

# Diferenciación cinética y morfológica de Ettringitas mediante Metakaolín, cementos Portland y el ensayo ASTM C 452-68. Parte I: diferenciación cinética

## *Kinetic and morphological differentiation of Ettringites in plain and blended Portland cements using Metakaolin and the ASTM C 452-68 test. Part I: kinetic differentiation*

R. Talero<sup>(\*)</sup>

Recepción/Received: 3-VIII-05  
Aceptación/Accepted: 25-I-08  
Publicado online/Online publishing: 1-XII-08

### RESUMEN

En esta Parte I de la investigación, se han logrado verificar mediante el ensayo ASTM C 452-68, los resultados obtenidos en anteriores investigaciones realizadas con DRX y SEM y el ensayo *Le Chatelier-Ansttet*. Para ello, a 10 cementos Portland –6 CPO y 4 CPRS– se les añadió 20%, 30% y 40% de metakaolín (MK). Tanto los 10 CP como los 30 de sus mezclas con metakaolín (MK), se ensayaron durante 2 años, mediante dicho método ASTM C 452-68, y a sus probetas no sólo se les determinó su incremento porcentual de longitud,  $\Delta L(\%)$ , sino además, el contenido de sulfatos de sus aguas de conservación. Otras determinaciones complementarias fueron: análisis químico de los materiales cementicios utilizados y propiedades específicas de algunos cementos ensayados.

Los resultados experimentales,  $\Delta L(\%)$  frente al **tiempo**, han confirmado de nuevo que la velocidad de formación de la ettringita de origen alúmina reactiva,  $Al_2O_3^r$ , de las puzolanas, tiene que ser considerablemente mayor que la velocidad de formación de la ettringita de origen  $C_3A$  de los CP, lo que ha sido verificado por la evolución durante todo el ensayo, del contenido de sulfatos de las aguas de conservación de las probetas. Debido a ello, se ha propuesto denominar a ambos tipos de ettringitas, ettringita de **rápida** formación, **ett-rf**, y ettringita de **lenta** formación, **ett-lf**, respectivamente.

**Palabras clave:** ettringitas, metakaolín, cementos portland, yeso.

### SUMMARY

*In this first part of the study, the results obtained in prior research with XRD and SEM, as well as the Le Chatelier-Ansttet test were confirmed with the ASTM C 452-68 test. To this end, 20%, 30% and 40% metakaolin (MK) was added to ten Portland cements, six OPCs and four SRPCs. Both the ten plain PCs and the 30 metakaolin (MK) blends were tested for two years under ASTM C 452-68 specifications, determining not only the percentage increase in length,  $\Delta L(\%)$ , of the specimens, but also the sulphate content in the curing water. Other parameters studied included: chemical analysis of the cementitious materials used and specific properties of some of the cements tested.*

*The experimental results,  $\Delta L(\%)$  versus **time**, re-confirmed that the formation rate of ettringite from the reactive alumina,  $Al_2O_3^r$ , present in the pozzolan must be substantially higher than the formation rate of ettringite from the  $C_3A$  present in the PC. This was verified by the variation of the sulphate content in the specimen curing water throughout the test. In light of those findings, in this article these two types of ettringite are denominated **rapid** forming ettringite or **ett-rf**, and **slow** forming ettringite or **ett-lf**.*

**Keywords:** ettringites, metakaolin, portland cements, gypsum.

<sup>(\*)</sup> Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", CSIC (Madrid, España).

Persona de contacto/ Corresponding author: rtalero@ietcc.csic.es

## 1. INTRODUCCIÓN

El ensayo acelerado ASTM C 452-68 (1) se utiliza para predecir el comportamiento potencial de los cementos Portland (CP) contra el ataque del yeso. Sin embargo, aquí no se ha usado con este propósito sino para demostrar algunas diferencias existentes entre la ettringita formada de la alúmina reactiva,  $Al_2O_3^r$ , (alúmina tetra- o penta-coordinada (2)) de las puzolanas o ettringita de rápida formación (**ett-rf**) (3, 4, 6-9) y la ettringita formada del  $C_3A$  y del  $C_4AF$  de los CP o ettringita de lenta\* (**ett-lf**) y muy lenta formación (**ett-vlf**), respectivamente (3-9). Estas diferencias que se tratan de confirmar una vez más, están relacionadas con su velocidad de formación ( $V_f$ ), inter-relación o inter-conexión durante su formación conjunta, consecuencias tecnológicas y otros posibles efectos, lo que ha sido objeto de esta Parte I de la investigación. La Parte II en cambio, tiene por objeto primordial la diferenciación de sus tamaños por SEM y DRX y será publicada más adelante en esta misma revista.

La formación de ettringita de origen  $C_3A$  de los CP fue verificada mediante trabajos previos (3-9); igualmente se demostró que las adiciones puzolánicas forman también ettringita como consecuencia de su exposición al mismo medio agresivo sulfático (del yeso en este caso) (3-9). El desacuerdo de algunos investigadores sobre el efecto de las puzolanas en la cinetoquímica y morfología de la ettringita, nos ha obligado a tener que usar un nuevo ensayo para confirmar los resultados obtenidos en ensayos anteriores realizados mediante DRX (3) y el método *Le Chatelier-Ansttet* (4-8). Por este motivo, el ensayo ASTM C 452-68 (1) (4, 5, 9) se aplicó a cementos Portland ordinarios (CPO), a cementos Portland resistentes a los sulfatos (CPRS) y a sus cementos de mezcla con MK (PUZC).

Finalmente, los resultados experimentales obtenidos han demostrado que todas las dimensiones de las probetas tipo ASTM C 452-68 cambian durante el ensayo gracias a la difusión del agua de conservación a su través y a las reacciones químicas de hidratación que provocan estando presente cemento Portland, metakaolín y yeso, lo cual está en franco contraste con las premisas o condiciones iniciales no reales, de inamovible estabilidad de las probetas según Gospodinov y cols. (10). Por otra parte, investigaciones anteriores sobre el MK y el ataque de los sulfatos (11-24), han puesto de manifiesto otras cuestiones relacionados y frente al ataque de los cloruros también (25, 26).

\* Etringita que se forma más lentamente del  $C_3A$  presente en los CPO, después de su hidratación inicial; no se intenta que el término **ett-lf** signifique que este tipo de ettringita sea siempre un producto de reacción de lenta formación cuando co-precipita con **ett-rf** (3, 4, 6-9), sino simplemente que en esta última circunstancia, se forma del  $C_3A$  (%) de los CPO y no de la  $Al_2O_3^r$  de las puzolanas.

## 1. INTRODUCTION

*The ASTM C 452-68 test (1) is used to predict potential Portland cement (PC) performance when exposed to gypsum attack. It was not used here for that purpose, however, but to show certain differences between the ettringite formed from reactive alumina,  $Al_2O_3^r$  (tetra- or pentahedrally coordinated alumina (2)) found in pozzolans) or rapid forming ettringite (**ett-rf**) (3, 4, 6-9) and the ettringite formed from the  $C_3A$  and  $C_4AF$  present in the PC, slow forming ettringite\* (**ett-lf**) and very slow forming ettringite (**ett-vlf**), respectively (3-9). These differences, for which further re-confirmation is sought, are related to the formation rate ( $V_f$ ), inter-relationship or inter-connection during their joint formation, technological consequences and other possible effects, all of which constitute the object of this first part of the study. SEM and XRD findings relating to the difference in the size of the two ettringites are the primary object of Part II, which will be published in a subsequent issue of this journal.*

*The formation of ettringite from the  $C_3A$  present in PC was verified in preceding papers (3-9), where it was likewise shown that pozzolanic additions also form ettringite as a result of their exposure to the same aggressive sulphate medium (gypsum in this case) (3-9). The objections of some researchers to the findings on the effect of pozzolans on ettringite kinetochemistry and morphology have led to further testing to confirm the results obtained in preceding XRD and *Le Chatelier-Ansttet* (4-8) trials. To this end, the ASTM C 452-68 test (1) (4, 5, 9) was applied to ordinary Portland cements (OPC), sulphate-resistant Portland cements (SRPC) and OPC-MK blended cements (POZC).*

*Finally, the experimental results obtained showed that all the dimensions of the ASTM C 452-68-type specimens varied during the trial due to their uptake of the curing water and the hydration reactions generated in the presence of Portland cement, metakaolin and gypsum. This clearly contrasts with the absolute specimen stability assumed by Gospodinov et al. (10). Moreover, prior research on MK and sulphate attack (11-24) has shed light on other related issues and in front of chlorides attack as well (25, 26).*

\* *Ettringite from the  $C_3A$  present in the OPC that forms more slowly after initial hydration; the intention is not for the term **ett-lf** to mean that this type of ettringites is always a slow forming reaction product when it co-precipitates with **ett-rf** (3, 4, 6-9), but simply that under such circumstances, it is formed from the  $C_3A$ (%) present in the OPCs and not from the  $Al_2O_3^r$  present in the pozzolans.*

## 2. OBJETIVOS

Los principales objetivos de esta Parte I de la investigación han sido los siguientes: confirmar una vez más, mediante el ensayo ASTM C 452-68, que la velocidad de formación,  $V_f$ , de la **ett-rf** tiene que ser mayor que la  $V_f$  de la **ett-lf**, y bastante mayor aún, que la  $V_f$  de la **ett-vlf**, y en segundo lugar, verificarlo mediante análisis semicuantitativo o comparativo solamente (finalmente no es necesario demostrar que la  $V_f$  **ett-lf** es  $> V_f$  **ett-vlf** porque es un hecho bien conocido); determinar si la formación conjunta de **ett-rf** y **ett-lf** en un medio selenitoso común, es independiente o no; confirmar que en la formación de ettringitas, el símil del mecanismo topoquímico, **TPQ**, con disolución previa, debe prevalecer sobre el símil del mecanismo de through solution, **TS**; y confirmar también que la mayor parte de la alúmina del MK debe ser considerada *reactiva*.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

**3.1. Materiales de partida.** De acuerdo con el diagrama ternario de Eitel (27), se eligieron los siguientes materiales de partida cuya composición química y otras propiedades físicas se encuentran en la Tabla 1: 6 CPO –P-1, P-2, P-4, P-32, P-31 y P-5–, y 4 CPRS –PY-5, PY-1, PY-4 y PY-6–, metakaolín (= MK o puzolana M) que se preparó calcinando caolín (con  $\approx 50\%$  de cuarzo) a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  siendo su especificación granulométrica la de la norma ASTM C 595M-95 (28) (cantidad máxima retenida en el tamiz de  $45\ \mu\text{m}$ , mediante tamizado húmedo,  $20\%$ ), y yeso que se utilizó como agresivo en forma de piedra de yeso natural molida, con un elevado contenido de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Tabla 1).

### 3.2. Procedimiento Experimental

En primer lugar, se prepararon los 30 cementos de mezcla (PUZC), con 10 CP –6 CPO y 4 CPRS– y MK, en las proporciones porcentuales de mezcla  $80\%/20\%$  (=  $80/20$ ),  $70\%/30\%$  (=  $70/30$ ) y  $60\%/40\%$  (=  $60/40$ ) (en masa). La mezcla  $100\%/00\%$  (=  $100/00$ ), corresponde al CP puro.

En segundo lugar, todos estos PUZC fueron analizados mediante el ensayo de Frattini (29), con el fin de confirmar químicamente su característica puzolánica a 28 y/o 7 días, más tarde relacionada con el ataque de los sulfatos (Figura 1). Por necesidades de la investigación, las familias PUZC P-1/M y PY-6/M fueron analizadas además a 2 días, con y sin  $7,0\%$  de  $\text{SO}_3$  (Tabla 2).

Finalmente, cada PC y su PUZC con MK fue sometido al ensayo ASTM C 452-68 (y adicionalmente, al ensayo

## 2. OBJECTIVES

*The chief objectives of this Part I of the study were as follows: to re-confirm via the ASTM C 452-68 test that the **ett-rf** formation rate,  $V_f$ , must be higher than the **ett-lf** rate and higher still than the **ett-vlf** rate; and secondly, to verify this finding solely with semi-quantitative or comparative analysis ( $V_f$  **ett-lf**  $>$   $V_f$  **ett-vlf**, in turn, is a well-known fact for which no further proof is deemed necessary); to determine whether or not **ett-rf** and **ett-lf** form separately in a common gypsum-bearing medium; to confirm that in ettringite formation the topochemical mechanism, **TPQ**, with prior dissolution, must prevail over **TS**, the through solution pathway; and also to confirm that most of the alumina in the MK must be regarded as being reactive.*

## 3. EXPERIMENTAL

**3.1. Starting material** According to Eitel's (27) ternary diagram, the following starting materials were chosen. Their chemical composition and physical properties are given in Table 1: 6 Six OPCs (P-1, P-2, P-4, P-32, P-31 and P-5), and four 4 SRPCs (PY-5, PY-1, PY-4 and PY-6), metakaolin (=MK) prepared by calcining kaolin (with  $\approx 50\%$  quartz) at  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Its particle size distribution was as specified in ASTM C 595M-95 (28) (maximum  $20\%$  retained in a  $45\text{-}\mu\text{m}$  sieve during moist sieving), and natural gypsum was used as the aggressive agent, with a high  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  content (Table 1).

### 3.2. Operating procedure

*First, 30 blended cements (POZC) were prepared from ten PCs (six OPCs and four SRPCs) and MK in the following proportions:  $80\%/20\%$  (=  $80/20$ );  $70\%/40\%$  (=  $70/30$ ) and  $60\%/40\%$  (=  $60/40$ ) (by weight). The  $100\%/00\%$  (=  $100/00$ ) blend was plain PC.*

*Secondly, all these POZCs were analyzed with the Frattini test (29) to chemically confirm their 28- and 7-day pozzolanicity; the results were subsequently related to the sulphate attack findings (Figure 1). Due to research imperatives, the POZC P-1/M and PY-6/M families were also analyzed after two days, with and without  $7.0\%$   $\text{SO}_3$  (Table 2).*

*Thirdly, each PC and its POZC was subjected to the ASTM C 452-68 test (as well as to the RT-86: $\Delta$ L) test (4, 26, 27)*

Tabla 1 / Table 1  
Determinaciones Químico-Físicas.  
Chemical-Physic Determinations.

