

# Efecto de las puzolanas naturales en la porosidad y conectividad de poros del hormigón con el tiempo

## Effect of natural pozzolans on porosity and pore connectivity of concrete with time

Mauricio López\*<sup>1</sup>, José Tomás Castro\*\*

\* Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago. CHILE

\*\* R&Q Ingeniería, Santiago. CHILE

Fecha de recepción: 01/ 11/ 2010  
Fecha de aceptación: 01/ 12/ 2010  
PAG. 419 - 431

### Resumen

Los materiales puzolánicos adicionados a las mezclas de hormigón con cemento portland reaccionan con la portlandita formando nuevos silicatos de calcio hidratados los pueden mejorar la durabilidad de estructuras de hormigón. Con el objetivo de mejorar el entendimiento del rol de las puzolanas naturales en el desempeño del hormigón, este estudio caracterizó la porosidad e interconectividad de los poros de hormigones en función del contenido de puzolanas naturales. El programa experimental caracterizó la resistencia y permeabilidad de hormigones con diferentes contenidos de puzolanas y con edades entre 28 y 84 días para así evaluar el efecto de las puzolanas en función del tiempo. Los resultados muestran que la ganancia en impermeabilidad debido al uso de puzolanas naturales es muy superior al efecto observado en resistencia. Por ejemplo, hormigones con 33% de puzolanas en reemplazo del cemento presentaron una resistencia a compresión 27% inferior a la del hormigón sin puzolanas; sin embargo, su impermeabilidad fue aproximadamente 200% superior a las de los hormigones sin puzolanas. Los ensayos de permeabilidad a iones cloruro y absorción capilar, presentaron baja variabilidad y buena correlación con las reacciones puzolánicas. Se concluye que se debe controlar independientemente la permeabilidad y la resistencia del hormigón ya que son afectadas de manera diferente por las reacciones puzolánicas; además, se concluye que para considerar el efecto de las puzolanas se debe ensayar permeabilidad a edades tardías.

Palabras Clave: Puzolanas, ión cloruro, capilaridad, permeabilidad, durabilidad

### Abstract

Pozzolanic materials in portland cement concrete mixtures hydrate forming new calcium silicate hydrates which improve durability of concrete structures. The aim of this research was to enhance the understanding of the role of natural pozzolans in concrete performance. This study characterized porosity and pore connectivity of concrete mixtures as function of the content of natural pozzolans. The experimental program measured compressive strength and permeability of concrete mixtures with different levels of cement replacement by natural pozzolans between 28 and 84 days of age, so the effect of pozzolans could be assessed as a function of time. Results clearly show that the gain in impermeability of concrete due to the use of natural pozzolans is much more pronounced than the effect in compressive strength. For instance, concrete with 33% of cement replaced by natural pozzolans had a compressive strength 27% lower than those with no pozzolans replacement; nevertheless, their impermeability was approximately 200% superior to those with no pozzolans replacement. Chloride ion permeability and rate of water absorption showed low variability and good correlation with pozzolanic reactions. It can be concluded that it is important to control compressive strength and permeability independently because they are affected very differently by pozzolanic reactions; also, for taking advantage of natural pozzolans in concrete, it is important to specify and measure permeability at late ages.

Keywords: Pozzolans, chloride ion, rate of absorption, permeability, durability

## 1. Introducción

### 1.1 Durabilidad del hormigón

La durabilidad de una estructura de hormigón es una variable muy compleja, la cual depende simultáneamente de diversos factores. Estos factores se pueden clasificar en dos grupos; los relacionados con el ambiente de exposición en que se encuentra la estructura de hormigón y los que tienen relación con las características propias del hormigón.

## 1. Introduction

### 1.1 Concrete durability

Durability on a concrete structure is a quite complex variable, which simultaneously depends on several factors. Such factors may be classified into two groups: those related with the environment to which the structure is exposed to and those related to the characteristics of concrete itself.

<sup>1</sup> Autor de correspondencia / Corresponding author:

E-mail: mlopez@ing.puc.cl



Entre los factores del ambiente de exposición del hormigón podemos encontrar variables como; sollicitación a la que estará sometida la estructura, agresividad del ambiente que rodea al hormigón, condiciones climáticas del lugar y eventos puntuales como altas temperaturas de un incendio o bien altas deformaciones de un sismo. En cuanto a los factores relacionados con las características propias del hormigón podemos encontrar los siguientes: factores a nivel de ejecución proyecto (herramientas empleadas, materiales a utilizar, dosificación, método constructivo, técnicas de construcción y especificaciones), y mantenimiento de las estructuras.

Estos dos grupos de factores se deben considerar en la concepción de un proyecto para cumplir con la vida útil de diseño de la estructura. Resulta evidente pensar que el grupo de los factores relacionados con el ambiente de exposición del hormigón es un aspecto macro y difícil de manejar por los participantes del proyecto. Resulta posible entonces influir en las características propias del hormigón para controlar la durabilidad del proyecto.

Si aislamos los factores de las características propias del hormigón y nos concentramos sólo en el hormigón que se utilizará en las estructuras, la durabilidad estará condicionada por la capacidad de este material en mantenerse en buen estado y resistir ataques de agentes que lo deterioran. Estos agentes dañan al hormigón sólo cuando logran penetrar dentro de la microestructura de éste. Es por esto que la principal variable que se debe manejar para obtener un hormigón durable es la porosidad e interconectividad de poros que determinan la permeabilidad que éste tiene (Mehta P.K. y P.J.M. Monteiro, 2006).

### 1.2 Materiales cementicios suplementarios y durabilidad

La tecnología del hormigón ha presentado grandes avances en los últimos años. Entre los cambios más relevantes en este período está el desarrollo de nuevos aditivos químicos para modificar las propiedades del hormigón en estado fresco y endurecido y el uso de materiales cementicios suplementarios (SCM's por su sigla en inglés) o adiciones minerales como apoyo y/o complemento al cemento portland.

Los SCM's tienen un variado origen y efectos en las propiedades del hormigones fresco y endurecido. Entre los SCM's de mayor uso se encuentran actualmente la microsilíce (subproducto de la industria de aleaciones de ferrosilicato), la escoria granulada de alto horno (subproducto de la fabricación del acero) y cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en centrales termoeléctricas).

The environmental factors, to which the structure is exposed to, include variables such as applied stress to the structure, aggressive environmental conditions related to concrete, weather conditions in the work site and, specific events such as fire high temperatures or severe strain due to an earthquake. As far as environmental factors where the structure is exposed to, the following may be found: factors related with project execution level (tools employed, materials to be used, dosages, constructive method, construction specifications and techniques) as well as structures maintenance programs.

