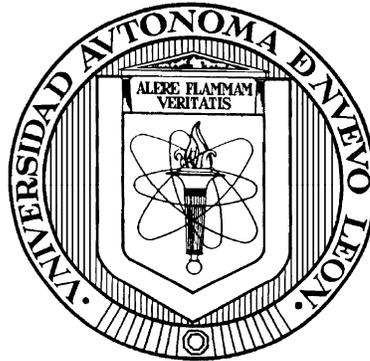


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**INVESTIGACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, REOLÓGICAS
Y MICRO-ESTRUCTURALES DE CEMENTOS ACTIVADOS MECANO-
QUÍMICAMENTE**

Por

ROMÁN HERMOSILLO MENDOZA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
Doctor en Ingeniería de Materiales de Construcción y Estructuras**

Agosto, 2010

**RECTOR
DR. JESÚS ANCER RODRÍGUEZ**

**SECRETARIO GENERAL
ING. ROGELIO G. GARZA RIVERA**

**SECRETARIO ACADÉMICO
DR. UBALDO ORTÍZ MENDEZ**

**SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y POSGRADO
DR. MARIO CÉSAR SALINAS CARMONA**

**DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
M.I. LUIS MANUEL ARANDA MALTEZ**

**SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**

**DIRECTOR DE TESIS
DR. ALEJANDRO DURÁN HERRERA**

**CO-DIRECTOR
DR. KONSTANTIN SOBOLEV**

DEDICATORIA

A Dios por darme la bendición de poder estudiar.

A mis padres por su amor incondicional, ánimo y apoyo en todo momento.

A mi esposa, por estar a mi lado apoyándome y fortaleciéndome.

A mi hijo por sonreír y darme ánimo a continuar.

A Fernando Rodarte, Rubén Vélez, Miguel Chapa, Luis Marmolejo, Juan Molina y Carlos Herrada, por su amistad y consejos constantes.

A Mario Briones, Francisco González, Ismael Flores, Daniel Hernández y Eva González por ayudarme a sobrellevar el trabajo con su amistad.

A mis padres en Estructuras, Investigación y Tecnología del Concreto: M.C. Marcos García Kong (†), Dr. Horacio Ramírez de Alba y Dr. Konstantin Sobolev.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación, fue realizada en la Facultad de Ingeniería Civil - Instituto de Ingeniería Civil de la U.A.N.L., la cual ha estado dirigida durante este periodo administrativo por el M.I. Luis Aranda Maltez y el Ing. Oscar Moreira Flores, director de la administración anterior, a quienes agradezco su apoyo a lo largo de este proyecto.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Alejandro Durán Herrera por su valiosa colaboración, dirección, apoyo y por sus valiosos comentarios como Asesor de mi Tesis. Agradezco sinceramente al Dr. Konstantin Sobolev, por su amistad, ayuda, interés, sugerencias y apoyo como co-Asesor de Tesis y profesor. Al Dr. Jorge Gómez Domínguez y al Dr. Alan Castillo por sus revisiones y comentarios para la consumación de este trabajo.

A la Subdirección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Ingeniería Civil, especialmente al Dr. Pedro Valdez Tamez, por su colaboración y apoyo para la realización y finalización de esta tesis.

A la memoria del Dr. Raymundo Rivera Villarreal, por la realización de este programa doctorado, así como mi aceptación como alumno.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios, al proyecto "Dirección de Tesis entre la UANL, University of Texas at Austin y/o Instituciones de Educación Superior de la ANUIES", así como al Dr. Carlos Guerrero Salazar responsable de dicho proyecto.

Al Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción y al Departamento de Ecomateriales.

Agradezco los comentarios, sugerencias y enseñanzas por parte del Dr. Isaías Juárez, Dra. Lorena Garza y cada uno de los elementos que laboran en el Departamento de Ecomateriales.

Agradezco a mi familia por su apoyo y ánimo en todo momento, así como a todos mis amigos por estar conmigo todo este tiempo.

Principalmente agradezco a Dios, por darme la sabiduría, fortaleza, dirección y paciencia para la elaboración, desarrollo y conclusión de esta tesis.

**Dios es quien nos da todo
lo bueno y todo lo perfecto.
Santiago 1:17**

RESUMEN

Román Hermosillo Mendoza

Fecha de Terminación: Agosto, 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: INVESTIGACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, REOLÓGICAS Y MICRO-ESTRUCTURALES DE CEMENTOS ACTIVADOS MECANO-QUÍMICAMENTE

Número de páginas: 151

Candidato para el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales de Construcción y Estructuras

Área de Estudio: Ingeniería en Materiales Cementantes

Propósito y Método del Estudio: A lo largo del tiempo, diversas investigaciones se han desarrollado con el fin de incrementar las propiedades mecánicas y reológicas del cemento. En este sentido, se ha introducido el término de cementos de alto comportamiento, así como diversas técnicas para su producción, siendo una de ellas la activación mecanoquímica. La presente investigación está encaminada a estudiar las propiedades mecánicas, reológicas y microestructurales de sistemas cementantes producidos mediante la activación mecanoquímica, además de investigar el efecto ocasionado por los aditivos químicos y las adiciones minerales durante la activación.

De acuerdo al estudio realizado, el mecanismo de fragmentación durante la activación mecanoquímica, depende del tipo de molino e influye significativamente en la deformación estructural del cementante, en su distribución de tamaños de partículas y en su área superficial, las cuales repercuten en la fluidez y en la resistencia a la compresión. Por otra parte, la inclusión de aditivos químicos y adiciones minerales en la producción de materiales cementantes, permiten mejorar las propiedades reológicas y mecánicas respecto a los sistemas cementantes de referencia, siendo el aditivo base poliacrilato y el metacaolín, el aditivo químico y la adición de mejores resultados.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
RESUMEN	V
TABLA DE CONTENIDOS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XI
NOMENCLATURA	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL CEMENTO	2
1.1.1. FABRICACIÓN DEL CEMENTO	5
1.1.2. COMPOSICIÓN Y TIPOS DE CEMENTO	8
1.1.3. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO	10
1.2. FACTORES QUE MEJORAN LAS PROPIEDADES DEL CONCRETO	14
1.2.1. FINURA DEL CEMENTO Y CONTENIDO DE C_3S	14
1.2.2. ADICIONES MINERALES	16
1.2.2.1. Puzolanas naturales	16
1.2.2.2. Puzolanas artificiales	17
1.2.3. ADITIVOS QUÍMICOS	20
1.2.4. MOLIENDA EXCESIVA DEL CEMENTO	22
2. ANTECEDENTES	26
2.1. MECANOQUÍMICA.	27
2.2. ACTIVACIÓN MECÁNICA Y MECANOQUÍMICA.	28
2.3. MOLIENDA Y SUS PARÁMETROS.	30
2.4. APLICACIÓN DE LA ACTIVACIÓN MECANOQUÍMICA.	37

2.5. INNOVACIONES REALIZADAS AL CEMENTO.	41
2.6. ACTIVACIÓN MECANOQUÍMICA APLICADA EN SISTEMAS CEMENTANTES.	45
2.7. PATENTES PRODUCIDAS.	53
3. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.	56
4. METAS Y OBJETIVOS.	58
5. MÉTODOS Y MATERIALES.	60
5.1. MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	61
5.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	61
5.1.2. ANÁLISIS QUÍMICO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X	64
5.1.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	65
5.1.4. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS	67
5.1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	68
5.1.6. REOLOGÍA	69
5.2. MATERIALES	71
5.2.1. MATERIAS PRIMAS	71
5.2.2. ADICIONES MINERALES	72
5.2.3. ADITIVOS QUÍMICOS	74
5.2.4. OTROS	77
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	78
5.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	78
5.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	79
6. METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES.	82
6.1. MOLIENDA.	83
6.1.1. MOLINO DE BOLAS	83
6.1.2. MOLINO VIBRATORIO DE ALTA ENERGÍA.	84
6.2. SISTEMAS CEMENTANTES.	85
6.3. FABRICACIÓN, CURADO Y ENSAYE DE MORTEROS CON SISTEMAS CEMENTANTES.	86
6.3.1. PREPARACIÓN DE PASTAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE HIDRATACIÓN.	87
6.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X PARA SISTEMAS CEMENTANTES HIDRATADOS	88
6.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN SISTEMAS CEMENTANTES HIDRATADOS	88
6.3.4. REOLOGÍA EN PASTAS DE CEMENTO	88

7. TRABAJOS EXPERIMENTALES Y PROGRAMA FINAL.	90
7.1. ETAPA I, COMPORTAMIENTO DE ADITIVOS QUÍMICOS.	91
7.2. ETAPA II, OPTIMIZACIÓN DE MOLINO VIBRATORIO.	99
7.3. ETAPA III, USO DE ADICIONES MINERALES.	104
7.4. ETAPA IV, ESTADO DEL ADITIVO QUÍMICO.	105
7.5. PROGRAMA EXPERIMENTAL DEFINITIVO	107
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	110
8.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CEMENTANTES.	111
8.1.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS.	111
8.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	115
8.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.	116
8.1.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	119
8.2. CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CEMENTANTES EN PASTAS.	121
8.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	122
8.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	123
8.2.3. REOLOGÍA	130
8.3. CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CEMENTANTES EN MORTEROS.	135
8.3.1. DETERMINACIÓN DE FLUIDEZ.	135
8.3.2. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.	136
9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	139
BIBLIOGRAFÍA	144
ANEXO I	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Túnel bajo el río Támesis, en Londres, Inglaterra.	3
Figura 2	Composición de diferentes puzolanas de acuerdo al diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.	18
Figura 3	Algunos defectos creados por la activación mecánica y mecanoquímica de sólidos [30].	28
Figura 4	El cambio de área superficial, S , en el desarrollo de una reacción mecanoquímica [30].	30
Figura 5	Estructura molecular genérica del sulfonato de sodio polimelamina (PMS).	74
Figura 6	Estructura molecular genérica del sulfonato de sodio poli- β -naftaleno (PNS).	75
Figura 7	Estructura molecular genérica del co-polímero poliacrilato (PAE).	76
Figura 8	Diagrama de producción de adiciones complejas con aditivos: a) base melamina, b) base naftaleno y c) base policarboxilato.	77
Figura 9	Difracción de rayos-X del clínker.	78
Figura 10	Difracción de rayos-X del humo de sílice.	79
Figura 11	Espectroscopía infrarroja de la melamina.	79
Figura 12	Espectroscopía infrarroja del naftaleno.	80
Figura 13	Espectroscopía infrarroja del policarboxilato.	81
Figura 14	Difracción de rayos X de sistemas cementantes en Etapa I.	93
Figura 15	Distribución de Tamaños de Partículas de sistemas cementantes en Etapa I.	94
Figura 16	Desarrollo de la resistencia a la compresión en sistemas cementantes con relación a/sc constante.	97
Figura 17	Fluidez de sistemas cementantes en molino de bolas y relación a/sc constante.	97
Figura 18	Desarrollo de la resistencia a la compresión en sistemas cementantes con fluidez constante.	98
Figura 19	Sistemas cementantes de referencia y con humo de sílice.	100
Figura 20	Adiciones complejas con humo de sílice y aditivos PAE y PMS.	100
Figura 21	Desarrollo de resistencia de los sistemas cementantes, Etapa II.	103
Figura 22	Fluidez de sistemas cementantes en molino vibratorio.	104
Figura 23	Desarrollo de resistencia en sistemas cementantes con diferentes adiciones minerales.	105
Figura 24	Desarrollo de resistencia en sistemas cementantes de Etapa IV.	106
Figura 25	Fluidez en sistemas cementantes, Etapa IV.	107
Figura 26	Sistemas cementantes de referencia.	108
Figura 27	Sistemas cementantes con adiciones complejas que incluyen humo de sílice.	108
Figura 28	Sistemas cementantes con adiciones complejas que incluyen metacaolín.	108
Figura 29	Distribución de Tamaños de Partículas de los sistemas cementantes.	113
Figura 30	Micrografías del sistema CHS-PAE con 60 y 120 minutos de molienda.	115
Figura 31	Difracción de Rayos-X de CPN con 60 y 120 minutos de molienda.	117
Figura 32	Detalle de la DRX del CHS.	118
Figura 33	Detalle de la DRX del CMK.	119
Figura 34	Espectroscopía Infrarroja del CHS luego de 60 y 120 minutos de molienda.	120
Figura 35	Detalle de la Espectroscopía Infrarroja del CHS.	121
Figura 36	Desarrollo de hidratación del sistema cementante CPN-60 a través de DRX.	122

Figura 37	Microfotografías obtenidas para cuatro sistemas cementantes con 60 minutos de molienda y 1 día de curado: a) CPN, b) CHS, c) CMK, d) CMK-PMS.	124
Figura 38	Microfotografías de cuatro sistemas cementantes con 90 días de curado: a)CPN 120, b) CHS 60, c) CMK 120, d) CMK-PMS 60	125
Figura 39	Microfotografías obtenidas para sistemas cementantes con 120 minutos de molienda y 1 día de curado: a) CHS-PMS, b) CHS-PAE.	126
Figura 40	Microfotografías obtenidas para sistemas cementantes con 60 y 120 minutos de molienda y 90 días de curado: a) CPN 60, b) CPN 120, c) CHS 60, d) CMK-PMS 120, e)CHS-PAE 60, f) CMK-PAE 120.	128
Figura 41	Gráfica Esfuerzo Cortante vs. Velocidad de Corte para los sistemas cementantes con 60 minutos de molienda.	131
Figura 42	Ecuación para determinar viscosidad para el modelo de Herschel-Bulkley.	132
Figura 43	Fluidez en sistemas cementantes.	136
Figura 44	Desarrollo de la resistencia a compresión de sistemas cementantes en programa final.	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Óxidos, compuestos y abreviaturas comunes en la química del cemento.	6
Tabla 2	Porcentajes promedio de óxidos y fases minerales contenidos en el cemento.	8
Tabla 3	Composición especificada para los cementos portland por la Norma Oficial Mexicana.	9
Tabla 4	Frecuencias características para la técnica de Espectroscopia Infrarroja, para diferentes compuestos del cemento y aditivos químicos [30, 64, 70].	66
Tabla 5	Análisis químico por fluorescencia de rayos-X para las materias primas utilizadas.	73
Tabla 6	Programa de optimización del molino vibratorio de energía.	84
Tabla 7	Nomenclatura de sistemas cementantes.	86
Tabla 8	Composición de sistemas cementantes producidos en molino de bolas.	92
Tabla 9	Diferencia de volúmenes a partir de \emptyset_i , en sistemas cementantes de Etapa I.	95
Tabla 10	Área superficial y diámetro medio de sistemas cementantes en molino de bolas.	96
Tabla 11	Densidad en sistemas cementantes, Etapa II	101
Tabla 12	Diferencias de volúmenes a partir de \emptyset_i .	112
Tabla 13	Área superficial e incremento de los sistemas cementantes del programa definitivo.	114
Tabla 14	Tamaño de poro a través de MEB, para sistemas cementantes con aditivo PAE.	129
Tabla 15	Relación Ca/Si de los sistemas cementantes hidratados, por medio del EDX-MEB.	129
Tabla 16	Esfuerzo de cedencia y viscosidad para los sistemas cementantes en dos tiempos de molienda, tras 15 minutos de iniciar el mezclado.	133
Tabla 17	Esfuerzo de cedencia y viscosidad para los sistemas cementantes en dos tiempos de molienda, tras 30 minutos de iniciar el mezclado.	133
Tabla 18	Densidad de morteros en estado endurecido para los diferentes sistemas cementantes.	138

NOMENCLATURA

a. de C.	Antes de Cristo
ACI	American Concrete Institute
AMO	Activación Mecanoquímica
ASTM	American Society for Testing and Materials
AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
a/sc	Agua/Sistema cementante
CSH	Calcium Silicate Hydrate, Silicato de Calcio Hidratado
cm ²	Centímetros cuadrados
°C	Grados Centígrados
∅	Diámetro de Intersección
EMC	Energetically Modified Cement
g	Gramos
γ	Velocidad de corte
K	Consistencia
kg	Kilogramos
kN/s	Kilo Newton / segundo
KV	Kilo Volts
m ²	Metros cuadrados
m ³	Metros cúbicos
mm	Milímetros (1x10 ⁻³ metros)
μm	Micrómetro (1x10 ⁻⁶ metros)
MPa	Mega Pascales
n	Índice de incremento, relación con el modelo Newtoniano
η	Viscosidad
Pa	Pascales
PAE	Poliacrilato esterato/Policarboxilato
PMS	Polimelamina sulfonatada
PNS	Polinaftaleno sulfonatado
rps	Revoluciones por segundo
s	Segundos
s/sc	Arena/Sistema cementante
τ	Esfuerzo cortante
τ ₀	Esfuerzo de cedencia

1. INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la humanidad, el hombre se ha visto en la necesidad de utilizar materiales con el fin de construir estructuras que le permitan resguardarse de las inclemencias del medio ambiente, para ello, ha utilizado materiales como piedras y madera, los cuales fueron tal vez los primeros materiales utilizados. Actualmente, debido al desarrollo de la ciencia y la tecnología, se pueden utilizar materiales como el concreto, el acero, los polímeros y las fibras, entre otros. El concreto es el material de construcción más utilizado en todo el mundo gracias a su facilidad de producción, a su capacidad para moldear las estructuras de geometrías muy diversas, al desarrollo de su tecnología, su costo, sus propiedades mecánicas y su durabilidad.

El concreto ha sido utilizado desde hace aproximadamente 200 años, y actualmente se produce en más de 120 países. Se estima que en la actualidad, anualmente se producen más de 1.5 metros cúbicos de concreto por persona. El concreto es un material compuesto, constituido normalmente por arena, grava, agua y cemento; en esta combinación cada uno de los ingredientes son de relevante importancia en las propiedades del concreto ya sea en estado fresco o en estado endurecido y el cemento no es la excepción.

1.1. El Cemento

A lo largo de los años, los avances en investigación han permitido tener un mejor conocimiento del concreto, y a su vez maximizar su aprovechamiento a través de diversos cambios en su composición y estructura. Concretos auto-compactables, impermeables, resistentes al fuego, resistentes a los sulfatos, de endurecimiento (fraguado) rápido o lento, son solo algunos de los tipos de concreto que han surgido en los últimos años.

De manera paralela, son muchos los trabajos de investigación sobre cemento que se han desarrollado para mejorar el efecto que este ingrediente tiene en la trabajabilidad, la resistencia y la durabilidad del concreto. A través de

los años, se ha podido identificar que las características físicas y químicas del cemento están relacionadas con estas características del concreto. Aunado a esto, el desarrollo de la tecnología de los cementos ha producido cambios en los sistemas cementantes con el fin de producir un material que pueda ser utilizado de forma sencilla, y que cuente con las propiedades óptimas para su función.

La historia de los cementantes data desde hace más de 4000 años. Se han encontrado datos que muestran materiales cementantes compuestos a base de cal para la construcción de pirámides en Egipto, así como para otros tipos de construcciones en Europa. Posteriormente, se utilizaron mezclas de puzolanas y cal para hacer morteros en Roma, por un periodo de casi 300 años, en los cuales se encontró que la sangre, la grasa y la leche de los animales, mejoraban algunas propiedades del mortero. Se realizaron diversas investigaciones con materiales como arena gruesa, carbón de madera, tierra cocida, etc., pero esto solamente disminuyó la calidad de los morteros. En el año 1300, se tuvo que retroceder en las técnicas de producción de cementantes al incinerar cal y agregar puzolanas, principalmente volcánicas.



Figura 1. Túnel bajo el río Támesis, en Londres, Inglaterra.

