latente acumulada en estado anhidro, dada su composición. Teóricamente, liberan del 30 al 40 por 100 de la cal combinada, en forma de hidróxido cálcico, compuesto soluble, que no participa en las resistencias y es muy vulnerable químicamente hablando.

Necesitamos, pues, una nueva fase, que podríamos llamar *estabilización del fenómeno hidráulico*, o mejor todavía, *estabilización y ampliación del fenómeno hidráulico*.

Debemos, pues, pensar en la fijación de esa cal liberada con adiciones de carácter más o menos ácido y capaces de combinar con ella, o de desarrollar las propias, en presencia de dicha cal.

De este modo se justifica la necesidad de adiciones activas, de tal manera que ya en la composición química original de los cementos en forma anhidra, se fije de antemano la relación 1,5 entre la cal y la sílice (activa, naturalmente), que viene a ser la meta de los silicatos cálcicos en la hidratación.

* * *

Orientados ya en el tema, hablaremos de los cementos puzolánicos, recuerdo de las viejas construcciones romanas, que después de dos mil años de existencia, y con las imperfecciones propias de la época, creo que son un buen índice de durabilidad.

Estos cementos consisten, como todos ustedes saben, en mezclas binarias de cemento portland y puzolana, en proporciones variables según sus características y el uso a que se deseen destinar.

puzolanas

Estos materiales se definen como aquellos que, aunque no son conglomerantes por sí solos, contienen constituyentes que combinarán con la cal a temperatura ordinaria, y en presencia de agua, para formar compuestos insolubles y estables con propiedades conglomerantes.

En la naturaleza, las puzolanas son en su mayor parte materiales de origen volcánico y, en menor escala, de origen biológico tal como las tierras de diatomeas.

En Europa, los materiales más conocidos y explotados son: las puzolanas italianas (Roma y Nápoles), el trass (Alemania, Rumania y Rusia), la tierra de Santorín (Grecia) y las puzolanas españolas (Canarias). Fuera de Europa existen numerosos depósitos en EE. UU., Canadá, Japón y Nueva Zelanda (fig. 1).

En la mayor parte de los casos estos materiales consisten en una masa amorfa, a veces vitrificada, acompañada de microcristales de los constituyentes de origen que, en ocasiones, se encuentran alterados o en fase de descomposición (feldespatos, piroxenos, magnetita, mica, ópalo, cuarzo, etc.).

La causa de las cualidades puzolánicas de estos materiales se encuentra en la porción amorfa o vítrea y, en menor extensión, en los minerales parcialmente alterados, todo lo cual se considera la parte activa, sin dar ningún valor a los componentes cristalinos considerados estables frente a la cal.

No vamos a desarrollar las teorías que tratan de justificar la actividad del material no cristalino, aunque sí está claro que se trata de materiales con un determinado nivel de energía latente creada por exposición, en condiciones de presión, temperatura, humedad, gases, etc., de materiales de naturaleza ácida que han sufrido alteraciones en su ordenación estructural.

Estos materiales sufren a veces un calentamiento para mejorar su actividad. Hasta 500-600° C pueden deshidratarse sin producirse colapsos en su estructura física, pero a partir de 800° C su actividad disminuye o se pierde totalmente.

Un caso particular entre los productos naturales son las tierras de diatomeas de origen orgánico. Existe un depósito importante en Dinamarca y se usa bajo el nombre de «moler», cu-

COMPOSICION QUIMICA DE ALGUNAS PUZOLANAS NATURALES

PUZOLANAS	COMPOSICION %							
	P.F.	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃
TRASS RENANO	10,1	54,6	17,0	3,8	3,8	1,9	9,0	0,4
TRASS DE BAVIERA	14,5	57,0	11,4	5,6	6,0	2,2	3,3	0,2
TIERRA DE SANTORIN	4,9	63,2	14,2	4,9	4,0	2,1	6,5	—
SEGNÍ ROMA	9,6	44,1	17,3	10,7	12,0	2,0	4,5	—
S. PAOLO ROMA	4,1	45,2	20,0	10,4	9,8	3,8	6,2	0,3
BACOLI NAPOLÉS	4,8	55,7	19,0	4,6	5,0	1,5	7,3	—
TRASS DE RUMANIA	13,9	62,5	11,6	1,8	6,6	0,7	2,9	—
TOBA DE CRIMEA	11,7	70,1	10,7	1,0	2,5	0,3	3,7	—
PUZOLANA DE JAPON	5,8	60,6	18,2	5,3	4,5	1,8	4,0	—
PUMICITA (EE. UU.)	4,2	72,3	13,3	1,4	0,7	0,4	7,0	Trazos
GRAN CANARIA	4,4	60,0	18,2	4,3	0,9	1,0	11,1	0,1
TENERIFE	11,8	54,9	18,0	3,0	1,8	0,9	9,6	—

Fig. 1. Composición química de algunas puzolanas naturales.

**COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALGUNAS
PUZOLANAS ARTIFICIALES**

PUZOLANAS _____	COMPOSICIÓN %							
	P. F.	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	No ₂ O + K ₂ O	SO ₃
ARCILLA COCIDA	1,6	58,2	18,4	9,3	3,3	3,9	3,9	1,1
PIZARRA DESTILADA	3,2	51,7	22,4	11,2	4,3	1,1	3,6	2,1
GAIZE COCIDO	-	68,0	6,4	3,3	1,2	0,8	-	Trazas
MOLER COCIDO	-	70,7	12,1	8,2	2,3	2,2	-	1,5
DIATOMITA CRUDA (USA)	8,3	86,0	2,3	1,8	Trazas	0,6	0,4	-
DIATOMITA COCIDA (USA)	0,4	69,7	14,7	8,1	1,5	2,2	3,2	-
SI-STOFF	16,4	45,8	20,6	8,1	2,9	0,7	-	4,3
CENIZAS VOLANTES (Chicago)	1,5	44,2	16,4	22,1	7,1	0,9	4,0	2,3
" " (Long Island)	11,9	40,3	29,7	12,8	1,6	0,6	1,5	0,9
" " (Inglaterra)	1,9	47,8	32,9	9,1	4,2	1,5	1,9	0,7
" " "	7,3	41,5	26,4	13,9	5,3	1,9	1,8	1,7
" " (España)	1,1	38,6	23,0	28,3	7,3	0,4	-	1,3

Fig. 2. Composición química de algunas puzolanas artificiales.

yo principal constituyente es el ópalo, forma amorfa de sílice hidratada. Su actividad se mejora mucho por cocción, produciéndose una pérdida progresiva de agua hasta los 1.000° C.

Entre los materiales artificiales (fig. 2) que muestran actividad puzolánica debemos dar el lugar preferente a las cenizas volantes, residuo de la combustión de combustibles sólidos pulverizados en las grandes plantas de energía termoeléctrica. Su estado físico, esencialmente vítreo, supuesto que su composición es la adecuada y el contenido de inquemados admisible, las hace aptas para el uso como material puzolánico.

Europa, siguiendo el ejemplo de los EE. UU., está extendiendo mucho su uso con este fin.

Haremos la aclaración, no obstante, de que en EE. UU. las cenizas se usan fundamentalmente como adición directa al hormigón en obra, en tanto que la tendencia europea es aprovecharlas como conglomerante con cemento portland, o con cemento portland y escorias granuladas de horno alto (cemento sideropuzolánico), tal como el cemento Foilloux.

Próximos en importancia se encuentran las arcillas y esquistos calcinados, materiales que sufren una deshidratación a temperatura adecuada (600-900° C), variable con el tipo de mineral arcilloso predominante (caolinita, illita, montmorillonita) y que se muelen posteriormente a finura de cemento. A este grupo pertenece el *surkhi* (ladrillo molido).

Otros materiales naturales que se activan por el calor son el *moler*, ya citado, y el *gaize*, material sedimentario, blando, poroso y rico en sílice, que se calcina a unos 900° C.

Hay además otros materiales totalmente artificiales, que son producto de desecho de la industria química, tales como el *Sistoff*. Estos son de poco uso y, por lo tanto, no tienen interés general.

Las escorias de horno alto no pueden clasificarse como materiales puzolánicos, porque difieren de éstos tanto en su composición como en la manera de desarrollar su acción puzolánica. Según el concepto actual, en tanto que las puzolanas son compuestos con propiedades conglomerantes sólo por fijación de cal, las escorias de horno alto granuladas (vítreas y con propiedades hidráulicas) son por sí mismas suficientemente básicas y, por lo tanto, tienen una actividad puzolánica débil en el sentido de combinar con la cal, procedente de la solución saturada de contacto.

actividad puzolánica

Todos los materiales antes mencionados poseen, de acuerdo con su definición, la propiedad de reaccionar con el hidróxido cálcico, en presencia de agua, para formar compuestos con propiedades conglomerantes; éstos serán los mismos, independientemente del material puzolánico puesto en contacto con la cal.

En el sentido de aptitud de combinación de la puzolana (actividad puzolánica), deberán tenerse en cuenta tres cosas: los constituyentes químicos, el tipo de unión o enlace entre ellos y su estado físico.

De los *constituyentes químicos*, los más importantes son la sílice y la alúmina. Ya es sabido que ambos óxidos son vulnerables frente a la cal cuando sus *uniones son débiles* e inestables en el material original (caso de los vidrios y tobas volcánicas). Lo mismo podemos decir de los materiales arcillosos, que en su deshidratación total por el calor relajan o, incluso, rompen las uniones entre la sílice y la alúmina.

Si los átomos de Si, Al y O se encuentran ordenados por cristalización del magma, el hidróxido cálcico actuaría mucho más lentamente o no intervendría en absoluto, lo mismo que diríamos de un material arcilloso cualquiera en estado crudo.

Desde el punto de vista de la acción conglomerante, precisamente por esta relación de origen de los óxidos de silicio y aluminio, no pueden desglosarse uno de otro los papeles jugados por la sílice y la alúmina. Es más, la presencia de alúmina fortalece el desarrollo de resistencia de los cementos puzolánicos, particularmente en las primeras edades.

Hasta el momento, poco se sabe del papel que juegan otros componentes menores de los materiales puzolánicos (óxido de hierro y álcalis).

En cuanto al *estado físico* diremos que los materiales zeolíticos encontrados en las tobas volcánicas, por su estructura, se atacan más rápidamente por la cal que las puzolanas vítreas. La cal en este caso no actúa sólo por un mero cambio de base con los álcalis, sino que rompe la estructura zeolítica y permite que la sílice y la alúmina combinen con ella y formen compuestos conglomerantes. La experiencia ya confirma que la cantidad de cal fijada es muy superior a la de un simple cambio de base.