These two factor groups must be considered at the project design in order to fulfill the operating life requirements for the structure. It becomes evident to consider environmental factors where the structure is exposed to as a macro aspect difficult to manage by the parties involved in the project. It is then possible to influence in concrete characteristics to control project durability.

If concrete characteristics are isolated and attention is only drawn to the type of concrete to be used in structures, durability will depend on the ability of such material to stay in good conditions and to resist deterioration attacks. These agents only deteriorate concrete when they are able to penetrate its microstructure. That is the reason why the main variable to be considered, for obtaining long lasting concrete, is porosity and pore connectivity which finally determine its permeability, (Mehta P.K. and P.J.M. Monteiro, 2006).

### 1.2 Supplementary cementitious materials and durability

Concrete technology has undergone major advances in recent times. The most outstanding changes are centered in the development of new chemical admixtures to modify fresh and hardened concrete properties as well as the supplementary cementitious materials (SCM's) or mineral admixtures as support and/or complement to Portland cement.

SCM's come from several sources and have different effects on fresh and hardened concrete properties. The most common SCM's presently used are silica fume (sub-product from ferrous-silica alloy industry); granulate blast furnace slag (sub-product from steel fabrication) and fly ash (sub-product from coal fired power stations).

Además de los SCM's de origen artificial, se encuentran otros de origen natural como lo son ciertas arcillas (metakaolin) y puzolanas volcánicas naturales. Estas últimas de gran abundancia en centroamérica y américa del sur son utilizadas comunmente en algunos países de la región (Mehta P.K. y P.J.M. Monteiro, 2006; Neville A.M., 1996).

Las SCM's pueden presentar reacciones hidráulicas y puzolánicas. Las primeras son reacciones químicas en presencia de agua que les permite endurecer similar a lo que ocurre con el cemento portland. Las segundas son reacciones de óxidos de sílice en presencia de hidróxidos de calcio (portlandita) y agua para formar silicatos de calcio hidratados (Mindess S. et al., 2003; Hewlett P., 2004). Los hidróxidos de calcio que son uno de los productos de hidratación del cemento portland también pueden ser producidos por el propio SCM al combinarse su CaO con agua (Papadakis V.G. et al., 1992).

La generación de silicatos de calcio hidratados a partir de la reacción puzolánica contribuye a densificar la microestructura del hormigón, disminuir su porosidad y aumentar la resistencia (Meddah M.S. y A. Tagnit-Hamou, 2009). El efecto de las SCM's en la estructura de poros está fuertemente relacionado con el la composición del SCM y la razón agua cemento (Diamond S., 2000). Adicionalmente, para que la reacción puzolánica se lleve a cabo es necesario un buen curado que asegure la presencia de agua (Malhotra V.M. y P.K. Mehta, 2005; Ayers M.E. y M.S. Khan, 1993).

Berry E.E. et al. (1994) en un estudio de hidratación de pastas con cenizas volantes tipo "F" concluyó que dicho SCM posee una extensiva participación en la hidratación y reacciones cementantes incluso a edades de 180 días. Encontraron además una ceniza volante que no reacciona pero que ayudan a llenar los espacios vacíos en la microestructura (densificación). Otro estudio (Jiang L. et al., 1999), concluye que si bien un incremento en la cantidad de SCM puede inicialmente aumentar la porosidad de la pasta, la porosidad decrece con el tiempo a medida que el SCM se hidrata. Ellos concluyen además que hay un límite en el reemplazo de cemento por SCM para mejorar la microestructura de la pasta.

El efecto de los materiales cementicios suplementarios en durabilidad, y particularmente en permeabilidad del hormigón, ha sido investigado detenidamente. Dogan U.A. et al. (2009), midió la permeabilidad iones cloruros de hormigones de similar dosificación pero con diferentes contenidos de cenizas volantes, escoria granulada de alto horno o microsílíce. Los hormigones fueron sujetos a curado al aire o curado húmedo. Los resultados revelaron la importancia del curado en la permeabilidad cuando se utilizaron SCM's;

Besides artificial sources-SCM's, there are some others from natural sources such as clays (metakaolin) and natural volcanic pozzolans, which are fully available in Central America and South America commonly used in some countries of such region (Mehta P.K. and P.J.M. Monteiro, 2006; Neville A.M., 1996).

SCM's may produce hydraulic and pozzolanic reactions. The first ones are chemical reactions due to hydration that enable hardening which is a similar reaction to that of Portland cement. The pozzolanic reactions are silica reactions in presence of calcium hydroxide (portlandite) and water to produce calcium silicate hydrates (Mindess S. et al., 2003; Hewlett P., 2004). Calcium hydroxides, which are one of Portland cement's hydration products, can also be produced by the SCM itself by combining its CaO with water (Papadakis V.G. et al., 1992).

The production of calcium silicate hydrates from a pozzolanic reaction contributes to concrete micro-structure densification, to decrease porosity and to increase strength (Meddah M.S. and A. Tagnit-Hamou, 2009). The effect of SCM's in concrete porous structure is strongly related with the composition of SCM and with water cement ratio (Diamond S., 2000). Additionally, for a pozzolanic reaction to take place it is necessary to perform a proper curing process ensuring water content (Malhotra V.M. and P.K. Mehta, 2005; Ayers M.E. and M.S. Khan, 1993).

Paste hydration studies performed by Berry E.E. et al. (1994) with type F fly ashes concluded that such SCM has a wide participation in hydration and cementitious reactions even at 180 days-ages. Besides, they found that the un-reacted fly ash helped to fill empty spaces in the micro-structure (densification). Another study (Jiang L. et al., 1999), concluded that although an increased amount of SCM may initially increase paste porosity, it decreases in with time, as SCM hydrates. They also conclude that there is a limit for cement replacement by SCM, so as to improve paste micro-structure.

The effect of SCM's on durability and particularly on concrete permeability, have been carefully studied. Dogan U.A. et al. (2009), measured chloride ion permeability in concrete of similar mixture designs but with different fly ash content; granulate blast furnace slag or silica fume content. Concrete were subjected to either air curing or moist curing. Results proved the relevance of curing procedure on permeability when SCM's were employed;

en los hormigones con SCM's y curado húmedo el contenido de SCM fue más importante en la reducción de la permeabilidad que la razón agua-cemento.

Otra investigación (Uzal B. et al., 2007) que utilizó puzolanas naturales, cenizas volantes y escoria granulada de alto horno como SCM concluyó que dichas SCM contribuyen a la reducción de la permeabilidad a iones cloruro especialmente a 90 días de edad. La permeabilidad a iones cloruro a la edad de 90 días de las mezclas con SCM fue entre un 6 y un 14% de aquella de una mezcla sin SCM de resistencia a compresión similar. Gu P. et al. (2000) en una investigación que estudió durabilidad en hormigones con SCM, concluyó que el uso de SCM redujo considerablemente la permeabilidad a iones cloruro respecto de mezclas sin SCM lo que se vio reflejado en mayor protección al acero de refuerzo incluso con recubrimientos bajos.