En 1824, el inglés Joseph Aspdin introdujo por primera vez el cemento portland como una “piedra artificial”. Se trataba de una mezcla de arcilla fina

blanca (tiza) cuidadosamente calcinada en un horno vertical, a una baja temperatura y posteriormente enfriada de manera gradual. Le llamó cemento portland porque al endurecerse su forma era muy parecida a la roca portland, utilizada ampliamente para la construcción [1]. Cuatro años más tarde, este cemento es utilizado en la primera obra importante al construir un túnel bajo el río Támesis en Londres, Inglaterra (ver figura 1).

En el año de 1825 se crean las primeras fábricas de producción de cemento, en Inglaterra, Alemania y Francia. Es a partir de entonces que se crea una red de investigación respecto a este material. En 1938 se publica el primer libro sobre el tema del cemento, por C. W. Pasley, con el fin de difundir el conocimiento que existía sobre este material y orientar a los usuarios a profundizar en los conocimientos obtenidos hasta ese momento, así como el optimizar los resultados logrados [1].

Con el paso del tiempo, el cemento se ha convertido en el material de construcción más utilizado a nivel mundial. En la actualidad, existen más de 1500 fábricas que anualmente producen más de 800 millones de toneladas. Así mismo, se ha convertido en una importante área de investigación, prueba de ello es que a la fecha se han desarrollado más de mil libros respecto a este tema, así como el establecimiento de múltiples asociaciones e instituciones especializadas en el desarrollo y la investigación de este material.

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana, el cemento portland es un conglomerante hidráulico que al hidratarse se aglutina y endurece. Se obtiene mediante un proceso industrial, pulverizando a un grado de finura determinado una mezcla fría de arcilla y materiales calcáreos, previamente sometida a cocción para obtener un producto denominado clínker portland, al cual se le adiciona sulfato de calcio para regular el tiempo de fraguado [2].

1.1.1. Fabricación del cemento

La fabricación del cemento se lleva a cabo tras la molienda y el proporcionamiento de las materias primas, con el fin de contar con las cantidades óptimas de cal, sílice, alúmina y óxido de hierro. La caliza, que consiste primordialmente de carbonato de calcio, es la fuente más común de cal; otras materias primas como la dolomita, la pizarra, la calcita y la aragonita son también utilizadas. Los alúmino-silicatos son frecuentemente utilizados como la fuente primaria de sílice, las arcillas o el cieno son utilizados de preferencia ya que en su estado natural se encuentran finamente divididos; pero también son utilizados otros materiales arcillosos. La arcilla, además de sílice, contribuye con alúmina y óxido de hierro.

Se realiza un proporcionamiento cuidadoso y una molienda de las materias primas en prensas o molinos de bolas hasta obtener una finura similar a un polvo. El material molido es transportado y revisado hasta obtener su composición química uniforme. La función de procesar las materias primas es el asegurar que la alimentación de materiales sea de composición constante, finamente dividida y químicamente balanceada. Esto resulta en un cemento de composición uniforme y propiedades predecibles. Una mezcla uniforme también asegura que la temperatura del horno pueda mantenerse constante, cerca de la temperatura óptima. Información sobre el proceso de producción del cemento ha sido descrita previamente por diversos autores [3-5].

El clínker es un material compuesto por pequeños nódulos de entre 13 y 50 mm. Los óxidos que componen las materias primas, al ser incinerados, forman los compuestos 3CaOSiO_2 , 2CaOSiO_2 , $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$, $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$, principalmente, presentes en el clínker. Para los óxidos presentes en el clínker y para las fases que se desarrollan durante la clinkerización (horneado), se acostumbra utilizar abreviaturas, con el fin de facilitar su escritura.

Tabla 1. Óxidos, compuestos y abreviaturas comunes en la química del cemento.

<i>Óxido</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Abreviatura</i>
CaO	C	Silicato tricálcico	3CaO. SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	Silicato dicálcico	2CaO. SiO ₂	C ₂ S
Al ₂ O ₃	A	Aluminato tricálcico	3CaO. Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	Ferroaluminato tetra-cálcico	4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	M	Sulfoaluminato tetra-cálcico	4CaO. 3Al ₂ O ₃ . SO ₃	C ₄ A ₃ S
SO ₃	S	Silicato de Calcio Hidratado	3CaO. 2SiO ₂ . 3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃
H ₂ O	H	Sulfato de calcio dihidratado	CaSO ₄ . 2H ₂ O	CSH ₂

Los minerales del clínker no son una combinación pura, sino fases de cristales que contienen componentes de otras fases, además de sustancias químicas que no logran formar fases. Con el fin de identificar la diferencia entre combinaciones puras y los minerales del clínker, se han conservado las designaciones de alita y belita para los minerales principales del clínker: el C₃S y el C₂S, tal como los designó Törnebohm en 1897, el cual observó las fases microscópicamente, a pesar de que aun no conocía su composición [2-6].

La fase principal en la mayoría de los clinker de cemento portland es la alita. Existen tres formas de C₃S (monoclínica, triclínica y trigonal), las cuales difieren ligeramente en su estructura. Las propiedades mecánicas producidas por la alita en un cemento dependen no sólo de la presencia de iones en solución sólida, sino también de la existencia de defectos estructurales y de fisuras e irregularidades de dimensiones coloidales.

El óxido de Calcio (CaO) y el óxido de Magnesio (MgO) son fases no deseables en el clínker del cemento portland, porque pueden hidratarse lentamente, después de que el cemento se ha endurecido, provocando la expansión. El CaO se halla presente con toda probabilidad en todos los

clinker, en general debido a una reacción incompleta. El MgO, cuando se presenta, se deriva normalmente del CaO_3Mg de la caliza original.

Las arcillas y pizarras usadas en la fabricación del cemento portland suelen contener pequeñas cantidades de sulfatos y sulfuros, y el combustible usado contiene frecuentemente compuestos de azufre; de esta forma en el horno, a la temperatura de clinkerización, se produce SO_3 . Este reacciona con los álcalis presentes, que proceden de las materias primas o del combustible, para originar sulfatos alcalinos. Los fluoruros se encuentran ocasionalmente en las calizas. Pueden también añadirse deliberadamente como agentes fundentes o blanqueadores, o para evitar el efecto perjudicial del P_2O_5 .

La presencia de *álcalis* podría también causar pequeños aumentos en el contenido potencial de C_3S y, en ciertos casos, conducir a la formación de CaO libre, que de otra manera no ocurriría. La presencia de álcalis afecta el proceso de calcinación en tres formas: por formación de compuestos nuevos, por rebajar la temperatura de formación de líquido y por desplazamiento de los límites de las fases primarias [3-5, 7, 8].

El enfriamiento del clínker tiene un rol decisivo en su calidad y capacidad de molienda. Un enfriamiento rápido estabiliza el contenido de C_3S e incrementa la calidad de las fases de aluminatos. Un enfriamiento lento lleva a la transformación de C_3S en CaO libre y C_2S con pobres propiedades hidráulicas. Se ha demostrado también que un enfriamiento lento provoca la formación de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, que sufre pulverización espontánea, da menor resistencia mecánica que el $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y permite que el fundente cristalice por separado, originando dificultades en los tiempos de fraguado, debidas al C_3A cristalino, y también inestabilidad volumétrica, debido al MgO cristalino. El enfriamiento rápido, por otra parte, preserva la forma β del C_2S y tiende a enfriar el fundente en forma vítrea, minimizando así los efectos del C_3A y MgO, cuyos cristales son pequeños. Dependiendo del tipo de enfriamiento utilizado, el clínker disminuye su

temperatura de 1100°C a una temperatura entre 50 y 300°C, lo cual también ayuda en su transportación y molienda.

El papel del yeso, hemihidrato o anhidrita (entre un 4 y un 6%) es el controlar el comportamiento de fraguado, desarrollo de resistencia y estabilidad volumétrica. El yeso y el clinker son llevados a un molino de bolas, el cual es un tubo de diámetro aproximado a los 3 metros y longitud de 15 metros, en su interior se incluyen bolas de acero, las cuales al girar aplican una carga sobre las partículas de yeso y clinker, moliéndolas hasta obtener la finura deseada. A través de separadores, el material es llevado a las tres diferentes zonas del molino hasta lograr la finura necesaria, este material resultante es recuperado a través de filtros o separadores de aire, obteniendo como producto final el cemento.

1.1.2. Composición y tipos de cemento

La composición química del cemento varía de acuerdo a su función, con el fin de no variar su comportamiento, se han establecido rangos para los óxidos principales que lo componen. Su composición puede ser determinada por un análisis químico (ver Tabla 2). Los óxidos mayoritarios en el cemento son el CaO, SiO₂, Al₂O₃ y el Fe₂O₃. Los óxidos minoritarios, son el MgO, K₂O₃ y el SO₃. Como resultado del análisis, se obtiene la pérdida por ignición, que representa la cantidad de cemento, en masa, que se pierde al ser calentado a 1050 °C.

Tabla 2. Porcentajes promedio de óxidos y fases minerales contenidos en el cemento.

CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃
45 - 65%	20 - 25%	4 - 8%	2 - 4%
C₃S	C₂S	C₃A	C₄AF
40 - 70%	20 - 25%	2 - 15%	0 - 15%

Cuando la composición química de un cemento es conocida, es posible calcular la constitución mineralógica del cemento a través de diferentes métodos, siendo el más conocido el método de Bogue. Además de este método, es posible obtener la composición mineralógica del cemento a través de diversas técnicas, como microscopía óptica, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos-X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, análisis térmico, entre otras. Es importante determinar la composición del cemento portland, debido a que puede afectar las propiedades del concreto o mortero, ya sea de manera positiva, o negativa.

Tabla 3. Composición especificada para los cementos portland por la Norma Oficial Mexicana.

Cemento Portland		Clinker Portland + sulfato de calcio	Componentes principales				Componentes minoritarios
Tipo	Denominación		Puzolanas	Escoria granulada de alto horno	Humo de sílice	Caliza	
CPO	Cemento Portland Ordinario	95-100	–	–	–	–	0-5
CPP	Cemento Portland puzolánico	50-94	6-50	–	–	–	0-5
CPEG	Cemento Portland con escoria granulada de alto horno	40-94	–	6-60	–	–	0-5
CPC	Cemento Portland compuesto	50-94	6-35	6-35	1-10	6-35	0-5
CPS	Cemento Portland con humo de sílice	90-99	–	–	1-10	–	0-5
CEG	Cemento con escoria granulada de alto horno	20-39	–	61-80	–	–	0-5

Basados en su composición química, y de acuerdo a la norma mexicana N.CMT.2.02.001, existen seis tipos de cemento: cemento portland ordinario (CPO), cemento portland puzolánico (CPP), cemento portland con escoria granulada de alto horno (CPEG), cemento portland compuesto (CPP), cemento

portland con humo de sílice (CPS) y el cemento con escoria granulada de alto horno (CEG) (Tabla 3). Además, de acuerdo a su resistencia mecánica a la compresión se pueden subdividir en cinco clases: 20, 30, 30R, 40, 40R, las cuales determinan la resistencia mínima a compresión tras un periodo de 28 días y a los 3 días de edad para los que tienen la letra R [2].

1.1.3. Hidratación del cemento

Debido a la composición heterogénea del cemento, una vez que entra en contacto con el agua al producirse una pasta, se lleva a cabo un proceso de hidratación consistente en diversas reacciones simultáneas, sin embargo no todos los compuestos se hidratan a la misma velocidad, por ejemplo, los aluminatos se hidratan primero que los silicatos.

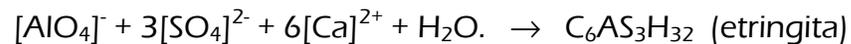
La pérdida de consistencia y solidificación de la pasta de cemento portland, es determinada en gran parte por el desarrollo de la reacción de hidratación de los aluminatos. El endurecimiento está dado por el desarrollo de la reacción de hidratación de los silicatos.

HIDRATACIÓN DE LOS ALUMINATOS

La reacción del C_3A con el agua es inmediata, los hidratos cristalinos se forman rápidamente generando a su vez una gran cantidad de calor, de hecho, de no ser por el yeso, los hidratos se producirían demasiado rápido, haciendo imposible la utilización del cemento portland como hoy se conoce. Los productos de hidratación formados por el C_3A , son similares estructuralmente a los formados por el C_4AF , sin embargo las propiedades de éste último dependen básicamente de su composición química y de la temperatura de su formación.

Dependiendo de la concentración de iones aluminato y sulfato en la solución, el producto formado puede ser trisulfoaluminato de calcio hidratado,

o monosulfoaluminato de calcio hidratado. El primero se cristaliza en forma de agujas cortas prismáticas y su nombre mineral es etringita. El segundo es llamado bajo sulfato y se cristaliza como placas delgadas hexagonales. La etringita es normalmente el primer hidrato en cristalizarse durante la primera hora de hidratación, y cuando su contenido es excesivo, la pasta o el concreto pueden expandirse y agrietarse. Su reacción química se lleva a cabo de la siguiente manera:



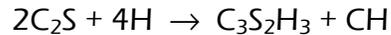
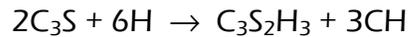
Además de lo anterior, la etringita contribuye a la consolidación y solidificación de la pasta de cemento y a la resistencia inicial. Sin la presencia del yeso, el C_3A reacciona inmediatamente con el agua lo que da lugar a una gran cantidad de productos de hidratación, los cuales pueden originar el fraguado en pocos minutos, disminuyendo de manera significativa la fluidez de la pasta. Esto no es un aspecto deseable, debido a que la pasta o concreto deben permanecer en estado fresco por lo menos algunas horas para facilitar su colocación, compactación y acabado [3-5,8].

HIDRATACIÓN DE LOS SILICATOS

La hidratación del C_3S y el C_2S produce una familia de silicatos de calcio hidratados, llamados comúnmente C-S-H (Calcium silicate hydrate), los cuales son similares en su estructura pero no en su contenido de agua y relación calcio/silíce. Esta fase representa entre un 50 y un 60% del volumen de los sólidos en una pasta de cemento hidratada y es el que brinda la resistencia característica de un concreto.

Además del C-S-H, se producen igualmente hidróxidos de calcio, los cuales constituyen entre un 20 y un 25% del volumen de los productos de hidratación de una pasta de cemento hidratada. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$, también conocido

como portlandita o cal hidratada, cuenta con una estequiometría definida, y tiende a formar grandes cristales con una morfología de prismas. Ambos productos de hidratación (C-S-H, Ca(OH)₂) son generados a través de las siguientes reacciones estequiométricas:



De acuerdo a cálculos realizados, al hidratarse el C₃S, sus productos están conformados por 61% de C-S-H y 39% de Ca(OH)₂, mientras que al hidratarse el C₂S se produce 82% de C-S-H y un 18% de Ca(OH)₂. El agrupamiento de los productos de hidratación de la pasta se debe principalmente a la formación de hidratos de silicatos de calcio, por lo que se puede obtener un cemento con mejor resistencia última (edades posteriores a 28 días) cuando se tiene un alto contenido de C₂S. Por otro lado, las propiedades de durabilidad de un cemento endurecido expuesto a ambientes ácidos y sulfatados se reducen debido a la presencia de hidróxidos de calcio, por lo que un cemento con alto contenido en C₂S debe ser más durable [5, 8].

PROCESO DE HIDRATACIÓN

El proceso de hidratación puede resumirse en cinco etapas principales, las cuales pueden ser descritas de la siguiente manera: Etapa I, periodo inicial de hidratación (0-15 minutos); Etapa II, periodo de inducción (15 minutos-4 horas); Etapa III, periodo de aceleración y fraguado (4-8 horas); Etapa IV, periodo de desaceleración y endurecimiento (8-24 horas) y Etapa V, periodo de curado (1-28 días) [7-8].

Etapa I: En esta etapa, se disuelve el silicato tricálcico y se precipita una capa de gel C-S-H sobre la superficie de las partículas de cemento. Los productos de hidratación crecen a una velocidad determinada por la concentración de

compuestos iónicos (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , SO_4^{-2}), por su disponibilidad en los lugares de reacción y por la cantidad de agua disponible en la superficie de las partículas de cemento. Esta etapa, además, se caracteriza por un incremento en la concentración de Ca^{+2} y OH^- en la fase líquida, principalmente debidos a la hidratación del C_3S principalmente. El aluminato tricálcico se disuelve y reacciona con los iones presentes de Ca^{+2} y SO_4^{-2} , formando una precipitación de etringita en la superficie del cemento.

Etapa II: También es conocida como “periodo de inactividad”, debido a que la velocidad de hidratación se retarda significativamente durante algunas horas, mientras que la hidratación de los minerales del clínker se desarrolla lentamente. En esta etapa son predominantes las reacciones del aluminato tricálcico y el crecimiento de la concentración de hidróxido de calcio llega a su máximo. Además, en esta etapa la concentración de sulfatos toma un lugar importante al iniciarse el fraguado, se presenta un crecimiento de los cristales de etringita y un incremento de la producción de la fase C-S-H.

Etapa III: Esta es una etapa de aceleración; se presenta un incremento en la velocidad de hidratación del cemento, el cual está controlado por un crecimiento de los productos de hidratación resultantes. Además se presenta la hidratación de la belita, la cual produce una precipitación de portlandita. En esta etapa el sulfato de calcio se disuelve completamente y se presenta una nueva formación de la fase etringita.

Etapa IV: Se presenta una desaceleración de los procesos de hidratación durante esta etapa. Los constantes cambios de velocidad en la hidratación, pueden presentarse debido a la ruptura de la capa protectora de los hidratos y al crecimiento del C-S-H y del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El crecimiento de la fase C-S-H continúa debido a la constante hidratación de los silicatos de calcio, de hecho, la hidratación del C_2S se incrementa con el paso del tiempo.

Etapas IV: Cuando se tiene una cantidad suficiente de agua a través del curado, el proceso de hidratación continúa hasta que el cemento original se consume. Sin embargo, el residuo de partículas de cemento no-hidratadas puede persistir aún en pastas a edades avanzadas (> 28 días) [5, 8].

1.2. Factores que mejoran las propiedades del concreto

A través de las primeras aplicaciones prácticas del cemento portland y de los primeros trabajos de investigación, se identificó a la resistencia a la compresión como una de sus principales fortalezas. En ese sentido, gran parte de los trabajos posteriores han estado orientados a incrementar su resistencia y el desarrollo de esta. Hoy en día se encuentran en desarrollo un sinnúmero de proyectos encaminados a mejorar las propiedades mecánicas, físicas, químicas y reológicas de los cementos. Como resultado de trabajos previos se han identificado diversos factores que repercuten de manera directa en una o varias de estas características, a continuación se mencionan una serie de factores que influyen directamente en las propiedades.

1.2.1. Finura del cemento y contenido de C_3S

El cemento portland ordinario, durante su primer periodo de producción (entre 1900 y 1910), era un material grueso y de baja resistencia, con el cual no se obtuvieron resistencias superiores a los 25 MPa, presentaba una finura Blaine de aproximadamente $185 \text{ m}^2/\text{kg}$, y un contenido menor al 30% de silicato tricálcico. Sin embargo, a raíz de la Primera y la Segunda Guerra Mundial, por la necesidad de reconstruir numerosos pueblos y ciudades, se generó una gran necesidad de incrementar la velocidad en la construcción, lo cual despertó el interés de producir cementos de alta resistencia. Con este fin, se adoptaron dos

medidas para incrementar la resistencia del cemento: incrementar el contenido de C_3S , e incrementar la finura [9].

Durante algunos años, con el fin de ofrecer un producto que otorgara una alta resistencia a la compresión en un corto tiempo, las principales compañías productoras de cemento, se dedicaron a fabricar cementos muy finos. A finales de la década de los 20's, la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), no especificaba un valor máximo de finura para el cemento portland, sólo un mínimo. Entre 1930 y 1935, la finura del cemento se incrementa a aproximadamente $300 \text{ m}^2/\text{kg}$, por lo que surgieron especificaciones que pudieran limitar este crecimiento [10-12].