De lo que no se dispone hasta el momento es de conclusiones acerca de la serie de cambios a través de los cuales estos materiales desarrollan su papel de conglomerantes hidráulicos. La razón se encuentra en la dificultad de experimentar e interpretar la naturaleza de estos sistemas que hacen imposible distinguir el equilibrio real del aparente, la ordenación estable de la ordenación transitoria.

Pero, aparte de una interpretación fisicoquímica del proceso, que, como decimos, es un tanto escabrosa, hay dos aspectos de gran interés en la práctica: *la extensión y la velocidad de fijación de la cal*, por parte de los materiales puestos en contacto permanente con soluciones saturadas de aquélla.

La *extensión* varía con el tipo de material puzolánico, su composición, constitución y contenido de minerales inertes o casi inertes al ataque.

La *velocidad* es, quizás, la indicación más útil, porque si bien las distintas puzolanas mezcladas con cal o cemento y ensayadas en forma de mortero y hormigón revelan pocas diferencias en las resistencias a largo plazo después de conservar en húmedo, a períodos cortos hay diferencias definitivas.

Con todo, la interpretación de la actividad puzolánica en su conjunto exige *un tercer aspecto* más complejo que se refiere a la *naturaleza de las transformaciones*, es decir, a los fenómenos físicos y químicos que ocurren como resultado del ataque con cal.

Hay razón para suponer que al final de la transformación se producen compuestos del mismo tipo que los obtenidos por hidratación de los componentes anhidros del clínker de cemento portland. La identificación por métodos ópticos, térmicos y roentgenográficos de los sólidos formados, conduce a las siguientes conclusiones:

1. Aparición de silicato cálcico hidratado de tipo tobermorfítico en forma de gel y bajo grado de cristalización en todos los casos. Su composición varía con el contenido y naturaleza de la puzolana y, naturalmente, con el tiempo.

2. Presencia de aluminato cálcico hidratado, muy probable tetracálcico.

3. Presencia, todavía dudosa, de $C_2S \cdot H_x$.

Es interesante conocer el *efecto de la presencia del yeso* (sulfato cálcico) en la acción puzolánica. En su presencia se acelera el ataque del material puzolánico por la solución saturada de cal. Esto es característico de todos los materiales que contienen alúmina; el ataque es rápido y se forma sulfoaluminato expansivo. Por eso, los cementos puzolánicos preparados con puzolanas silico-aluminosas no soportan el ensayo de Anstett, sobre todo si se hace después de períodos cortos de curado en agua, porque la formación del sulfoaluminato en solución saturada de cal (pH 12) es más rápida que la fijación de cal por la propia puzolana.

Ya hemos dicho que *el papel del óxido de hierro* es oscuro, aunque se prevea sea similar al de la alúmina, aunque menos reactivo y, en consecuencia, más lento en el desarrollo del proceso.

Los álcalis, de cierta cuantía en algunas puzolanas, parece que no influyen sustancialmente en la transformación ni en la naturaleza de los productos finales, salvo quizás cinéticamente, ya que, entre otras cosas, reducen la solubilidad del hidróxido cálcico.

valoración de la actividad puzolánica

En este aspecto nos remitimos a la definición: fijación de cal, lo más rápida e intensamente posible.

Todavía no hay un ensayo definido para predecir «a priori», cómo se comportará un material puzolánico con cal o cemento portland, tanto desde el punto de vista mecánico como desde el punto de vista de reducción de hidróxido cálcico libre en el conglomerante endurecido.

Estos dos factores deben valorarse por separado, en las condiciones lo más próximas a las de la práctica corriente y, sobre todo, a corto plazo.

En el aspecto resistente, y tratando de buscar un ensayo rápido, se sugirió acelerar el endurecimiento de morteros puzolana-cal, curando las probetas a temperatura más alta de lo normal (en A. S. T. M., 55° C).

En Italia, por ejemplo, hacen pasta pura puzolana-cal y rompen las probetas a 28 días, sin acelerar el endurecimiento. En Alemania preparan un mortero puzolana-cal-arena con agua fija de amasado y compactado de probetas, rompiendo también a 28 días sin acelerar el endurecimiento. Los ingleses confeccionan un mortero que curan 7 días en húmedo y a temperatura ambiente y luego sumergen en agua a 50° C durante 94 horas, equiparando la resistencia resultante a la de 180 días de curado a temperatura normal.

En el aspecto reactivo, la composición química no ofrece ningún criterio de reactividad. Se le ha dado algún valor al agua combinada y hasta creo que para el trass alemán se fija un mínimo de 6 por 100 a 98° C, pero creo que en conjunto tiene poco valor.

Se han hecho intentos para apoyarse *en el contenido en material soluble en soluciones ácidas y/o alcalinas*, pero tampoco se han encontrado relaciones concretas con su comportamiento mecánico, a pesar de que en algunas normas, como las italianas, se fije un residuo insoluble máximo (40 por 100).

La velocidad de absorción de cal, ensayo ya antiguo, hace una distinción cualitativa, pero nada más.

Creemos que el ensayo de Fratini, aceptado en el Nuevo Pliego español, parece, hoy por hoy, el más satisfactorio en el aspecto de fijación de cal. Nos dice si el material tiene reactividad y si la proporción de mezcla cemento-puzolana es adecuada para bajar la cal de la saturación.