### 1.3 Significancia de la Investigación

La motivación de esta investigación es cuantificar la contribución de las puzolanas naturales en cuanto a la permeabilidad de hormigones fabricados con cementos chilenos. Para ello se diseña un programa experimental que permite caracterizar de diferentes formas la permeabilidad de mezclas de hormigón fabricadas con cementos con diferente contenido de puzolanas naturales.

## 2. Desarrollo experimental

### 2.1 Materiales Constituyentes

Todas las mezclas fabricadas en este estudio consideraron el mismo tipo de agregados dosificados en la misma proporción de manera de obtener una curva granulométrica constante. Se utilizó una mezcla de agregado fino y agregado grueso de tamaño máximo de 20 mm con una proporción 60% / 40%, respectivamente. Las propiedades físicas de los áridos se presentan en la Tabla N°1.

the SCM content was more important in permeability reduction than water-cement ratio in concrete with SCM's and moist curing.

Another research (Uzal B. et al., 2007) that considered natural pozzolans, fly ashes and granulate blast furnace slag as SCM concluded that such SCM contribute to reduction in chloride ion permeability especially at 90 days of age. Chloride ion permeability at 90 days of age in SCM admixtures was between 6 and 14% compared to an admixture with no SCM content and with similar compressive strength. Gu P. et al. (2000) studied durability on SCM concretes and concluded that the use of SCM considerably reduced permeability to chloride ions compared to mixtures with no SCM's, which was reflected by a higher protection to reinforced steel even with low coating surface.

### 1.3 Research Significance

Scientific motivation of this research is to quantify the contribution of natural pozzolans as far as permeability of concrete elaborated with Chilean cements is concerned. Therefore an experimental program was outlined, which enabled the characterization of permeability in concrete mixtures elaborated with cements containing different ratios of natural pozzolans.

## 2. Experimental development

### 2.1 Constituent Materials

Every mixture elaborated for this study considered the same type of aggregates and dosage, in order to obtain a constant particle size distribution. Fine-to-coarse aggregate ratio was 60/40, and the maximum size aggregate was 20mm. Physical properties of aggregates are shown in Table 1.

Tabla 1. Propiedades de los agregados  
Table 1. Aggregate Properties

	Agregado Fino/Fine Aggregate	Agregado Grueso/ Coarse Aggregate	Combinado/Mixed
Modulo de finura/Finness Modulus	4	6.66	5.06
Peso específico/Specific Gravity	2.63	2.65	2.64
Densidad aparente/Unit Weight [kg/m <sup>3</sup> ]	1430	1320	
Absorción/Absorption [%]	1.4	1.8	

Para mejorar la trabajabilidad del hormigón fresco se utilizó un aditivo plastificante con una dosis de 0,47% del peso del cemento. La trabajabilidad buscada en cada mezcla, medida con el asentamiento de cono, es de 6 cm aproximadamente, en algunos casos se requirió realizar un ajuste del asentamiento de cono utilizando un hiperplastificante.

La investigación consideró el uso de tres cementos diferentes, un cemento portland del tipo I según ASTM C-150 (0Puz), un cemento portland mezclado con un 14% en peso de puzolanas naturales (14Puz) denominado cemento portland puzolánico de alta resistencia inicial y un cemento portland mezclado con un 33% en peso de puzolanas naturales (33Puz) denominado cemento puzolánico corriente. En los dos últimos se realiza una molienda conjunta del clinker y las puzolanas naturales pero con diferente duración. El contenido de yeso de todos ellos varió entre 2.7 y 3.5%.

La Tabla 2 presenta las propiedades de los cementos utilizados en la investigación y la Tabla 3 presenta su composición aproximada.

In order to improve fresh concrete workability a plasticizer was employed, with a dosage 0.47% of cement weight. Target workability for each mixture was 6 cm approximately, which is measured by a slump test; however in some cases an adjustment was required by employing a hyper-plasticizer admixture.

This research considered three different cements: type I portland cement as per ASTM C-150 (0Poz), a blended cement comprised of Portland cement with a 14% natural pozzolans by weight (14Poz) and known as high early strength pozzolanic Portland cement and; blended cement comprised of Portland cement with a 33% natural pozzolans by weight (33Poz) known as pozzolanic cement. For the two blended cements the grinding of clinker occurs simultaneously with the natural pozzolans. Gypsum content varied between 2.7 and 3.5%.

Table 2 shows the properties of cements employed in this research and Table 3 shows their approximate composition.

Tabla 2. Propiedades de los cementos utilizados

Table 2. Properties of employed cements

	Tipo Cemento/Type of cement		
	0Puz	14Puz	33Puz
Finura ensayo blaine/Fineness Blaine test [m <sup>2</sup> /kg]	360	523	454
Peso específico/Specific gravity	3.18	2.96	2.83
tiempo fraguado inicial/Initial set time [min]	150	130	132
tiempo fraguado final/Final set time [min]	200	201	205

La composición de óxidos del cemento portland se encuentra dentro de valores típicos, mientras que la composición de las cenizas naturales se asemeja a valores presentes en cenizas volantes del tipo F, sin actividad hidráulica y con actividad puzolánica.

Cement oxide's composition is among typical values, meanwhile natural ashes composition is close to that of type F fly ash, with no hydraulic activity and no pozzolanic activity.

Tabla 3. Composición de cementos y puzolana utilizada

Table 3. Percentage composition of employed cements and pozzolans

	Cemento Portland/Portland Cement	Puzolana Natural/Natural Pozzolan
Contenido/Content SiO <sub>2</sub> [%]	20.8	67.9
Contenido/Content Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	2.9	1.8
Contenido/Content Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	6.0	13.5
Contenido/Content CaO [%]	63.2	0.5
Contenido/Content SO <sub>3</sub> [%]	1.8	2.2

## 2.2 Metodología experimental

Con el fin de medir la influencia del tipo de cemento en la permeabilidad, se optó por un factorial de experimentos en que se varía consistentemente la variable de interés (contenido de puzolana) y se mide la variable de respuesta (permeabilidad) con diferentes métodos de caracterización. De esta manera se mantuvo constante las dosis de cementante total, agua, agregado grueso, agregado fino y aditivo reductor de agua y se varió solamente el tipo de cemento. Se utilizó una nomenclatura para caracterizar los distintos hormigones donde las letras indican el tipo de cemento (33Puz=cemento 33% puzolana, 14Puz= cemento 14% puzolana y 0Puz=cemento portland puro) y los números indican la razón agua/cemento utilizada (05 = razón agua/cemento 0,5).