Parámetros Químicos Chemical Parameters (%)	CEMENTOS PORTLAND / PORTLAND CEMENTS										PUZOLANA POZZOLAN	YESO / GYPSUM		
	CPO / OPC					CPRS / SRPC						MK (=M) (2.55) <sup>2*</sup>	Parámetros Químicos Chemical Parameters (%)	Composición Mineralógica Mineralogical Composition (%)
	P-1 <sub>2*</sub> (3.08)	P-2 (3.06)	P-4 (3.12)	P-32 (3.06)	P-31 (3.06)	P-5 (3.09)	PY-5 (3.17)	PY-1 (3.12)	PY-4 (3.16)	PY-6 (3.21)			Parámetros Químicos Chemical Parameters (%)	Composición Mineralógica Mineralogical Composition (%)
P.F. / L.O.I. R.I.* / I.R.	1.60	2.91	1.28	2.47	3.45	2.31	0.80	2.28	1.64	1.11	0.60	H <sub>2</sub> O(40°C a 217°C) 20.13	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O 95.58	
SiO <sub>2</sub>	19.18	19.36	19.70	18.53	18.13	21.10	19.00	18.75	22.10	21.70	73.53	CO <sub>2</sub> (217°C a 1000°C) 0.75	CaSO <sub>4</sub> 1/2H <sub>2</sub> O and/or	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.44	6.03	5.70	5.54	5.30	4.30	4.70	4.97	1.98	1.52	23.11	I.R. 0.26	CaSO <sub>4</sub> 2.47	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.75	2.89	2.60	3.18	3.80	2.70	4.70	5.52	4.46	4.11	1.19	SiO <sub>2</sub> 0.04	CaCO <sub>3</sub> 0.75	
CaO	63.94	59.49	64.00	62.39	61.68	64.40	65.11	60.82	65.59	67.97	0.63	SO <sub>3</sub> 45.87	MgCO <sub>3</sub> 0.81	
MgO	1.48	1.21	1.77	1.31	1.82	1.31	1.59	2.59	0.83	0.42	0.03	CaO 32.54		
Na <sub>2</sub> O	0.90	1.23	0.21	1.11	0.76	0.81	0.43	0.56	0.15	0.43	0.07	MgO 0.36		
K <sub>2</sub> O	0.52	0.69	1.00	0.28	0.31	0.21	0.06	0.23	0.05	0.20	0.70	Na <sub>2</sub> O 0.02		
SO <sub>3</sub>	3.50	4.94	2.80	3.66	3.86	2.30	3.30	3.72	2.78	2.34	-	K <sub>2</sub> O 0.01		
TOTAL	100.01	99.96	100.03	99.94	99.97	100.06	100.09	99.98	100.01	99.95	100.05	TOTAL 99.61		
H <sub>2</sub> O(105°C) CaO libre / free	0.24	0.93	0.61	0.04	0.33	0.42	0.20	0.66	0.22	0.22	0.16	TOTAL 99.98	H <sub>2</sub> O at 40°C -0.41	
Composición Mineralógica (%) Mineralogical Composition	CÁLCULO POTENCIAL DE BOGUE POTENTIAL CALCULUS BOGUE										* = Residuo insoluble Insoluble Residue 2* = Peso específico Specific gravity (g/cm <sup>3</sup> )			
C <sub>3</sub> S	51.05	33.47	57.45	55.67	58.70	58.84	68.07	50.44	58.19	79.43				
C <sub>2</sub> S	16.48	30.26	13.14	11.13	7.70	16.10	3.12	15.71	19.46	2.29				
C <sub>3</sub> A	14.11	11.09	10.71	9.30	7.62	6.83	4.50	3.83	0.00	0.00				
C <sub>4</sub> AF(+C <sub>2</sub> F)ss	5.33	8.79	7.91	9.68	11.56	8.22	14.30	16.80	11.75	10.19				
C <sub>4</sub> AF+2C <sub>3</sub> A	33.55	30.97	29.33	28.28	26.80	21.88	23.30	24.46	11.75	10.19				
C <sub>4</sub> AF+C <sub>3</sub> A	19.44	19.88	18.62	18.98	19.18	15.05	18.80	20.63	11.75	10.19	MK (=M)			
Superficie Específica Blaine (SEB)/ Blaine Specific Surface (BSS) (cm <sup>2</sup> /g)	3192	3015	3059	3062	3248	3100	3088	3811	3233	3287	3937			

RT-86:ΔL (4, 26, 27) cuando fue necesario; este ensayo es similar al ASTM C 452-68, pero con 21,0% de SO<sub>3</sub> en lugar de 7,0% de SO<sub>3</sub>). De cada CP y PUZC se fabricaron 4 probetas (1"x1"x11¼") solamente, a las que se les determinó el parámetro incremento porcentual de longitud, ΔL(%) (Figuras 2(a) y 2(b)), y tres probetas más en caso necesario, para ratificar algún valor previo obtenido que fuera dudoso (la cantidad de mortero sobrante fue prácticamente la misma siempre). La longitud de las probetas se midió a 1, 7, 14, 21, 28, 60, 90 días, ΔL<sub>xd</sub>(%), o aún más tarde, hasta 2 años, dependiendo del propósito.

Por último, se determinó además a cada edad del ensayo referida, el contenido de sulfatos en las aguas de conservación de cada familia de probetas, [SO<sub>4</sub><sup>=</sup>]<sub>cw</sub>, (Figura 3), precipitándolos en forma de sulfato de bario con cloruro de bario, en medio adecuado de ClH diluido.

Otras determinaciones complementarias o necesarias incluidas fueron: análisis químico de los materiales cementicios utilizados y propiedades químicas y físicas específicas de algunos cementos ensayados (Figura 1 y Tabla 1).

wherever necessary; this test is similar to ASTM C 452-68, but with 21.0% instead of 7.0% SO<sub>3</sub>). Four (1"x1"x11¼") specimens were made from each PC and POZC to determine their percentage length increase, ΔL(%) (Figures 2(a) and 2(b)); where necessary, three further specimens were made to ratify uncertain findings (the amount of spare mortar was nearly always the same). Specimen length was measured after 1, 7, 14, 21, 28, 60, and 90 days, ΔL<sub>xd</sub>(%), or even longer, up to two years, depending on the purpose.

Lastly, at each test age, the sulphate content in the curing water was determined for each family of specimens [SO<sub>4</sub><sup>=</sup>]<sub>cw</sub>, (Figure 3) via barium sulphate precipitation with barium chloride (BaCl<sub>2</sub>) in dilute hydrochloric acid ClH.

Other parameters studied included: chemical analysis of the cementitious materials used and specific properties of some of the cements tested (Figure 1 and Table 1).

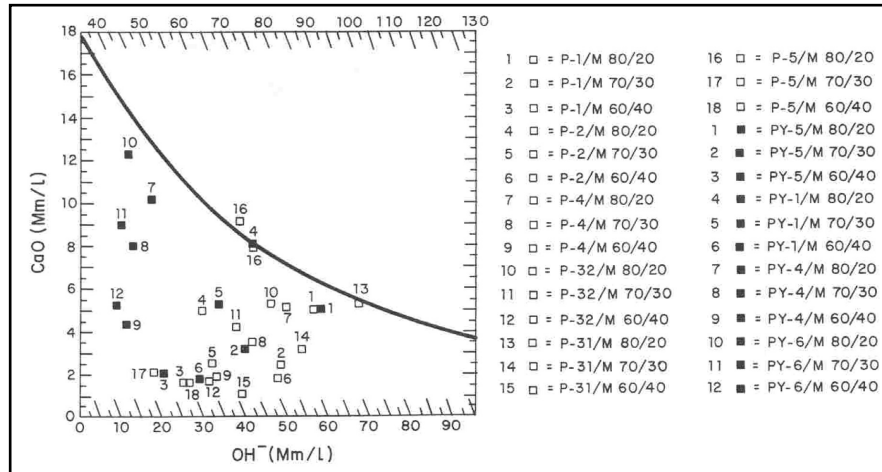


Figura 1. Ensayo de Frattini de los 30 PUZC. Resultados a 28 y/o 7 días.  
 Figure 1. Frattini test of the 30 POZC. Results at 28 and/or 7 days.

Tabla 2 / Table 2  
 Puzolanidad (ensayo de Frattini): resultados a 2 días.  
 Pozzolanicity (Frattini test): results at 2 days.

Cementos Cements	Ensayo de Frattini: resultados a 2 días / Frattini test: results at 2 days							
	sin / without 7.0 % SO <sub>3</sub>				con / with 7.0 % SO <sub>3</sub>			
	*	[OH <sup>-</sup> ]	*	[CaO]	*	[OH <sup>-</sup> ]	*	[CaO]
P-1		72.50		7.60		51.00		22.75
P-1/M 80/20	58.00	<b>55.00</b>	6.08	<b>6.35</b>	40.80	<b>59.00</b>	18.20	<b>6.00</b>
P-1/M 70/30	50.75	<b>48.50</b>	5.32	<b>5.50</b>	35.70	<b>49.50</b>	15.93	<b>5.55</b>
P-1/M 60/40	43.50	<b>35.00</b>	4.56	<b>2.15</b>	30.60	<b>44.50</b>	13.65	<b>5.45</b>
PY-6		42.50		21.50		42.50		31.10
PY-6/M 80/20	34.00	41.00	17.20	16.60	34.00	33.00	24.88	26.50
PY-6/M 70/30	29.75	<b>34.50</b>	15.05	<b>13.50</b>	29.75	<b>30.00</b>	21.77	<b>25.00</b>
PY-6/M 60/40	25.50	<b>28.00</b>	12.90	<b>11.15</b>	25.50	<b>25.50</b>	18.66	<b>18.50</b>

**NOTAS / NOTES:**  
 \*. Valores asumiendo que el metakaolín es inerte / Values assuming inertness of the metakaolin  
 1. Las parejas de valores en **negrita** significa que los puntos se encuentran en la región de subsaturación (= + result) / The paired values in **bold** mean that the point is in the subsaturation region (= + result)  
 2. El resto de PUZC mostraron valores del mismo orden de magnitud para cada parámetro químico / The rest of POZC reached similar order values for each chemical parameter

#### 4. RESULTADOS, DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN

Para la discusión e interpretación de los valores experimentales obtenidos de  $\Delta L(\%)$ , las curvas de las Figuras 2(a) y 2(b) se dividieron en dos grupos de curvas diferentes:

(a<sub>0</sub>) Grupo de curvas **cóncavas** (de línea continua y gruesa en las Figuras 2(a) y 2(b)) con diferentes valores de  $\Delta L_{7d}(\%)$  y edad del fin de su concavidad, a partir de la cual, su valor de  $\Delta L_{xd}(\%)$  permaneció prácticamente

#### 4. RESULTS, DISCUSSION AND INTERPRETATION

For the intents and purposes of discussion and interpretation of the experimental values obtained for  $\Delta L(\%)$ , the curves in Figures 2(a) and 2(b) were divided into two separate groups:

(a<sub>0</sub>) **Concave** curves (thick solid line in Figures 2(a) and 2(b)) with different values of  $\Delta L$  after seven days and at the age where concavity flattened, from which time the  $\Delta L_{xd}(\%)$  value remained practically constant through the

constante hasta el fin del ensayo, 2 años. Este grupo corresponde a los CPO –6– y a los CPRS –4– (Grupo **a<sub>0</sub>**).

**(b<sub>0</sub>)** Grupo de curvas **convexas** (de línea inicialmente discontinua y fina en las Figuras 2(a) y 2(b)) las cuales tienden a ser rápidamente horizontales cuando los contenidos de MK y C<sub>3</sub>A(%) aumentan, y viceversa. Este grupo corresponde a las 10 diferentes familias PUZC (Grupo **b<sub>0</sub>**).

**NOTA ACLARATORIA:** *el análisis, estudio, discusión e interpretación del Grupo de curvas (a<sub>0</sub>) junto con una porción de curvas del Grupo (b<sub>0</sub>), son el objeto de esta Parte I de la investigación, mientras que el resto de este último Grupo de curvas (b<sub>0</sub>) será objeto de la Parte II, a publicar próximamente en esta misma revista.*

Una explicación posible de los referidos resultados experimentales obtenidos, divididos todos ellos como se ha visto, en dos Grupos o familias de curvas diferentes, sería la siguiente:

- **Grupo (a<sub>0</sub>):** Curvas de los CPO puros –6– y los CPRS puros –4–. **Observaciones:** sus diferentes concavidades, sus diferentes pendientes, sus diferentes valores de  $\Delta L_{7d}(\%)$  y edad, "x días", del fin de su concavidad y su correspondiente valor de  $\Delta L_{xd}(\%)$ , a partir del cual permanece prácticamente constante hasta el fin del ensayo, 2 años, y su concordancia con las clasificaciones de los CP (según su contenido de C<sub>3</sub>A(%)), indican que al menos en apariencia, la formación de ettringita de origen C<sub>3</sub>A, o **ett-lf**, debe ser asimilada al mecanismo topoquímico, **TPQ**, con disolución previa, más que al mecanismo de through solution, **TS**. Así y según ello, si la relación X g C<sub>3</sub>A/gramo de SO<sub>3</sub> (del 7,0% de SO<sub>3</sub> = constante) en las probetas ASTM C 452-68, se hiciera tan grande como fuera posible, se deberían obtener mayores valores de  $\Delta L(\%)$ , a la misma edad del ensayo, y un valor final de  $\Delta L(\%)$  ó máximo valor de  $\Delta L(\%)$  ó parada del crecimiento de las probetas, a una edad más corta,

como así ha ocurrido en esta investigación (Figuras 2(a) y 2(b)). Sin embargo, si fuera tan pequeña como fuera posible, el valor inicial de  $\Delta L(\%) \approx 0,00\%$  debería haberse mantenido durante un largo periodo de tiempo, como así ha ocurrido también en esta investigación (Figuras 2(a) y 2(b)). Para más detalle, véase a propósito la referencia bibliográfica 5.

Por otra parte y de acuerdo con los cálculos estequiométricos, 7,0% de SO<sub>3</sub> necesitarían 7,87% de C<sub>3</sub>A para transformarse totalmente en **ett-lf**, lo cual en relación con los valores de  $\Delta L(\%)$  obtenidos de los CPO y de los CPRS, indica de nuevo una vez más que al menos en apariencia, la formación de la **ett-lf** debe ser aparentemente asimilada al mecanismo **TPQ**, con disolución previa, más que al mecanismo de through solution, **TS**.

end of the test (two years). The six plain OPC and four plain SRPC cements were found in this group (Group **a<sub>0</sub>**).

**(b<sub>0</sub>) Convex** curves (initially dashed, fine-line curves in Figures 2(a) and 2(b)), which tend to flatten very quickly when the MK and C<sub>3</sub>A(%) contents rise and vice-versa. The ten POZC families formed this group (Group **b<sub>0</sub>**).