Principalmente, estas especificaciones tuvieron mayor valor en los siguientes veinte años, puesto que muchos edificios construidos en la década de los 30, sufrieron fuertes daños en su estructura. El concreto, debido a lo fino del cemento y su alta reactividad, producía una cantidad mayor de calor a la esperada, generando grietas en la estructura. Debido principalmente a las bajas temperaturas en EE.UU., los ciclos de humedecimiento-secado, calentamiento-enfriamiento y congelamiento-descongelamiento, también afectaron adversamente las propiedades mecánicas de las estructuras.

A partir de esta etapa, se tomaron diferentes medidas con el fin de frenar la tendencia a disminuir el tamaño de partícula del cemento. La ASTM, en 1934 propuso como límite máximo de finura $307 \text{ m}^2/\text{kg}$. Además, se realizaron diversas investigaciones que demostraban que el contenido de yeso adicionado debería ser incrementado al producir cementos más finos, principalmente los que presentaban altos contenidos de aluminato tricálcico, esto debido a que su propósito era el de regular la hidratación de este compuesto [10].

En los años posteriores, entre 1950 y 1970, la finura del cemento alcanzó valores de $340 \text{ m}^2/\text{kg}$., sin embargo, en este lapso se incrementó el contenido

de silicato tricálcico (de 30% en 1930 a 50% en 1970) como un medio para incrementar la resistencia mecánica a la compresión a edades tempranas en el concreto. La Asociación Americana de Caminos y Transportes Oficiales Estatales (AASHTO, por sus siglas en inglés) decidió tomar medidas preventivas respecto al incremento de finura, y estableció como límite máximo $420 \text{ m}^2/\text{kg.}$, debido principalmente a que se continuaron presentando daños en las estructuras fabricadas con cementos modernos.

1.2.2. Adiciones minerales

La utilización de adiciones minerales dentro del material cementante, tuvo su inicio al pretender disminuir el costo, el calor de hidratación de los materiales cementantes y el consumo de energía dentro del proceso de fabricación del cemento. Sin embargo, se ha comprobado que reemplazar una cantidad de cemento por una adición mineral, igualmente ayuda a incrementar las propiedades de resistencia mecánica a la compresión y durabilidad del concreto y la sustentabilidad del material. Son adiciones minerales el humo de sílice, la ceniza volante, la escoria granulada de alto horno, las puzolanas naturales, entre otras.

1.2.2.1. Puzolanas naturales

Tal vez el primer material que se utilizó como reemplazo del cemento en el concreto, fueron las puzolanas naturales, pues se tienen indicios de su utilización como ingredientes del concreto base cemento portland desde 1920. Estos materiales provienen de vidrios volcánicos ricos en sílice, como el ópalo, la caolinita calcinada, algunos tipos de arcillas, o una combinación de los anteriores. La mayoría de las puzolanas incluyen más de un constituyente activo, y la proporción activos- inertes puede variar sustancialmente de acuerdo a su origen [13]. De acuerdo a la ASTM C618, la puzolana es un material sílico o

sílico-aluminoso, que por sí solo posee poco o nulo valor cementante, pero que finamente dividido y en presencia de humedad, reacciona químicamente con la portlandita a temperatura ordinaria para formar compuestos con propiedades cementantes [14].

Las puzolanas naturales incrementan la plasticidad y la trabajabilidad del concreto fresco y disminuyen la tendencia al sangrado y la segregación. Las puzolanas naturales normalmente incrementan el consumo de agua del concreto, pero se utilizan normalmente aditivos que reducen el contenido de agua. La resistencia a la compresión, se reduce de cierta manera dentro de los primeros días posteriores al fraguado, sin embargo, llega a incrementarse a edades avanzadas (>28 días), principalmente cuando se cuenta con un sistema de curado eficiente.

1.2.2.2. Puzolanas artificiales

De la misma manera, la utilización de puzolanas artificiales ha permitido una mejoría sustancial en numerosas características de los materiales cementantes. Las puzolanas artificiales son subproductos de diferentes procesos industriales, son utilizadas en sustitución del cemento debido principalmente a su reactividad. Las puzolanas artificiales más utilizadas comúnmente son: la escoria de alto horno, la ceniza volante y el humo de sílice son los materiales más comunes.

CENIZA VOLANTE

La ceniza volante es un subproducto de los hornos que emplean carbón mineral como combustible para producir energía eléctrica. Su primera utilización como adición mineral fue alrededor de 1930, sin embargo su uso de manera industrial se llevó a cabo hasta 1950, llegando a reemplazar hasta un 35% en peso de cemento. De acuerdo a investigadores, para 1979 la ceniza

volante era utilizada en aproximadamente en un 35 % por las compañías de concreto premezclado de los EE.UU. [15].

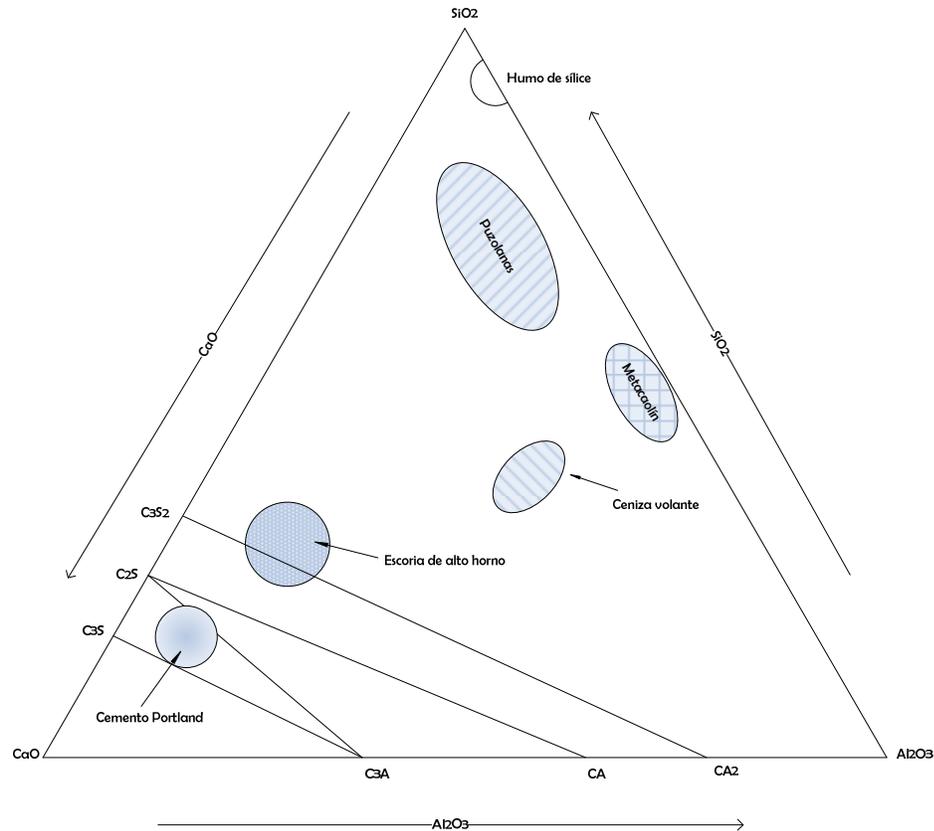


Figura 2. Composición de diferentes puzolanas de acuerdo al diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Esta puzolana artificial ha sido utilizada como reemplazo parcial del cemento y/o adición como agregado fino. De ambas maneras, la ceniza volante muestra una reducción en la segregación y sangrado del concreto; además, a una edad de 28 días, un reemplazo de hasta 20% del cemento produce una resistencia mecánica a la compresión igual a un cemento normal. Sin embargo, el principal incremento en la resistencia por la adición de esta puzolana artificial se ha logrado a edades posteriores a los 28 días [16].

ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO

La escoria granulada de alto horno es un subproducto no metálico durante la producción del hierro y el acero. Al realizarse la limpieza de los hornos para la producción del hierro, se libera el hierro fundido, el cual contiene escoria fundida flotando. Ambos materiales son separados utilizando una especie de malla que atrapa la escoria y permite el flujo del hierro hacia un recipiente en el cual es capturado. La escoria es tratada posteriormente y su forma, la cual depende de su método de enfriamiento, puede ser granulada, enfriada al aire, en espuma y en esferas. La escoria granulada ha sido utilizada como ingrediente en morteros desde hace más de 200 años, además de que se han fabricado cementos con escoria en Europa desde hace poco más de 100 años. Su utilización como adición mineral fue iniciada en Sudáfrica, entre 1945-1955, y para 1968, casi 500,000 toneladas eran utilizadas anualmente en proyectos de construcción [13, 14].

El aumento en el uso de la escoria granulada, se debe en gran medida al aporte que genera sobre las propiedades de los materiales cementantes con sustituciones hasta de 60% por peso del cemento. Este material produce un incremento en la resistencia a la compresión a edades avanzadas. Por otro lado, incrementa la impermeabilidad de la matriz cementante y por consiguiente su resistencia al ingreso de agentes nocivos para el concreto como los iones cloro.

HUMO DE SÍLICE

Es un subproducto de los procesos de producción del metal silíceo o aleaciones ferro-silíceas en un horno de arco eléctrico. Ha sido utilizado a partir de la década de los 70's, cuando se requería que este material fuera consumido de alguna manera debido a su gran impacto ambiental. Este material, presenta un alto contenido de dióxido de sílice amorfo en partículas redondas muy finas,

es recolectado de gases que escapan de los hornos y en el aire representa un agente que contamina la atmósfera y que puede provocar problemas de salud.

El principal aporte de este subproducto, ha sido en la resistencia a la compresión, pues las resistencias que arrojan los concretos con este material pueden compararse con los obtenidos en concretos con ceniza volante o escoria de alto horno. El humo de sílice genera altas resistencias a partir de los 3 días de edad debido principalmente a tres características de este material: su alto contenido de SiO_2 , la estructura principalmente amorfa del SiO_2 y su finura [17].

METACAOLÍN

El metacaolín es un mineral procesado que surgió recientemente como adición mineral (1990) y se produce al calcinar arcilla de caolín a temperaturas entre 500 y 600 °C. A diferencia de los subproductos, su producción requiere un refinamiento del material con el fin de remover las impurezas inertes y de mantener un control en el tamaño de partículas

Este material ha causado gran impacto en su utilización, pues además de presentar grandes ventajas al reducir la permeabilidad y por ende un aumento en la durabilidad del concreto, su actividad puzolánica y la resistencia mecánica que aporta a la compresión es comparable o mayor a la que proporciona el humo de sílice o a la ceniza volante a edades tempranas. Por otra parte, su color es una ventaja al permitir su utilización en aplicaciones arquitectónicas [18-19].

1.2.3. Aditivos químicos

A pesar de los beneficios que le proporcionan al concreto las adiciones minerales, como son: resistencia a la compresión, reducción del sangrado, reducción del ataque por sulfatos, reducción del deterioro por congelamiento-

descongelamiento, entre otros, en la mayoría de los casos, su principal desventaja es su alto consumo de agua. En estos casos, para contrarrestar esta deficiencia se pueden utilizar algunos aditivos químicos que permiten mantener una fluidez y una trabajabilidad apropiadas sin modificar la relación agua/cementante del sistema. Aunado a lo anteriormente descrito, el uso de estos aditivos puede conducir a incrementar la resistencia a la compresión y la durabilidad del concreto endurecido.

Los aditivos químicos han sido determinantes para la producción de los concretos de alto comportamiento. En últimas fechas, se han creado diferentes tipos de aditivos con el fin de mejorar las propiedades del concreto en diferentes áreas, como son: modificadores de fraguado (acelerantes o retardantes), agentes inclusores de aire, inhibidores de corrosión, controladores de reacción álcali-agregado, reductores de contracción, anti-sangrado o anti-segregación, superfluidificantes o super-reductores de agua, entre muchos otros.

La ASTM 494 define a los aditivos químicos como materiales que reducen el agua requerida, modifican el tiempo de fraguado, o producen ambos efectos, al ser agregados en cantidades pequeñas al concreto de cemento hidráulico [20]. Un aditivo acelerante incrementa la velocidad de fraguado y desarrolla una mayor resistencia a temprana edad en el concreto. Un aditivo retardante disminuye la velocidad de fraguado del concreto.

Los aditivos químicos, han sido diseñados y utilizados con diferentes propósitos, entre los cuales se puede mencionar: economía en el proporcionamiento del concreto; obtención de los requerimientos especificados en los trabajos, tales como límites en la relación agua/cementante; incrementar la calidad del concreto fresco (mayor o igual fluidez a menor contenido de agua) y endurecido (mayor resistencia, menor permeabilidad, mayor

durabilidad); inducción de propiedades deseables como el control de fraguado, etc. [21].

De acuerdo a su efectividad, el ASTM clasifica a los aditivos reductores de agua en dos categorías: reductores de agua (WR, reducción del agua de 5% o más, tipo A), y reductores de agua de alto rango (HRWR, reducción de agua de 12% o más, tipo F), los cuales actualmente pueden lograr una reducción de hasta un 30%. Además, se pueden clasificar por primera, segunda y hasta tercera generación y de acuerdo a su influencia en tiempos de fraguado (D: WR y retardante, E: WR y acelerante, G: HRWR y retardante), etc.

Por otra parte, de acuerdo a su composición, existen dos tipos principales de estos aditivos: polímeros sulfonatados y carboxilados. Los aditivos con base sulfonato, han sido los más importantes en el grupo de alto rango. De este grupo se derivan los aditivos con base naftaleno, los cuales fueron el primer tipo de reductores de alto rango en el concreto, así como los aditivos con base poli-melamina. Dentro de los polímeros carboxilados, se han utilizado dispersantes altamente efectivos, como es el caso del policarboxilato, desde principios de la década de los 80 's [7].

1.2.4. Molienda excesiva del cemento

En los últimos años, se ha desarrollado una tendencia por modificar la distribución de tamaños de partículas del cemento, incrementando su cantidad de finos. Estudios se han realizado mostrando las bondades de obtener un cemento que contenga una distribución de tamaños de partículas "ideal", mostrando que se obtendría principalmente un material con un calor de hidratación un poco más elevado, pero a su vez la resistencia mecánica a la compresión se elevaría al presentarse una menor permeabilidad en el concreto endurecido [22-23]. Además de su calor de hidratación, la desventaja más

importante de este material es su costo elevado, al implementarse diferentes separadores dentro de la producción del cemento.

Con esto como base, el desarrollo de los materiales cementantes se ha dirigido a modificar la superficie y distribución de tamaños de partículas durante la molienda, no haciendo énfasis en su distribución, sino en una disminución en el tamaño de las partículas, creando así partículas de cemento altamente reactivas. En este caso, se puede nombrar la producción de materiales Cementantes Modificados Energéticamente (EMC, por sus siglas en inglés), cementos micro-finos o ultra-finos y activación mecanoquímica del cemento.

CEMENTO MICRO Y ULTRA-FINO

El cemento microfino es un cemento portland tipo I, que tiene una finura Blaine de $900 \text{ m}^2/\text{kg}$ y un tamaño promedio de partículas de 3.2 micrómetros. Es ampliamente utilizado como lechada o pasta para reparaciones, de la misma manera que el cemento ultrafino [24].

Un cemento ultrafino es aquel en el que el 90% de su peso tiene un tamaño menor a $5\mu\text{m}$, su tamaño promedio es de $2.5\mu\text{m}$, tiene una finura Blaine de $1,710 \text{ m}^2/\text{kg}$ y se compone de 55% de pumicita, 45% de cemento portland tipo V y 1.5% de superfluidificante por peso de cemento. Este material se produce mediante una molienda que debe llevarse a cabo en un ambiente húmedo o seco. Este tipo de cementantes se utiliza generalmente para lechadas (grouts) ó morteros, obteniendo una baja permeabilidad y una alta resistencia mecánica a la compresión. Son pocos los reportes que existen sobre este material en concreto, sin embargo se han obtenido incrementos importantes en la resistencia a la compresión de estos concretos a edades tempranas [25].

CEMENTO MODIFICADO ENERGÉTICAMENTE (EMC)

El cemento modificado energéticamente se produce por una intensa molienda/activación de un cemento portland ordinario y una mezcla de adiciones minerales y/o agregados finos. Esta molienda origina que las partículas se fracturen y/o fragmenten, incrementando la superficie específica y por consiguiente el área de contacto entre partículas y su reactividad.

Este proceso fue desarrollado en la Universidad de Tecnología en Luleå, Suecia, en 1994 y se desarrolla al producirse una molienda de cemento portland y una adición mineral (humo de sílice, ceniza volante o incluso arena sílica), en proporción 50/50, hasta obtener una finura de 550 a 600 m²/kg. Concretos producidos con cementos EMC han demostrado una gran durabilidad en condiciones severas de exposición a los ciclos de congelamiento-descongelamiento, ciclos de saturación/secado en soluciones de cloruro de sodio, además los EMC incrementan la resistencia mecánica a la compresión a edades tempranas [26].

ACTIVACIÓN MECANOQUÍMICA DEL CEMENTO

A la par de los métodos anteriormente descritos, surgió la activación mecanoquímica del cemento. Este método se desarrolló a partir de una molienda excesiva de los componentes del cemento; en algunos casos, se han llegado a introducir a la molienda algunas adiciones minerales, así como aditivos químicos. Las partículas son sujetas a una gran cantidad de impactos, los cuales causan el desarrollo de deformaciones plásticas, elásticas y por cortante, lo que conlleva a que la superficie del material se modifique, presentando fracturas, amorfización e incluso reacciones químicas en estado sólido [27-28].

La activación mecanoquímica (AMO) es un procedimiento que ha sido utilizado en otras áreas de investigación, principalmente en solventes, sin

embargo fue a partir de 1970 cuando se comenzó a utilizar la activación mecánica como método para mejorar el desempeño de los cementos. El objetivo principal de la AMO, es el obtener cambios estructurales en las partículas, y no solo el reducir su tamaño.

2. ANTECEDENTES

2.1. Mecanoquímica.

La mecanoquímica, como ciencia, es una rama de la química desarrollada plenamente a finales del siglo XIX, sin embargo, sus inicios se remontan a tiempos muy antiguos, se puede decir incluso que se lleva a cabo de manera intuitiva desde hace siglos. Al diluir sal o azúcar en agua, es fácil observar que el proceso de disolución se acelera al encontrarse con una mayor finura. Se puede decir entonces, que los procesos mecanoquímicos utilizan energía mecánica para activar las reacciones químicas de los materiales, desarrollando cambios estructurales en ellos.

En investigaciones recientes, se han encontrado algunos textos escritos aproximadamente en el año 315 a. de C., por Teofrastus, de Eresos, Grecia, en los cuales publicó métodos utilizados para la obtención del mercurio a través de la molienda de cinabrio (mineral compuesto principalmente por mercurio) mezclado con vinagre, utilizando mortero y pistilo de cobre [29]. En el siglo XIX, se realizaron numerosas investigaciones sobre conminución y morteros por Michael Faraday, las cuales fueron plasmadas en su libro *Chemical Manipulation*. Sin embargo, los inicios de la mecanoquímica se desarrollaron principalmente en 1890, como lo indican algunas publicaciones de Carey Lea, en las cuales se estudian los efectos de la molienda en las propiedades de algunas sustancias (entre ellas la plata y el mercurio), y se señala a la energía mecánica como la principal responsable de las reacciones químicas, y no al calentamiento producido localmente, como se creía anteriormente.

Wilhelm Ostwald introdujo el término mecanoquímica en 1891 definiéndola como la *rama de la química que se refiere a los cambios químicos o fisicoquímicos de sustancias en cualquier estado debidos a la influencia de energía mecánica*. En ese tiempo, se desarrollaron diversas teorías con el fin de explicar la razón de la iniciación de las reacciones químicas luego de un proceso mecánico: Bowden, Taylor y Yoffe presentaron investigaciones en 1952, en las

que concluían que al realizar procesos de fricción se producían altas temperaturas y que debido a estas se presentaban pequeñas grietas en los materiales ensayados; Thiessen, Meyer y Heinicke, mostraron en 1967 un modelo en el cual una gran cantidad de energía se liberaba en el lugar exacto de la colisión de las partículas, siendo responsable de la formación de un estado plasmático caracterizado por fragmentos excitados de la sustancia en un periodo de tiempo muy pequeño; en 1974, Gutman mencionó que la acción mecánica daba pie a dislocaciones en la superficie, incrementando el área superficial y por consecuencia la actividad química.