Todas las mezclas contienen 396 kg/m<sup>3</sup> de materiales cementicios, 198 kg/m<sup>3</sup> de agua, 1036 kg/m<sup>3</sup> de agregado fino, 691 kg/m<sup>3</sup> de agregado grueso y aditivo plastificante al 0.4% del peso de materiales cementicios.

El cemento portland puro presenta una hidratación más rápida por lo que pensar en ensayos a los 28 días es necesario. Por otra parte, los cementos que contienen puzolana requieren de un mayor tiempo para que las reacciones puzolánicas se lleven a cabo, por lo que considera 84 días para dichos ensayos. De esta manera las edades de interés de ensayo son 28 y 84 días con una medida intermedia a los 56 días. Todas las probetas son almacenadas en una cámara húmeda hasta la edad de ensayo.

Los hormigones fabricados fueron caracterizados en su resistencia a compresión, y permeabilidad utilizando el ensayo de permeabilidad al agua según norma DIN 1048, permeabilidad a iones cloruros según ASTM C-1202 y absorción capilar según ASTM C-1585.

Los ensayos de resistencia a compresión y permeabilidad a iones cloruros se realizan en los tres hormigones en estudio a las edades de 28, 56 y 84 días. Los ensayos de absorción capilar y permeabilidad al agua se realizaron para los tres hormigones en estudio a la edad de 28 y 84 días y adicionalmente a la edad de 56 días para el hormigón 33Puz05.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Ensayo de resistencia a la compresión

Este ensayo fue aplicado siguiendo las guía de ASTM C-39 utilizando probetas cúbicas de 20 cm de arista (bajo la norma NCh 1037-1977).

## 2.2 Experimental methodology

In order to measure the influence from cement type on permeability, an experimental methodology was applied, where the variable of interest was systematically changed (pozzolan content) and a response variable (permeability) is measured by different characterization methods. Therefore, dosages of total cementitious materials, water, coarse aggregate, fine aggregate and water reducer admixture were maintained constant and; only type of cement was changed. A particular nomenclature was used to characterize different concretes where letters indicate the type of cement (33Poz=33% pozzolan cement, 14Poz= 14% pozzolan cement and 0Poz= ordinary Portland cement) and numbers indicate water/cement ratio employed (05 = water cement ratio 0.5).

All mixtures contain 396 kg/m<sup>3</sup> cementitious material, 198 kg/m<sup>3</sup> water, 1036 kg/m<sup>3</sup> fine aggregate, 691 kg/m<sup>3</sup> coarse aggregate and plasticizing additive at 4% of cementitious materials weight rate.

Ordinary Portland cement has a faster hydration rate, which suggest to measure properties 28 days of age. On the other hand, cements containing pozzolan require longer time for pozzolanic reactions to take place, which suggest to measure properties 84 days of age. Therefore, the testing ages are 28 and 84 days, considering an intermediate age at 56 days. All test specimens are stored in a fog room until the age of testing.

Concrete mixtures were characterized by compressive strength and permeability, by employing the water permeability test as per DIN 1048 standard; chloride ion permeability as per ASTM C-1202 and; capillary absorption as per ASTM C-1585.

Compressive strength and chloride ion permeability tests are conducted at 28, 56 and 84 days of-age. Capillary absorption and water permeability tests were conducted at 28 and 84 days of age, as well as for 33 Poz05 concrete at 56 days of age.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Compressive strength

This testing was developed following ASTM C-39 specifications, by employing 20-cm-cubic specimens (as per NCh 103-1977).





En la Figura 1 se presentan las resistencias obtenidas a lo largo del tiempo en donde se puede ver que todos los hormigones mejoraron su resistencia en el tiempo mostrando un comportamiento similar.

La Figura 1 muestra que el uso de puzolanas en reemplazo por cemento portland, produce una importante reducción en la resistencia a compresión del hormigón en el período de 28 a 84 días estudiado. A 28 días de edad, la resistencia del hormigón 33Puz05 es un 31% menor que la resistencia de 0Puz05 mientras que la resistencia de 14Puz05 es un 13% menor de la resistencia de 0Puz05. Estos porcentajes de reducción son similares a los contenidos de puzolanas de 33 y 14% del cemento utilizado en 33Puz05 y 14Puz05, respectivamente. Esto sugiere que a la edad de 28 días la contribución de las puzolanas no es perceptible aún.

En el período 28 a 84 días la evolución de los hormigones con puzolanas es ligeramente más pronunciada de el hormigón con cemento portland puro. En el período analizado, el hormigón 0Puz05 presenta un incremento de sólo de un 10% en su resistencia con respecto al valor de 28 días, mientras que el hormigón 14Puz05 aumentó su resistencia en 14% y el 33Puz05 en un 17%. Como consecuencia, a la edad de 84 días las diferencias entre los diferentes hormigones han disminuido.

A los 84 días de edad, el hormigón 33Puz05 tiene una resistencia 27% menor a la de 0Puz05 mientras que 14Puz05 tiene una resistencia 11% menor a la de 0Puz05. Si bien las diferencias en resistencia son aun importantes a la edad de 84 días, se percibe una contribución de las puzolanas con respecto a los valores de 28 días.

Figure 1 shows the measured compressive strength versus time, where it is noticed that all concrete mixtures increased their compressive strength showing a similar behavior with time.

Figure 1 shows how the use of pozzolans replacement by Portland cement produces a significant concrete compressive strength reduction in the analyzed period of 28 to 84 days. At 28 days of age, 33Puz05 concrete strength is 31% lower than 0Puz05 strength while 14Puz05 strength is 13% lower than 0Puz05 strength. Such reduction percentages are similar to 33% and 14% pozzolans content in cement employed for 33Puz05 and 14Puz05, respectively. It suggests that at the age of 28 days pozzolan contribution is not noticeable yet.

In the period of 28 to 84 days the evolution of pozzolan concretes is slightly higher than that of ordinary portland cement. In the studied period, 0Puz05 concrete shows only a 10% compressive strength increase compared to 28 days value, while 14Puz05 concrete increased its resistance in 14% and, 33Puz05 in 17%. Consequently, differences among different concretes have decreased at 84 days of age.

At 84 days of age, 33Puz05 concrete has a compressive strength 27% lower than 0Puz05 while the strength of 14Puz05 is 11% lower than 0Puz05. Although strength differences are still significant at the age of 84 days a pozzolan contribution is detected with respect to 28-days values.