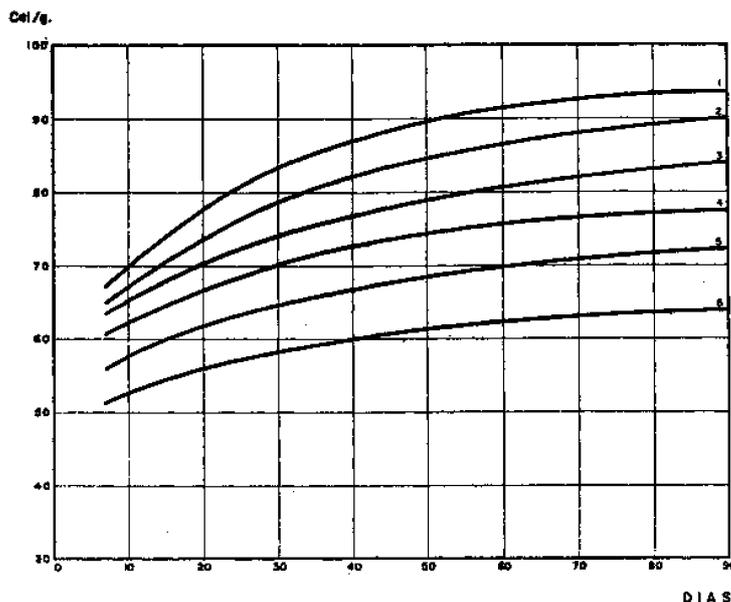


Fig. 3. Calor de hidratación de un cemento portland (1) y de varios puzolánicos correspondientes, con adición variable de puzolana (2=16 %, 3=20 %, 4=30 %, 5=40 % y 6=50 %).

el uso de las puzolanas

Lógicamente, cualquier uso requiere cal hidratada y agua.

Se emplean en morteros puzolana-cal, en cementos mixtos puzolánicos y como adición directa al hormigón fresco.

Los morteros *puzolana-cal* se usan en muchas partes de Europa, y han demostrado con la experiencia de 2.000 años poseer la durabilidad que ya mencionaba Vitrubio en su Tratado de Arquitectura.

Los hormigones y morteros puzolana-cal y sus mezclas con cemento portland se usan sistemáticamente en Italia en todos los trabajos marítimos, en lugar del portland.

Estos hormigones tienen una velocidad de endurecimiento muy baja, que puede mejorarse o moliendo parte de la puzolana (20 por 100, p. e.), a finura de cemento o añadiendo 100 ó 150 kilos de cemento por metro cúbico de hormigón.

Como es lógico, su uso en agua de mar no es favorable en climas fríos como los del norte de Europa, aunque en Alemania se use con cierta extensión la mezcla portland-trass-cal.

El motivo que justificó, en su origen, el uso de los cementos portland puzolánicos era la buena durabilidad, unida a un factor económico que se lograba con el hormigón en obras marítimas, hidráulicas y subterráneas.

La reducción en el calor desprendido en su hidratación dio otra razón para su uso en trabajos de hormigón en grandes masas. Por otra parte, más tarde, al descubrirse la reacción árido-álcali, se encontró que la adición de puzolana al cemento era un medio de prevenir la expansión debida a esta causa.

Finalmente, los cementos puzolánicos se han desarrollado como materiales de uso general, y así, en Italia, por ejemplo, los cementos 60-40 se usan con la misma extensión que el portland puro para hormigón de uso general, presas y hormigón armado en agua de mar, donde los hormigones puzolana-cal son muy lentos de endurecer.

La adición de materiales puzolánicos al hormigón en la propia hormigonera es práctica corriente desde hace muchos años en Estados Unidos, Alemania, Holanda y Bélgica, en diques, puentes, canales, sistemas de drenaje, puentes del ferrocarril y otras estructuras. Hoy, de todos modos, se tiende más a premezclar la puzolana con el cemento en seco, antes de añadir a la hormigonera.

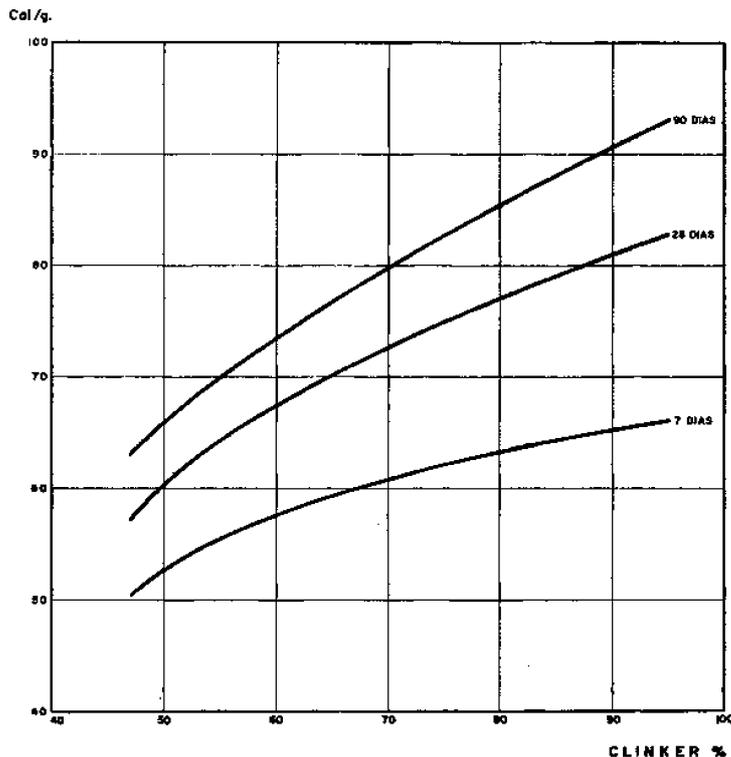


Fig. 4. Calor de hidratación con la edad en función del contenido de puzolana.