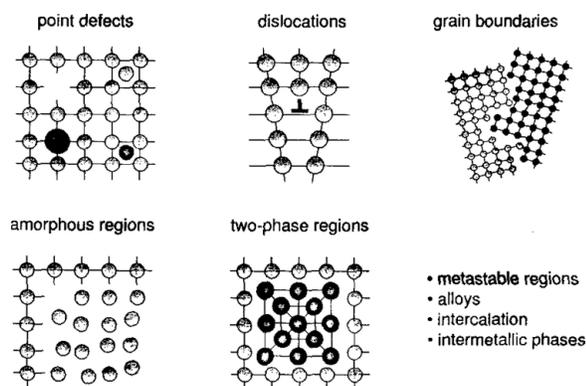


Figura 3. Algunos defectos creados por la activación mecánica y mecanoquímica de sólidos.

La activación mecanoquímica, más allá de ser un proceso de reducción de tamaños de partículas, conlleva a la generación de nuevas superficies, formación de dislocaciones y defectos puntuales en la estructura cristalina, transformaciones de fase en materiales polimórficos, reacciones químicas, descomposición, cambio iónico, oxidación reducción, entre otros sub-procesos, (Fig. 3).

2.2. Activación mecánica y mecanoquímica.

Adolf Smékal fue el primero en introducir el término *activación mecánica*, describiéndola como “un proceso que involucra un incremento en la capacidad

de una sustancia de reaccionar sin presentar cambios químicos". Sin embargo, esta definición fue variando según las observaciones realizadas por investigadores. Butyagin, describió la activación mecánica como un incremento en la capacidad de reaccionar al producirse cambios en una estructura sólida, mientras que otros investigadores encontraron diferentes características como: lentos cambios de estado tras interrumpir las fuerzas mecánicas aplicadas, calentamiento, formación de nuevas superficies, combinación de partículas, absorción, imperfecciones, cambios químicos entre partículas añadidas, entre otras.

Actualmente, la activación mecánica es considerada como *un proceso integrado por diversas etapas generadas tras cambios energéticos y una cantidad de energía acumulada en los sólidos*. Cuatro procesos importantes son unificados a través del término activación mecánica de acuerdo a Boldyrev y Tkakova: la acumulación de defectos en la superficie, la amortización, la formación de áreas polimorfas y las reacciones químicas. Es importante resaltar que los objetivos seguidos por la activación mecánica son los cambios estructurales, no la reducción de tamaño, sin embargo, la reducción de tamaño se lleva a cabo de manera simultánea durante la activación mecánica.

La *activación mecanoquímica*, se desarrolla al fracturar un material sólido generando una serie de transformaciones superficiales, la energía aplicada es capaz de romper la estructura cristalina produciendo grietas y superficies nuevas. Este proceso se puede mostrar a través del desarrollo de la figura 4. En la etapa I se observa el crecimiento progresivo del área superficial durante la activación, su destrucción ocurre a través de una separación de los cristales. En las etapas II y III se desarrollan los procesos de deformación plástica y desorden de partículas. Al llevarse a cabo la dispersión de partículas se desarrolla simultáneamente la formación de partículas secundarias. En estas etapas se llevan a cabo reacciones químicas en los contactos entre partículas secundarias formadas. En la etapa III puede ocurrir además la cristalización de productos de

la fase sólida. El tiempo de desarrollo de estas etapas varía dependiendo de la cantidad de energía mecánica, llegando a eliminarse la última etapa cuando se proporciona una cantidad de energía pequeña [30].

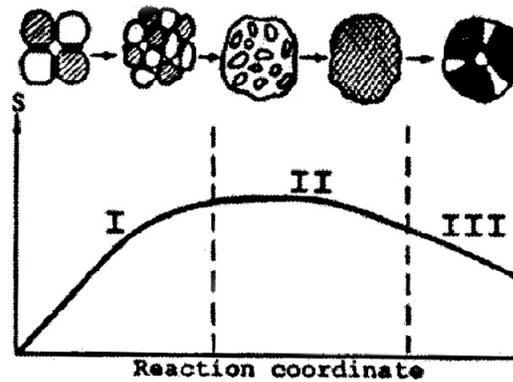


Figura 4. El cambio de área superficial, S , en el desarrollo de una reacción mecanoquímica.

2.3. Molienda y sus parámetros.

La disminución de tamaños de partículas o conminución, es un proceso importante en diversas operaciones tecnológicas. Para desarrollarse una disminución del tamaño de partículas, se debe aplicar una energía tal que sea capaz de agrietar el material primeramente, y posteriormente producir una fuerza de tensión de manera que la grieta se propague. Esta energía aplicada puede producir, de acuerdo a su intensidad: *abrasión*, las partículas son fraccionadas, sin embargo se desprenden únicamente pequeños volúmenes de la superficie sin llegar a disminuir significativamente el tamaño de partícula; *compresión*, la partícula es fraccionada en una cantidad pequeña de partículas, dos o tres regularmente, cuyos tamaños son relativamente iguales entre sí; *impacto*, la energía aplicada es suficiente para disminuirse a un gran número de partículas con un rango amplio de tamaños. Cabe destacar que a su vez, las partículas tienen un límite de moliendabilidad, es decir, el tamaño de partícula más pequeño en que puede ser quebrada una partícula.

Existen diferentes parámetros que deben ser tomados en cuenta durante una activación mecanoquímica, con el fin de obtener la mayor eficiencia de la energía aplicada en el material. Algunos de los aspectos más importantes a tomar en cuenta son: el tipo de molino, el material del contenedor, la velocidad de molienda, el tipo, tamaño y distribución de tamaños del medio de molienda, la relación medio de molienda/energía, la relación medio de molienda/material, el tiempo, el ambiente o atmósfera del molino, entre otros. Además, hay algunos efectos adversos que se deben considerar al realizar una molienda, como son los efectos de la temperatura, la contaminación, la amorfización, la aglomeración, entre otros.

Se debe tener en cuenta el **material del contenedor**, ya que se encuentra en contacto directo con el material, y puede llegar a contaminar la molienda, o alterar la química del material. Los contenedores comúnmente se componen de acero, cobre, titanio, circonio, zafiro, algunas aleaciones y ocasionalmente de polímeros. La **velocidad o intensidad de un molino**, genera una mayor cantidad de impactos, es decir, a mayor velocidad, mayor impacto; sin embargo, la velocidad debe ser estudiada por algunos factores, como son el límite de moliendabilidad, la cantidad de energía necesaria para producir esta velocidad, así como la generación de calor y su subsecuente alteración del material.

El **tiempo de molienda** es trascendental con el fin de evitar consumos de energía innecesarios. El **medio de molienda** generalmente se compone de esferas o cilindros de acero con cromo, acero inoxidable o alguna aleación de acero, pero también se han utilizado cobre, titanio, circonio e incluso cerámica. Para determinar el material a utilizar se deben tener en mente dos consideraciones: la densidad del medio de molienda, la cual debe ser mayor que el material a moler y, de ser posible, el medio de molienda debe ser del mismo material que el contenedor del molino, con el fin de evitar alguna contaminación.

Un parámetro muy importante a tomar en cuenta, es **el equipo que desarrollará la molienda**, pues este debe ser capaz de desarrollar esfuerzos de compresión, cortante, impacto y colisión en las partículas. Con el fin de aplicar estos esfuerzos, se han dejado atrás los utensilios manuales como el mortero y el pistilo, para crear molinos con mejores tecnologías. De acuerdo a las necesidades del material, la molienda puede realizarse en estado seco o por vía húmeda en un material inerte.

MOLINO DE BOLAS

El molino de bolas es un aparato que sirve para mezclar o moler materiales químicos, cerámicos, materias primas, entre otros. Este molino, gira sobre el eje horizontal, y se encuentra parcialmente ocupado por el medio de molienda (bolas de acero, bronce, cilindros de cerámica, entre otros), el cual representa entre un 70 y un 80% del volumen total del molino, y por el material a moler. Internamente, al producirse su rotación, se crea un efecto de cascada, al caer el medio de molienda por su propio peso sobre el material impactándolo a una velocidad dada. El molino cuenta en un extremo con una entrada para el material y una salida del otro extremo, en la cual generalmente está colocada una malla condicionando el tamaño de salida del material.

La aceleración de un molino se especifica por su amplitud y frecuencia, es decir, la velocidad de la rotación, y el movimiento o amplitud creados en forma horizontal y vertical. Los molinos de laboratorio se caracterizan por altas frecuencias, de hasta 25 revoluciones/segundo, pero amplitudes bajas de entre 2 y 4 mm. Los molinos industriales, a su vez, presentan velocidades menores, de entre 16 y 19 revoluciones/segundo, y de amplitudes de hasta 6 mm.

Este tipo de molino cuenta con grandes ventajas en su producción, pues los materiales pueden ser reducidos hasta polvos muy finos e incluso hasta producir nanopartículas de ciertos materiales. Frecuentemente se produce la

activación mecánica de materiales en este tipo de molinos, sin embargo requiere de una gran cantidad de tiempo. Existe una desventaja importante en este tipo de molinos: la pérdida de material de salida. Debido a la gran cantidad de energía inducida, se desarrollan altas temperaturas dentro del molino, lo cual llega a ocasionar que el material, dependiendo de su composición, se adhiera al medio de molienda o las paredes del molino, perdiéndose así la homogeneidad con respecto al material que ha sido molido durante todo el tiempo, llegando incluso a desechar el material adherido en su totalidad.

MOLINO VIBRATORIO

Un molino vibratorio es una especie de tambor el cual se encuentra sobre un motor que induce su vibración tras aplicar energía. El tambor es parcialmente ocupado con el medio de molienda y el material y se somete a vibraciones intensas, las cuales provocan impactos entre las partículas del material y el medio de molienda. El material es colocado por la parte superior y es recuperado a través de un orificio colocado en la parte inferior, el cual cuenta con un pequeño filtro con el fin de obtener partículas de un determinado tamaño.

El molino vibratorio administra su energía de acuerdo al ángulo de apertura de dos pesas localizadas en su interior, la pesa superior provoca un giro horizontal del contenedor, mientras que la pesa inferior provee una inclinación del giro. Estos movimientos, aunados a la vibración ocasionada por el motor, generan un movimiento en tres dimensiones convirtiendo la energía de movimiento en impactos de molienda; cuando las pesas del molino se encuentran en un ángulo mayor (180°), el molino presenta una mayor inclinación en el eje de molienda, al encontrarse en un ángulo menor (0°), se presenta una inclinación mínima.

OTROS TIPOS DE MOLINO

Existen otros tipos de molinos que han sido utilizados en la activación mecánica de materiales, sin embargo no han tenido resultados tan favorables como los mencionados anteriormente. *El molino planetario*, es un molino el cual debe su nombre a que tiene un movimiento similar al de los planetas alrededor del sol. Dos pequeños molinos giran alrededor de un disco de soporte en direcciones opuestas, lo cual ocasiona que las bolas de molienda corran por la superficie e impacten frecuentemente el material creando fricción entre las partículas y las bolas de molienda. Este tipo de molinos acentúan la acción de la aceleración centrífuga por sobre la aceleración gravitacional, incrementando la reacción de la fuerza actuante entre las bolas de molienda y el material. Las bolas de molienda cuentan entonces con dos movimientos importantes: un movimiento rotatorio sobre el eje del molino y un movimiento planetario sobre el eje del disco central.

Se ha desarrollado también un *molino mezclador*, el cual es un recipiente que se encuentra sellado conteniendo las bolas o cilindros de molienda y el material a moler, el cual es agitado en combinación con movimientos laterales de tal manera que el recipiente pudiera describir una figura de infinito mientras ejerce su movimiento. Este tipo de molinos son considerados molinos de alta energía, debido a su alta eficiencia.

El desarrollo de los molinos se debe principalmente a la relación entre el tamaño de partícula de los materiales y su eficiencia. Es por esto que se han realizado estudios con el fin de detallar la influencia del tamaño de partículas del cemento, o materiales cementantes en su comportamiento. Bentz, y otros investigadores estudiaron a través de simulación por computadora y algunos métodos experimentales los efectos de la distribución de tamaños de partículas del cemento en una variedad de comportamientos y sus propiedades. Entre las propiedades examinadas se encuentra el tiempo de fraguado, el calor liberado,

la porosidad capilar, la contracción autógena y química, la evolución de humedad relativa interna, entre otras.

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación: los cementos más gruesos requieren más tiempo para endurecerse, a pesar de que llegan a endurecer con un grado menor de hidratación, y su desarrollo de resistencia es menor que los cementos más finos; los cementos más gruesos requieren mayor hidratación para presentar una menor porosidad capilar; los cementos gruesos provocan una menor cantidad de calor liberado, y a su vez ocasionan una menor porosidad bajo condiciones de curado cuidadosamente controladas [31].

En otro estudio de Bentz *et al*, se determinó la influencia de la distribución de tamaños de partículas en las deformaciones y los esfuerzos autógenos en los primeros días en los materiales cementantes. Las mediciones experimentales realizadas incluyeron contracción química, humedad relativa interna, deformación autógena, entre otras.

En sus conclusiones, los autores muestran que la distribución de tamaños de partículas tiene un efecto significativo en las propiedades autógenas de las pastas cementantes en los primeros días de fraguado. De esta manera, se supone que la distribución de tamaños de partículas del cemento puede ser un método para reducir o eliminar el agrietamiento a edades tempranas en los cementos, principalmente porque eliminando el agrietamiento, se puede incrementar la durabilidad a largo plazo de estos materiales [23].

Por otra parte, entendiendo la necesidad de disminuir el tamaño de partícula, diversos autores investigaron el efecto de la molienda en los materiales cementantes. Bouzoubaâ *et al*, estudiaron el efecto de la molienda en las propiedades físicas de tres cenizas volantes clase F de acuerdo al ASTM y un clínker de cemento portland. En su investigación utilizaron un molino de

bolas de 42 cm de longitud y 50 cm de diámetro. Para determinar la eficiencia de la molienda se molieron los materiales hasta por 10 horas. El tamaño de partícula medio del clínker tras 2 horas de molienda era de 13.0 μ m, y disminuyó a 4.0 μ m tras 10 horas de molienda [32].

Bensted, por su parte, presentó los efectos de la temperatura en la molienda del clínker-yeso durante la hidratación del cemento portland. Utilizó en su investigación tres diferentes temperaturas de molienda: 90, 130 y 170 °C y dos diferentes yesos, un yeso puro natural y un subproducto yeso-fosfórico químico, los cuales fueron molidos con un clínker de cemento portland, para demostrar su efecto. El trabajo demostró que la temperatura de molienda del clínker portland y el yeso puede influenciar la hidratación inicial. Esto se puede asociar con un efecto directo en el estado y el nivel de deshidratación del yeso. Incrementar la temperatura de molienda de 90 a 130 y a 170 °C resulta en una mayor cantidad de etringita en las primeras dos horas de hidratación [33].

Gouda, realizó una investigación destacando el efecto de la composición del clínker en su moliendabilidad. De acuerdo al autor, la molienda del clínker consume alrededor de un tercio de la energía necesaria para producir una tonelada de cemento, lo cual es un porcentaje significativo de su costo total. Sin embargo, regulando la composición química alimentada en el molino, se puede obtener un ahorro económico considerable. Con este fin, en el estudio se examinó la microestructura del clínker con diferentes composiciones químicas y diferente tipo de combustión. Algunos cristales distintivos del clínker embebidos en una fase cristalina son capaces de indicar la moliendabilidad del clínker. De acuerdo a otros autores, la relación de sílice es el factor que más influencia la capacidad de molienda del clínker, sin embargo los contenidos de alúmina y fierro en el clínker generan una fase líquida mayor, lo que hace la molienda más difícil [34].

2.4. Aplicación de la Activación Mecanoquímica.

La activación mecanoquímica tuvo sus inicios en ramas muy diferentes a los materiales cementantes. Algunos de los rubros en los que se ha utilizado la activación mecanoquímica son: solventes, minerales, materiales para la industria metalúrgica, industria de cristales, catalizadores, industria del carbón, farmacéutica, tratamiento de desechos, entre otros. Su principal aplicación se basa en la industria metalúrgica, donde se utiliza como un tratamiento anterior a la extracción y lixiviado de los minerales incrementando su solubilidad.

Frazer, realizó una investigación sobre la producción de solventes en la cual presenta a la activación mecanoquímica como una alternativa con la cual se genera una menor cantidad de emisiones contaminantes. Dentro de esta investigación, se trabajó con una molienda de bolas de alta energía. Los materiales obtenidos en esta investigación fueron caracterizados y de ello se concluyó que los compuestos creados a través de la activación mecanoquímica tuvieron una pureza comparable a la de los compuestos preparados con solventes [35].

En su reporte, Gbureck *et al*, muestran por primera vez que una molienda de alta energía prolongada de fosfato tricáclico- β (FTC- β), lleva a una transformación mecánica de fase inducida del estado cristalino al estado amorfo. El proceso incrementó la solubilidad termodinámica del FTC- β en comparación con el material no molido, por hasta nueve veces y aceleró su reacción al entrar en contacto con el agua. Se obtuvieron Difracciones de Rayos-X (DRX) de los materiales obtenidos, las cuales muestran que los patrones de los picos característicos disminuyen hasta 10 veces su tamaño, debido, según el autor, a una transformación de la fase cristalina a amorfa [36].

Arhuan *et al*, presentaron un trabajo cuyo objetivo principal era

identificar un sistema de activación combinado (químico y mecánico), por el cual pueda ser preparada una suspensión de ceniza volante altamente reactiva, utilizando una gran variedad de sales inorgánicas en el estudio. Realizaron un estudio sistemático con el fin de identificar los más apropiados activadores que permitieran la reactividad de la ceniza volante baja en calcio en las primeras etapas de curado. Para estos estudios, se utilizaron suspensiones en forma de lechada y se obtuvieron valores de resistencia mecánica a la compresión de cenizas tratadas con diferentes activadores y fueron comparadas con las mezclas de control.

Alrededor de la mitad de las muestras tratadas incrementaron su resistencia tras 1 día de curado y prácticamente todas las mezclas produjeron mayores resistencias tras 28 días en comparación con las cenizas volantes sin tratar. Las cenizas tratadas con bajas concentraciones de sales alcalinas produjeron mayores resistencias a los 28 días que las mezclas de control (cemento portland ordinario), pero la resistencia a la compresión disminuyó para las cenizas tratadas con concentraciones de activadores mayores. No se presentó ninguna correlación definitiva entre las resistencias a la compresión obtenidas y el pH de las suspensiones tratadas. La reactividad de la ceniza volante se incrementó luego de un procesamiento húmedo con activadores químicos a bajas concentraciones. El incremento en reactividad también se observó en partículas finamente molidas de ceniza volante. Estudios morfológicos y de evolución de calor muestran que el posible efecto de renovación de superficie de las partículas de ceniza volante puede ser la clave para una activación química efectiva [37].

El Dr. Parviz Pourghahramani, ha realizado diversas investigaciones en el tema de la activación mecanoquímica, principalmente enfocadas en el uso de la hematita. Entre sus estudios, en su tesis investigó la activación mecánica de la hematita utilizando diferentes métodos de molienda. El principal enfoque de esta investigación se basó en comparar la eficiencia de los equipos de molienda

al inducir *cambios estructurales de importancia en la activación mecánica*, así como investigar la relación entre la energía de las moliendas y los cambios estructurales en la hematita tratada. Para este trabajo, se utilizaron tres tipos de molinos (molino vibratorio, molino de bolas y molino planetario) con diferentes variables (tiempo de molienda y la relación área superficial del medio de molienda/peso de material) para determinar los efectos.