**CLARIFICATION:** *the analysis, study, discussion and interpretation of the Group a<sub>0</sub> curves and some of the Group b<sub>0</sub> curves are the object of this first part of the study, while the remaining Group b<sub>0</sub> curves will be addressed in Part II, to be published in a subsequent issue of this journal.*

A possible explanation for the experimental results, divided as described into two groups of differently shaped curves, would be as follows:

- **Group a<sub>0</sub>:** curves for the six plain OPC and four plain SRPC. **Remarks:** their differing concavities, slopes, seven-day and "x-day" (when the curves flattened and the  $\Delta L(\%)$  value remained practically constant through the end of the test)  $\Delta L(\%)$  values, and the concurrence of these findings with the classification of the PC in terms of C<sub>3</sub>A(%) content were an indication that the topochemical mechanism, **TPQ**, with prior dissolution, was more clearly involved in C<sub>3</sub>A ettringite formation, **ett-lf**, than the through solution, **TS**. Consequently, if the ratio X g C<sub>3</sub>A/g of SO<sub>3</sub> (from the 7.0% SO<sub>3</sub> = constant) in the ASTM C 452-68 specimens were to be made as large as possible, the result should be higher values of  $\Delta L(\%)$  at any given specimen age and attainment of the final or maximum  $\Delta L(\%)$  value at an earlier age,

findings in fact observed in this study (Figures 2(a) and 2(b)). If, however, the ratio were to be made as small as possible, the initial value of  $\Delta L(\%) \approx 0.00\%$  should have remained unchanged for a longer period of time, as also observed here (Figures 2(a) and 2(b)). See reference (5) for a more detailed explanation.

Moreover, pursuant to stoichiometric calculations, 7.0% SO<sub>3</sub> would require 7.87% C<sub>3</sub>A to transform entirely into **ett-lf**, which, according to the  $\Delta L(\%)$  values obtained for the OPC and SRPC shows that, apparently at least, the **TPQ** mechanism with prior dissolution, rather than the through solution or **TS**, was the pathway of choice in **ett-lf** formation.

Finalmente hay dos razones más que verifican esta deducción:

(i) Las probetas P-1, P-2, P-4 y P-33, fueron deficitarias en yeso para lograr que todo su contenido de  $C_3A$ (%) se transformara íntegramente en **ett-lf**; en consecuencia, suponiendo que el mecanismo **TS** tuviera preponderancia sobre el mecanismo **TPQ**, todas su probetas deberían haber proporcionado, a igual edad del ensayo, el mismo o muy parecido valor  $\Delta L_{xd}$ (%), el cual debería haber sido también próximo al de las probetas P-31 (cuyo contenido de  $C_3A$  es  $7,62\% \approx 7,87\% < > 7,0\% SO_3$ ), y deberían haber detenido su crecimiento a la misma edad del ensayo. Sin embargo, en lugar de estos dos comportamientos se observaron los contrarios. Por consiguiente, esta posible suposición debe ser rechazada en favor de la contraria, es decir, que la formación de la **ett-lf** debe ser asimilada al mecanismo **TPQ**, con disolución previa, más que al de **TS**.

(ii) En cambio, las probetas P-31, P-5, PY-5, PY-1, PY-4 y PY-6, han tenido un exceso de yeso, y como consecuencia, deberían haber transformado todo su contenido de  $C_3A$ (%) en **ett-lf**. Por consiguiente, cuanto mayores hayan sido tales contenidos, más pronto deben de haber detenido su crecimiento sus probetas, y viceversa. Y esto ha ocurrido una vez más, en esta investigación, véanse las Figuras 2(a) y 2(b).

Finally, two further reasons support this deduction:

(i) Specimens P-1, P-2, P-4 and P-32 had insufficient gypsum to ensure that their entire  $C_3A$ (%) content would be transformed into **ett-lf**; as a result, assuming that the **TS** mechanism prevailed over the **TPQ** pathway, all these specimens should have shown the same or very similar  $\Delta L_{xd}$ (%) values at the same age, values which should have been close to the values found for specimen P-31 (whose  $C_3A$  content was  $7.62\% \approx 7.87\% < > 7.0\% SO_3$ ), and should have stopped expanding at the same age. The behaviour actually observed, however, was the contrary. Therefore, this hypothesis should be rejected and the contrary accepted: i.e., that more **ett-lf** is formed via the **TPQ** mechanism, with prior dissolution, than via the **TS** pathway.

(ii) By contrast, specimens P-31, P-5, PY-5, PY-1, PY-4 and PY-6 had excess gypsum and as a result should have transformed their entire  $C_3A$ (%) content into **ett-lf**. In other words, the higher the gypsum content, the sooner should the specimens have stopped expanding, and vice-versa. And again, the findings of this study followed this pattern (Figures 2(a) and 2(b)).

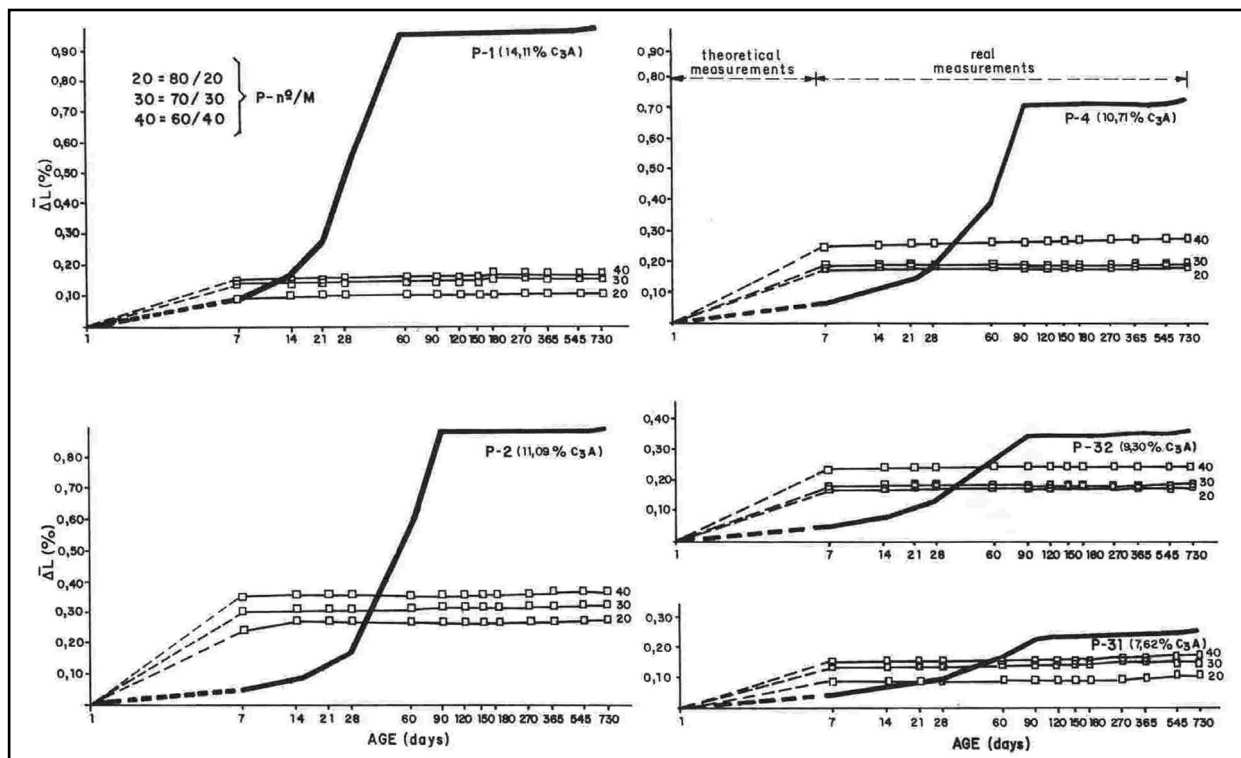


Figura 2a. Morteros: ASTM C 452-68; Probetas: 1"x1"x11¼"; Parámetro:  $\Delta L$ (%); Cementos: 5 CPO y 15 PUZC con MK; Edad (días).  
 Figure 2a. Mortars: ASTM C 452-68; Specimens: 1"x1"x11¼"; Parameter:  $\Delta L$ (%); Cements: 5 OPC and 15 POZC with MK; AGE (days).



**Grupo (b<sub>0</sub>):** Curvas de los PUZC agrupadas juntas en 10 familias diferentes (Figuras 2(a) y 2(b)).

**Group b<sub>0</sub>:** Ten different POZC families grouped together (Figures 2(a) and 2(b)).

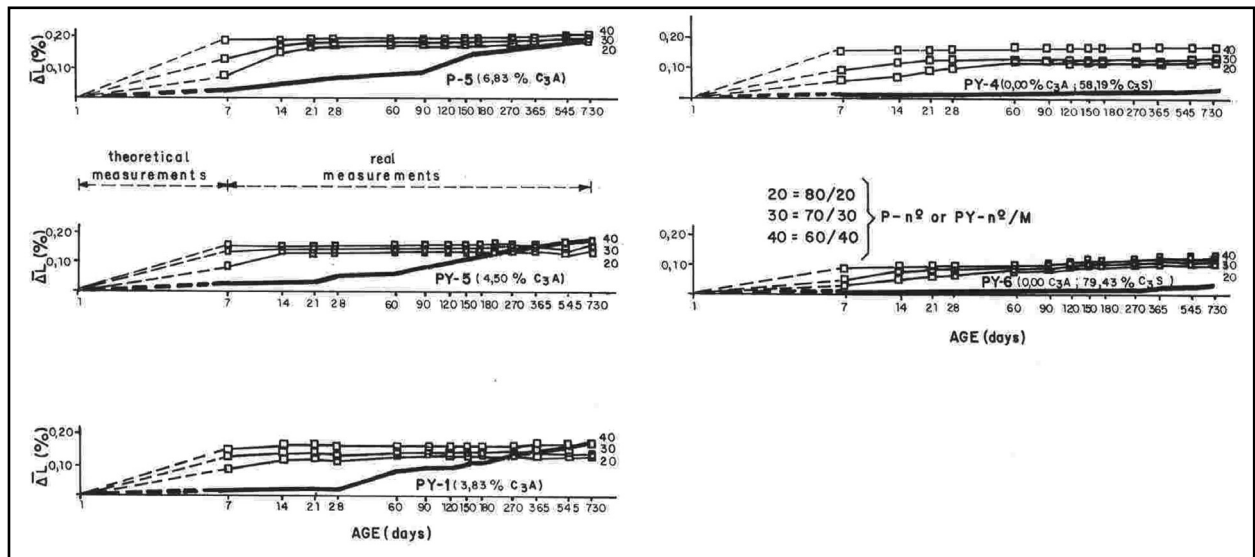


Figura 2b. Morteros: ASTM C 452-68; Probetas: 1"x1"x11¼"; Parámetro: ΔL(%); Cementos:1 CPO, 4 CPRS y 15 PUZC con MK; Edad (días).

Figure 2b. Mortars:ASTM C 452-68; Specimens: 1"x1"x11¼"; Parameter: ΔL(%); Cements:1 OPC, 4 SRPC y 15 POZC with MK; AGE (days).

**Observaciones:**

1. Sea cual fuere el PUZC que se considere, la creación, evolución y desarrollo de los valores de ΔL(%) de sus probetas, ha sido de un gran valor absoluto desde la edad de 7 días, y además, directamente proporcional a la cantidad de MK añadido. Así, de las Figuras 2(a) y 2(b), se puede deducir que los valores de ΔL(%) satisfacen el siguiente orden:

$$< \Delta L_{7-14d}(\%) < ; \text{CPO/OPC } n^{\circ}/M \text{ ó CPRS/SRPC } n^{\circ}/M \quad 100/00 < 80/20 < 70/30 < 60/40 \quad [1]$$

Además, estos valores de ΔL<sub>7-14d</sub>(%) pudieron considerarse muy elevados en comparación con los de respectivo CP puro; y cuanto mayor fue la diferencia, más pequeño fue su contenido de C<sub>3</sub>A.

2. Por lo general, el valor de ΔL<sub>7d</sub>(%) ó el de ΔL<sub>14d</sub>(%), se han mantenido prácticamente constantes hasta la edad de finalización del ensayo (2 años), habiéndose iniciado además dicha constancia tanto más pronto –7 días–, cuanto mayor ha sido el contenido de C<sub>3</sub>A de su CP, y viceversa –14 días–, véanse las Figuras 2(a) y 2(b).

3. La mayor parte de los valores de ΔL(%) de las probetas de los 30 PUZC, han estado comprendidos entre los valores, 0,114% y 0,252%, excepto los valores de las probetas de la familia de PUZC P-2/M que estuvieron entre 0,242% y 0,381%.

**Remarks:**

1. Regardless of the POZC considered, the ΔL(%) values of its specimens flattened from the age of seven days onward, after reaching a level directly proportional to the amount of MK added. As Figures 2(a) and 2(b) show, the order of the ΔL(%) values was as follows:

Furthermore, these ΔL<sub>7-14d</sub>(%) values could be regarded to be high compared to the values for the respective plain PC; and the greater the difference, the smaller the C<sub>3</sub>A content.

2. As a rule, the ΔL<sub>7d</sub>(%) or ΔL<sub>14d</sub>(%) values remained practically constant through the end of the test (two years), with the curve flattening sooner (7 days) when the C<sub>3</sub>A content of the PC was higher, and vice-versa. See Figures 2(a) and 2(b).

3. Most of the ΔL(%) values of the 30 POZC specimens fell between 0.114% and 0.252%, with the exception of the POZC P-2/M family, whose values ranged from 0.242% to 0.381%.



La deducción principal de estas observaciones es la siguiente: La relación **[1]** fue una consecuencia directa derivada de la sustitución física de CPO ó CPRS por MK, es decir, la  $Al_2O_3^-$  del MK cuando se convirtió en **ett-rf** prevaleció con rapidez a edades muy tempranas, 7 ó 14 días. Por esta razón, la **ett-rf** debe ser necesariamente la causa principal de la relación **[1]** para todas estas familias de PUZC ensayadas. Esta deducción es apoyada además por los siguientes comportamientos:

**(a<sub>1</sub>)** Porque las relaciones directas causa < > efecto, no se han producido de una manera tan elevada, rápida, ordenada y bien proporcionada, cuando los 10 CP fueron ensayados del mismo modo (1), es decir, cuando sólo estuvo presente el C<sub>3</sub>A. Pues bajo tal circunstancia, el aumento del contenido de C<sub>3</sub>A(%) de sus probetas, no produjo tan rápidos, elevados y bien proporcionados valores de  $\Delta L(\%)$ , a las edades de 7 y/o 14 días, sino todo lo contrario, ni a edades posteriores tampoco, como los alcanzados cuando se les añadió el MK, situación esta otra que daría como resultado la relación **[1]**. De aquí la falta de coincidencia entre las clasificaciones de los 6 CPO y los 4 CPRS, en función de sus respectivos contenidos de C<sub>3</sub>A(%) y del  $\Delta L(\%)$  de sus probetas a las edades iniciales del ensayo de 7 y 14 días, véase la Tabla 3.