Los cementos puzolánicos en las aplicaciones prácticas

Hagamos ahora un estudio crítico comparativo con el portland de las características más destacadas de estos cementos.

Calor de hidratación. En cualquier caso, se produce una reducción sensible con relación al cemento portland puro, creciente con el contenido de puzolana (figs. 3 y 4). Esta reducción no es lineal, lo cual debe atribuirse al pequeño efecto exotérmico de la reacción puzolana-cal y, sobre todo, a la gran dispersión del clinker de cemento portland que aumenta su superficie de ataque y, en consecuencia, acelera su velocidad de hidratación.

La resistividad química es proporcional, del mismo modo, a la cantidad de puzolana añadida, obteniéndose ya resultados de garantía con adiciones del 30-40 por 100 y hasta, incluso, del 20 por 100, si se crea mucho gel en las primeras fases de la acción puzolánica. Esto es típico si se emplean puzolanas de muy alto contenido en sílice reactiva.

Si se quiere obtener éxito en este aspecto se exige que el cemento hidratado adquiera suficiente madurez antes de exponerlo al medio agresivo, para que el cemento pierda por la reacción puzolana-cal el compuesto más fácilmente atacable: el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, causante, a la vez, de otras reacciones secundarias perniciosas. Simultáneamente, se forman otros productos (silicatos y aluminatos, fundamentalmente), que ya son estables químicamente en presencia de soluciones no saturadas de hidróxido cálcico con pH del orden de 10-11 (fig. 5).

A este fenómeno químico debemos añadir la colaboración del efecto de geles y compuestos debidos a la acción puzolánica que tienden a rellenar los espacios vacíos, reforzando la compacidad y estanquidad del hormigón, cualidad muy valiosa en trabajos que han de soportar el continuo contacto con el agua.

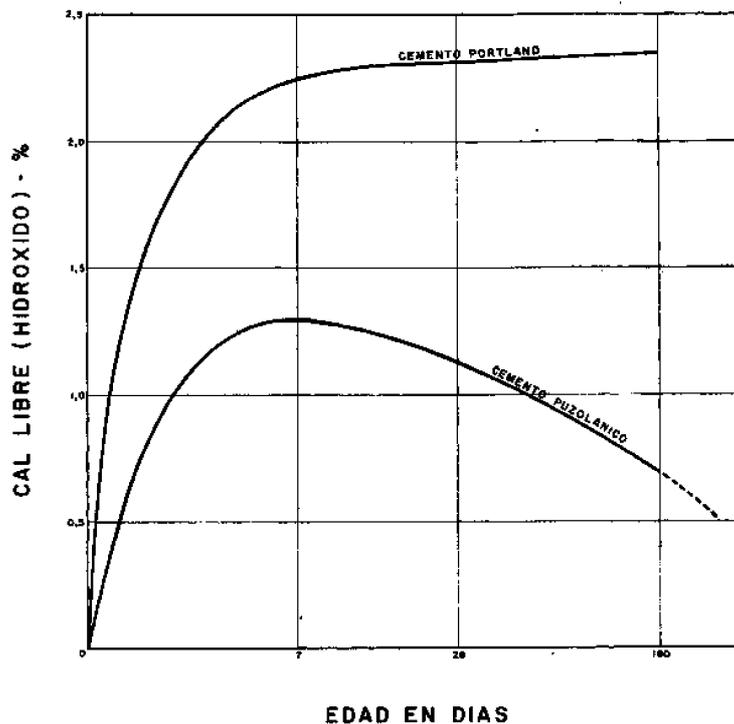


Fig. 5. Variación en el contenido de cal liberada en la hidratación, en función de la edad; se comparan un cemento portland y un cemento puzolánico.

Las dos características mencionadas, bajo calor de hidratación y alta resistencia química, son las que hicieron estos cementos propicios desde hace tiempo para su uso en gran escala en las grandes construcciones de hormigón, tales como presas y trabajos marítimos.

En el estudio comparativo con los cementos portland, las mezclas portland-puzolana también tienen alguna desventaja.

Así, la *retracción por secado* es, en general, mayor, lo que se relaciona con la mayor cantidad de agua de amasado que exigen los cementos puzolánicos, a igualdad de consistencia, de tal manera que para una relación agua/cemento fija, ambos cementos presentan prácticamente los mismos resultados.

En cualquier caso, la retracción de los cementos puzolánicos es más marcada en las primeras épocas del endurecimiento (llega a superar hasta en un 30 por 100 la retracción del portland, en forma de hormigón), debilitándose a edades mayores y acabando a los seis meses en un 10 por 100 más que el hormigón de cemento portland.

Naturalmente, el fenómeno se incrementa con el porcentaje de puzolana añadido.

Desde el *punto de vista mecánico resistente*, al producirse variaciones sensibles en el proceso normal de hidratación del cemento portland, se modifica la estructura del conglomerante hidratado y endurecido y, en consecuencia, su curva de endurecimiento.