De acuerdo a la investigación realizada, el molino vibratorio produce un área superficial mayor y partículas de menor tamaño que lo otros molinos, principalmente cuando la molienda se prolonga. Además, el autor remarca que *sin importar el tipo de molienda o el método aplicado*, al desarrollar la molienda por un tiempo prolongado y con una mayor superficie del medio de molienda, *se desarrolla una mayor área superficial específica, una cantidad mayor de material amorfo, mayor cantidad de dislocaciones, micro-deformaciones, además de cristales más pequeños* en el material activado. Dice además, que el quebramiento de las partículas *provoca una deformación plástica en el material* y subsecuentemente *induce cambios en la estructura de la hematita molida* [28].

Posteriormente, Pourghahramani y Forssberg investigaron sobre la caracterización micro-estructural de la hematita activada mecánicamente utilizando la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX). En su trabajo, realizaron una molienda a través de un molino vibratorio con tres tiempos: 1, 3 y 9 horas, su posterior caracterización se llevo a cabo a través de DRX y dos métodos teóricos que determinan la amplitud de los picos característicos de una DRX.

En su trabajo, realizaron moliendas en un molino vibratorio de bolas con 32 cm de longitud y 18.5 cm de diámetro. Se utilizaron bolas de acero con diferentes tamaños de entre 6 y 22 mm y se midió la temperatura inmediatamente después de detener las moliendas con un termómetro. Las

muestras fueron colocadas en tubos de plástico y se mantuvieron en congelación para mediciones futuras.

Se observó tras las difracciones realizadas que existía una continua ampliación de la difracción de los picos y un decremento en la intensidad de la difracción de los picos al incrementarse el tiempo de molienda. Estas observaciones indican un incremento en el grado de desorden y un decremento en el tamaño de cristales; reduciendo la simetría de la celda hasta que algunas fracciones del material se tornan amorfas [38].

Sasaki *et al*, realizaron investigaciones en tobermoritas producidas por síntesis hidrotérmica, sujetas a tratamientos mecanoquímicos, utilizando diversos métodos analíticos para determinar los cambios estructurales. Los especímenes de tobermoritas sintetizados fueron molidos por periodos específicos en un rango entre 10 y 240 minutos a temperatura ambiente en un molino vibratorio con un volumen de 50 cm³. Con el fin de prevenir cualquier incremento de temperatura durante la molienda, el molino fue enfriado en aire cada 10 minutos y su temperatura máxima durante la molienda fue de 40 °C.

Los cambios estructurales en los especímenes tras los tratamientos mecanoquímicos especificados, fueron estudiados utilizando DRX, espectroscopía por resonancia magnética nuclear en estado sólido, análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial. En los resultados se pudo observar que las tobermoritas sintetizadas perdieron gradualmente su cristalinidad con el incremento de tiempo de molienda hasta finalmente llegar a hacerse amorfas [39].

2.5. Innovaciones realizadas al cemento.

Por otra parte, diversas investigaciones se han llevado a cabo con el fin de mejorar las propiedades del cemento, así como modificar su composición o forma de producción.

En un trabajo realizado por Huizhen y Peiyu propusieron modificar la producción del cemento, de manera tal que en éste se encontraran todos los ingredientes necesarios para producir un concreto de alto comportamiento. De acuerdo a los autores, la producción de cemento por otros métodos es benéfica para mejorar las propiedades del concreto y el desarrollo sustentable de la industria del cemento. Los autores proponen considerar principalmente, para la producción de un nuevo cemento: las características de hidratación del nuevo cemento, la distribución de tamaños de partícula del nuevo cemento y la compatibilidad de los aditivos químicos y los constituyentes hidráulicos en el cemento.

Según la investigación realizada, la *hidratación* del nuevo cemento debe ser considerada en relación con su composición, la cual será constituida con menor cantidad de clínker y mayor cantidad de materiales suplementarios, y éstos cuentan con características de hidratación diferentes al cemento ordinario. La *distribución de tamaños de partícula* es también un aspecto a considerar debido a los altos contenidos de materiales suplementarios, y a que éstos cuentan con una dureza diferente, para esto, los autores recomiendan la molienda por separado de los materiales cementantes. Por último debe realizarse un proceso para determinar la *compatibilidad de aditivos químicos* para ser agregados, los cuales pueden ser determinados tras un número de experimentos y análisis teóricos, tanto en cantidad como en calidad de los aditivos [40].

Sobolev y Soboleva investigaron el mismo objetivo con un punto de vista diferente. Concuerdan con el trabajo anterior propuesto en incluir los materiales necesarios para la producción del concreto de alto comportamiento en el cemento, sin embargo su enfoque difiere en la forma de producción.

Los autores proponen la creación de un ***cemento de alto comportamiento***, el cual puede ser definido como un producto manufacturado por la molienda de ciertas proporciones de clinker, yeso, adiciones minerales y aditivos químicos, que en conjunto proveen alta resistencia y una durabilidad extrema a concretos y morteros. Proponen, de esta manera, la producción de adiciones complejas de humo de sílice, las cuales modifican la superficie de las partículas de cemento, así como su distribución de tamaños y ayudan a crear estructuras amorfas altamente reactivas pre-hidratadas. **Esta adición compleja es una mezcla seca o semi-seca que contiene una adición mineral y un aditivo químico reductor de agua.**

En sus conclusiones, se destaca el uso de adiciones minerales como material auxiliar para incrementar las propiedades de resistencia mecánica a la compresión de materiales cementante, así como un incremento mayor al utilizar adiciones complejas de acuerdo a su recomendación [41].

En otro trabajo de Sobolev, se evalúa el efecto de las adiciones complejas en las propiedades del cemento. Para esto, se produjeron materiales cementantes con adiciones complejas con base en humo de sílice, micro-sílice y metacaolín y se compararon con un cemento de referencia. Los materiales cementantes fueron molidos por 30 minutos utilizando un molino de bolas, con una muestra de 5 kg y 65 kg como peso del medio de molienda. Con estos materiales se prepararon mezclas de mortero con una relación agua/cementante=0.50 y una relación arena/cementante=3.0.

En sus resultados, Sobolev obtuvo un incremento en la resistencia mecánica a la compresión de 16.1 MPa luego de un día de curado utilizando metacaolín y 23.7 MPa utilizando humo de sílice en comparación con el cemento de referencia. Tras 28 días de curado, el cemento con adición compleja base metacaolín presentó un incremento de 18.9 MPa, y el material con humo de sílice tuvo un incremento de 35.2 MPa con respecto al material de referencia [42].

Elfgren *et al*, utilizaron el método desarrollado como cemento modificado energéticamente (EMC, por sus siglas en inglés) para la producción de concretos de alto comportamiento. En su trabajo presentan un proceso de modificación del cemento de acuerdo a un tratamiento mecanoquímico en un equipo de molienda vibratoria con una mezcla de cemento portland ordinario y humo de sílice, el cual incrementa la energía de superficie y la reactividad química del nuevo cementante [43].

De acuerdo a este artículo, el proceso de molienda permite *incrementar la capacidad cementante del cemento portland* junto a alguna combinación, *incrementar la actividad puzolánica de la ceniza volante*, *incrementar la reactividad química de la escoria granulada* y la creación de actividad hidráulica del concreto reciclado debido a la abertura de los granos de cemento portland. En el estudio, se produjeron por molienda cementos modificados energéticamente al moler CPO y humo de sílice en un molino vibratorio marca Humboldt. Se mezclaron 2 kg de material por un tiempo de 30 minutos utilizando un medio de molienda de porcelana cilíndrica. Se utilizó una cantidad de humo de sílice de 5 a 20% por peso de cemento. Los EMC presentaron una finura de 5500-6000 cm^2/g . La relación agua/cementante para pastas de cemento se mantuvo en un intervalo de 0.16 a 0.20. Todas las pastas preparadas para las pruebas de resistencia mantuvieron una relación agua/cementante=0.16.

Los resultados obtenidos mostraron que el uso de EMC incrementa la resistencia de la pasta endurecida en comparación con los cementos de referencia, lo cual fue observado mayormente en los primeros días donde la evaluación de resistencia a la compresión de las pastas de EMC sobrepasa a los cementos de referencia entre 1.8 y 2 veces. La causa principal de este efecto es de acuerdo a los autores *la modificación de la morfología de los productos de hidratación, el empaquetamiento efectivo de los hidratos de silicato de calcio y la reducción significativa de la porosidad de la pasta de cemento*. Por otra parte, los EMC presentaron un efecto importante en la resistencia y estructura del producto endurecido, valores absolutos mayores en la resistencia de la pasta de cemento y concreto, menor porosidad y distribuciones de poros más finos. La cantidad de calor liberada en peso de cemento fue aproximadamente igual al cemento de referencia y además demostraron alta durabilidad en condiciones de prueba severas.

En otro trabajo de Elfgren, junto a Justnes y Ronin, se presenta un estudio sobre el mecanismo de comportamiento de pastas de cemento modificado energéticamente y mezclado con 50% de arena o ceniza volante. Para la investigación, los autores utilizaron cementos modificados energéticamente compuestos por cemento-ceniza volante y cemento-arena de sílice (en relaciones 50%-50%), utilizando un molino vibratorio por 30 minutos y se compararon con mezclas de cemento-arena y cemento-ceniza volante no modificadas energéticamente. Su comparación fue realizada mediante análisis térmico diferencial, termogravimetría, porosimetría, área superficial y distribución de tamaños de partículas.

En sus conclusiones, los autores mostraron la aglomeración presentada al modificar energéticamente los materiales cementantes en comparación con los cementos mezclados. Además, al grado de hidratación de los cementos activados tras un día de curado es semejante al grado de hidratación a una edad de 28 días de curado, en materiales mezclados. De esta manera, los

autores atribuyen el mejor comportamiento de los EMC sobre los cementos ordinarios, a una mayor hidratación temprana y una mejor distribución de los productos de hidratación [26].

Groth y Ronin, por su parte, investigaron sobre la influencia de los EMC en la unión entre compuestos cementantes reforzados con fibra. Su reporte es una compilación de los resultados experimentales obtenidos en un estudio en morteros realizado por diferentes cementantes modificados energéticamente con respecto a sus características de resistencia. Para esto, se produjeron cementos con 50% de CME y 50% de arena o escoria y se realizaron pruebas a compresión y tensión.

En este trabajo, se obtuvieron resultados positivos en la utilización de materiales EMC, ya que los materiales con un 50% de sustitución mostraron características muy similares a los materiales de referencia. Esto muestra, según los autores, que en caso de sustituir porcentajes menores, el material deberá presentar propiedades mayores que los materiales de referencia [44].

2.6. Activación Mecanoquímica aplicada en sistemas cementantes.

En el área de los materiales cementantes, la activación química se ha enfocado en optimizar el consumo de energía, así como en el uso de los materiales cementantes suplementarios. Las primeras aplicaciones realizadas sobre de la mecanoquímica en materiales cementantes incluyen estudios sobre el humo de sílice y el dióxido de sílice, los cuales tienen influencias positivas en la producción de concreto de alto comportamiento.

Un ejemplo de estas investigaciones es el trabajo realizado por Heinicke, en el cual se realizó una activación mecánica de SiO_2 utilizado en la producción

de materiales cementantes basados en cal-arena. En su registro, el autor encontró que mientras los materiales de referencia otorgaron una resistencia mecánica a la compresión de 21 MPa luego de 12 horas de endurecimiento, los materiales cementantes activados mecánicamente por algunos minutos registraron valores de 31 MPa en el mismo lapso de tiempo [45].

Por otra parte, la adición de materias primas en la producción del cemento y su posterior activación ha creado un alto impacto desde el punto de vista ambiental, y prueba de ello son los estudios realizados con escorias y cenizas. Ha quedado demostrado tras diversas investigaciones que la activación mecánica de mezclas de varios subproductos industriales con una composición similar al cemento desarrolla un incremento sustancial en las propiedades cementantes.

Dentro de las investigaciones realizadas en cementos, se encuentra la producción de materiales cementantes de alto comportamiento microfinos, realizada por Hu *et al.* Los autores proponen en su trabajo adicionar ceniza volante, escoria, un agente expansivo y cemento microfino para la producción de concreto de alto comportamiento. Para esto, se produjeron cinco materiales cementantes, uno de ellos de referencia, y los cuatro restantes con 60% de cemento microfino y 40% de ceniza volante. En tres materiales con ceniza volante, se añadieron diferentes porcentajes de escoria, yeso y un agente expansivo, sobre el 100% del material cementante. Se realizaron estudios de composición química y distribución de tamaños de partículas para cada uno de los materiales producidos. Para determinar las propiedades de resistencia mecánica a la compresión, se fabricaron especímenes de 20x20x20 mm, los cuales fueron ensayados luego de 3, 7 y 28 días de edad, además de realizar estudios sobre el progreso de la hidratación de las pastas a través de un microscopio electrónico de barrido.

De acuerdo a la investigación realizada, el material compuesto por cemento microfino, escoria, yeso, agentes expansivos, y un 40% de ceniza volante, incrementó las propiedades de la pasta endurecida (84.7 MPa a 28 días) en comparación con el cemento de referencia (81.5 MPa a 28 días). En las imágenes producidas, se pudo observar que la reacción de hidratación de los cementos microfinos es desarrollada rápidamente formando una gran cantidad de productos de hidratación, y por ende una alta resistencia a la compresión a edades tempranas. Además, los autores observaron que el agente expansivo obtuvo una reacción con el hidróxido de calcio formando una red de etringita, la cual incrementó la resistencia mecánica a la compresión del material cementante producido [46].

Kitamura *et al*, investigaron sobre el endurecimiento rápido del cemento al añadir $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ activado mecanoquímicamente. Los experimentos preliminares indicaban que el óxido de aluminato de calcio se producía a temperatura ambiente y que la pasta de cemento se endurecía rápidamente al agregarse esta mezcla.

Para realizar esta investigación se realizó una molienda del $\text{Al}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_3$ por periodos de 30, 120 y 300 minutos en un molino de agitación, y posteriormente se caracterizó determinando la distribución de tamaños de partículas por medio del método BET, así como una DRX. Se observó que durante la activación mecánica, luego de 30 minutos de molienda, las partículas incrementaban su área superficial de manera notoria (hasta $200,000 \text{ cm}^2/\text{g}$), sin embargo se mostraba una importante aglomeración de las partículas, principalmente al activar $\text{Al}(\text{OH})_3$. La amorfización causada por la activación mecánica se presentó aún y cuando el área superficial dejaba de incrementarse.

Por otra parte, se determinó la resistencia mecánica a la compresión fabricando cilindros de concreto con una relación agua/cementante=0.30. el material cementante fue compuesto por cemento portland ordinario y 13% en

peso del material activado químicamente. Tras 3 horas de solidificación, se realizaron pruebas a la compresión, en las cuales se presentaron resultados en los materiales de referencia de 5.2 MPa, mientras que los materiales cementantes con adiciones activadas, presentaron incrementos de hasta un 40% respecto a los valores de referencia [47].

En una investigación realizada por Babaian *et al*, se utilizaron combinaciones de polvo de horno de cemento y ceniza volante para desarrollar un material cementante a través de la activación mecanoquímica. Las combinaciones realizadas con dos diferentes proporciones fueron sujetas a varios regímenes de molienda para activar el material. Se determinaron las propiedades de los materiales, entre ellas la distribución de tamaños de partículas, tiempo inicial de fraguado, calor de hidratación y resistencia mecánica a la compresión.

Se produjeron dos proporciones en los materiales cementantes, con polvo de horno de cemento y ceniza volante: 65-35% y 35-65%. Luego de realizar la molienda, se presentó un fenómeno de aglomeración de partículas por calor e hidratación, debido principalmente a que no se utilizaron auxiliares de molienda. Se presentaron pérdidas de material debido a este fenómeno y a que el material fue cribado para separar el medio de molienda. Posteriormente se utilizó trietanolamina como auxiliar de molienda, incorporando 0.05% del peso total de la molienda. Se realizaron mezclas de mortero con una relación agua/cementante = 0.5.

De acuerdo con los autores, *el proceso de activación química se desarrolla una vez que el material ya no reduce su tamaño de partículas, es decir, el tamaño de partícula se va reduciendo conforme se incrementa el tiempo, pero llega a un momento en que el tamaño ya no se reduce, en este momento se inicia la activación mecanoquímica y se producen los defectos superficiales. En las DRX realizadas se muestra que la cantidad de material*

amorfo y cristalino tras las moliendas es aproximadamente la misma, sin embargo la parte cristalina llega a quebrarse en algunos picos de la difracción. De esta manera, la reactividad presente en los materiales se puede deducir a través de cómo los picos característicos disminuían sus intensidades, disminuyendo de esta manera las fases cristalinas. Según las conclusiones de este trabajo, *las moliendas producidas en el molino vibratorio originan una mayor activación que las realizadas en el molino de bolas.*

Posteriormente se fabricaron mezclas con los materiales cementantes producidos, con una relación agua/cementante=0.50, así como con el material de referencia. De estas pastas, los valores mostraron que con el material cementante producido en molino de bolas con 4 horas de molienda se llegó a 20 MPa tras 28 días de fraguado, mientras que en el mismo tiempo en un molino vibratorio únicamente se obtuvieron 7.3 MPa [48].

En su trabajo, Blanco *et al*, presentan una investigación de morteros con ceniza volante activada mecánicamente tras un proceso de molienda para posteriormente realizar una activación química al lavarla con un ácido sulfúrico. La molienda fue llevada a cabo por un molino vibratorio por un periodo de 24 horas y con un 5% de hexametáfosfato de sodio, en peso, como floculante. Tras realizar este proceso, el material obtenido fue mezclado en porcentajes de 0, 10 y 20% con cemento portland ordinario, arena estándar, para fabricar barras de mortero de 40x40x160 mm con una relación agua/cementante=0.50. Al ser ensayadas las barras a compresión, tras 80 días de fraguado, la resistencia mecánica a la compresión del material de referencia obtuvo un valor de 56 MPa, mientras que el material con 10% de ceniza volante activada mecánica y químicamente alcanzó una resistencia de 78 MPa y 77 MPa con un 20% de adición [49].

Zivanovic *et al*, presentaron una investigación relacionada con la influencia de la activación mecánica en el proceso de reacción del clinker de

cemento portland. En este trabajo, realizaron moliendas de 30 minutos en un molino vibratorio con anillos, las cuales fueron caracterizadas por medio de Análisis Térmico Diferencial, Termogravimetría, y DRX. Dentro de sus conclusiones, se estableció que la activación proporcionada al material reduce la temperatura a la cual ocurren las reacciones químicas más relevantes. Esto es muy significativo puesto que incrementa la eficiencia del material y se obtiene una producción más económica.

De manera específica, concluyeron también, al presentarse la activación se genera una contracción intensiva y una formación acelerada de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ durante la reacción del material. La temperatura de la formación de los minerales del clínker se redujo por alrededor de 60°C , lo cual indica la posibilidad de un ahorro de energía en los procesos de producción del clínker y del cemento portland [50].

Wu y Naik, presentaron un trabajo en el cual exploran las alternativas de utilizar altos volúmenes de ceniza volante para producir cementos equivalentes en desarrollo y fraguado al cemento portland tipo I. Para este trabajo, se utilizaron mezclas ternarias de cemento portland ordinario, dos tipos de ceniza volante y algunos activadores. Se determinó la finura de los materiales cementantes a través del método Blaine, el tiempo de fraguado y la resistencia mecánica a la compresión fabricando cubos de mortero de 50x50mm.