*The chief deduction drawn from these findings is: the relationship in expression **[1]** was a direct result of the physical substitution of MK for OPC or SRPC; i.e., the  $Al_2O_3^-$  in the MK rapidly prevailed, forming **ett-rf** from very early ages, seven or fourteen days. For this reason, the **ett-rf** must necessarily have been the chief cause of the relationship in **[1]** for all these POZC families. This deduction is further supported by the following behaviours:*

**(a<sub>1</sub>)** *The direct cause < > effect relationships were not observed to be as close, speedy or proportional when the ten OPCs were tested in the same manner (1), i.e., when only C<sub>3</sub>A was present. Under such circumstances, the increase in the C<sub>3</sub>A(%) content in the specimens did not generate seven- or fourteen-day (or even subsequent)  $\Delta L(\%)$  values that were as closely related or proportional as when MK was added, which is when relationship **[1]** was observed to hold. This would explain the disparities between the list of the ten PC and the four SRPC by their C<sub>3</sub>A(%) content and the list by their early age (seven- and fourteen-day)  $\Delta L(\%)$  values (see Table 3).*

Tabla 3 / Table 3  
 Clasificaciones de los 10 CP en función de los diferentes parámetros.  
*Classifications of the 10 PC in terms of different parameters.*

Parámetro / Parameter	Clasificación / Classification
<b>C<sub>3</sub>A (%) contenido/content</b>	P-1 > P-2 > P-4 > P-32 > P-31 > P-5 > PY-5 > PY-1 > PY-4 = PY-6
$\Delta L_{7d} (\%)$	P-1 > P-4 > P-2 > P-32 > P-31 > PY-1 > P-5 > PY-5 > PY-6 > PY-4
$\Delta L_{14d} (\%)$	P-1 > P-4 > P-2 > P-32 > P-31 > P-5 > PY-1 > PY-5 > PY-4 > PY-6

**(b<sub>1</sub>)** Porque estos valores de  $\Delta L(\%)$  tan notables, proporcionados y ordenados, alcanzados a las edades de 7 y/o 14 días –relación **[1]**– y originados por las probetas de todos los PUZC preparados con MK, no pueden ser atribuidos solamente a **ett-If** de origen C<sub>3</sub>A de su respectiva fracción de CP, ya que su contenido de C<sub>3</sub>A(%) decreció cuando el MK fue añadido, y además, porque ni la disminución de  $\Delta L(\%)$  fue idéntica, precisa, proporcional y ordenada, ni se obtuvo el valor de  $\Delta L(\%) = 0,00\%$  en el caso de las probetas de las familias de PUZC PY-4/M ni PY-6/M (ambos, PY-4 y PY-6, con un contenido de C<sub>3</sub>A  $\approx 0,00\%$ ), sino justo la contraria, véase la Figura 2(b).

**(b<sub>1</sub>)** *These high, proportional and orderly seven- and fourteen-day  $\Delta L(\%)$  values (relationship **[1]**) observed for all the MK-bearing POZC specimens cannot be attributed solely to the **ett-If** from the C<sub>3</sub>A present in their respective PC fraction, for their C<sub>3</sub>A(%) content declined when MK was added; furthermore the decline in  $\Delta L(\%)$  was not identical, precise, proportional or orderly, nor was an  $\Delta L(\%)$  value of 0.00% observed in the PY-4/M or the PY-6/M families (both, PY-4 and PY-6, with a C<sub>3</sub>A content  $\approx 0.000\%$ ) (see Figure 2(b)).*

Por consiguiente, se puede decir una vez más con fundamento que, la principal causa de los valores de  $\Delta L_{7d}$  y/o  $\Delta L_{14d}(\%)$  originados por las probetas de todos los PUZC, y

*This, then, further supports the assertion that the chief cause of the  $\Delta L_{7-14d}(\%)$  values observed in all the POZC specimens, and also of relationship **[1]**, was necessarily*

también de la relación [1], es necesariamente la  $Al_2O_3^r$  del MK cuando se convierte en **ett-rf** (3, 4, 6-9). No obstante, si se supone,

( $\alpha$ ) Por una parte y de acuerdo con Murat (11-13), que sólo la alúmina del MK que origina pequeñas cantidades de  $C_4AH_{13}$  cuando reacciona con portlandita o  $Ca(OH)_2$ , es propiamente **reactiva**, es decir,  $Al_2O_3^r$ , por ejemplo, 2,0% (< 5,25% (6)), y

( $\beta$ ) Por otra, que la  $V_f \text{ ett-rf} = V_f \text{ ett-lf}$  y su valor común es el de la  $V_f \text{ ett-lf}$ , las familias de PUZC P-1/M, P-2/M y P-4/M 80/20, 70/30 y 60/40 y P-32/M 80/20 y 70/30, solamente, habrían sido deficitarias de yeso para poder originar toda su **ett-TOTAL = ett-T = ett-rf + ett-lf**, y como consecuencia, todos ellos habrían originado el mismo valor de  $\Delta L(\%)$  a la misma edad, y finalmente, el contenido de sulfatos del agua de conservación de sus probetas habría sido prácticamente cero, véase la Figura 3. En cambio, los restantes PUZC, 18, y el P-32/M 60/40 habrían sido excedentarios en yeso, y como consecuencia, **[ett-T] 80/20 > [ett-T] 70/30 > [ett-T] 60/40 [2]**, excepto para las familias PUZC PY-5/M y PY-1/M, pero sobre todo, las familias PY-4/M y PY-6/M, cuya relación contraria [3] habría prevalecido, siendo ambas relaciones equivalentes a estas otras, respectivamente:

$$> \Delta L(\%) > ; \text{ P-31/M y P-5/M}$$

$$< \Delta L(\%) < ; \text{ PY-1/M, PY-5/M, PY-4/M y PY-6/M}$$

Y en cuanto a la  $[SO_4^-]_{cw}$  en las aguas de conservación de sus probetas, habría sido igual a la de la solubilidad del yeso en disolución saturada de  $Ca(OH)_2 = 2,5 \text{ g } SO_4Ca/l$ , a las edades iniciales del ensayo, mientras que a las edades intermedias y finales, habría sido igual a la de la solubilidad del yeso en agua = 2,05 g  $CaSO_4/l$ , véase la Figura 3.

Pero ninguna suposición ( $\alpha$ ) o ( $\beta$ ) ha podido ser verificada, y si en cambio, siempre las opuestas, representada y subsumida, respectivamente, en la relación [1]. Ya que en definitiva, los comportamientos reales de las probetas y sus aguas de conservación fueron contrarios a sus comportamientos teóricos, es decir, la clasificación [1] se ha cumplido siempre en todas las familias de PUZC; por el contrario, la  $[SO_4^-]_{cw}$  disminuyó en todas las familias de PUZC, cuando la cantidad de MK aumentó. Por consiguiente, ninguna de las dos suposiciones iniciales, ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ), han sido correctas, luego habrán de serlo las contrarias, es decir:

( $\gamma$ ) La cantidad de alúmina reactiva,  $Al_2O_3^r$ , del MK no debe ser pequeña (< 5,25% (6)), sino > 5,25%, habiendo en tal caso dos posibilidades, o es muy elevada e igual a 23,11%, es decir, toda la alúmina del MK es **reactiva**, lo cual no es posible debido a la razón (i) del apartado 5.

the  $Al_2O_3^r$  present in the MK and its conversion to **ett-rf** (3, 4, 6-9). Nonetheless, if it is assumed:

( $\alpha$ ) on the one hand and according to Murat (11-13), that only the alumina present in the MK, which generates small amounts of  $C_4AH_{13}$  when it reacts with portlandite or  $Ca(OH)_2$ , is actually **reactive**, i.e.,  $Al_2O_3^r$ , for instance, 2.0% (<5.45% (6)), and

( $\beta$ ) on the other, that  $V_f \text{ ett-rf} = V_f \text{ ett-lf}$  and that rate is the  $V_f \text{ ett-lf}$  value, only POZC families P-1/M, P-2/M and P-4/M 80/20, 70/30 and 60/40 and P-32/M 80/20 and 70/30, would have had insufficient gypsum to generate all their **ett-TOTAL = ett-T = ett-rf + ett-lf** and as a result, they would have all generated the same  $\Delta L(\%)$  value at the same age, and finally, the sulphate content in the curing water would have been practically zero, see Figure 3. By contrast, the remaining 18 POZCs, including P-32/M 60/40, would have had excess gypsum and as a result **[ett-T] 80/20 > [ett-T] 70/30 > [ett-T] 60/40**, except for POZC families PY-5/M and PY-1/M, but especially PY-4 and PY-6/M, for whom the opposite relationship [3] would have prevailed, the two relationships being respectively equivalent to the following:

$$80/20 > 70/30 > 60/40 \text{ [4] = [2]}$$

$$80/20 < 70/30 < 60/40 \text{ [5] = [3]}$$

The  $[SO_4^-]_{cw}$  in the curing water, in turn, would have been equal to gypsum solubility in a saturated  $Ca(OH)_2$  solution = 2.5 g  $SO_4Ca/l$  in the early test ages, whereas in the intermediate and final ages, it would have been equal to gypsum solubility in water = 2,05 g  $CaSO_4/l$ , see Figure 3.

But neither hypothesis ( $\alpha$ ) nor ( $\beta$ ) could be verified: rather the opposite was observed as summarized and subsumed, respectively, in relationship [1]. In short, the specimens and the curing water yielded findings that were the opposite from the above theoretical results; in other words, relationship [1] was consistently observed in all the POZC families. At the same time,  $[SO_4^-]_{cw}$  declined in all the POZC families with increasing proportions of MK. Consequently, as neither of the initial hypotheses, ( $\alpha$ ) or ( $\beta$ ) were valid, the opposite must hold, i.e.:

( $\gamma$ ) The amount of reactive alumina,  $Al_2O_3^r$ , must not be small (<5.25% (6)), but > 5.25%. This leads to two possibilities: either it was very high, equal to 23.11%, i.e., implying that all the MK alumina was **reactive**, which, as reasoned in item 5(i) in the **Discussion** of a previous

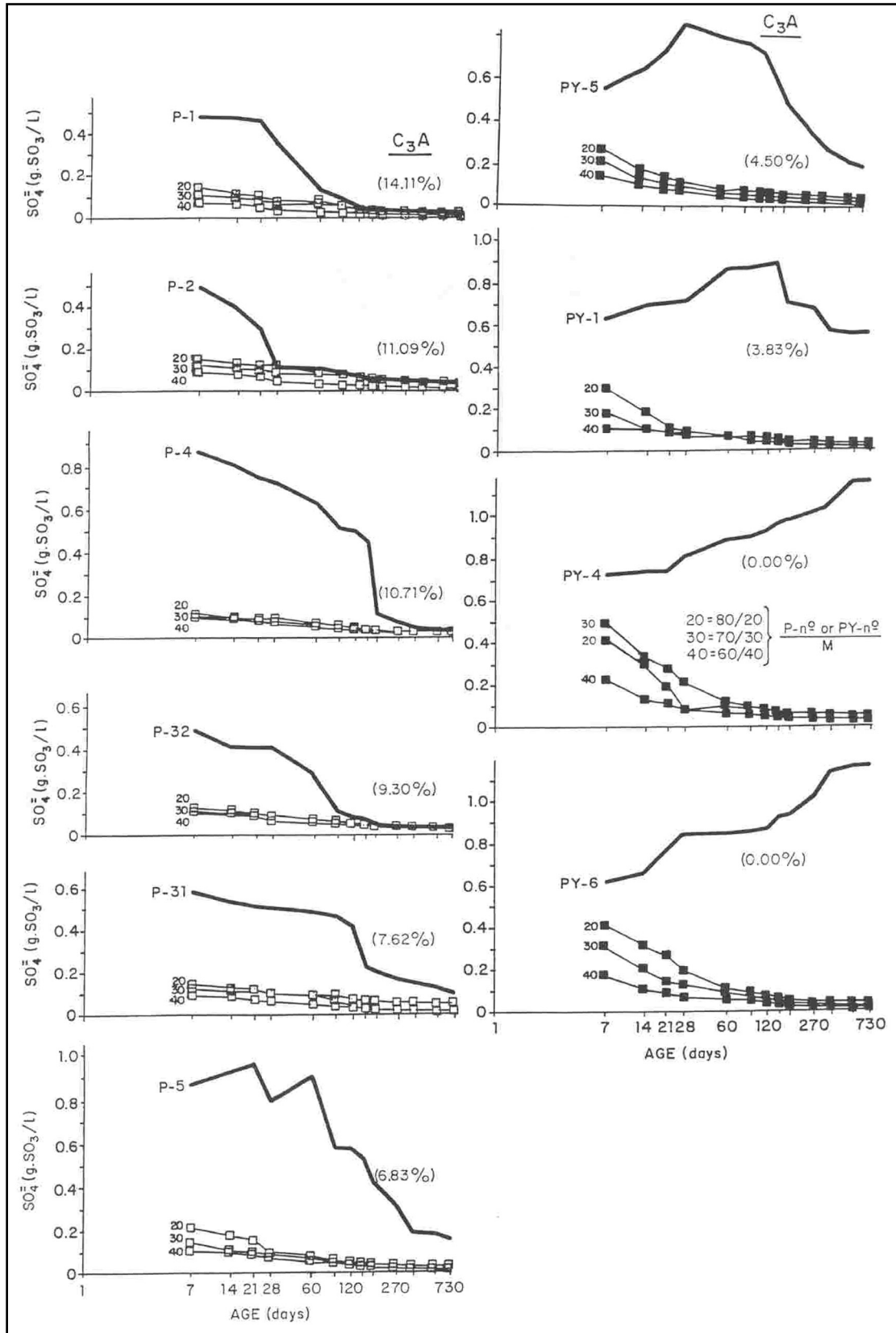


Figura 3. Contenido de sulfatos ( $g SO_3/l$ ) en las aguas de conservación de las probetas; Morteros: ASTM C 452-68; Cementos: 6 CPO, 4 CPRS y 30 PUZC con MK; Edad: (días).  
 Figure 3. Sulfate content ( $g SO_3/l$ ) in the curing water of specimens; Mortars: ASTM C 452-68; Cements: 6 OPC, 4 SRPC and 30 POZC with MK; AGE: (days).

**Discusión** del artículo previo (6), ó es  $> 5,25\%$  y  $< 23,11\%$ , (estas dos posibilidades serán estudiadas de nuevo con detalle, más adelante), y

( $\delta$ ) La  $V_f$  de la **ett-rf** debe ser considerablemente menor que la  $V_f$  de la **ett-lf**, o por el contrario, es mucho mayor.

Ahora, antes de pasar a discutir en primer lugar el posible contenido de  $Al_2O_3^{r-}$  (%) del MK, se deben de tener en cuenta las siguientes consideraciones: 1. Todas las ettringitas son expansivas a pesar de que sus orígenes pueden ser diferentes, incluyendo algunas adiciones puzolánicas (3-9); 2. Existe una relación directa entre expansión y contenido de  $C_3A$ (%) de los CP (1) (3-9) (18-23, 30-32), y entre expansión y contenido de  $Al_2O_3^{r-}$  (%) de las puzolanas (3, 4) (6, 7) (9) (18-23, 30-32); 3. De acuerdo con el ensayo de Frattini (27), la mayor parte de las reacciones puzolánicas que forman ettringita, Fase AFm ó  $C_4AH_{13}$ , etc., de origen alúmina reactiva,  $Al_2O_3^{r-}$ , y gel CSH, de origen sílice reactiva,  $SiO_2^{r-}$ , ambos presentes en puzolanas, tienen lugar durante los primeros 28 días de su curado bajo agua (7) (9), pero para el caso de algunas puzolanas con un grado muy elevado de actividad puzolánica (por ejemplo, MK, humo de sílice y similares), tiene lugar a los 7 días, y aún más pronto, a los 2 días incluso, ver Tabla 2.