Sea cualquiera el método empleado para preparar morteros u hormigones, estos cementos son más lentos de endurecimiento que el portland puro. La resistencia a corto plazo—sobre todo en morteros plásticos y hormigones—es decididamente menor que la del portland puro empleado en la mezcla portland-puzolana (figs. 6, 7 y 8).

A medida que avanza el endurecimiento con el tiempo, y si este endurecimiento se ayuda por conservación en agua, las discrepancias disminuyen, más tarde desaparecen y, finalmente, la resistencia del material puzolánico es superior a la del portland puro, a igualdad de condi-

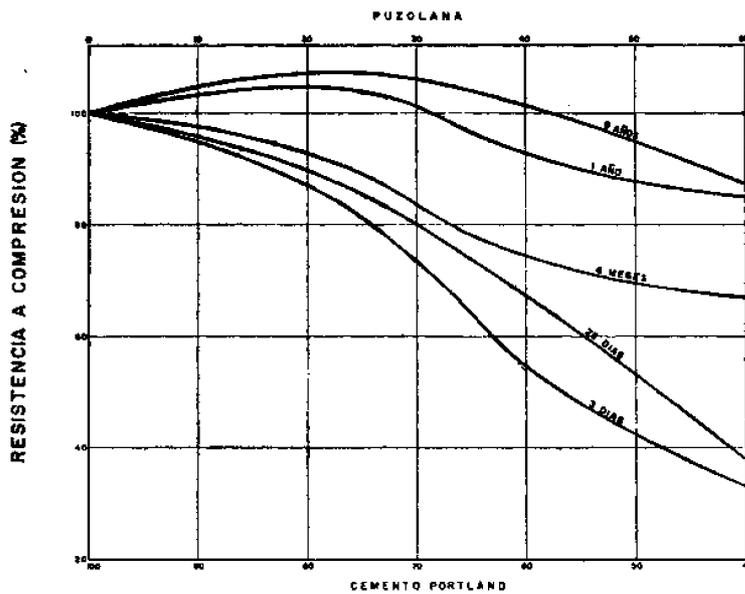
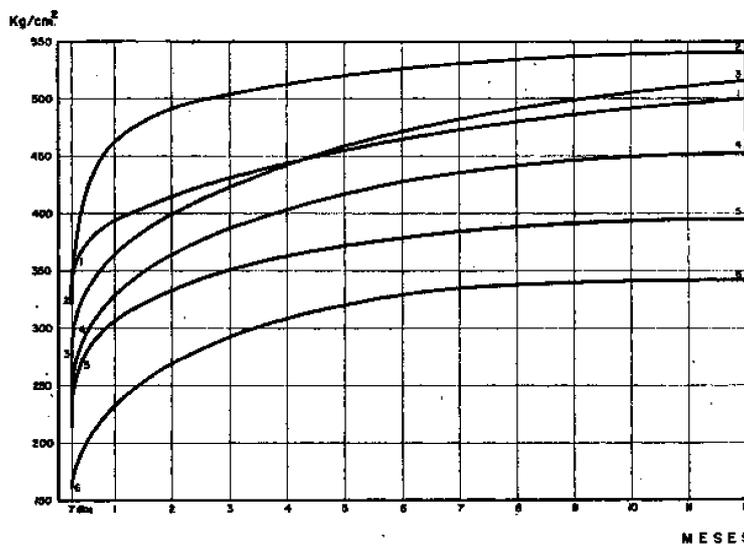
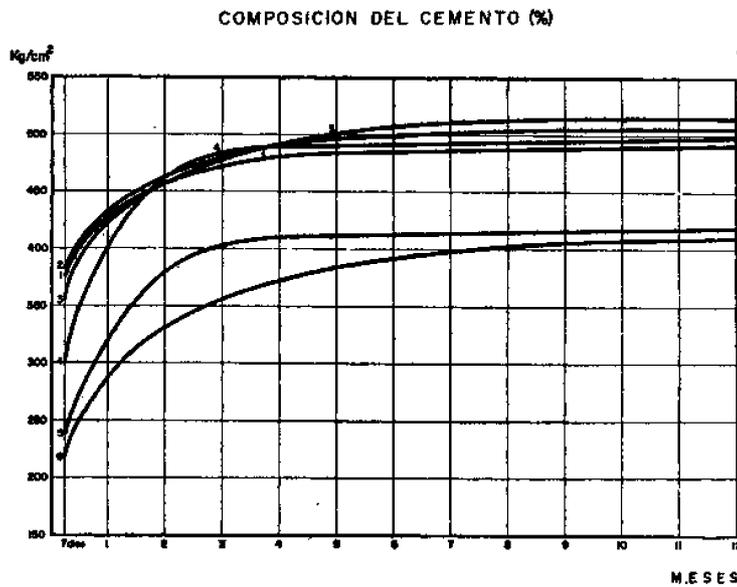


Fig. 6. Variación de las resistencias mecánicas a compresión de los cementos puzolánicos con la edad, en función del % de puzolana.



Figs. 7 y 8. Variación de las resistencias mecánicas con la edad y el contenido variable de puzolana (1=cemento portland puro; 2=10 % puzolana; 3=20 % puzolana; 4=30 % puzolana; 5=40 % puzolana, y 6=50 % puzolana). Las dos puzolanas 1 y 2 se diferencian en el contenido en sílice reactiva.