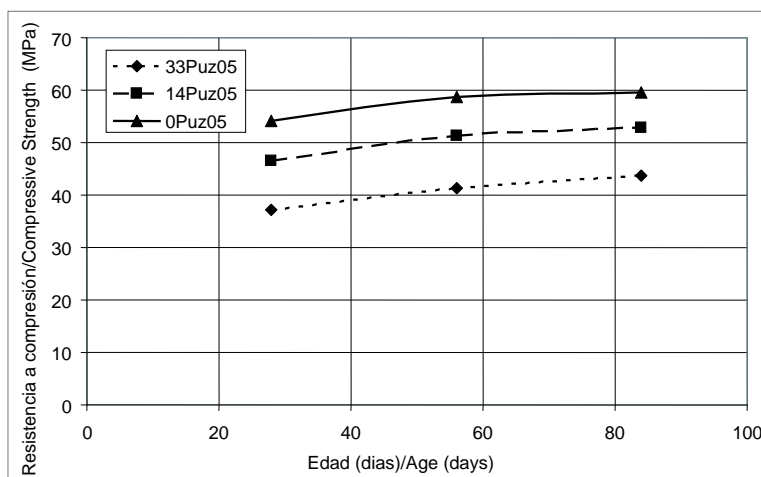


Figura 1. Evolución de resistencia según contenido de puzolanas  
Figure 1. Strength gain according to pozzolan content

Los cementos utilizados en esta investigación, además de diferir en su contenido de puzolanas, presentan diferencias en su Finura Blaine (Tabla 2). Esto implica que el cemento de mayor finura (i.e. 14Puz05), presentará mayor grado de hidratación a edades tempranas y medias (28 días o menos), efecto que disminuye o incluso desaparece a edades tardías (84 días o más). Es necesario entonces analizar con detalle los resultados obtenidos a la edad de 28 días ya que estarían afectados en mayor medida por las diferencias en finura de sus cementos.

Es así como se puede concluir que la mezcla 0Puz05 (con cemento de menor finura) habría presentado mayor resistencia a 28 días de edad y mantenido su resistencia a 84 días en caso de haber tenido finuras como las de las mezclas 33Puz05 y 14Puz05. Esto habría acentuado la diferencia en las tasas de ganancia de resistencia en el tiempo observadas aquí entre el cemento portland puro y los cementos con puzolanas naturales.

### 3.2 Ensayo de permeabilidad a iones cloruro

El ensayo de permeabilidad a iones cloruros consiste en medir la carga que pasa, en un determinado período de tiempo, cuando se aplica una diferencia de potencial que obliga a la migración de iones cloruros a través de una probeta de hormigón.

Como se puede ver en la Figura 2, a los 28 días no se ve mayor diferencia en cuanto a la carga que pasa, el hormigón 0Puz05 presenta una menor permeabilidad ante iones cloruros que los hormigones 33Puz05 y 14Puz05, los tres hormigones quedan clasificados según la norma como una permeabilidad al ion cloruro alta. A medida que aumenta la edad de ensayo se observa una disminución en permeabilidad a ión cloruro.

A pesar que a los 56 días de edad los tres hormigones presentan una permeabilidad alta, se observa que los hormigones 33Puz05 y 14Puz05 bordean los 4000 Coulomb que marcan el límite de la clasificación de permeabilidad moderada, el hormigón 0Puz05 reduce menos su permeabilidad entre los 28 y 56 días de edad y se transforma en el más permeable de los tres hormigones en estudio.

En el período 56 a 84 días de edad, los hormigones continúan presentando la misma tendencia en la reducción de permeabilidad con el hormigón 0Puz05 con una tasa de disminución más baja. A los 84 se observa que los hormigones que contienen puzolanas naturales (33Puz05 y 14Puz05) presentan una permeabilidad moderada mientras que el hormigón con cemento portland puro (0Puz05) mantuvo la permeabilidad alta.

The cements employed in this research, besides having different pozzolan contents, they also have differences in Blain Fineness (Table 2). It implies that higher fineness cement (i.e. 14Poz05) will have a higher hydration rate at early and middle age (28 days or less) than coarser grinded cements (i.e., 33Poz05); this effect decreases or even disappears at late ages (84 days or more). Then it is necessary to thoroughly analyze results obtained at the age of 28 days, as results would be affected by fineness differences of cements at a higher extent.

Therefore, it can be concluded that 0Poz05 mixture (with the coarser cement) would have showed higher 28-day compressive strength, and would have kept its 84-day compressive strength, in case of having had the same finenesses as 33Poz05 and 14Poz05 mixtures. This would have increased the differences of strength gain rates with time, which were observed among ordinary portland cement and blended cement with natural pozzolans.

### 3.2 Chloride ion permeability test

Chloride ion permeability test consists in measuring electrical charge passing during a given period of time, under an imposed potential difference which forces chloride ion migration through a concrete test specimen.

As shown in Figure 2, at 28 days there is no significant difference regarding passing charge among the concrete mixtures under study. The 0Poz05 concrete has lower chloride ion permeability than 33Poz05 and 14Poz05. The three concrete mixtures are classified as high chloride ion permeability in accordance with the standard. As the test age increases, there is a decrease in chloride ion permeability.

Although three concretes show high permeability at 56 days, it is observed that 33Poz05 and 14Poz05 concretes come close to 4000 Coulombs, which is the classification limit for moderate permeability. 0Poz05 concrete showed a smaller reduction in its permeability between 28 and 56 day; thus, becoming the most permeable of three concrete mixtures under study.

In the period of 56 to 84 days of age, concretes still show a reduction in permeability with 0Poz05 concrete, having the lowest reduction rate. At 84 days it can be observed that concretes containing natural pozzolans (33Poz05 and 14Poz05) show a moderate permeability while pure Portland concrete (0Poz05) kept a high permeability.



En términos generales los hormigones con puzolanas presentan una clara diferencia en su variación en el tiempo con respecto al hormigón sin puzolanas. Si bien los hormigones con puzolanas se comportan similarmente, se observa que el hormigón con mayor contenido de puzolana (33Puz05) presenta una reducción porcentual más importante en el período entre 28 y 84 días de edad al compararlo con el hormigón con menor contenido de puzolana (14Puz05).

Cabe señalar que las conclusiones aquí obtenidas consideran comparaciones entre hormigones con cementos de diferente finura (Tabla 2). Tomando en consideración que las diferencias en finura del cemento son relevantes a edades tempranas o medias, se puede concluir que las mezclas 0Puz05 (de cemento de menor finura) habrían presentado menores permeabilidades a 28 días y habría mantenido su permeabilidad a 84 días en caso de haber tenido finuras mayores como las de 33Puz05 y 14Puz05. Esto habría mostrado incluso menor reducción en permeabilidad de la mezcla 0Puz05 entre 28 y 84 días de edad acentuando más aún el efecto de la incorporación de puzolanas en la permeabilidad a iones cloruros con el tiempo.