#### 1º. Contenido probable de $Al_2O_3^{r-}$ (%) del MK. Determinación mediante cálculo.

**Dato inicial:** El contenido de alúmina reactiva,  $Al_2O_3^{r-}$  (%), del MK es  $> 5,25\%$  y  $< 23,11\%$ . Cálculos aproximados.- Para estos cálculos se tendrán en cuenta el CPRS PY-1 y su PUZC PY-1/M 80/20, ambos ensayados conforme el ensayo RT-86: $\Delta L$ ; ver Tabla 4. Para ambos cementos, sus respectivos valores máximos de  $\Delta L$ (%) deben de haber sido originados por sus respectivos contenidos de  $C_3A$ (%) y  $Al_2O_3^{r-}$  (%), de acuerdo con las correspondientes reacciones químicas de formación de ettringita y las siguientes dosificaciones excedentarias en yeso:

- Dosificación para el CPRS PY-1: CPRS PY-1 = 236,01 g; Yeso = 163,99 g; cantidad de  $C_3A$  presente en 236,01 g de PY-1 = 9,04 g, la cual es equivalente a 3,41 g de  $Al_2O_3^{r-}$ ; los valores del  $\Delta L_{180d}$ (%) y del  $\Delta L_{730d}$ (%) del CPRS PY-1 han sido = 0,123% y 0,482%, respectivamente.

- Dosificación para el PUZC PY-1/M 80/20: PUZC PY-1/M 80/20 = 230,92 g; cantidad del CPRS PY-1 presente en 230,92 g = 184,74 g; cantidad de  $C_3A$  presente en 184,74 g = 7,08 g, la cual es equivalente a 2,67 g  $Al_2O_3^{r-}$ ; el valor del  $\Delta L_{180d}$ (%) del PUZC PY-1/M 80/20 = 1,268% = 80% del valor de  $\Delta L_{xd}$ (%) del CPRS PY-1 (=0,482%) +  $\Delta L_{180d}$ (%) del 20% de MK.

Finalmente, "xd" (= "x" días) podían ser 180 días, o a lo sumo, 730 días, y como consecuencia, el  $\Delta L_{180d}$ (%) del

article (6), is not the case, or it was  $> 5.25\%$  and  $< 23.11\%$  (these two possibilities are studied in greater detail below), and

( $\delta$ ) The **ett-rf** formation rate must be considerably lower than **ett-lf** rate or on the contrary, substantially higher.

In the discussion below of the possible  $Al_2O_3^{r-}$  (%) content in MK, the following should be borne in mind: 1. All ettringites are expansive regardless of their origin, including certain pozzolanic additions (6-9); 2. Expansion is directly related to the  $C_3A$ (%) content in PC (1) (3-9) (18-23, 30-32) and to the  $Al_2O_3^{r-}$  (%) content in pozzolans (3, 4) (6, 7) (9) (18-23, 30-32); 3. According to the Frattini test (27), most of the pozzolanic reactions that form ettringite (phase AFm or  $C_4AH_{13}$  and so on) from reactive alumina,  $Al_2O_3^{r-}$ , and CSH gel from reactive silica,  $SiO_2^{r-}$ , both of which are present in pozzolans, take place during the first 28 days when specimens are cured in water (7)(9); but for pozzolans with a very high pozzolanicity (MK, silica fume and similar), they take place after seven or even only two days, see Table 2.

#### 1º. Probable $Al_2O_3^{r-}$ (%) content calculated for MK

**Starting value:** The reactive alumina,  $Al_2O_3^{r-}$  (%), content in the MK is  $>5.25\%$  and  $< 23.11\%$ . Approximate calculation.- These calculations are based on the tests run on SRPC PY-1 and POZC PY-1/M 80/20 in accordance with the RT-86: $\Delta L$  procedure; see Table 4. The maximum  $\Delta L$ (%) values in both cements must have been generated by their respective  $C_3A$ (%) and  $Al_2O_3^{r-}$  (%) contents, pursuant to the chemical reactions for ettringite formation and the following doses of excess gypsum:

- Dose for SRPC PY-1: SRPC PY-1 = 236.01 g; gypsum = 163.99 g; amount of  $C_3A$  present in 236.01 g of PY-1 = 9.04 g, equivalent to 3.41 g of  $Al_2O_3^{r-}$ ; the values of  $\Delta L_{180d}$  and  $\Delta L_{730d}$ (%) for SRPC PY-1 were 0.123% and 0.482%, respectively.

- Dose for POZC PY-1/M 80/20: POZC PY-1/M 80/20 = 230.92 g; amount of SRPC PY-1 present in 230.92 g = 184.74 g; amount of  $C_3A$  present in 184.74 g = 7.08 g, equivalent to 2.67 g  $Al_2O_3^{r-}$ ; the value of  $\Delta L_{180d}$ (%) in POZC PY-1/M 80/20 = 1.268% = 80% of the value of the  $\Delta L_{xd}$ (%) in SRPC PY-1 (=0.482%) +  $\Delta L_{180d}$ (%) of the 20% corresponding to MK.

Finally, "xd" (= "x" days) could be 180 or, at most 730 days and consequently the  $\Delta L_{180d}$ (%) for the 20% MK

20% de MK sería 1,17% y el  $\Delta L_{730d}(\%)$  0,88%. Por tanto, si 3,41 g de  $Al_2O_3^{r-}$  presentes en 236,01 g de CPRS PY-1 han originado un valor de  $\Delta L_{730d}(\%) = 0,482\%$ , 1,17% ó 0,88% deben haber sido originados por 8,28 g y 6,25 g de  $Al_2O_3^{r-}$ , los cuales son equivalentes a 17,93% y 13,52%, respectivamente, es decir, ambos contenidos posibles de  $Al_2O_3^{r-}$  del MK serían mayores que 23,11%/2.

**2º. Demostración de la interdependencia entre la ett-rf y la ett-lf durante su formación conjunta en un medio selenitoso común.** Cálculos.- Para este otro objetivo, los valores del  $\Delta L_{7d}(\%)$  provenientes del 20%, 30% y 40% de MK de las familias de PUZC P-1/M, P-31/M, PY-4/M y PY-6/M, respectivamente, ensayados conforme el método ASTM C 452-68, deben ser calculados ahora y comparados (Tabla 4). En dicha Tabla 4 se puede ver que para el mismo PUZC, 80/20 ó 70/30 ó 60/40, que posea la  $Al_2O_3^{r-}$  del MK prácticamente sola, es decir, las familias de PUZC PY-4/M y/o PY-6/M (PY-4 y PY-6 con 0,00%  $C_3A$ ), sus probetas han originado siempre valores absolutos y relativos de  $\Delta L_{7d}(\%)$  más pequeños que si el MK es añadido a un CPO con un contenido moderado o elevado de  $C_3A(\%)$  ó familias de PUZC P-1/M y P-31/M, respectivamente (Tabla 4). Ello indica por tanto una vez más que, que la formación de la ett-rf y la ett-lf en

would be 1.17% and its  $\Delta L_{730d}(\%)$  would be 0.88% Therefore, if the 3.41g of  $Al_2O_3^{r-}$  present in 236.01 g of SRPC PY-1 generated  $\Delta L_{730d}(\%)$  values of 0.482%, 1.17% or 0.88%, these values must have been generated by 8.28 g and 6.25 g of  $Al_2O_3^{r-}$ , equivalent to 17.93% and 13.52%, respectively; i.e., both possible  $Al_2O_3^{r-}$  contents in the MK would be greater than 23.11%/2.

**2º. Proof of the interdependence between ett-rf and ett-lf during joint formation in a common gypsum-bearing solution** Calculations.- For the intents and purposes of the present proof, the values of  $\Delta L_{7d}(\%)$  attributable to the 20%, 30% and 40% MK in POZC families P-1/M, P-31/M, PY-4/M and PY-6/M, tested to the ASTM C 452-68 method, must be calculated and compared (Table 4). The table shows that for an 80/20, 70/30 or 60/40 POZC in which the  $Al_2O_3^{r-}$  was contained practically solely in the MK, that is, for POZC families PY-4/M and/or PY-6/M, (PY-4 and PY-6 having 0.00%  $C_3A$ ), the specimens consistently yielded smaller absolute and relative  $\Delta L_{7d}(\%)$  values than when MK was added to an OPC with a moderate or high  $C_3A(\%)$  content, such as POZC families P-1/M and P-31/M, respectively (Table 4). This shows, once again, that in the ASTM C 452-68 specimens, ett-rf and ett-lf formed not separately but

Tabla 4 / Table 4  
 Interdependencia entre la ett-rf y la ett-lf durante su formación conjunta de un CPO ó un CPRS con MK.  
 Interdependence between ett-rf and ett-lf during their joint formation from OPC or SRPC with MK.

Probetas ASTM C 452-68 de los cementos: ASTM C 452-68 specimens of the cements:		$\Delta L_{7d}$ (%)	$\Delta L_{7d}(\%)*$ del/of the:
CPO-nº OPC-nº	P-1	100/00	0,0940
	P-1/M	80/20	0,0990 :20% M = 0,0238
		70/30	0,1410 :30% M = 0,0752
		60/40	0,1480 :40% M = 0,0916
	P-31	100/00	0,0500
	P-31/M	80/20	0,0900 :20% M = 0,0500
		70/30	0,1340 :30% M = 0,0990
		60/40	0,1510 :40% M = 0,1210
	CPRS-nº SRPC-nº	PY-4	100/00
PY-4/M		80/20	0,0440 :20% M = 0,0089
		70/30	0,0950 :30% M = 0,0285
		60/40	0,1600 :40% M = 0,0640
PY-6		100/00	0,0032
PY-6/M		80/20	0,0250 :20% M = 0,0218
		70/30	0,0460 :30% M = 0,0432
		60/40	0,0840 :40% M = 0,0816
*Cálculos / Calculus: $\Delta L_{7d}(\%)$ 20% M = $\Delta L_{7d}(\%)$ CPO-nº/M 80/20 - 80% x $\Delta L_{7d}$ del CPO-nº $\Delta L_{7d}(\%)$ 30% M = $\Delta L_{7d}(\%)$ CPO-nº/M 70/30 - 70% x $\Delta L_{7d}$ del CPO-nº $\Delta L_{7d}(\%)$ 40% M = $\Delta L_{7d}(\%)$ CPO-nº/M 60/40 - 60% x $\Delta L_{7d}$ del CPO-nº (CPO-nº = OPC-nº; CPRS-nº = SRPC-nº) $\Delta L_{7d}(\%)$ 20% M = $\Delta L_{7d}(\%)$ CPRS-nº/M 80/20 - 80% x $\Delta L_{7d}$ del CPRS-nº $\Delta L_{7d}(\%)$ 30% M = $\Delta L_{7d}(\%)$ CPRS-nº/M 70/30 - 70% x $\Delta L_{7d}$ del CPRS-nº $\Delta L_{7d}(\%)$ 40% M = $\Delta L_{7d}(\%)$ CPRS-nº/M 60/40 - 60% x $\Delta L_{7d}$ del CPRS-nº			

las probetas ASTM C 452-68, no se lleva a cabo de una manera independiente entre sí, sino inter-dependiente o conjunta o combinada o interactiva. Además, cuanto más próximas entre sí estuvieran las partículas de MK (su  $Al_2O_3^{f-}$ ) y de CPO (su  $C_3A$ ), más inter-dependiente es su formación conjunta. Esto significa por tanto, que las ettringitas de ambos orígenes se originan en mayor o menor medida, cuando sus materiales reactivos originarios, MK y CPO, se encuentran a su vez en un mismo medio que contiene agua selenitosa –probetas ASTM C 452-68 y RT-86:ΔL y/o alguna(s) situación(es) real(es) (33)–. Por contra y con toda probabilidad, la formación de la **ett-rf** y la **ett-vlf** no sería combinada sino independiente.

Sin embargo, el aspecto más importante de todas estos cálculos realizados e hipótesis de comportamiento esgrimidas, no es sus respectivos razonamientos y explicaciones dadas para justificarlas o verificarlas, ni si sus conclusiones o deducciones obtenidas de ellas han sido correctas o no, sino que lo único verdaderamente seguro e importante ha sido que el valor absoluto de la pendiente negativa de la curva  $[SO_4^{=}]_{cw}$  vs. tiempo (Figura 3), de cada familia de PUZC, PY-4/M y PY-6/M (las cuales son consideradas bastante equivalentes para este objetivo, a la curva de velocidad de fijación o consumo de sulfatos de la cantidad inicial, 7,0% de  $SO_3$ , de cada PUZC ensayado), es decir, con MK solo (ó prácticamente sin  $C_3A$ ), ha sido siempre,

- por un parte, igual prácticamente (caso del PUZC PY-4/M 70/30, únicamente) o a lo sumo más pequeña (y tanto más pequeña ha sido, cuanto mayor cantidad de MK ha sido añadida), que el correspondiente valor absoluto de la pendiente negativa de la curva del CPO P-1, pero sobre todo,
- por otra, que su curva respectiva decrece más rápido (y tanto más rápido, cuanto mayor cantidad de MK ha sido añadida), que la del CPO P-1 puro, la cual a edades tan tempranas, es debida sólo al  $C_3A$ , principalmente, mientras que para el caso de ambas familias PY-4/M y PY-6/M, son debidas a la  $Al_2O_3^{f-}$  del MK, principalmente.