Basado en el estudio, los autores llegaron a las siguientes conclusiones: el agregar 2% de sulfato de sodio, permite alcanzar un desarrollo equivalente entre cementos mezclados y cemento tipo I en fraguado y endurecimiento; los cementos optimizados mezclados mostraron resistencia superior al ataque por sulfatos; la adición de sulfato de sodio incrementa el valor del pH de la pasta de cemento y promueve la disolución de los minerales de cemento portland y los minerales puzolánicos, lo cual también acelera la formación de etringita en los primeros días. Por otra parte, la resistencia a la compresión del material de

referencia fue de 41.7 MPa tras 28 días, mientras que con los materiales cementantes compuestos se alcanzaron hasta 54.7 MPa en la misma edad de fraguado [51].

Zoz *et al*, presentaron una investigación en la que explican teórica y prácticamente la molienda de alta energía para incrementar las propiedades de los materiales cementantes. Este proceso se basa en la transformación de las partículas a través de la energía cinética producida por las colisiones de alto impacto, las cuales generan una deformación y fractura de las partículas. En el estudio, utilizaron un cemento portland ordinario, del cual obtuvo su distribución de tamaños de partículas, DRX y microfotografías a través del microscopio óptico. El material, posteriormente, fue activado mecánicamente a través en un molino de alta energía utilizando diferentes parámetros con el fin de optimizar el resultado final. Se definieron cinco tiempos de molienda (30, 60, 90, 120, y 150 min), tres relaciones entre el peso de la muestra y el peso del medio de molienda (1:20, 1:30, 1:40) y cuatro velocidades de rotación (500, 750, 900 y 900/500 rpm).

Luego de las DRX, los materiales activados muestran un decremento en la amplitud e intensidad de sus picos, lo cual verifica, de acuerdo a los autores, el refinamiento de la estructura. En las distribuciones de tamaños de partículas obtenidas, se presenta un caso de aglomeración tras 30 minutos de molienda, o como los autores señalan, un estado de sobre-molienda en las partículas. Se realizaron por otra parte pruebas de resistencia mecánica a la compresión a 1, 3, 7, 28 y 90 días de edad en cubos de mortero de 50x50 mm. Mientras que los cementos de referencia mostraron resistencias de 9.4 MPa tras 1 día y 32 MPa luego de 28 días de edad, los cementos activados mecánicamente obtuvieron 55 MPa luego de 24 horas y 102 MPa tras 28 días [52].

En un trabajo presentado por Sekulic *et al*, se estudia la activación mecánica en molinos vibratorios con anillos, de cemento portland y cemento

portland con adiciones (escoria granulada de alto horno, ceniza y toba calcárea) con un área superficial inicial de $300 \text{ m}^2/\text{kg}$. Los materiales fueron molidos a diferentes tiempos hasta alcanzar un área superficial de $500 \text{ m}^2/\text{kg}$, debido a que se cree que un incremento mayor no resulta benéfico. Una vez producidos los materiales cementantes, fueron caracterizados a través de DRX, distribución de tamaños de partículas y resistencia mecánica a la compresión.

En los análisis presentados de DRX, no existieron cambios en las difracciones máximas de C_3S , C_2S , C_4AF , antes y después de la activación, sin embargo la intensidad de la difracción de C_3A cambia en diferentes fracciones, lo cual indica en opinión de los autores una distribución no homogénea de sus diferentes fracciones. Mientras que el material de referencia, obtuvo una resistencia de 30.4 MPa y 51.7 MPa luego de 3 y 28 días respectivamente, el cemento portland ordinario activado mecánicamente alcanzó un valor de 35.4 MPa y 54.6 MPa en las mismas edades de fraguado; por otra parte, los materiales activados presentan un proceso de hidratación más rápido y tiempos de fraguado más cortos [53].

Sobolev y Soboleva realizaron un trabajo de investigación en el cual desarrollan el efecto de la molienda en la resistencia de un cemento modificado con altos volúmenes de escoria granulada de alto horno. Según los autores, algunos aditivos pueden además ser utilizados para modificar el proceso de molienda e inducir cambios estructurales en los minerales del cemento debido a una activación mecanoquímica. Se produjeron siete materiales cementantes, todos ellos partiendo del cemento tipo I de acuerdo a ASTM. En seis cementos, se agregó 45% de escoria granulada, dejando un cemento de referencia. Posteriormente se añadió 10% de humo de sílice en tres casos, con tres tiempos de molienda (10, 20 y 30 min) y en otros tres casos 10% de *adición compleja* basada en sílice, en los mismos tres tiempos de molienda. Para determinar la resistencia mecánica a la compresión, se fabricaron cubos de mortero de 50x50x50 mm por dos métodos: a) con una relación agua/cementante

constante (0.50), una relación arena/cementante=3.0; b) con una fluidez constante de 100 ± 10 mm y una relación arena/cementante=2.75.

En las conclusiones del trabajo, se observa que los resultados obtenidos en resistencias a la compresión presentan un incremento pequeño en materiales cementantes con humo de sílice a edades avanzadas (51.4 MPa a 28 días), con respecto al cemento de referencia (43.8 MPa a 28 días). Sin embargo, al utilizar la adición compleja, los materiales cementantes presentan un incremento importante en la resistencia a la compresión en todas las edades (67 MPa a 28 días, por ejemplo). También se concluyó que la molienda llega a su punto óptimo tras los 20 minutos, debido a que la resistencia a la compresión tras 30 minutos de molienda presenta un decremento en su valor [54].

2.7. Patentes producidas.

El desarrollo de tecnología en la producción de materiales cementantes ha sido una labor de años de investigación. En 1974, Teturo Yasima *et al*, patentaron un método para la producción de *cemento de alto comportamiento*. El material es formado por la co-polimerización de monómeros, los cuales son capaces de formar homopolímeros, y éstos se dispersan en agua utilizando un emulsificador. Este compuesto sólido es entonces mezclado con un material cementante y sujeto a endurecimiento para luego mantenerse a temperatura constante [55].

Entzmann, por su parte, propuso la producción de un material cementante de alto comportamiento a través de la desintegración mecánica de combustible de esquisto, el cual debería ser posteriormente homogenizado y activado. El material obtenido se sintetiza a una temperatura de entre 900 y 1300°C por entre 3 y 10 minutos hasta formar un clínker de cemento. A este material se le pueden adicionar otros materiales como SiO_2 , CaO y R_2O_3 (Al_2O_3 y

Fe_2O_3) para incrementar las propiedades del clinker. El clinker sintetizado finalmente se lleva a una desintegración mecánica por medio de impactos [56].

Ronin y Häggström diseñaron un procedimiento para la producción de cemento, el cual se describe como un tratamiento mecanoquímico llevado a cabo en un molino de bolas, en el cual se incluye una mezcla de cemento portland, un micro-relleno, como puede ser el humo de sílice y aditivo químico reductor de agua de tipo naftaleno o melamina. En este método, primeramente son mezclados en estado sólido el cemento portland y el humo de sílice, con lo cual el cemento absorbe algunas partículas de humo de sílice, así como el aditivo químico reductor de agua. Este material obtenido es entonces molido, con el fin de recibir impactos tales que produzcan una modificación en las propiedades superficiales del material, e incrementen la energía superficial y la reactividad química del material [57].

Poo *et al*, patentaron a su vez un cemento hidráulico el cual posee un acelerado desarrollo de resistencia mecánica a compresión. El método se basa en formar un clinker de cemento al calcinar un conjunto de materias primas seleccionadas de tal manera que el clinker contenga una gran cantidad de sulfoaluminatos de calcio, C_3S y C_2S , a una temperatura mayor a los 1200°C en un horno industrial, preferentemente con un precalentador y un precalcinador, y añadiendo a este clinker cantidades suficientes de óxido o hidróxido de calcio y sulfato de calcio para activar el clinker. Posteriormente se procede a moler el material manteniéndolo a una temperatura de entre 100 y 125°C para convertir el yeso en su forma de hemidrato. Con esto, se asegura que el sulfato de calcio presente en el cemento se encuentre en condiciones de reaccionar rápidamente durante la hidratación de dicho cemento [58].

Sobolev y Soboleva, presentaron una patente relacionada con la producción de adiciones complejas y un método para su aplicación en la tecnología del cemento y del concreto, describiendo además la producción de

sistemas cementantes de alta resistencia y gran durabilidad, así como de cementos con propiedades especialmente diseñadas con gran volumen de adiciones cementantes minerales. Este método se basa en la mezcla de aditivos químicos, entre los que se incluye la melamina sulfonatada, el naftaleno y el poliacrilato, con materiales reactivos alcalinos con base en sílice, como pueden ser ceniza volante, ceniza de cáscara de arroz, humo de sílice, caolín activado, etc., para producir una adición compleja [59].

3. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.

La demanda creciente de materiales de alto desempeño, así como la utilización de materiales suplementarios, llevan a diseñar cementos con mejores propiedades mecánicas y reológicas, y que su producción requiera menores consumos de energía y menores emisiones de gases contaminantes. De esta manera, la producción de **cementos de alto comportamiento** que cuenten con estas características y que además otorguen una mayor durabilidad es ampliamente requerida.

Para utilizar la activación mecanoquímica como método para producir el cemento de alto comportamiento, es necesario entender las transiciones estructurales en estado sólido, así como las reacciones que se presentan durante la hidratación. Con este conocimiento, se podría estudiar el efecto de las variables tecnológicas y el comportamiento del producto final. Para la producción de estos cementantes, es necesario seleccionar los componentes más apropiados, así como establecer la duración e intensidad de los parámetros de la activación.

Esta investigación contempla la optimización de un cemento de alto desempeño conformado por un clinker portland y adiciones complejas, lo anterior, en base al mejoramiento de las propiedades mecánicas y reológicas.

4. METAS Y OBJETIVOS.

Estudiar el efecto de la activación mecanoquímica de diversos sistemas cementantes con adiciones complejas a través del estudio de:

- Sus propiedades microestructurales.
- Las propiedades reológicas de pastas en estado fresco.
- Las propiedades microestructurales de pastas en estado endurecido.

Objetivos:

1. Establecer el procedimiento más apropiado para la activación mecanoquímica de un cemento de alto comportamiento, teniendo como parámetros a investigar el tiempo de molienda, la carga del medio de molienda y la cantidad de adición compleja.
2. Estudiar diversas propiedades en pastas y morteros tanto en estado fresco como en estado endurecido.
3. Evaluar el efecto de la utilización de un aditivo superfluidificante base ether de policarboxilato, como componente para la producción de cementos de alto comportamiento.

5. MÉTODOS Y MATERIALES.

Existen diferentes métodos y técnicas de caracterización para determinar las propiedades de los materiales, desarrolladas gracias a los avances tecnológicos y a la necesidad de conocer todos los aspectos de cada material investigado. En este capítulo se presenta una descripción de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de este trabajo, así como los métodos de producción y curado de los morteros. Entre estos se encuentra la difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja, distribución de tamaños de partículas, análisis químico, análisis térmico diferencial, termogravimetría, reología, resistencia mecánica a la compresión, fluidez, sistema de curado. Además, se presentan los materiales utilizados, incluyendo sus propiedades determinadas por algunas técnicas de caracterización.

5.1. Métodos y técnicas de caracterización

5.1.1. Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos-X (DRX) es una técnica experimental que es utilizada para identificar minerales, además de otros materiales cristalinos en muestras de polvos. Es particularmente útil para identificar minerales finamente molidos y mezclas o crecimientos de minerales que no pueden ser llevados a análisis en otras técnicas. Cuando la muestra se trata de una mezcla, los datos pueden ser analizados para determinar la proporción de los diferentes minerales presentes, además de poder obtener el grado de cristalinidad de los minerales, desviaciones entre éstos, el estado estructural de los minerales y el grado de hidratación de los minerales que contienen agua en su estructura [3, 30, 60, 61].

La DRX fue utilizada con el fin de identificar tanto los elementos que componen los materiales utilizados, como los producidos. A través de esta técnica también se identificaron las fases del cemento y los cambios

estructurales ocasionados por la activación mecanoquímica y comparar sus resultados con el cemento de referencia.

APLICACIONES

En el caso del cemento, se han realizado diversos estudios desde hace más de 50 años, obteniendo resultados en la identificación de las fases del cemento, así como sus productos de hidratación, además de realizar estudios con el fin de estudiar algunas fases del cemento o clínker por separado con la ayuda de solventes. En los estudios de DRX realizados, se ha mostrado que en los picos característicos de la alita (la cual se presenta principalmente en los ángulos $2\theta = 29.5, 32.2, 32.6, 34.3, 41.3$ y 51.7°) se llegan a presentar iones extraños lo cual hace que sus picos lleguen a confundirse o traslaparse. En la belita (fase que muestra sus picos característicos principales en los ángulos $2\theta = 32.1, 32.6, 41.2, 56.4^\circ$) se presenta una caracterización complicada, debido a que se confunde la fase en sus diferentes estados polimórficos (α, α' y β) y sus patrones son similares. Tanto las fases aluminato (C_3A) y ferro-aluminato de calcio (C_4AF) se presentan en una DRX en su forma ortorrómbica, sin embargo el ferro-aluminato es afectado adversamente debido al enfriamiento del clínker, llegando a desaparecer o ampliarse excesivamente sus picos característicos por su pobre cristalinidad. Igualmente los picos característicos de adiciones minerales en el cemento se muestran en una DRX, localizando puzolanas, escorias, u otros materiales añadidos. Por otra parte, la difracción puede también mostrar el proceso de hidratación del cemento en cada una de sus fases, presentándose los picos característicos del gel CSH, la etringita, monosulfonato, portlandita, entre otros productos de hidratación [62, 63].

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

La preparación de muestras para la DRX es relativamente sencilla. Se utiliza un porta-muestras de aluminio, en el cual se coloca una cantidad de

aproximadamente 2 gramos del material a analizar, el cual previamente ha sido molido finamente a un tamaño de aproximadamente $5\mu\text{m}$ por medio de una molienda en alcohol isopropílico o acetona con el fin de inhibir cualquier reacción debida al calor generado. El material colocado se adhiere al porta-muestras al ejercer presión sobre éste, procurando no realizar movimientos que generen una orientación inadecuada de los cristales presentes en el material, también llamada "orientación preferencial", la cual modifica las intensidades relativas de ciertas reflexiones y, de esta manera presenta resultados falsos en los valores de composición porcentual obtenidos.

Al tratarse de muestras de cemento hidratado, la pasta endurecida debe ser colocada en un recipiente de plástico con una solución de cal con el fin de prevenir la carbonatación, hasta llegar la edad de hidratación deseada. Una vez que llega esta edad, el material debe colocarse en alcohol isopropílico o acetona, deteniendo completamente su hidratación. Para ser utilizado en el porta-muestras, el material debe ser molido en estado húmedo, con una cantidad de alcohol tal que no llegue a evaporarse. El material seco se coloca en el porta-muestras, de la misma manera que el cemento en estado seco. A diferencia del cemento o clínker no hidratados, se debe hacer una difracción de manera lenta, con el fin de obtener una lectura detallada de los ángulos menores.

En la presente investigación, se utilizó un difractómetro Siemens tipo Bruker AXS D8 Advance. Las muestras se corrieron en un intervalo de 2θ de 10 a 45 grados, con un tamaño de paso de 1 segundo e incrementos de 0.05 grados empleando un detector de centello (Anexo I).

5.1.2. Análisis químico por Fluorescencia de Rayos-X

El análisis químico es un método que permite conocer los porcentajes de los elementos y compuestos presentes en una muestra. La muestra es expuesta a una radiación de rayos-X y en consecuencia la expulsión de electrones de los átomos de la matriz, provocando una emisión de fotones por parte del material. Estos fotones son recuperados por el equipo, produciendo rayos-X característicos, los cuales son medidos en sus intensidades, para obtener un análisis cuantitativo [61].

En esta investigación, los análisis químicos se utilizaron para obtener una caracterización química de las materias primas.

APLICACIONES

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X, es una técnica útil para determinar: la cantidad existente de un elemento en una matriz conocida; la cantidad existente de un elemento en una matriz desconocida; o con un grado mayor de dificultad, el análisis de todos los elementos existentes en una matriz desconocida. Para este último caso, es necesario realizar primeramente un análisis cualitativo. En el desarrollo del método cuantitativo que ofrece este equipo, es necesario utilizar técnicas analíticas de computadora por medio de las cuales se utilizan fórmulas para correlacionar la intensidad de los picos característicos, los elementos a investigar y un factor constante como método de corrección [64].

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para analizar la muestra, se debe encontrar finamente molida, con éste material se produce una pastilla y se coloca en un crisol de porcelana. Esta pastilla es introducida en un horno a una temperatura de entre 700 y 800 °C,

hasta que el peso del material sea constante. Al residuo entre el peso inicial y el peso al retirar del horno se le denomina pérdida por ignición. Esta pastilla, se enfría y se coloca en el espectrofotómetro de rayos-X en un porta-muestras de acero.

En este estudio se utilizó un espectrómetro de rayos-X modelo PW 2400 empleando la técnica de fluorescencia de Rayos X. En este equipo, el análisis se desarrolla seleccionando de antemano los posibles elementos que componen el material, y se obtiene el porcentaje existente de estos en la muestra por medio de un software (Anexo I).

5.1.3. Espectroscopía Infrarroja

El método de Espectroscopía Infrarroja se basa en la absorción de luz por moléculas de sustancias en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso. Estas moléculas absorben la radiación infrarroja gracias a los cambios en los estados de energía de los electrones, al movimiento de los átomos y a la rotación de las mismas moléculas. La muestra se expone lentamente a radiación de diferentes frecuencias, siendo absorbida por algunas de ellas. Estas frecuencias son recuperadas y registradas por un detector, obteniendo un espectro que muestra la relación entre la absorción y la frecuencia de radiación del material.

La Espectroscopía Infrarroja por sí sola tiene una gran desventaja, pues el detector almacena la información de una manera muy lenta, o muy poca información a la vez. La mayoría de los equipos modernos, cuentan con espectrómetros que irradian una banda de frecuencias más amplia, para posteriormente realizar un estudio analítico por medio de la transformada de Fourier, convirtiendo los datos en el espectro conocido. De esta manera, la técnica puede llegar a conocerse como Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier [61].

APLICACIONES

En esta investigación, esta técnica se utilizó para conocer la estructura molecular de los aditivos base ether de policarboxilato (PAE), melamina sulfonatada (PMS) y naftaleno sulfonatado (PNS) en estado sólido. De acuerdo a Balaz, et al [30], esta técnica ofrece el potencial de monitorear desordenes estructurales y la formación de nuevos compuestos en la superficie de los sólidos después de una activación mecánica. Esto se puede observar en los materiales al presentar cambios en la intensidad o el ancho del pico en el espectro producido respecto al material de referencia o sin activación mecánica. La literatura reporta las posiciones de los picos característicos en términos de la frecuencia absorbida durante el análisis para los compuestos que conforman a un cemento portland y para los aditivos como los utilizados en esta investigación (Tabla 4).

Tabla 4. Frecuencias características para la técnica de Espectroscopia Infrarroja, para diferentes compuestos del cemento y aditivos químicos [30, 64, 70].

Compuestos	Longitud de onda
C ₃ S	925, 895-885, 520, 465,
C ₂ S	965-985, 845-850,
Yeso	1140, 668, 602
Al ₂ O ₃	770
C ₃ A	504, 753, 1083, 1525
C ₄ AF	581, 1064
Aditivos base	Longitud de onda
Melamina	1601, 1454, 1185, 1035
Naftaleno	1185, 1035
Policarboxilato	1730, 1575, 1418

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

La preparación consiste en colocar alrededor de 5 mg de muestra sobre una platina hasta cubrirla completamente, aplicando presión con una pequeña

prensa al tratarse de muestras en polvo. De esta manera, el equipo realiza el análisis hasta obtener un espectro de la muestra. En este trabajo se utilizó un equipo Thermo Fisher Scientific modelo FT IR Nicolet 380 para realizar la espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (Anexo I).