La presencia de puzolana en los hormigones 33Puz05 y 14Puz05, permite obtener una menor permeabilidad al ion cloruro y una mayor reducción de esta propiedad en el tiempo cuanto más sea el contenido de puzolana. Estos resultados coinciden con los resultados de Mehta P.K. y P.J.M. Monteiro (2006), que concluyeron que a la edad de 90 días o más un hormigón con cemento Portland puro presenta por lo general 2500 Coulomb más en su permeabilidad a iones cloruros que un hormigón con un agregado cementicio. En esta investigación la diferencia registrada entre 0Puz05 y las mezclas con puzolanas fue de 2900 Coulomb.

In overall terms concrete mixtures containing pozzolans show a clear difference in time variation compared to concrete with no pozzolans. Although pozzolan concretes have a quite similar behavior, it is observed that concrete mixture having more pozzolan content (33Puz05) has the most significant reduction in the period between 28 and 84 days of age, in comparison to the concrete having less pozzolan content (14Puz05).

It is important to point out that conclusions hereby obtained consider comparisons between concretes having different fineness rates (Table 2). Taking in to consideration that fineness differences are relevant at early and middle ages, it can be concluded that 0Puz05 mixtures (lower fineness cement) would have yielded lower permeability at 28 days and would have maintained their permeability at 84 days in case of having had higher finenesses as 33Puz05 and 14Puz05. This would have shown even lower permeability reduction in 0Puz05 mixture between 28 and 84 days by accentuating the pozzolan incorporation effect on chloride ion permeability with time.

The presence of pozzolan in 33Puz05 and 14Puz05 concretes enables lower permeability to chloride ion and higher reduction of such property provided that pozzolan content is higher, in terms of time. Such results match results by Mehta P.K. and P.J.M. Monteiro (2006) who concluded that at 90 days or more an ordinary portland cement concrete generally yields 2500 Coulombs more chloride ion permeability than a concrete containing SCM's. In this research differences between 0Puz05 and mixtures with pozzolan were 2900 Coulombs.

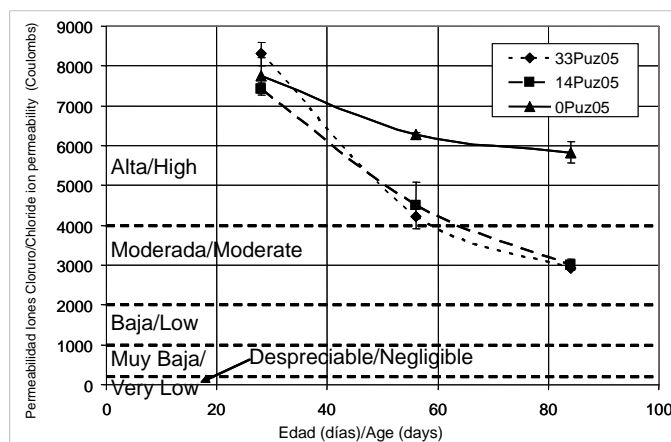


Figura 2. Evolución de permeabilidad de iones cloruros según contenido de puzolanas  
Figura 2. Chloride ion permeability change according to pozzolan content

Se concluye que la puzolana juega un rol trascendente en la permeabilidad de los hormigones desde el punto de vista de la permeabilidad de cloruros, se desprende que la puzolana permite obtener una microestructura densa con una red de poros discontinua que dificulta el paso de cloruros a través del hormigón.

Una investigación (Cortes M., 1997) efectuó ensayo de permeabilidad de iones cloruro de mezclas similares a las investigadas en este estudio, pero a la edad de 266 días.

Los resultados obtenidos para la mezcla 33Puz05, 14Puz05 y 0Puz05 fueron de 418, 1236 y 3275 Coulombs, respectivamente lo que confirma la tendencia en la reducción de la permeabilidad observada entre 28 y 84 días de edad. Las mezclas con mayor contenido de puzolanas continuaron disminuyendo su permeabilidad a iones cloruros de manera más pronunciada. Más aun, dicha disminución guarda relación con el contenido de puzolanas. Es así como después de 266 días de edad, las mezclas 33Puz05 y 14Puz05 presentan una permeabilidad equivalente a un 12.7 y 37.7% de la registrada en el hormigones sin puzolanas, respectivamente.

### 3.3 Ensayo permeabilidad al agua

El ensayo de permeabilidad de agua mide la profundidad con que el agua penetra en el hormigón cuando es sometida a presiones de entre 0.1 y 0.7 MPa por un periodo de 4 días. El gráfico de la Figura 3 muestra el comportamiento promedio de los resultados en el tiempo, en el gráfico se indica también el la desviación estándar en los resultados que presenta cada hormigón.

Cabe destacar que la variabilidad entre probetas (mostrada en Figura 3) es importante respecto de las variaciones promedio medidas entre hormigones con diferentes tipos de cemento y a diferentes edades. Se concluye que si bien se presenta una reducción en la permeabilidad con el tiempo, no son diferencias importantes y que la precisión del método de ensayo es limitada. El coeficiente de variación en los ensayos se ubicó entre un 10.3 y 33.3% con una media de 22%. Relacionado a lo anterior, se observa que el hormigón 33Puz05 presenta un aumento en la permeabilidad entre 56 y 84 días lo que no es posible desde el punto de vista de la hidratación del hormigón.

El ensayo de permeabilidad al agua presenta una variabilidad alta lo que lo hace un indicador de permeabilidad poco preciso. El uso de agua en el rango de presiones de este ensayo puede estar induciendo daño en la estructura de poros de la pasta de cemento y por lo tanto pudiera estar aumentando la porosidad o permeabilidad del hormigón.

Therefore, it is concluded that pozzolan plays an important role regarding concrete permeability from a chloride ion permeability point of view. It is deduced that pozzolan enables the production of a dense microstructure having a non-continuous pore network which makes difficult chloride ion penetration into concrete.

A research (Cortes M., 1997) conducted a chloride ion permeability test on mixtures quite similar to the ones analyzed by this study, but at 266 days of age.

Results obtained by 33Poz05, 14Poz05 and 0Poz05 were 418, 1236 and 3275 Coulombs, respectively, which confirms permeability reduction trend observed between 28 and 84 days of age. Mixtures with higher pozzolan contents continued decreasing their chloride ion permeability in a sizable way. Moreover, such reductions are related with pozzolan contents. Therefore, after 266 days of age, 33Poz05 and 14Poz05 mixtures have a permeability equivalent to 12.7 and 37.7% compared to concrete mixtures with ordinary portland cement with no pozzolan, respectively.