La primera parte del párrafo anterior indica una vez más que la  $V_f$  de la **ett-rf** ha de ser mayor que la  $V_f$  de la **ett-lf**, mientras que la segunda parte indica también que la formación de la **ett-rf** y la **ett-lf** en un medio selenitoso común, las probetas ASTM C 452-68, en este caso, no tiene lugar de una forma independiente entre sí, sino de una forma más o menos inter-dependiente o conjuntada o combinada o interactiva. Y una prueba más de que la formación de ambas ettringitas en un medio selenitoso común es inter-dependiente, es que la velocidad de fijación del yeso por el  $C_3A$  de cualquier CPO, por ejemplo, el P-1, o cualquier CPRS, que tenga algo de  $C_3A$ , por

*inter-dependently, jointly, in combination or interactively. Moreover, the closer the MK particles (its  $Al_2O_3^{f-}$ ) and the OPC particles (its  $C_3A$ ) were to one another, the more inter-dependent was their joint formation. This means, therefore, that the ettringite from both sources was generated to a greater or lesser degree when the original reactive materials, MK and OPC, were in the same gypsum-bearing aqueous medium: the ASTM C 452-68 and RT-86:ΔL specimens and/or certain real situations (33). By contrast, **ett-rf** and **ett-vlf** formation would not in all likelihood be combined, but separate.*

*Nonetheless, the most important aspect of all the calculations performed and hypotheses wielded about behaviour lay not in the justification or verification reasoned and explained, nor in whether the conclusions or deductions drawn were accurate or not: the only truly certain and important finding was that in the  $[SO_4^{=}]_{cw}$  vs time curve (Figure 3) for each POZC PY-4/M and PY-6/M family (regarded to be essentially equivalent for these intents and purposes to the initial sulphate uptake rate curve, 7.0%  $SO_3$ , for all the POZCs tested), i.e., families with practically no  $C_3A$ :*

- *on the one hand, the absolute value of the negative slope was always practically equal to (POZC PY-4/M 70/30 only) or at most smaller (and the higher the amount of MK added, the smaller was the value) than the absolute value of the negative slope of the OPC P-1 curve, but especially*
- *and on the other, the curve began its downward slope at an earlier age (and the greater the amount of MK added the earlier it began to decline) than the curve for plain OPC P-1, which at such early ages was due only to  $C_3A$ , chiefly, whereas in the PY-4/M and PY-6/M families, it was due primarily to the  $Al_2O_3^{f-}$  present in the MK.*

*The first part of the preceding paragraph indicates that the **ett-rf** formation rate,  $V_f$ , must be higher than the **ett-lf** rate, whereas the second likewise shows that in a common gypsum-bearing medium (the ASTM C 452-68 specimens, in this case) **ett-rf** and **ett-lf** form not separately, but rather inter-dependently, jointly, in combination or interactively. And further proof of the fact that the two ettringites form inter-dependently in a common gypsum-bearing medium is that the gypsum uptake rate by the  $C_3A$  in any OPC, P-1 for instance, or any SRPC with some  $C_3A$ , such as PY-5 and PY-1, was substantially slower, when P-1, PY-5 and PY-1 were tes-*

ejemplo, el PY-5 y el PY-1, fue bastante más lenta, cuando tales CP, P-1, PY-5 y PY-1 se ensayaron solos, que cuando se ensayaron mezclados con MK. Además, cuanto más MK se les añadió, mayor fue la velocidad de desaparición del yeso de las aguas de conservación de sus correspondientes probetas. Aún mayor que cuando este MK se les añadió a los CPRS PY-4 y PY-6, es decir, cuando el MK con su  $Al_2O_3^r$ , estuvo casi en exclusiva en el correspondiente PUZC, ya que los contenidos de  $C_3A(\%)$  de ambos CPRS eran prácticamente nulos.

En otras palabras, cuando el MK fue añadido al CPO P-1 ó a cualquier otro CPO con poco o mucho contenido de  $C_3A(\%)$ , el valor absoluto de la pendiente negativa de su correspondiente curva  $[SO_4^-]_{cw}$  vs. tiempo (Figura 3), es más pequeño, desde la edad tan temprana del ensayo de 7 días que el del propio CPO P-1; y aún más pequeño todavía, cuanto mayor cantidad de MK fue añadida a dicho CPO P-1 ó a cualquier otro CPO, ó incluso, a los CPRS PY-1 y/o PY-5. Lo que significa una vez más también, que en el caso de estos PUZC, ambos, MK y CP, no reaccionan cada uno por separado con los sulfatos del yeso, es decir, de una manera independiente entre sí, sino con un cierto grado mayor o menor de interdependencia o interacción entre ambos.

En definitiva, las tres últimas razones o pruebas apoyan una vez más, que, por una parte, la  $V_f$  de la **ett-rf** es mayor que la  $V_f$  de la **ett-lf**, y por otra, que la formación conjunta de **ett-rf** y **ett-lf** en un medio selenitoso común, no es independiente sino más o menos interdependiente o combinada o interactiva entre sí, dependiendo en cualquier caso, de la mayor o menor actividad puzolánica previa desarrollada por la correspondiente fracción de MK, a esas edades tan tempranas de 2 días.

Sin embargo, más importante aún que todas estas razones y pruebas sería que cuando el 20% de MK, o quizás mejor aún, el 20% de su contenido total de  $Al_2O_3^r$  (%) (el cual debería estar comprendido entre 13.52% y 17.93%), es mezclado con 80% del CPRS PY-4 (cuyo contenido de  $C_3A(\%)$  es prácticamente cero, y el de  $C_3S(\%)$ , 58,19%, es decir, del mismo orden de magnitud que el del CPO P-1, 51,05%, siendo en cambio el de  $C_3A(\%)$  de este último 14,11%), los valores del  $\Delta L_{7d, 14d, 21d}$  y  $28d$  (%) del PUZC PY-4/M 80/20, ensayado según el método RT-86: $\Delta L$  (4, 5, 24) (Tabla 5), han sido mayores que los valores del  $\Delta L_{7d, 14d, 21d}$  y  $28d$  (%) del CPO P-1 puro, ensayado también mediante dicho método (4, 26, 27), cuando paradójicamente, 151,7 g **ett-lf** del CPO P-1 es mayor que 74,5 g y/o 98,8 g de **ett-rf**, de acuerdo con sus respectivos valores de  $\Delta L(\%)$  a 60 y 90 días de sus correspondientes probetas que los produjeron. He aquí pues, una segunda paradoja, es decir, de nuevo se ha podido ver que existe una gran paradoja entre comportamientos

*ted alone than when tested in a blend with MK. Furthermore, the more MK that was added, the higher was the rate at which gypsum disappeared from the curing water. This effect was even more intense when MK was added to SRPC PY-4 and PY-6, i.e., when the MK with its  $Al_2O_3^r$  was practically alone in the POZC, because the  $C_3A(\%)$  content in these two SRPC was practically nil.*

*In other words, when MK was added to OPC P-1 or any other OPC with a high or low  $C_3A(\%)$  content, the absolute value of the negative slope of the respective  $[SO_4^-]_{cw}$  vs time curve (Figure 3) was smaller from seven days onward, than the slope for OPC P-1 itself; and the greater the amount of MK added to such OPC P-1 or any other OPC, including SRPCs PY-1 and PY-5, the greater was the difference. This means that in the case of these POZCs, the MK and PC do not react separately or independently with the sulphates present in the gypsum, but more or less inter-dependently or inter-actively.*

*In short, these last three reasons or proofs also provide support for the premise that, on the one hand, **ett-rf** forms more rapidly than **ett-lf** and on the other, that the joint formation of **ett-rf** and **ett-lf** in a common gypsum-bearing medium is not independent but more or less inter-dependent or combined or interactive and depends in any event on the greater or lesser prior poz-zolanicity developed by the respective MK fraction, at ages as early as two days.*

*Nonetheless, more importantly still than all these reasons and proofs would be the fact that when the 20% MK, or perhaps better, the 20% of the total  $Al_2O_3^r$  (%) content (which should range from 13.52 to 17.93%), was blended with the 80% SRPC PY-4 (whose  $C_3A(\%)$  content is practically nil, and its 58.19%  $C_3S(\%)$ , is of the same order of magnitude as the 51.05% observed for OPC P-1, although the  $C_3A(\%)$  content in the latter was 14.11%), the  $\Delta L_{7d,14d,21d}$  and  $28d$  (%) values for POZC PY-4/M 80/20, tested according to the RT-86: $\Delta L$  method (4, 5, 24) (Table 5) were greater than the  $\Delta L_{7d,14d,21d}$  and  $28d$  (%) values for plain OPC P-1, likewise tested by that method (4, 26, 27), when paradoxically, the amount of **ett-lf** in OPC P-1 (151.7 g) was greater than the amount of **ett-rf** (54.5 and/or 98.8 g), according to its 60- and 90-day  $\Delta L(\%)$  values, respectively. Here, then, is a second paradox: i.e., once again a disparity was observed between behaviour ( $\Delta L(\%)$  vs time, Table 5) and the theoretical stoichiometric calculations (3)(6-9), but in*



Tabla 5 / Table 5

Ensayo RT-86:ΔL (≈ ASTM C 452-68 pero con el 21.0% SO<sub>3</sub> en vez del 7.0%). Resultados de ΔL<sub>x días</sub> (%) de algunos cementos.  
 RT-86:ΔL test (≈ ASTM C 452-68 test but with 21.0% SO<sub>3</sub> instead of 7.0%). ΔL<sub>x days</sub>(%) results of some cements.

ΔL <sub>x días</sub> (%) de algunos CPO y CPRS y sus PUZC con MK <sup>3*</sup> ΔL <sub>x days</sub> (%) of some OPC and SRPC and their POZC with MK									
EDAD (días) AGE (days)	CPO OPC		CPRS SRPC			PUZC POZC			
	P-1	P-2	PY-1	PY-4	PY-6	P-1/M 60/40	PY-1/M 80/20	PY-4/M 80/20	PY-6/M 80/20
7	0.043	0.044	0.028	0.009	0.005	0.575	0.104	0.055	0.036
14	0.079	0.062	0.036	0.010	0.006	0.981	0.190	0.113	0.065
28	0.157	0.094	0.044	0.011	0.009	1.279	0.284	0.165	0.106
60	0.547	0.181	0.068	0.013	0.013	1.366	0.380	0.262	0.149
90	1.229	0.318	0.082	0.014	0.014	1.618	0.513	0.334	0.209
120	*	*	0.096	0.016	0.016	1.716	0.667	0.445	0.276
150			0.110	0.017	0.018	1.822	0.908	0.569	0.372
180			0.123	0.018	0.019	*	1.268	0.763	0.494
270			0.168	0.019	0.019		*	1.825	*
365			0.218	0.020	0.019			*	
545			0.313	0.022	0.021				
730	<b>2*</b>	<b>2*</b>	0.482	0.025	0.023	<b>2*</b>	<b>2*</b>	<b>2*</b>	<b>2*</b>

\*. Probetas inmedibles a causa de su curvatura / *Unmeasurable specimens because they were very curved*  
 2\*. El mortero original con el que se fabricaron las probetas, estaba totalmente deshecho y dispersado en el seno de su agua de curado a "x" días / *Original mortar with that the specimens had been manufactured, was totally unmade and dispersed into its water curing at "x" days.*  
 3\*. Los valores ΔL<sub>x days</sub> (%) para el resto de CPO, CPRS y PUZC, fueron publicados años atrás (4, 5) (24). / *ΔL<sub>x days</sub> (%) values for the rest of OPC, SRPC and POZC, were published years ago (4, 5) (24).*

(ΔL(%) vs. tiempo, Tabla 5) y los cálculos teóricos estequiométricos (3)(6-9), pero teniendo prioridad una vez más, los comportamientos. Por tanto, la única posible explicación de tan notable paradoja es que la reactividad de la alúmina reactiva, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r</sup>, del MK para formar ettringita, debe de ser notablemente mayor que la del C<sub>3</sub>A del CPO, y además, se debe de formar mucha mayor cantidad en el primer caso que en el segundo. Por ello, se puede decir con fundamento que, dicha notable reactividad de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r</sup> se debe de encontrar en el estado físico-químico ideal para este proceso. En cambio, el C<sub>3</sub>A de los CPO se encontraría en situación opuesta, es decir, en el estado no ideal, o al menos, en la forma menos ideal para obtener el mismo resultado. Hasta el punto de que como consecuencia de los resultados obtenidos, se puede decir también que la velocidad de formación de su ettringita disminuye notablemente. O sea, el C<sub>3</sub>A formaría su ettringita mucho más lentamente, y consecuentemente, el C<sub>4</sub>AF, la formaría mucho más lentamente aún.

Por consiguiente y de acuerdo con la deducción obtenida del último párrafo, solamente un 20% de MK añadido a un 80% de CPO P-1 hace que esta última fracción,

— no sólo que la longitud de sus probetas no aumente como cuando estaba solo (Figura 2(a)), porque

which behaviour assumes priority. Consequently, the sole possible explanation for such a considerable paradox is that in terms of ettringite formation, the reactivity of the reactive alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r</sup>, present in MK must be considerably greater than the reactivity of the C<sub>3</sub>A in the OPC. Moreover, much greater amounts must be formed in the former than in the latter case. There are then, powerful arguments to assert that such substantial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r</sup> reactivity must be due to its being in an ideal physical-chemical state for this process. The C<sub>3</sub>A present in the OPC, by contrast, would be in a non-ideal state or at least in a less ideal state with a view to obtaining the same results. It may even be asserted in light of these findings that its ettringite formation rate declines considerably. That is to say, since the C<sub>3</sub>A would form ettringite much more slowly, C<sub>4</sub>AF would form the compound at an even slower pace.

Consequently, further to the deduction drawn in the preceding paragraph, adding only 20% MK to 80% OPC P-1 affected the latter as follows:

— not only did the length of its specimens not grow in the same way as when it was alone (Figure

20% de MK no se ha comportado como un material inerte,

- sino que el 80% del CPO P-1 aumente su longitud de una manera semejante a cuando el MK forma parte de las familias de PUZC PY-4/M ó PY-6/M, verificando de este modo,
  - no sólo que el MK es una verdadera puzolana,
  - sino sobre todo que, el 80% del CPO P-1 con el que se mezcló, cambia de un incremento de longitud de sus probetas lento, a un incremento de longitud muy rápido, y tanto más rápido, cuanto más MK le fue añadido, y viceversa; de aquí que las probetas del CPO P-1 alcanzaran su estabilidad dimensional a la edad de 60-90 días, mientras que las de la familia P-1/M, sólo necesitaron 7 días para el mismo propósito (Figura 2(a)).

En pocas palabras, el muy particular comportamiento puzolánico del MK en este medio selenitoso, cambia siempre totalmente y desde muy cortas edades del ensayo (Tabla 2 y Figura 1), el comportamiento original del CP puro con el que se haya mezclado, para originar las probetas de sus correspondientes familias de PUZC, mayores  $\Delta L(\%)$  a edades muy tempranas, principalmente (efecto adverso). Y una prueba más que verifica la última hipótesis de comportamiento sería el hecho de que la velocidad de fijación o consumo de sulfatos del CPO P-1, fue considerablemente más lenta que cuando se le añadió MK (Figura 3). Y a más cantidad de MK se le añadió, mayor fue dicha velocidad de fijación por la correspondiente fracción del CPO P-1 con la que se había mezclado. Este comportamiento de este último parámetro químico confirmaría una vez más, por una parte, que la  $V_f$  de la **ett-rf** es mayor que la  $V_f$  de la **ett-lf**, y lógicamente, es mayor aún, que la  $V_f$  de la **ett-vlf**, y por otra, la inter-dependencia entre la **ett-rf** y la **ett-lf** durante su formación conjunta o co-precipitación, en un medio selenitoso común.