5.1.4. Distribución de Tamaños de Partículas

Con el fin de conocer el tamaño de partículas, la distribución de tamaños y el área superficial de los sistemas cementantes producidos, se utilizó un analizador por láser Malvern Instruments Ltd. Este método fue utilizado bajo la vía seca y se desarrolla al colocar una muestra de 5 gramos de material, la cual es succionada luego de pasar por una malla de 0.5 mm. Para realizar esta succión, se realiza una vibración suficiente para asegurar el ingreso del material, y posteriormente se aplica aire comprimido para lograr la dispersión de las partículas del material, y que luego sean caracterizadas por un láser que determina su tamaño de acuerdo a la difracción generada, obteniendo como resultado final el tamaño de partículas, la distribución de tamaños y el área superficial.

Esta técnica además de ser utilizada para obtener la distribución de tamaños de los diferentes sistemas cementantes involucrados en este estudio también nos proporcionó la superficie específica de los materiales involucrados.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

La muestra debe ser homogenizada de tal manera que el material utilizado sea representativo. El análisis de la muestra se desarrolla a través del software Mastersizer 2000, el cual identifica los valores, calcula los promedios y áreas superficiales y también grafica las curvas de distribución (Anexo I).

5.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido es un equipo capaz de producir imágenes de alta resolución de una superficie en una muestra, además de un acercamiento de mayor profundidad y una mejor capacidad de resolución.

Este sistema, surge gracias a un haz de electrones que es generado al calentar un filamento en un tubo al vacío. Este haz es enviado y enfocado a través de lentes magnéticas en el espécimen. Los electrones son recuperados por un detector, que los convierte en voltaje y que posteriormente es amplificado. Esta amplificación genera un punto de brillantez en un tubo de rayos catódicos, al reunir los puntos obtenidos por los electrones dispersados, se genera la imagen. Además de lo anterior, al utilizar un detector tipo EDS (Espectroscopía de energía dispersa) se puede recuperar el espectro de rayos-X característico emitido por la muestra, y se puede llevar a cabo un análisis químico espacial [61].

El microscopio electrónico de barrido permite conocer los avances en la hidratación de las pastas de cemento, la interacción entre sus compuestos y las fases químicas que se forman.

APLICACIONES

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que permite primeramente observar las características superficiales de una muestra en tres dimensiones, además de realizar un análisis de rayos-X sobre algún punto deseado en la imagen. Múltiples estudios se han realizado utilizando esta técnica, tanto para observar la adherencia, la morfología, y la hidratación de los componentes de la mezcla cementante, como para determinar los componentes existentes.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para la preparación de la muestra de mortero en estado endurecido, se pesó 0.5 g de muestra y se colocaron sobre cinta de carbón. Posteriormente se recubrió con carbono para su análisis morfológico y topológico por medio de EDS. Las condiciones de operación del microscopio fueron las siguientes: voltaje de aceleración de 20 KV. Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido de bajo vacío se realizaron en un equipo JEOL JSM-6490LV, que cuenta con una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) (Anexo I).

5.1.6. Reología

La Reología es el estudio científico de la fluidez y deformación de la materia. Es más comúnmente utilizada para describir el flujo de los fluidos. La Reología es utilizada en muchas industrias para aplicaciones como desarrollo de productos y control de calidad. En el contexto del concreto, es utilizada para describir la trabajabilidad y la consistencia del material.

La caracterización de la reología está basada en la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte, la cual esta presentada en una curva de fluidez. Existen muchos modelos constitutivos para representar esta relación para varios materiales. *El modelo de Bingham es el más comúnmente utilizado para representar la fluidez del concreto debido a su simplicidad y facilidad para simbolizar la mayoría de las mezclas de concreto.* Este modelo requiere de la determinación de dos parámetros: el esfuerzo de cedencia y la viscosidad plástica. El esfuerzo de cedencia describe el esfuerzo mínimo para iniciar o mantener un flujo. La viscosidad plástica describe la resistencia a fluir una vez que el esfuerzo de cadencia ha sido excedido. A una mayor viscosidad plástica, una mayor resistencia a fluir. Concretos con alta viscosidad plástica son descritos como cohesivos [65-66].

En pastas de cemento, existen diferentes modelos que pueden adecuarse a la curva de fluidez reportada, como son: Bingham, Herschel-Bulkley, Robertson-Stiff, Modified Bingham, Casson, De Kee, Yahia y Khayat. *Diferentes autores manejan estos modelos matemáticos, siendo los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley los más utilizados [61, 67, 68].*

El cambio de la reología del concreto a través del tiempo es también importante. Por ejemplo, el cambio en el esfuerzo de cedencia y la viscosidad plástica con el tiempo puede ser de grandes consecuencias y puede variar significativamente entre diferentes mezclas de concreto, especialmente cuando se utilizan aditivos.

APLICACIONES

Los reómetros son utilizados para determinar las propiedades reológicas al cortar continuamente la atracción intrínseca de las partículas en una muestra de material. Al medir una serie de combinaciones de esfuerzo cortante y velocidad de corte, una curva de fluidez puede ser dibujada. Es posible fijar una velocidad de corte y determinar el esfuerzo cortante (reómetros de velocidad fija) o fijar el esfuerzo cortante y medir la velocidad de corte resultante (reómetros de esfuerzo fijo). Los reómetros de velocidad fija son los más comúnmente usados en la evaluación del concreto.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Al utilizar un reómetro, es necesario elaborar una pasta de agua/cemento, la cual es colocada sobre la placa del reómetro. Esta muestra es sujeta a compresión hasta obtener una distancia requerida, la muestra es entonces ensayada al aplicarse torsión a diferentes velocidades, las cuales son programadas por el usuario. A través del torque aplicado es posible determinar

las propiedades de velocidad de corte, esfuerzo cortante, modelos de oscilación y frecuencia del material.

En este trabajo, se utilizó un reómetro TA Instruments modelo AR 2000, con platos paralelos con diámetro de 25 mm, los cuales fueron utilizados con una separación entre ellos (gap) de 1 mm. A su vez, se utilizaron velocidades de 1 – 2000 rps y de 2000 – 1 rps con el fin de determinar su comportamiento al acelerarse y desacelerarse (Anexo I).

5.2. Materiales

Se utilizó un clínker producido en la región y yeso natural granulado, materias primas del noreste de México. Lo anterior fue donado por la empresa Cementos Mexicanos S. A. de C. V. (CEMEX). Como adiciones minerales, se utilizaron humo de sílice, dos tipos de metacaolín y dos tipos de vidrio molido. Se utilizaron tres tipos de aditivos químicos: base naftaleno (PNS), base melamina (PMS) y base policarboxilato (PAE). Tanto en la preparación de los aditivos y de las adiciones complejas, así como para las mezclas de pastas de cemento, se utilizó agua destilada y arena de sílice estándar.

5.2.1. Materias primas

Se utilizaron clínker y yeso como materias primas para la producción de sistemas cementantes de referencia y con adiciones minerales (humo de sílice y metacaolín).

a) Clínker

Se utilizó un clínker fabricado en la región, el cual fue recibido en pequeños nódulos de entre 3 y 5 cm. de diámetro, con una composición

química descrita en la Tabla 5. Este material fue triturado y pulverizado previo a ser utilizado, obteniendo un material con un tamaño menor a los 4 mm.

b) Yeso

El yeso se define como el producto resultante de la deshidratación parcial o total de algez o piedra de yeso compuesto casi exclusivamente de sulfato de cal con dos moléculas de agua. En su estado puro contiene 79.07% de sulfato de cal anhidro y 20.93% de agua, abunda en terrenos sedimentarios y es incoloro o blanco, pero generalmente se encuentra acompañado de impurezas como arcilla, óxido de hierro, sílice, caliza, etc. Se utiliza principalmente para revestimientos interiores, elementos decorativos o acabados en muros. Su uso en el cemento tiene como función principal disminuir la velocidad en que crecen los productos de hidratación de los aluminatos, incrementando el tiempo de fraguado de la pasta o concreto. Pequeñas adiciones de entre 4 y 6% son añadidas dentro de la molienda del clínker. Dentro del presente trabajo, se utilizó yeso natural granulado proporcionado por CEMEX, cuyo análisis químico se encuentra en la Tabla 5.

5.2.2. Adiciones minerales

Se utilizaron adiciones minerales con el fin de incrementar las propiedades de durabilidad y resistencia mecánica a la compresión de los sistemas cementantes, así como para reducir el costo de producción y la emisión de bióxido de carbono.

a) Humo de sílice

El humo de sílice es un subproducto de la producción de metal silicio y aleaciones ferro-silíceas fundidos utilizando hornos de arco eléctrico. Este

material es ampliamente utilizado en el concreto en parte debido a su tamaño, pues logra llenar los vacíos presentes en el concreto, permitiendo incrementar las propiedades de resistencia mecánica a la compresión, así como su resistencia a la corrosión, disminuir su permeabilidad y su sangrado. En este trabajo se utilizó un humo de sílice tipo Rehomac SF100 compactado seco de la marca BASF, el cual tiene una densidad de 2200 kg/m^3 . Su composición química se encuentra en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis químico por fluorescencia de rayos-X para las materias primas utilizadas.

ANÁLISIS QUÍMICO			Clinker	Yeso	Humo de Sílice	Metacaolín
SiO ₂	Dióxido de Silicio	%	20.52	1.09	94.57	52.10
Al ₂ O ₃	Óxido de Aluminio	%	5.38	0.33	0.50	42.60
Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro	%	1.88	0.13	1.14	0.30
CaO	Óxido de Calcio	%	65.83	38.50	1.11	1.10
MgO	Óxido de Magnesio	%	1.74	0.10	0.34	0.47
SO ₃	Anhídrido sulfúrico	%	2.51	42.72	0.34	
Na ₂ O	Óxido de Sodio	%	0.43	0.00	0.10	
K ₂ O	Óxido de Potasio	%	1.18	0.10	0.35	0.12
TiO ₂	Óxido de Titanio	%	0.22	0.00		2.10
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo	%	0.11	0.00		
Mn ₂ O ₃	Óxido de Manganeseo	%	0.04	0.00		
SrO	Óxido de Estroncio	%	0.05	0.078		
PPI	Pérdida por Ignición(950°C)	%	0.20	16.94	1.56	1.21
	SUMA		100.08	100.00	100.00	100.00

b) Metacaolín

El metacaolín es un material cementante suplementario obtenido al calcinar arcilla de caolín a temperaturas entre 500 y 600°C . Es un aluminosilicato activado químicamente, con fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, el cual ha sido utilizado desde hace poco más de veinte años como material suplementario, en la producción de concreto de alto comportamiento. En este trabajo se utilizó un metacaolín altamente reactivo de la marca Burgess Pigment - Optipozz, con un tamaño de partícula de $1.4 \mu\text{m}$, y una densidad de 2200 kg/m^3 . En la Tabla 5 se detalla el análisis químico realizado para este material.

5.2.3. Aditivos químicos

Según la ASTM C494 [20], los aditivos químicos son materiales que reducen el agua requerida, modifican el tiempo de fraguado, o producen ambos efectos cuando son agregados en pequeñas cantidades al concreto de cemento hidráulico. En este trabajo se utilizaron los siguientes aditivos:

a) Poli Melamina Sulfonatada

Este aditivo tuvo sus inicios en Alemania. Su función es dispersar las partículas y prevenir la re-aglomeración [7]. Frecuentemente se presenta en polvo color blanco, sin embargo se ha llegado a desarrollar en estado líquido. Su estructura, presentada en la Figura 5, muestra polímeros continuos con grupos sulfonados en cada sub-unidad de melamina. Se utilizó un aditivo tipo Meladyne, marca Handy Chemicals, **basado en polimelamina sulfonatada, en estado polvo, color blanco.**

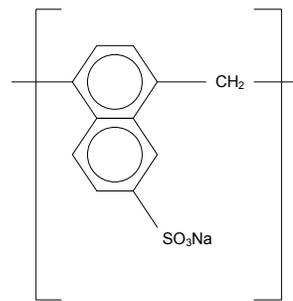


Figura 5. Estructura molecular genérica del sulfonato de sodio polimelamina (PMS).

b) Poli Naftaleno Sulfonatado

El desarrollo de aditivos reductores de agua de alto rango con base en β -naftaleno sulfonatado comenzó en 1958 en Japón. Este material es una mezcla de compuestos de peso molecular variable y un alto grado de polimerización. Su función es neutralizar las cargas de la superficie de las partículas de cemento

y atraer el agua que se encuentra en el cemento aglomerado reduciendo de esta manera la viscosidad de la pasta y el concreto. Promueve la dispersión de partículas de cemento y reduce los requerimientos de agua sin afectar su trabajabilidad, resultando en concretos de alto comportamiento y baja permeabilidad [7]. Su estructura molecular genérica se muestra en la Figura 6, presentando un compuesto oligómero cuyo grupo sulfonatado se presenta en la posición β . En la presente investigación se utilizó un aditivo tipo Disal, marca Handy Chemicals, **basado en polinaftaleno sulfonatado, en estado polvo color café claro.**

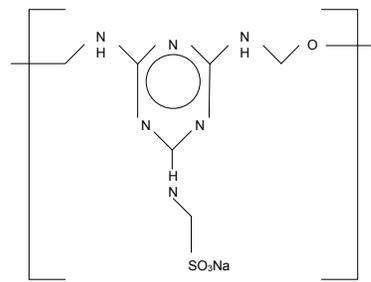


Figura 6. Estructura molecular genérica del sulfonato de sodio poli- β -naftaleno (PNS).

c) Policarboxilato

Los policarboxilatos son polímeros orgánicos que pertenecen a los grupos ácidos carboxílicos, derivados de una combinación de monómeros acrílicos y acrílicos sustitutos (Figura 7). Las propiedades de los policarboxilatos pueden cambiar entre sí, dependiendo de la longitud de los polímeros y densidad de sus cadenas moleculares, proporcionando altos rangos en sus propiedades físico-químicas. El policarboxilato se encuentra entre los aditivos químicos carboxilados, y es utilizado como fluidificante y agente reductor de agua [7]. Se utilizó un aditivo tipo Megapol, marca Handy Chemicals, **basado en policarboxilato, en estado líquido.**

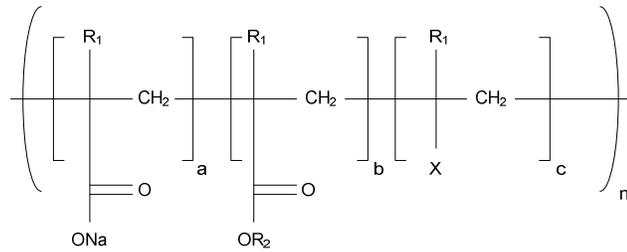


Figura 7. Estructura molecular genérica del co-polímero policarboxilato (PAE).

d) Adiciones complejas

Las adiciones complejas son mezclas secas o semi-secas que contienen una adición mineral y un aditivo químico reductor de agua [41]. Para este trabajo se produjeron adiciones complejas con metacaolín y humo de sílice como adiciones minerales, y aditivos químicos base polimelamina sulfonatada, polinaftaleno sulfonatado y policarboxilato.

Los aditivos químicos PMS y PNS obtenidos se encontraron en estado sólido, por lo que fueron mezclados con agua con una relación sólidos/líquidos igual a la del aditivo PAE, la cual es de 1:3 según se determinó por secado. El PMS y el PNS fueron entonces disueltos por separado en agua con la ayuda de un agitador magnético, hasta obtener una adecuada dispersión y como producto final aditivos líquidos.

Una vez que se tienen los tres aditivos en estado líquido, se procede a mezclar por vía seca cada aditivo con una adición mineral, utilizando una mezcladora convencional, hasta lograr homogenizar el material formando un polvo granular (ver figura 8). El material se encuentra en estado seco, sin embargo contiene un pequeño porcentaje de humedad en los granos que no fueron completamente homogenizados con la adición mineral.

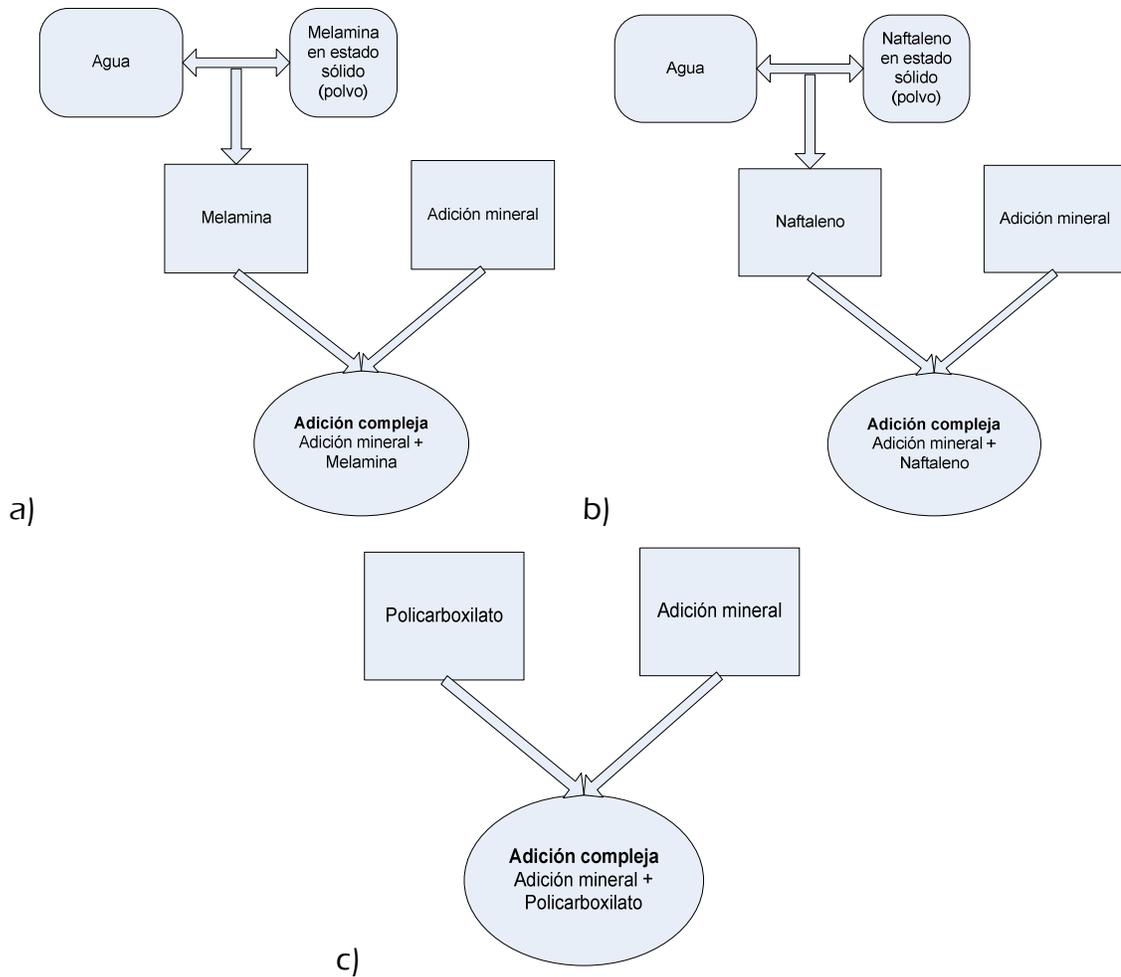


Figura 8. Diagrama de producción de adiciones complejas con aditivos: a) base melamina, b) base naftaleno y c) base policarboxilato.

5.2.4. Otros

Dentro de los componentes de una pasta de cemento, se requiere el uso de arena de sílice como agregado fino, dicha arena cumple con lo indicado en la norma ASTM C778 [70]. En esta norma se describe tanto la distribución en porcentaje de los tamaños, como su composición química. Además, se utilizó agua destilada para la producción de adiciones complejas, pastas y morteros.