RESISTENCIAS A TRACCION Y COMPRESION

MORTERO NORMAL 1:3 (Norma B.S.S.); CONSERVACION EN AGUA A 18°C

CONGLOMERANTE	% DE AGUA EN EL CEMENTO	RESISTENCIAS EN % REFERIDAS AL CEMENTO PORTLAND PURO					
		TRACCION			COMPRESION		
		7 DIAS	28 DIAS	180 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	180 DIAS
100% CEMENTO PORTLAND	11	100	100	100	100	100	100
80% CEMENTO PORTLAND 40% PUZOLANA							
Arcilla cocida	10,5	82	92	102	56	79	84
Pizarra cocida	11,5	71	86	89	50	70	81
Trass	11,2	67	86	94	52	73	-
Puzolana de Nápoles	10,3	74	82	87	55	71	81
Arena molida	10,5	66	66	69	49	54	-

Fig. 9. Resistencias mecánicas a compresión y tracción de un cemento puzolánico, en forma de mortero 1:3.

ciones. Esto parece lógico, porque los nuevos silicatos y aluminatos formados añadirán su resistencia a sus homónimos resultantes de la hidratación del portland.

Los aumentos en resistencia a tracción son generalmente mayores que los de compresión (figura 9).

Si, por otra parte, el mortero u hormigón se conserva siempre al aire, el puzolánico tendrá resistencias inferiores que el portland puro, incluso después de un largo curado. Con todo, en el uso en construcciones aéreas, la adición de puzolana no debe considerarse inerte como si fuera un diluyente del cemento, porque el hormigón y, en particular, el cemento en él contenido retiene algo de agua libre que es el vehículo por el que la cal de la hidrólisis del clínker es capaz de atacar la partícula de puzolana. Además, la mayor parte de las puzolanas tienen un gran poder de fijación de agua que restituyen al cemento progresivamente, permitiendo un proceso de endurecimiento prolongado.

En otro aspecto, *ciertas adiciones puzolánicas*, tales como las tierras de diatomeas o las cenizas volantes, *mejoran la docilidad* de las pastas y *reducen la tendencia* de los agregados a la *segregación*, así como la relación agua/cemento.

En lo que respecta a la *resistencia a la helada*, los hormigones hechos con cementos puzolánicos y curados al aire, se consideran más sensibles que los hechos con cemento portland puro, aunque esto puede atenuarse con el uso de agentes aireantes. La famosa *reacción «árido-álcali»* puede ser eficazmente combatida con el empleo de puzolanas.

En último término, la adición de puzolana a los *cementos expansivos*, produce una gran mejora; permite transformar un producto de fabricación defectuosa en un cemento que puede emplearse con toda seguridad y sin precauciones especiales (fig. 10).

Todo este conjunto de propiedades que hemos generalizado depende, lógicamente, del tipo de clínker empleado, del material puzolánico y de la relación de mezcla, sin olvidar la importancia del yeso.

El clínker debe tener un contenido reducido en aluminato tricálcico, una saturación en cal alta y, a ser posible, un módulo silíceo elevado para mantener alto el contenido total de silicatos. Es decir, un clínker tipo PAS, pero de elevada resistencia inicial.

Si esto lo unimos a una puzolana enérgica, nos permitirá preparar un cemento puzolánico de endurecimiento rápido y una elevada resistencia química.

Esto suponemos que es el supercemento A. R. C. (altísima resistencia química) que fabrica la firma italiana «Calci e Cementi di Segni», que supera en las pruebas de resistividad química

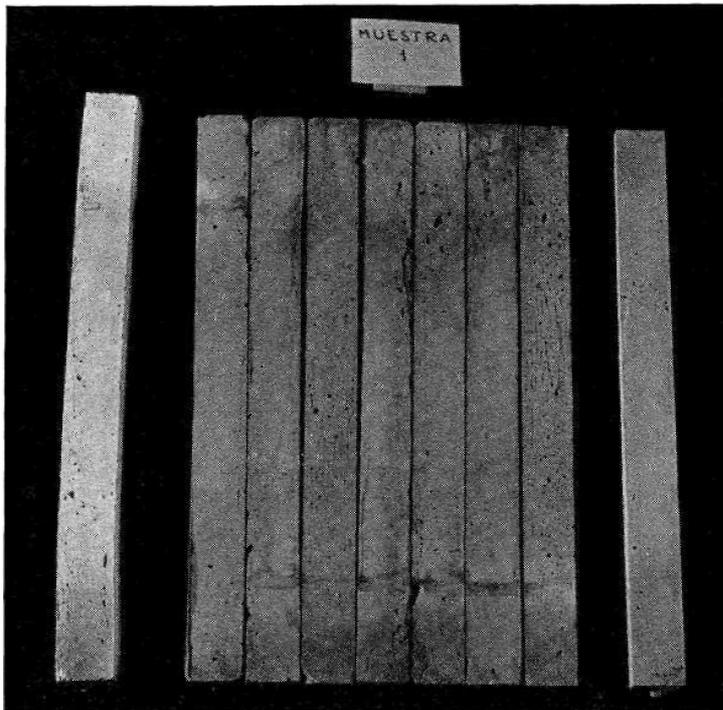


Fig. 10. Estabilización con 10% de puzolana de un cemento portland defectuosamente cocido.

al cemento aluminoso y al sobresulfatado, con la ventaja de poseer una resistividad de carácter general, no sólo a aguas sulfatadas, sino a otros tipos de agresión (aguas puras, aguas carbónicas, etc.). Tiene, además, la ventaja sobre los anteriores cementos de poder mezclarse con todos los conglomerantes normales, tales como portland, puzolánicos ordinarios y de escoria. En el aspecto resistente continúa una progresión creciente después de 28 días, sumando a este carácter propio de todos los cementos puzolánicos, el que ya de por sí tienen los cementos férricos. Finalmente, su calor de hidratación es bajo porque a la naturaleza puzolánica del conglomerante se une la composición mineralógica del clinker férrico (sustituye aluminato tricálcico que desarrolla 200 cal/g por brownmillerita, que tiene un calor de hidratación de 100 cal/g, y sustituye a ambos por silicato bicálcico (60 cal/g) al emplear un módulo silícico elevado).