Por tanto, después de todas las pruebas aportadas y razones esgrimidas, se pueden establecer las siguientes afirmaciones:

**(a<sub>2</sub>)** Casi toda la  $Al_2O_3$  del MK, o al menos la mayor parte, debe ser considerada "**reactiva**",

**(b<sub>2</sub>)** La velocidad de formación de la ettringita de origen  $Al_2O_3^{f-}$  del MK, ó **ett-rf**, es mayor que la velocidad de formación de la ettringita de origen  $C_3A$  de los cementos pórtland, ó **ett-lf**.

**(c<sub>2</sub>)** La formación conjunta de **ett-rf** y de **ett-lf** en un medio selenitoso común —en probetas ASTM C 452-68 y/o RT-86:ΔL, en este caso—, no se produce de una manera independiente entre sí, sino inter-dependiente o

*2(a)), because the 20% MK did not behave like an inert material,*

- *but elongation in the 80% of the OPC P-1 was similar to the elongation observed in the POZC PY-4/M and PY-6/M families, thereby verifying,*
  - *not only that MK is a true pozzolan,*
  - *but especially that the rate of specimen length increase in the 80% OPC P-1 with which it was blended rose from slow to fast, climbing with the amount of MK added, and vice-versa: the OPC P-1 specimens reached dimensional stability at the age of 60-90 days, whereas in the P-1/M family stability was attained after just seven days (Figure 2(a)).*

*In a nutshell, the very specific pozzolanic behaviour of MK in this gypsum-bearing medium consistently brought about a complete change in the behaviour of the plain PC with which it was blended from very early ages (Table 2 and Figure 1), with the respective POZC families generating higher  $\Delta L(\%)$ , chiefly at early ages (adverse effect). And one more proof that would verify this final hypothesis about behaviour would be the fact that the sulphate uptake rate in OPC P-1 was substantially lower than when MK was added (Figure 3). And the greater the amount of MK added, the higher was the rate of uptake in the respective OPC P-1 fraction with which it was blended. The above findings would confirm, on the one hand, that the **ett-rf** formation rate is higher than the  $V_f$  for **ett-lf** and, logically, higher still than the **ett-vlf** rate; and on the other, that joint **ett-rf** and **ett-lf** formation or co-precipitation in a common gypsum-bearing medium is inter-dependent.*

*Ergo, in light of all the proof furnished and reasons wielded, the following may be asserted:*

**(a<sub>2</sub>)** *Nearly all or at least most of the  $Al_2O_3$  present in MK must be regarded to be "reactive".*

**(b<sub>2</sub>)** *The formation rate for ettringite from the  $Al_2O_3^{f-}$  present in MK (**ett-rf**), is higher than the rate for the ettringite formed from the  $C_3A$  present in Portland cement (**ett-lf**).*

**(c<sub>2</sub>)** *The joint formation of **ett-rf** and **ett-lf** in a common gypsum-bearing medium (ASTM C452-68 or RT-86:ΔL specimens, in this case) takes place not separately, but inter-dependently, in combination or interactively and*

combinada o interactiva, y en mayor o menor medida, dependiendo del respectivo contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$  de la puzolana y del contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  (de origen el CPO), presente en cada PUZC ensayado. Y cuanto más juntas estuvieran las partículas de MK (su  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$ ) y de CPO (su  $\text{C}_3\text{A}$ ), más inter-dependiente es su formación conjunta. A la consecuencia práctica de esta interdependencia, se la ha denominado **EFFECTO SINÉRGICO EXPANSIVO, ESE**, y su demostración, cuantificación, explicación y justificación, serán objeto de próximos artículos.

**(d<sub>2</sub>)** La velocidad de formación de la ettringita TOTAL, ó **ett-T**, debe ser más parecida a la velocidad de formación de la **ett-rf** que a la velocidad de formación de la **ett-lf**, y tanto más parecida debe ser, cuanto mayor sea la cantidad de MK añadida al CPO. Además, algunas propiedades físico-químicas de este CPO P-1 y de este MK, son más apropiadas para este comportamiento, tanto si este comportamiento da por resultado consecuencias técnicas positivas (4, 24), como si las da negativas (4, 6-9, 24, 30-33).

**(e<sub>2</sub>)** Para la formación de la **ett-rf** y de la **ett-T**, el símil del mecanismo **TP** con disolución previa debe ser predominante sobre el de **TS**, debido a que los valores de  $\Delta\text{L}(\%)$  obtenidos están más íntimamente relacionados con el cociente  $\{[(\text{C}_3\text{A}(\%)+\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}(\%))/7,0\%\text{SO}_3]\}$ , que con las incorrectas suposiciones previas **( $\alpha$ )** y **( $\beta$ )**.

Por último, cuando los PUZC PY-4/M 80/20, PY-6/M 80/20 y P-1/M 60/40 fueron sometidos al ensayo RT-86: $\Delta\text{L}$ , sus probetas fueron dañadas seriamente por ataque del yeso, a los 365, 270 y 180 días, respectivamente, aunque todas ellas a esas edades, habían originado diferentes valores de  $\Delta\text{L}_{\text{xd}}(\%)$  (Tabla 5). Este comportamiento es la evidencia de la veracidad de las tres últimas afirmaciones, y de acuerdo con ellas, si ambos tipos de ettringita pueden formarse en un medio selenitoso común –en probetas ASTM C 452-68 y RT-86: $\Delta\text{L}$ , en esta investigación–, cuanto mayores sean los contenidos de MK y  $\text{C}_3\text{A}$  del POZC, mayores y más rápidos valores de  $\Delta\text{L}(\%)$  se deberán obtener, y viceversa, como así ha ocurrido en esta investigación (Figuras 2(a) y 2(b)). Así, cuando se ensayaron con el método ASTM C 452-68, se pudo ver:

- como la relación **[1]** –Observación **1**– se obtuvo para todas las familias de PUZC, a las edades de 7 y/o 14 días, y
- como para muchas familias de PUZC, cuyo CP tenía un contenido de  $\text{C}_3\text{A}(\%)$  moderado, bajo o nulo, Figuras 2(a) y 2(b), sus respectivas curvas de  $\Delta\text{L}(\%)$  vs. tiempo, tienen pendiente positiva desde el valor de  $\Delta\text{L}_{7\text{d}}(\%)$ , al valor de  $\Delta\text{L}_{14\text{d}}$  ó  $21\text{d}$  ó

depending to a greater or lesser extent on the  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$  content in the pozzolan and the  $\text{C}_3\text{A}$  content (from the OPC) in the POZC tested. And the closer the MK particles (its  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$ ) and the OPC particles (its  $\text{C}_3\text{A}$ ) are to one another, the more inter-dependent is their joint formation. The practical consequence of this interdependence has been called the **SYNERGETIC EXPANSIVE EFFECT, SEE**, whose proof, quantification, explanation and justification will be the object of forthcoming articles.

**(d<sub>2</sub>)** The TOTAL ettringite or **ett-T** formation rate should be closer to the **ett-rf** than the **ett-lf** rate, and the more MK is added to the OPC, the closer are the two rates and vice-versa (for P-1  $\Delta\text{L}_{7\text{d}} = 0.094\%$  and  $\Delta\text{L}_{7\text{d}}$  for P-1/M 80/20 = 0.099%. In other words, the P-1  $\Delta\text{L}_{7\text{d}}$  value is more or less the same as the POZC P-1/M 80/20 value, or more precisely, the P-1 value is slightly smaller than the P-1/M 80/20 value, as would be expected). Moreover, some physical-chemical properties of OPC P-1 and this MK are more apt for such behaviour, regardless of whether the behaviour has positive (4, 24) or negative (4, 6-9, 24, 30-33) consequences, technically speaking.

**(e<sub>2</sub>)** The **TPQ** mechanism with prior dissolution should prevail over the **TS** pathway in **ett-rf** and **ett-lf** formation, because the  $\Delta\text{L}(\%)$  values obtained were more closely related to the quotient  $\{[(\text{C}_3\text{A}(\%)+\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}(\%))/7,0\%\text{SO}_3]\}$  than mistaken assumptions **( $\alpha$ )** and **( $\beta$ )** discussed above.

Lastly, when POZC PY-4/M 80/20, PY-6/M 80/20 and P-1/M 60/40 were subjected to the RT-86: $\Delta\text{L}$  test, the specimens were severely damaged by the gypsum attack after 365, 270 and 180 days, respectively, while yielding different  $\Delta\text{L}_{\text{xd}}(\%)$  values (Table 5). Such behaviour affords proof of the veracity of the last three assertions. Further thereto, if both types of ettringite can form in a common gypsum-bearing medium (in ASTM C452-68 and RT-86: $\Delta\text{L}$  specimens in this study), the higher the MK and  $\text{C}_3\text{A}$  contents in the POZC, the higher will the  $\Delta\text{L}(\%)$  values be and the more rapidly will they be obtained, and vice-versa, as observed in the present study (Figures 2(a) and 2(b)). Hence, when tested to ASTM C 452-68, the findings were as follows:

- relationship **[1]** – Observation **1**– was obtained for all the POZC families at the ages of seven or fourteen days, and
- for many POZC families whose PCs had a moderate, low or nil  $\text{C}_3\text{A}(\%)$  content (Figures 2(a) and 2(b)), the respective  $\Delta\text{L}(\%)$  vs time curves had a positive slope from the  $\Delta\text{L}_{7\text{d}}(\%)$  value to the  $\Delta\text{L}_{14\text{d}}$ ,  $21\text{d}$ ,  $28\text{d}$  or  $50\text{-day}$  or more  $(\%)$  value, whereas the POZCs

28d ó 60d ó más días (%), mientras que los correspondientes PUZC, cuyo CP tenía elevado o moderado contenido de  $C_3A$ (%) (Figura 2(a)), no tenían pendiente positiva en ningún caso, excepto el PUZC P-2/M 60/40 –*Observación 2*, del Grupo (**b<sub>0</sub>**)–; en principio, este comportamiento puede parecer una contradicción a este razonamiento, pero en realidad es todo lo contrario, es decir, es una aseveración. Porque si la pendiente es positiva entre los valores de  $\Delta L_{7d}$ (%) e  $\Delta L_{14d}$ (%), significa que la **ett-rf** debe de estar siendo acompañada por una pequeña cantidad de **ett-lf**, debido al pequeño contenido de  $C_3A$  aportado por la fracción del CP (caso por ejemplo de la fracción del P-5, PY-5, PY-1, PY-4 y PY-6). Y ello a su vez puede ser debido a dos razones:

- o a que el CP del PUZC tiene un moderado o bajo contenido de  $C_3A$ (%), y en este caso, cuanto más pequeño sea el contenido de  $C_3A$ (%) (porque el CP lo tenga pequeño o nulo, o no teniéndolo, por haberse mezclado con la mayor cantidad de MK, 40%), mayor es la pendiente, y vice-versa, como así ha ocurrido en esta investigación entre las edades de 7 y 14 días, ver Figura 2(b),
- o a que aunque el CP tenga un elevado contenido de  $C_3A$ (%), el tamaño de grano de su partícula de clinker Portland es tan grande (por poseer una superficie específica Blaine (SEB) baja o muy baja), que se hidrata más lentamente; según lo cual, el PUZC 60/40 de la familia P-2/M (Figura 2(a)) debería ser el que muestre pendiente positiva, y no en cambio, el PUZC P-1/M 60/40, por ser la SEB del P-1 más elevada que la del P-2 (Tabla 1) (y a pesar de que el contenido de  $C_3A$ (%) del P-1, 14,11%, sea mayor que el del P-2, 11,09%), como así ha ocurrido también en esta investigación, véase la Figura 2(a) (la SEB del CP P-2 es la menor de todos los CP ensayados, ver Tabla 1).

En definitiva, que según lo dicho con anterioridad respecto de la constancia de valores de  $\Delta L$ (%) que se debería haber obtenido en todos los casos, dado que por estequiometría, todos ellos son deficitarios en yeso, se ha de reconocer que en gran medida así ha ocurrido también –*Observación 2*–; no obstante y a pesar de ello, los siguientes comportamientos resultaron extraños:

- (**a<sub>3</sub>**) Por un lado, que todas las familias de PUZC hubieran satisfecho la relación [**1**] –este comportamiento quedó explicado por la debida supremacía referida del mecanismo **TPQ** con disolución previa sobre el de **TS**–.
- (**b<sub>3</sub>**) Por otro, que la familia de PUZC P-2/M se saliera por “exceso”, de dicha generalidad de comportamiento denunciada en la *Observación 3* del Grupo (**b<sub>0</sub>**), y

whose PCs had a high or moderate  $C_3A$ (%) content (Figure 2(a)) never had a positive slope, except in the case of POZC P-2/M 60/40 – **Group b<sub>0</sub>**, Remark 2 above; while this behaviour may in principle appear to contradict the present reasoning, in fact the contrary is true, i.e., it constitutes support for this argument. Indeed, a positive slope between the  $\Delta L_{7d}$ (%) and  $\Delta L_{14d}$ (%) values means that the **ett-rf** should be forming together with a small amount of **ett-lf**, due to the small  $C_3A$  content furnished by the PC fraction (which is the case in P-5, PY-5, PY-1, PY-4 and PY-6). And that in turn may be attributed to two reasons:

- either the PC in the POZC has a moderate or low  $C_3A$ (%) content, in which case, the smaller the content (because it is small or nil in the PC or, if otherwise, for having been blended with the largest proportion of MK, 40%), the steeper is the slope and vice-versa, as was the case in the present study between the ages of 7 and 14 days, see Figure 2(b).
- or, while the PC had a high  $C_3A$ (%) content, the particle size in its Portland clinker was so large (i.e., the Blaine fineness value was low or very low) that it hydrated slowly; in this case, the 60/40 POZC in the P-2/M family (Figure 2(a)) should have a positive slope, but not POZC P-1/M 60/40, because the Blaine fineness value was higher in P-1 than in P-2 (Table 1) (despite the fact that the  $C_3A$ (%) content in P-1, at 14.11%, was higher than the 11.09% in P-2). And that was precisely the behaviour observed in this study (see Figure 2(a)) (PC P-2 had a lower Blaine fineness value lower than any of the PC tested, see Table 1).

The  $\Delta L$ (%) values in the cases that had a stoichiometric gypsum shortage were largely observed to flatten, further to the foregoing comments –*Observation 2*–; although in some cases the behaviour was observed to be strange:

- (**a<sub>3</sub>**) firstly, all the POZC families followed the pattern set out in relationship [**1**]: the explanation for this behaviour, discussed above, was the prevalence of the **TPQ** over the **TS** mechanism.
- (**b<sub>3</sub>**) secondly, the  $\Delta L$ (%) values for the POZC P-2/M family exceeded the general range of values specified in Group **b<sub>0</sub>**, Remark 3 and

**(c<sub>3</sub>)** Por otro, que la familia de PUZC P-1/M se saliera también pero por "defecto", de dicha generalidad de comportamiento denunciada en la referida *Observación 3*.