### 3.3 Water permeability test

Water permeability test measures water penetration depth into concrete, when it is subjected to pressures between 0.1 and 0.7 MPa during a 4-day period.

Figure 3 depicts the average behavior with time, besides the results of standard variation in each concrete is also indicated.

It is important to point out that variations among test specimens (Figure 3) is a relevant factor in relation with average variations measured for concrete made of different types of cements and at different ages. It is concluded that, although a permeability reduction with time was observed, they are not significant differences and the test method accuracy is limited. Test variation coefficients were located between 10.3 and 33.3%, with an average of 22%. Therefore, it is observed that 33Poz05 concrete shows a permeability increase between 56 and 84 days, which is not possible from concrete hydration point of view.

Water permeability test shows high variability which makes it a non-accurate permeability indicator. The use of water in pressure ranges considered by this study, might be leading to damage in pore structure for the cement paste, and therefore it could be increasing concrete porosity and permeability.

Dado que se trata de un ensayo acelerado y que no representa condiciones de exposición típicas del hormigón en servicio, se concluye que este ensayo no es adecuado para evaluar permeabilidad al agua del hormigón.

### 3.4 Ensayo de absorción capilar

Este ensayo fue aplicado según norma ASTM C-1585. El ensayo consiste en medir la tasa de absorción capilar de una probeta de hormigón previamente acondicionada en la cual se limita el área en la cual puede absorber agua. El ensayo mide indirectamente la interconectividad de la estructura de poros del hormigón. La Tabla 4 presenta el coeficiente inicial de absorción capilar calculado según ASTM C-1585 entre un período de 0 y 6 horas de ensayo. Dicho coeficiente representa la pendiente de la curva entre el aumento de masa de la probeta (producida por la absorción capilar de agua) por unidad de área y la raíz cuadrada del tiempo transcurrido.

De la Tabla 4 se observa que la mezcla 33Puz05 junto con 0Puz05 presentan los más altos coeficientes de absorción capilar a la edad de 28 días en contraste con la mezcla 14Puz05 que presenta un valor aproximadamente 20% inferior a los anteriores. La finura del cemento utilizado en 14Puz05 y la consecuente más rápida hidratación explican en parte el menor coeficiente inicial de absorción presentado por dicho hormigón. Esto debido a una menor interconectividad de sus poros respecto a las otras dos mezclas.

Since this is an accelerated test and does not represent concrete's typical servicing exposure conditions, it is concluded that this trial is not adequate to evaluate water permeability in concrete.

### 3.4 Capillary absorption test

This test was conducted in accordance with ASTM C-1585 standard. This test consists of measuring capillary absorption rate in a pre-conditioned test specimen, where its absorption water area is limited. The test indirectly measures pore connectivity in concrete structure. Table 4 shows initial capillary absorption coefficient, as per ASTM C-158.5 in a period from 0 to 6 hours. Such coefficient indicates a curve slope between the increased mass of test specimen per area unit (produced by water capillary absorption) and square root of time.

From Table 4, it can be observed that 33Puz05 as well as 0Puz05 show the highest capillary absorption coefficients at 28 days, in contrast to 14Puz05 mixture which shows a value approximately 20% lower than the previous ones. Cement fineness employed by 14Puz05 and its consequent higher hydration, may partly explain lower initial absorption coefficient shown by such concrete. This might be caused by a lower pore connectivity compared to the other two mixtures.

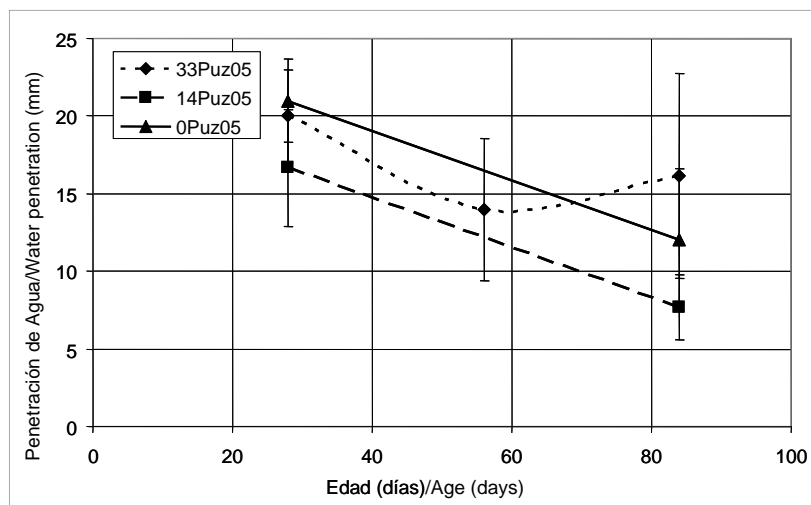


Figura 3. Evolución de la permeabilidad al agua según contenido de puzolanas

Figure 3. Water permeability change according to pozzolan content

Tabla 4. Coeficiente inicial de absorción capilar  
Table 4. Initial capillary absorption coefficient

	Coeficiente inicial de absorción capilar/Initial capillary absorption coefficient [kg/m <sup>2</sup> s <sup>0.5</sup> ]	
	28 días	84 días
33Puz05	9.2 x 10 <sup>-3</sup>	6.6 x 10 <sup>-3</sup>
14Puz05	6.8 x 10 <sup>-3</sup>	6.5 x 10 <sup>-3</sup>
0Puz05	8.5 x 10 <sup>-3</sup>	5.4 x 10 <sup>-3</sup>

No obstante, entre 28 y 84 días de edad, las mezclas 33Puz05, 14Puz05 y 0Puz05 presentan una reducción en el coeficiente de inicial de absorción capilar de 35%, 22%, y 25%, respectivamente. Se concluye que el mayor contenido de puzolanas naturales presentes en 33Puz05 permitió disminuir la interconectividad de poros de una manera más eficiente que la observada en 14Puz05 y 0Puz05.

#### 4. Conclusiones

Del análisis de los resultados de este estudio que comparó el desempeño e de hormigones con diferente contenido de puzolanas naturales, se puede concluir:

- o El ensayo de permeabilidad al agua evaluado en este estudio resulta ser poco exacto y poco sensible, presentando una gran variabilidad en sus resultados. Dado que se trata de un ensayo acelerado a presiones de hasta 0.7 MPa y que no representa condiciones de exposición típicas del hormigón en servicio, se concluye que este ensayo no es adecuado para evaluar permeabilidad del hormigón.
- o El ensayo de permeabilidad a iones cloruro entrega resultados consistentes de baja variabilidad y que representan de buena manera la contribución de las puzolanas a la permeabilidad del hormigón.
- o El ensayo de absorción capilar entrega resultados consistentes que reflejan de buena manera el decrecimiento en la interconectividad de poros que ocurre a medida que las puzolanas se hidratan.
- o La mayor reducción en la permeabilidad de iones cloruros, de los 28 a 84 días, la tiene el hormigón 33Puz05 (33% de puzolana) la cual fue de 65%, el hormigón 14Puz05 (14% de puzolana) redujo su permeabilidad en un 60% y por último el hormigón 0Puz05 (0% de puzolana) tuvo una reducción de sólo 25%.