En cuanto al yeso, para el caso de mezclas a base de puzolanas de energía limitada, va bien el yeso dihidrato; para mezclas con puzolanas de gran energía y rápido desarrollo es preferible la adición de anhídrita o yeso cocido a muerte, que en su hidratación desarrollan un efecto más suave.

Finalmente, *en cuanto a la relación de mezcla*, especialmente empleando puzolanas ricas en alúmina activa, deben evitarse los efectos perniciosos de un exceso de puzolana, que a veces se aplica por una economía mal entendida.

Indudablemente, la falta de criterios para predecir el comportamiento de una puzolana mezclada con el clinker de cemento portland ha limitado tiempo atrás, e incluso anulado, el más amplio uso de los cementos puzolánicos fuera de sus aplicaciones específicas, tales como los trabajos marítimos y las grandes construcciones de hormigón en masa.

Aún hoy hemos de admitir que con el conocimiento actual es todavía imposible fijar con exactitud la relación de mezcla adecuada para un par de materiales (clinker y puzolana) dados, para conseguir las propiedades máximas como conglomerantes. Incluso esta relación óptima puede variar con el fin último a que se destine el cemento, que puede exigir con más intensidad una o un número limitado de sus características de calidad.

De todos modos, la tecnología de la producción de cemento basada en los muchos conocimientos que ya se tienen de estos materiales, ofrece productos de aplicación general, de tal modo que sólo en casos especiales, tales como estructuras pretensadas delgadas, ligeras, que, por otra parte, no constituyen sino una pequeña fracción de las obras construidas, se exigen cementos de endurecimiento rápido y una resistencia inicial elevada.

En la mayor parte de las aplicaciones del cemento serían discutibles las ventajas resultantes de las resistencias muy elevadas, sobre todo si motivan en la práctica un ilícito bajo contenido de cemento en el hormigón, o una inadecuada reducción del tamaño de las estructuras con las mismas relaciones de mezcla en el hormigón.

Al tratar de aumentar la resistencia del hormigón con el factor cemento solo, debe considerarse que, como regla, la resistencia inicial de los cementos portland de gran valor hidráulico va acompañada de características negativas: gran calor de hidratación, con los consiguientes efectos térmicos; aumento de retracción por secado y resistencias a la corrosión y helada disminuidas, factores todos ellos muy ligados con la durabilidad de la obra.

En Italia, concretamente, los cementos puzolánicos normalizados, incluso con elevados contenidos de puzolana, se llevan empleando ya muchos años, no sólo en lo que hemos llamado usos específicos (obras marítimas y de hormigón en masa), sino también en todo tipo de construcciones aéreas.

De los 16 millones de toneladas de cementos que se fabrican anualmente en este país, el 25-30 por 100 son cementos puzolánicos. De las 115 fábricas existentes en Italia, 65 de ellas tienen registrada una marca de cemento puzolánico.

En España sólo se fabrican anualmente unos cientos de miles de toneladas de este tipo de cemento, existiendo nueve fábricas de las 51 que preparan cementos en el país con marcas registradas para este conglomerante: dos en las Islas Canarias y siete en la Península.

De países extranjeros dedicados a la fabricación de estos cementos merecen destacarse el Japón, que lo prepara en 8 de sus 46 fábricas de cementos artificiales, y Grecia, en 4 de las 6 existentes en el país.

España, recientemente, en el Nuevo Pliego para la recepción de Conglomerantes hidráulicos de 1960, se fijan tres tipos de cementos puzolánicos a tenor con los tres tipos de portland y con los mismos límites de resistencias.

Merece señalarse la Orden del 21 de agosto pasado, publicada en el «Boletín Oficial del Estado» del 11 de septiembre de este mismo año, por la que se aprueba la «Instrucción para proyecto, construcción y explotación de grandes presas», en la que en su artículo 64 dice textualmente:

«De los distintos cementos aprobados por el actual Pliego de Condiciones se recomiendan los designados por P-150, SF-250, PUZ-150, PUZ-250 y PUZ-350. Se prohíbe utilizar cemento aluminoso.»

A continuación, y en su artículo 65, dice:

«Aunque el cemento debe constituir, en todo caso, el conglomerante principal, puede ser conveniente en muchos casos la adición de otros productos para mejorar su docilidad, plasticidad y resistencia a los agentes agresivos, principalmente por medio de la fijación de la cal libre. Entre estos materiales pueden citarse las puzolanas, cenizas volantes y escorias básicas granuladas de altos hornos finamente molidas y mezcladas con el cemento.»

En otras palabras, el cemento puzolánico se mantiene en la línea del portland, cumpliendo perfectamente las exigencias de gran parte de los usos del cemento en las técnicas de construcción actuales.