La razón de estos dos últimos comportamientos tan diferentes, ha de buscarse necesariamente una vez más, en las muy diferentes características físico-químicas de sus respectivos CPO, P-2 y P-1 en este caso, las cuales han de circunscribirse a que sus contenidos de  $C_3S(\%)$ ,  $C_2S(\%)$ , SEB y tiempos de fraguado, principalmente, han tenido que ser muy diferentes también, como sí lo son: principio de fraguado, 2 h 10 min y 2 h, respectivamente; final de fraguado, 3 h y 9 min y 2 h 39 min, respectivamente, y véase además el resto de parámetros químicos y físico en la Tabla 1. Y una prueba más de la certeza de esta última razón aducida sería que, las familias de PUZC que más habrían tratado de parecerse en comportamiento a la P-2/M, a pesar de pertenecer a la *Observación 3* descrita del Grupo (**b<sub>0</sub>**), deberían haber sido aquellas cuyo CP tuviera también un notable contenido de  $C_3A(\%)$ , pero sobre todo, unos valores de SEB de su CP, próximos a los del CPO P-2, como es el caso de la SEB del CPO P-4 (3059 cm<sup>2</sup>/g) y la del P-32 (3062 cm<sup>2</sup>/g), principalmente; y esto ha ocurrido también en esta investigación, véanse las Figuras 2(a) y 2(b).

## 5. CONCLUSIONES

**1.** Mediante el ensayo ASTM C 452-68 se ha podido confirmar que al menos, después de las muy pocas horas de hidratación inicial de cada PUZC con MK, la  $V_f$  de la ettringita de la  $Al_2O_3^{r-}$  del MK que lo constituye, debe ser considerablemente mayor que la  $V_f$  de la ettringita del  $C_3A$  de su correspondiente CPO puro que lo constituye también, mientras que el parámetro  $[SO_4^{=}]_{cw}$  vs. tiempo lo ha verificado.

**2.** La formación conjunta de **ett-rf** y **ett-lf** en un medio selenitoso común, no se lleva a cabo de una forma independiente entre sí, sino más o menos inter-dependiente o de manera combinada o interactiva, y de tal modo, que cuanto más próximas están entre sí las partículas de MK (su  $Al_2O_3^{r-}$ ) y de CPO (su  $C_3A$ ), más inter-dependiente es dicha formación conjunta o co-precipitación. Esto significa por tanto que, ambas ettringitas se forman en mayor o menor medida, aunque el producto de reacción final está más próximo a la **ett-rf** que a la **ett-lf**, pero sobre todo, cuanto más cantidad de MK (40%) se le ha añadido al CPO, y viceversa (20%). En contraste, la formación de la **ett-vlf** deberá de ser lógicamente independiente más que inter-dependiente o combinada. Al efecto resultante de esta inter-dependencia se le ha denominado **EFFECTO SINÉRGICO EXPANSIVO, ESE**, y su demostración, cuantificación, explicación, justificación y consecuencias tecnológicas, serán publicadas en próximos artículos.

**(c<sub>3</sub>)** *thirdly*, the fact that the findings for the POZC P-1/M family failed were lower than would be expected, further to the reasoning in the aforementioned Remark.

*The explanation for these final two divergent behaviours must necessarily be sought in the widely varying physico-chemical characteristics of the respective OPC, P-2 and P-1 in this case, more specifically, in their  $C_3S(\%)$  and  $C_2S(\%)$  contents, Blaine fineness and setting times, where the differences found were: initial setting time, 2 hours, 10 minutes and 2 hours, respectively; end setting time, 3 hours and 9 minutes and 2 hours and 39 minutes, respectively. See Table 1 for the other chemical parameters. Further evidence of the validity of this argument would be that the POZC families coming closest to the behaviour exhibited by P-2/M, while falling within the range indicated in Group **b<sub>0</sub>**, Observation **3**, should have been the ones whose PC also had a substantial  $C_3A(\%)$  content, but especially Blaine fineness values close to those found in OPC P-2, namely OPC P-4 (Blaine fineness 3059 cm<sup>2</sup>/g) and P-32 (3062 cm<sup>2</sup>/g); and this was in fact corroborated in the present study, see Figures 2(a) and 2(b).*

## 5. CONCLUSIONS

**1.** The ASTM C 452-68 test confirmed and the  $[SO_4^{=}]_{cw}$  vs time curve further corroborated that, at least after only a few hours of hydration, in all the POZCs the  $V_f$  of the ettringite forming from the  $Al_2O_3^{r-}$  present in the MK must be substantially higher than the  $V_f$  of the ettringite forming from the  $C_3A$  present in the respective plain OPC, meanwhile the  $[SO_4^{=}]_{cw}$  vs. time parameter has verified it.

**2.** The joint formation of **ett-rf** and **ett-lf** in a common gypsum-bearing medium takes place not separately, but inter-dependently, in combination or interactively and the closer the MK particles (its  $Al_2O_3^{r-}$ ) are to the OPC ( $C_3A$ ) particles, the greater is the inter-dependence in such joint formation or co-precipitation. This means therefore that both ettringites are formed to a greater or lesser extent, although the final reaction product is closer to **ett-rf** than **ett-lf**, especially when the highest proportion of MK (40%) was added to the OPC, and vice-versa when the lowest was added (20%). By contrast, **ett-vlf** formation must logically be independent more than inter-dependent or combined. The result of this interdependence has been called the **SYNERGETIC EXPANSIVE EFFECT, SEE**, whose proof, quantification, explanation and justification will be the object of forthcoming articles.

**3.** La superficie específica, los contenidos de  $C_3S(\%)$ ,  $C_2S(\%)$  y  $C_3A(\%)$  y los tiempos de fraguado, tienen una influencia considerable sobre la  $V_f$  de la **ett-T** = ettringita de origen  $Al_2O_3^{r-}$  + ettringita de origen  $C_3A$ , y por consiguiente, sobre el parámetro  $\Delta L(\%)$  vs. tiempo determinado. Por esta razón y paradójicamente, la familia de PUZC P-2/M ha originado mayores valores de  $\Delta L(\%)$  que la familia P-1/M.

**4.** En la formación de ettringitas, **ett-rf**, **ett-lf** y **ett-T**, el símil del mecanismo **TPQ** con disolución previa, debe prevalecer sobre el símil del mecanismo de **TS**.

**5.** Casi toda la alúmina del MK debe ser considerada reactiva, o al menos, la mayor parte. Esta conclusión no puede ser aplicada sin más, al resto de las puzolanas, ya sean éstas artificiales -cenizas volantes, principalmente- o naturales.

**3.** Blaine fineness,  $C_3S(\%)$ ,  $C_2S(\%)$  and  $C_3A(\%)$  contents and setting times had a considerable impact on the  $V_f$  of **ett-T** = ettringite from  $Al_2O_3^{r-}$  + ettringite from  $C_3A$  and, therefore, on  $\Delta L(\%)$  vs time. For this reason, paradoxically, the POZC PM/2 family generated higher  $\Delta L(\%)$  values than family P-1/M.

**4.** In **ett-rf**, **ett-lf** and **ett-T** formation, the **TPQ** mechanism with prior dissolution must prevail over the **TS** pathway.

**5.** Nearly all or at least most of the alumina in the MK must be regarded to be **reactive**. This conclusion cannot be blindly applied to other pozzolans, whether artificial (primarily fly ash) or natural.

## BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) ASTM C 452-68 Standard: Standard Test Method for Potential Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate.-ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Part 9, Cement; Lime; Gypsum, pp. 298-300 (1968).
- (2) Moya, S., Sanz, J., Serratos, J. M., Madani, A. and Aza, S.: Aluminum-27 and Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation.- *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71 [10] (1988), C-418-C-421.
- (3) Talero, R.: Comparative XRD analysis ettringite originating from pozzolan and from portland cement.- *Cem.Concr.Res.*, Vol. 26, No.8 (1996), pp. 1277-1283. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00092-0](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(96)00092-0)
- (4) Talero, R.: "Contribution to the Analytical and Physical-Chemistry Study of the Ternary System: Pozzolanic Cements-Gypsum-Water".- Ph.D. Thesis, Univ. Compl. of Madrid; Ftad. C. Químicas, Madrid, Spain, 20th nov.1986.
- (5) Talero, R.: Sulfate resistance of portland cements. Accelerated test to determine it: *Specifications.-Monograph* Nº. 399.Dic.1989: Instituto C.C. "Eduardo Torroja", Calle Serrano Galvache, 4, P.O.Box 19002, 28003-MADRID -Spain.
- (6) Talero, R.: Kinetochemical and morphological differentiation of ettringites by the Le Chatelier-Ansttet test.- *Cem. Concr. Res.*, Vol. 32 (2002), pp. 707-717. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00749-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00749-9)
- (7) Talero, R.: Performance of the metakaolin and portland cements forming ettringite :Kinetic and morphological differences.- 11th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 2, pp. 853-867, DURBAN - South Africa, 11-16 may 2003.
- (8) Talero, R.: Kinetochemical and morphological differentiation of ettringites by metakaolin, portland cements and the Le Chatelier-Ansttet test. Parameter: Vicat Needle Penetration.- *Silicates Industriels*, Vol. 68 Nrs. 11-12, pp. 137-146, nov./dec. 2003.
- (9) Talero, R.: Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences.- *Cem. Concr. Res.*, Vol. 35 (2005), pp. 1269-1284. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.002
- (10) Gospodinov, P. N., Kazandjiev, R. F., Partalin, T. A. and Mironova, M. K. : Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects.- *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29 (1999), pp. 1591-1596. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00138-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00138-6)
- (11) Murat, R.: Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. Part I: Preliminary investigation on metakaolinite.- *Cem. Concr. Res.*, Vol. 13, No.2 (1983), pp. 259-66. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90109-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(83)90109-6)
- (12) Murat, R.: Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. Part II: Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite of the reactivity of metakaolinite.- *Cem. Concr. Res.*, Vol. 13, No.4 (1983), pp. 511-18. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90010-8](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(83)90010-8)
- (13) Murat, R. and Comel, C.: Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. Part III: Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite.- *Cem. Concr. Res.*, Vol. 13, No.5 (1983), pp. 631-637. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90052-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(83)90052-2)
- (14) De Silva, P. S. and Glasser, F. P.: Hydration of cements based on metakaolin: thermochemistry.- *Advances in Cement Research*, Vol. 3, No.12 (1990), pp. 167-177.
- (15) Pletersen, H. S. and Binjen, J. M.: The hydration chemistry of some blended cements.- 9th Internat. Congress on the Chemistry of Cement. Proceedings, Vol.VI. pp. 281-290, 1992; Published by National Council for Cement and Building Materials M-10 South Extension Part II New Delhi 110 049 INDIA.
- (16) De Silva, P. S. and Glasser, F. P.: Phase relation in the system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  relevant to metakaolin - Calcium hydroxide hydration.- *Cem.Concr.Res.*, Vol. 23 (1993), pp. 627-639.

- (17) Silva, P. S. and Glasser, F. P.: The hydration behaviour of metakaolin -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - Sulfate binders.- 9th Intern. Congress on the Chemistry of Cement. Proceedings, Vol. IV, Comunication Papers - Theme III. New Delhi, India.1992.
- (18) Blondiau, L.: Considerations diverses relatives à l'essai de resistance chimique au sulfate de calcium suivant le processus Le Chatelier-Ansttet. *Rev. Mat. Constr. Trav. Pub.* III, nº 524, nº 546 (1961).
- (19) Jaspers, M. J.: "Contribution à l'étude experimentale de la mesure per l'essai Le Chatelier-Ansttet de la resistance des ciments aux sulfates et chlorures".- *Rev. Mat. Constr. Trav. Public*, 633-634, june, 244-256, july, 1968.
- (20) Matousek, M. and Sauman, Z.: Contribution to the hydration of expansive cement on the basis of metakaolinite.-*Cem.Concr. Res.*,Vol.4, No.1(1974), pp. 113-22. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(74\)90070-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(74)90070-2)
- (21) Metha, P. K.: A discussion of the paper "Contribution to the hydration of expansive cement on the basis of metakaolinite" by M.Matousek and Z.Sauman.- *Cem. Concr. Res.*, Vol. 4 (1974), pp. 683-684. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(74\)90015-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(74)90015-5)
- (22) Chatterji, S.: A discussion of the paper "Contribution to the hydration of expansive cement on the basis of metakaolinite" by M.Matousek and Z.Sauman.- *Cem.Concr.Res.*, Vol. 4 (1974), pp. 685. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(74\)90016-7](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(74)90016-7)
- (23) Matousek, M. and Sauman, Z.: A reply to P.K.Metha's and Chatterji's discussion on "Contribution to the hydration of expansive cement on the basis of metakaolinite".- *Cem.Concr.Res.*,Vol.4 (1974), pp. 687-688. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(74\)90017-9](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(74)90017-9)
- (24) Talero, R., Bollati, M. R. and Hernández-O., F.: Manufacturing non-traditional mortars and concretes by OPC, metakaolin and gypsum (15.05%).- *Mater. Constr.*, Vol.49, nº 256 (1999), pp. 29-41.
- (25) Mejía de Gutiérrez, R., Delvasto, S. and Talero, R.: A new pozzolan for high performance cementitious materials.- *Mater. Construcc.*, Vol. 50, nº 260 (2000), pp. 5-13.
- (26) Torres, J., Mejía de Gutiérrez, R., Puertas, F.: Effect of kaolin treatment temperature on mortar chloride permeability.- *Mater. Construcc.*, Vol. 57, nº 285 (2007), pp. 61-69.
- (27) Eitel, W.: Recent Investigations of the System: Lime-Alumina-Calcium Sulfate-Water and its importance in Building Research Problems.- *Journal of Am. Concr. Inst.*, Vol. 28 (7) (1957), pp. 679-98.
- (28) ASTM C 595M-95 Standard: Standard Specification for Blended Hydraulic Cements.- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Sect.4 Construction,Vol. 04.01 Cement; Lime; Gypsum, pp. 291-296 (1995).
- (29) EN 196-5 Standard: Instrucción para la Recepción de Cementos RC-97 (R.D. 776/1997, de 30 de mayo) ~ Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos RC-75(BOE nº 206 de 28 de agosto de 1975) = N. Frattini: *Ann. Chim. Applicata*, Vol. 39 (1949), pp. 616-20.
- (30) Mather, K.: Factors affecting sulfate resistance of mortars.- Proceedings. of the 7th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, París, Vol. V, pp. 580-585 (1980).
- (31) Metha, P. K.: Effect of Fly Ash Composition on Sulfate Resistance of Cement.-*J. Am.Concr.Inst.(ACI Journal)*, Vol. 83 (6) (1986), pp. 994-1000.
- (32) Tikalsky, P. J. and Carrasquillo, R. L.: Influence of fly ash on the sulfate resistance of concrete.- *ACI Journal Materials,(ACI STRUCTURAL JOURNAL)*, Vol. 89, No.1 (1992), pp. 69-75.
- (33) Talero, R. y Bollati, M. R.: Informe oficial privado / Private official report, 1990.

\* \* \*