However, between 28 and 84 days of age, 33Puz05, 14Puz05 and 0Puz05 mixtures show an initial capillary coefficient reduction of 35%, 22% and 25%, respectively. It is concluded that higher natural pozzolan content in 33Puz05 mixture enabled a pore connectivity decrease in a more effective way than 14Puz05 and 0Puz05.

#### 4. Conclusions

From results analysis of this study, that compared performance of concrete with different natural pozzolan contents, it can be concluded:

- o Water permeability test assessed by this research was concluded to be non-accurate and unclear, showing important results variability. Since this is an accelerated trial with pressures up to 0.7 MPa, which does not represent concrete typical exposure servicing conditions, it is concluded that this is not an adequate test for assessing concrete permeability.
- o Chloride ion permeability test provides consistent low variability results which properly represent pozzolan contribution to concrete permeability.
- o Capillary absorption test provides consistent results that properly reflect pore connectivity decrease taking place while pozzolans hydrate.
- o The highest chloride ion permeability reduction, from 28 to 84 days, is shown by 33Puz05 concrete (33% pozzolan content) that reached 65%; 14Puz05 concrete (14% pozzolan content) decreased its permeability in 60% and; finally 0Puz05 concrete (0% pozzolan content) only showed a 25% reduction.

- o Las puzolanas presentan una contribución mucho más considerable en la reducción de la permeabilidad que en el aumento de resistencia. Esto se debe a que los productos de hidratación de las puzolanas naturales contribuyen principalmente a reducir la interconectividad en la estructura de poros, dificultando el transporte al interior de la microestructura del hormigón.
- o Basados en los resultados obtenidos en este estudio, el efecto de la puzolanas naturales es mucho más significativo en la reducción de permeabilidad que en el aumento de resistencia. Por lo tanto, especificar durabilidad de hormigones por medio de resistencia, o bien esperar un aumento en durabilidad por un aumento en resistencia, es un error cuando se están usando puzolanas naturales.
- o Los resultados indican que a los 84 días aún no existe una estabilización de las propiedades, por lo que el desarrollo y mejora de las propiedades de los hormigones debiera crecer en el tiempo, sobre todo la permeabilidad de los hormigones con mayor contenido de puzolana.
- o Pozzolan have a more outstanding contribution to permeability reduction than to strength gain. This is because hydration products from natural pozzolans mainly contribute to reduce pore connectivity in a concrete structure; thus, making the transportation into micro-structure more difficult.
- o Based on results obtained by this study, the effect of natural pozzolans is much more significant on permeability reduction than on strength gain. Therefore, specifying concrete durability by means of strength, or expecting durability increase due to higher strength, is a mistake when natural pozzolans are used.
- o Results indicate that properties at 84 days are not stabilized yet, so development and improvement of concrete properties should increase with time, above all permeability for high pozzolan content concretes.

## 5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado gracias al apoyo del Proyecto Regular 11060341 de Fondecyt. Se agradece también el apoyo del personal de RESMAT-DICTUC.

## 5. Acknowledgements

This research was financed thanks to Fondecyt Regular Project 11060341. Special thanks to RESMAT-DICTUC staff for their support.

## 6. Referencias / References

- Ayers M.E. y M.S. Khan (1993), Overview of Fly Ash and Silica Fume Concretes: The Need for Rational Curing Standards. in Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium. 1993: American Concrete Institute.
- Berry E.E., R.T. Hemmings, M.H. Zhang, B.J. Cornelius y D.M. Golden (1994), Hydration in High-Volume Fly Ash Concrete Binders. *ACI Material Journal*, 1994. 91(4): p. 382-389.
- Cortes M. (1997), Penetración de Cloruros en el Hormigón, influencia de la Composición y de la Pasta Aglomerante. 1997, Universidad de Chile: Santiago.
- Diamond S. (2000), Mercury Porosimetry: An Inappropriate Method for the Measurement of Pore Size Distribution in Cement-Based Materials. *Cement and Concrete Research*, 2000. 30(10): p. 1517-1525.
- Dogan U.A., E.B. Kurt, A.G. Saran y M.H. Ozkul (2009), Benchmarking Concretes with Pozzolanic Materials in Terms of Rapid Chloride Penetration Test. *ACI Material Journal*, 2009. 106(3): p. 251-257.
- Gu P., J.J. Beaudoin, M.H. Zhang y V.M. Malhotra (2000), Performance of Reinforcing Steel in Concrete Containing Silica Fume and Blast-Furnance Slag Pondered with Sodium-Chloride Solution. *ACI Material Journal*, 2000. 97(3): p. 254-262.
- Hewlett P. (2004), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. 2004, Burlington: Butterworth-Heinemann. 1092.
- Jiang L., B. Lin, y Y. Cai (1999), Studies on Hydration in High-Volume Fly Ash Concrete Binders. *ACI Material Journal*, 1999. 96(6): p. 703-706.
- Malhotra V.M. y P.K. Mehta (2005), *High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete: Materials, Mixture Proportions, Properties, Construction Practice, and Case Histories*. 2nd ed. 2005, Ottawa: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development Inc.
- Meddah M.S. y A. Tagnit-Hamou (2009), Pore Structure of Concrete with Mineral Admixtures and Its Effect on Self-Desiccation Shrinkage. *ACI Material Journal*, 2009. 106(3): p. 241-250.
- Mehta P.K. y P.J.M. Monteiro (2006), *Concrete : microstructure, properties, and materials*. 3rd ed. 2006, New York: McGraw-Hill. xxi, 659 p.
- Mindess S., J.F. Young y D. Darwin (2003), *Concrete*. 2nd ed. 2003: Prentice Hall.
- Neville A.M. (1996), *Properties of concrete*. 4th and final ed. 1996: J. Wiley.
- Papadakis V.G., M.N. Fardis y C.G. Vayenas (1992), Hydration and Carbonation of Pozzolanic Cements. *ACI Material Journal*, 1992. 89(3): p. 119-130.
- Uzal B., L. Turanli y P.K. Mehta (2007), High-Volume Pozzolan Concrete for Structural Applications. *ACI Material Journal*, 2007. 105(5): p. 535-538.