5.3. Caracterización de los materiales

5.3.1. Difracción de rayos-x

En la Figura 9, se presenta el espectro de DRX del clínker utilizado, determinando los picos característicos del material. De acuerdo a la bibliografía, se pudieron localizar los picos de silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), ferroatuminato tetracálcico (C_4AF), aluminato tricálcico (C_3A) e hidróxido de calcio (CH) [62-63].

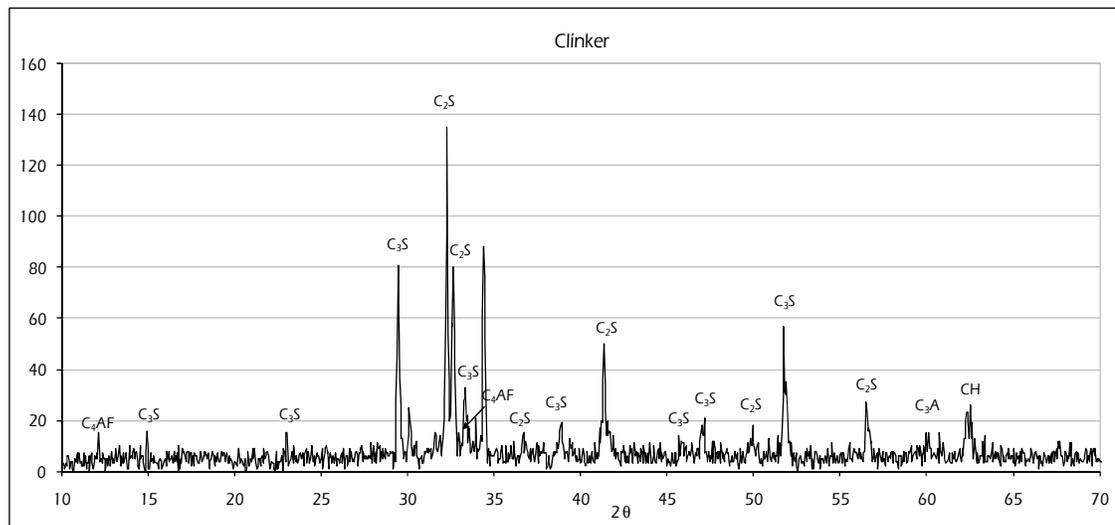


Figura 9. Difracción de rayos-X del clínker.

En la Figura 10, se muestra la difracción de rayos-X del humo de sílice. En éste se presenta una difracción amorfa, con una curva característica del humo de sílice entre $18-25^\circ 2\theta$, con algunos picos característicos sobresalientes de óxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de magnesio, sílice y óxido de sílice [71].

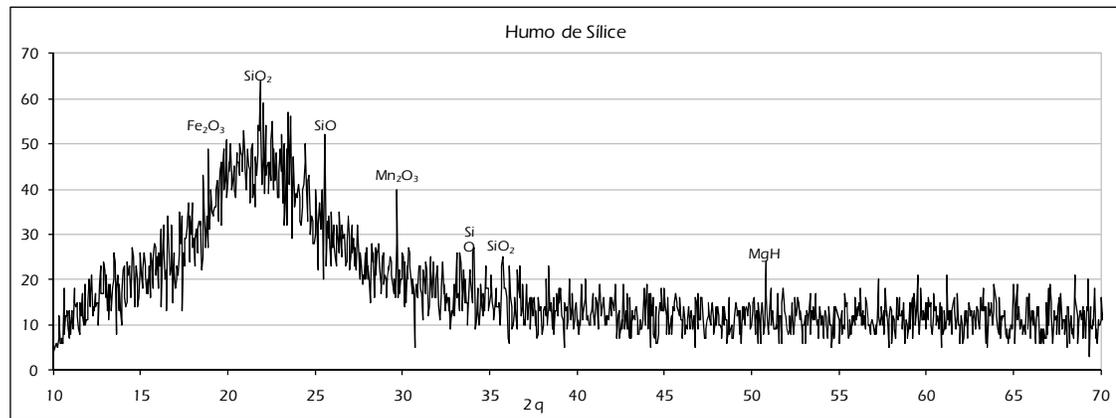


Figura 10. Difracción de rayos-X del humo de sílice.

5.3.2. Espectroscopía Infrarroja

Para caracterizar los aditivos químicos obtenidos, se realizó una espectroscopia infrarroja. Éste método, proporciona un espectro tal, que funciona como una huella del material, mostrando diferentes intensidades vs. longitudes de onda, mostrando los picos característicos de algunos grupos químicos funcionales.

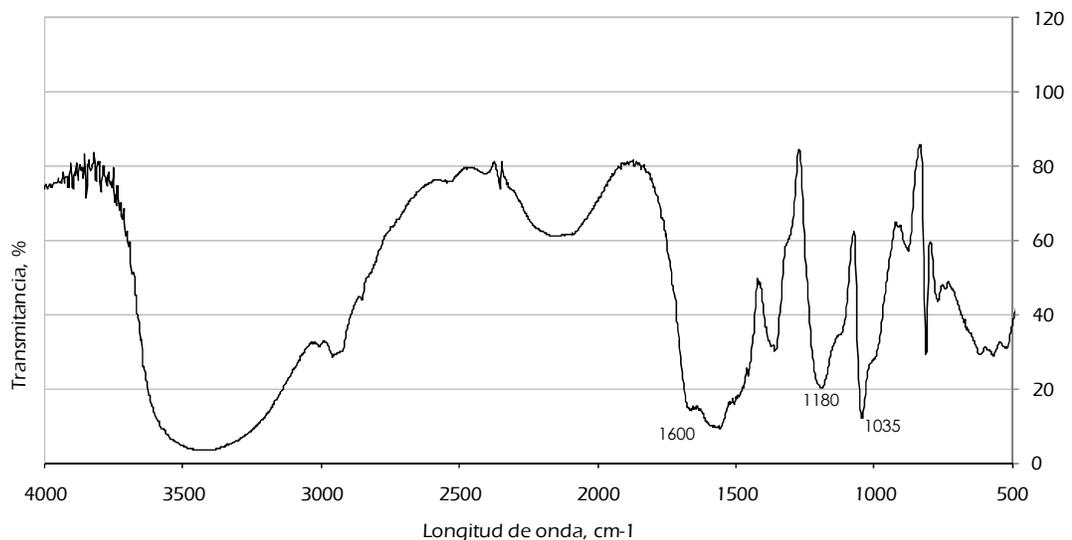


Figura 11. Espectroscopía infrarroja de la melamina.

Los resultados obtenidos tras realizar la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier a los aditivos químicos, muestran en el caso de la melamina y el naftaleno (Figuras 11 y 12), algunas transmitancias características en 1180 y 1035 cm^{-1} , las cuales se pueden atribuir de acuerdo a la literatura, en vibraciones de los grupos químicos SO_3 [64, 72].

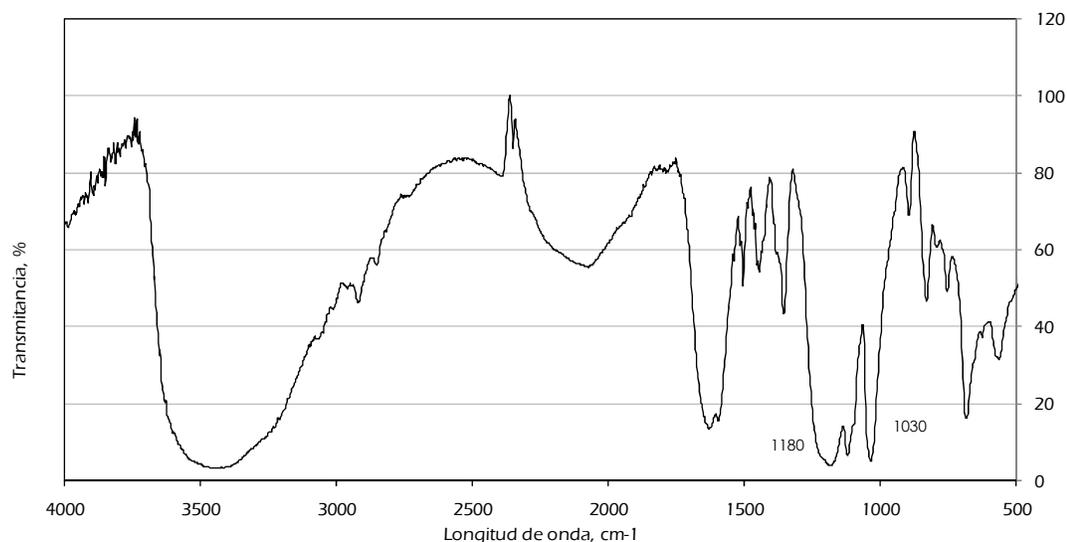


Figura 12. Espectroscopia infrarroja del naftaleno.

Por otra parte, la Figura 13, muestra la espectroscopia realizada al policarboxilato, presentando una intensidad en 1720 cm^{-1} correspondiente a el $\text{C}=\text{O}$ de los derivados carboxílicos, mientras que la intensidad en 1575 cm^{-1} corresponde a los grupos carboxilatos (CCO^-). Las transmitancias observadas en 3340 , y 3385 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones de NH_2 [64, 72].

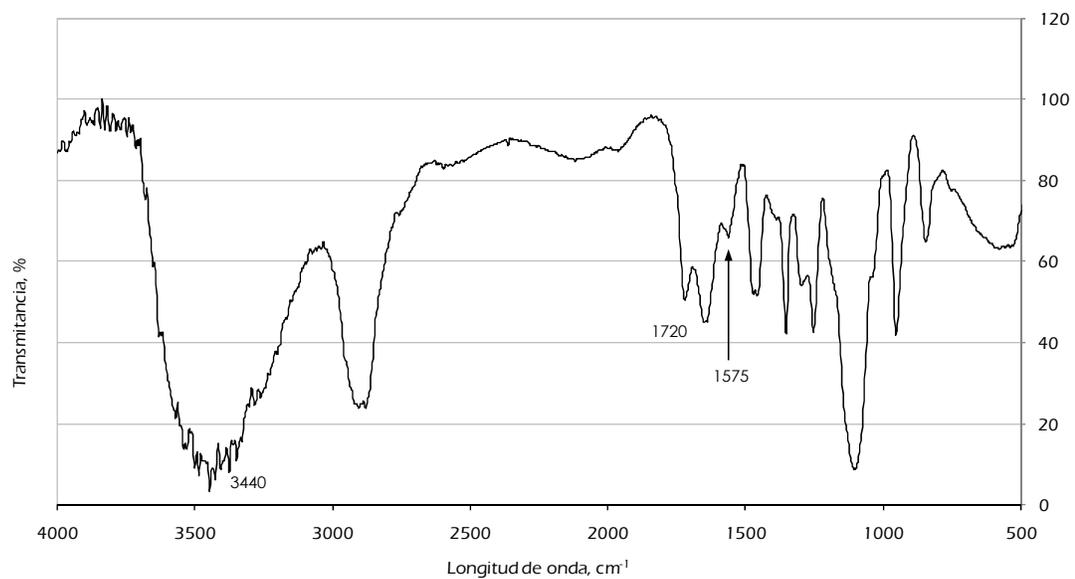


Figura 13. Espectroscopía infrarroja del policarboxilato.

6. METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES.

En el presente capítulo se describen los métodos de molienda utilizados en las diferentes etapas, los tipos de molinos empleados, la producción de los sistemas cementantes y su composición. Además, se detalla el proceso de mezclado de pastas y morteros con los sistemas cementantes, la fabricación de cubos de mortero, el método de curado y la preparación de las muestras para caracterizar la cinética de hidratación de los sistemas cementantes.

6.1. Molienda.

La producción de sistemas cementantes se llevó a cabo mediante el uso de molinos. Para la primera etapa se utilizó un molino de bolas localizado en el laboratorio de investigación de Cemex Monterrey. Las etapas posteriores, incluyendo el programa final, se desarrollaron en un molino vibratorio de alta energía localizado en el Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción del Instituto de Ingeniería Civil-UANL.

6.1.1. Molino de bolas

Se utilizó un molino de bolas con capacidad para 100 kg el cual generalmente es utilizado para batchadas de 5 kg de material y 50 kg de bolas de acero como medio de molienda, siendo estos los parámetros utilizados para cada una de nuestras moliendas realizadas en nuestra investigación por este equipo.

El proceso de recuperación del material molido es lento debido a que el calor producido por la molienda y el contenido de humedad presente en las adiciones complejas generan un efecto de "caking", el cual se describe como una capa de material pegado a las paredes del molino, así como a las bolas de acero. Debido a esto, se recupera aproximadamente el 90% del material inicial, ya que el material que se queda adherido en las paredes y a las bolas de acero

no se considera homogéneo en cuanto al tiempo de molienda respecto al material suelto.

6.1.2. Molino vibratorio de alta energía.

Se utilizó un molino vibratorio de alta energía, tipo DM1 marca Sweco, con un motor de 0.33 HP, un contenedor de poliuretano con espesor de 2.5 cm y un volumen de 0.034 m³, llenado parcialmente por bolas de acero con diámetros entre 2 y 3 cm (Anexo I). Para optimizar la molienda, se definieron cuatro variables: la intensidad de la molienda (potencia del equipo), el peso del medio de molienda (bolas de acero), el peso de la muestra, y el tiempo de molienda.

Tabla 6. Programa de optimización del molino vibratorio de energía.

Factores o variables de molienda				Respuesta
Tiempo	Peso bolas de acero	Peso muestra	Potencia	Área superficial
min.	kg	kg	grados	cm ² /g
30	75	7.5	180	0.0747
60	50	7.5	180	0.119
30	50	7.5	180	0.0559
30	75	7.5	0	0.126
60	50	7.5	0	0.143
60	75	7.5	0	0.261
30	50	5	0	0.0975
60	50	5	180	0.172
60	75	7.5	180	0.157
30	75	5	0	0.255
30	50	5	180	0.0746
60	50	5	0	0.215
30	75	5	180	0.122
60	75	5	0	0.633
30	50	7.5	0	0.073
60	75	5	180	0.291

En base a estas variables se definió un programa de optimización en el que se utilizaron dos ángulos de inclinación del eje en la molienda (0° y 180°, los cuales definen en resumen la potencia del equipo), dos pesos del medio de molienda (50 y 75 kg), dos pesos de la muestra (5 y 7.5 kg), y dos tiempos de molienda (30 y 60 minutos).

Fijando la superficie específica para evaluar la eficiencia del programa de molienda, las pruebas iniciales se hicieron solamente con clínker. En esta etapa se estudiaron 16 diferentes configuraciones cuyos resultados aparecen en la Tabla 6. La configuración que refleja la mayor eficiencia corresponde a la corrida #14 ya que fue la que arrojó la mayor superficie específica, en la cual se utilizó un ángulo de inclinación de 0° , un peso de muestra de 5 kg, un peso del medio de molienda de 75 kg y un tiempo de molienda de 60 minutos.

6.2. Sistemas cementantes.

Para identificar a los cementantes por producir, se utilizó la nomenclatura que aparece en la Tabla 7. Posteriormente, la nomenclatura puede contener al final uno o dos números que describen el tiempo de molienda en minutos (el primer número) y la cantidad de aditivo en porcentaje en masa respecto al cementante total (el segundo número).

Para cada uno de los sistemas cementantes a estudiar se produjeron bachadas con un peso total de 5 kg y diferentes tiempos de molienda. El clínker contenía nódulos con diámetros entre 2 y 5 cm, y fue triturado y pulverizado al igual que el yeso natural, iniciando el proceso de molienda con materiales con un tamaño máximo uniforme, menor a 10 mm.

En todas las etapas se produjeron cementos de referencia (CPN), los cuales están constituidos por clínker y yeso. Para los sistemas cementantes compuestos, se utilizaron diferentes adiciones minerales en sustitución al peso del clínker (7.5%) y en algunos casos, aditivos superfluidificantes (PAE, PMS, PNS) en diferentes porcentajes en peso respecto al peso total del cementante (clínker + yeso + adición mineral). El único valor que se mantuvo constante en todos los casos fue el peso del yeso (4.5%).

Tabla 7. Nomenclatura de sistemas cementantes.

Abreviatura	Sistema cementante
CPN	Cemento Portland Normal
CHS	Cemento con Humo de Sílice
CMK	Cemento con Metacaolín
CHS-PAE	Cemento con Humo de Sílice y aditivo PAE
CHS-PMS	Cemento con Humo de Sílice y aditivo PMS
CHS-PNS	Cemento con Humo de Sílice y aditivo PNS
CMK-PAE	Cemento con Metacaolín y aditivo PAE
CMK-PMS	Cemento con Metacaolín y aditivo PMS
CMK-PNS	Cemento con Metacaolín y aditivo PNS

Los sistemas cementantes molidos fueron recuperados de manera manual y guardados en bolsas de plástico, las cuales fueron selladas para prevenir su hidratación. Las bolsas de acero y el contenedor fueron limpiados con arena de sílice por un periodo de 15 minutos, y una vez que el material se retiraba, ambos se limpiaron con aire a presión.

6.3. Fabricación, curado y ensaye de morteros con sistemas cementantes.

Se fabricaron morteros de cemento con una relación entre el agua y el sistema cementante (a/sc) = 0.30 y con una relación arena / sistema cementante (s/sc) = 1. La disminución en la cantidad de arena utilizada, en comparación a la recomendada por la ASTM, es con el fin de observar en mayor aumento el incremento en la resistencia de los sistemas cementantes. En algunos casos se utilizó una fluidez constante, suficiente para obtener 100 mm ± 5 en la mesa de fluidez, y con una relación $s/sc = 1$. Todas las mezclas se realizaron de acuerdo al procedimiento descrito en ASTM C305 [73], utilizando para ello una mezcladora Hobart N50 con capacidad de 5 litros y su fluidez fue obtenida en una mesa de fluidez de acuerdo al procedimiento ASTM C1437 [74]. Posteriormente, se fabricaron cubos de 50 mm para cada material cementante (tres por cada edad de ensaye), en moldes de bronce (Anexo I).

Inmediatamente los moldes fueron colocados en un cuarto de curado con temperatura de 23°C y humedad de 95%, para luego de 24 horas de su fabricación ser retirados del cuarto de curado. Se desmoldaron los cubos y se sumergieron en agua con cal de acuerdo a la norma ASTM C511 [75], y fueron retirados para ser ensayados luego de 1, 3, 7, 28 y 90 días de curado, según los diferentes casos.

Para el ensaye de los cubos, se utilizó una máquina universal de pruebas marca Instron tipo 600DX, de acuerdo a la norma ASTM C109 [76], obteniendo como resultado la resistencia mecánica a la compresión en MPa. Esta máquina aplica una fuerza a una velocidad de 1 kN/s y tiene una capacidad de hasta 600 kN.

6.3.1. Preparación de pastas para la caracterización de la cinética de hidratación.

Se fabricaron cilindros de pasta con dimensiones aproximadas de 1 cm de diámetro y 4 cm de altura para una relación agua/cementante constante de 0.30. Después de su fabricación, los cilindros fueron colocados en un cuarto de curado estándar a una temperatura de 23°C y humedad relativa $\geq 95\%$ y después de 24 horas de haber sido fabricados se sumergieron en agua con cal. A las edades programadas para su caracterización (1, 7, 28 y 90 días) los cilindros fueron fragmentados y sumergidos en acetona para detener su hidratación, después se procedió a realizar las pruebas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico diferencial y termogravimetría.

6.3.2. Difracción de Rayos-X para sistemas cementantes hidratados

La hidratación de los sistemas cementantes fue caracterizada a través de la difracción de rayos-X. Los cilindros fabricados con los sistemas cementantes, endurecidos a las edades señaladas, fueron molidos con un mortero de cerámica hasta obtener un material lo suficientemente fino para realizar las pruebas de laboratorio. Para ser molido, el material fue saturado en acetona, con el fin de evitar reacciones por fricción o calor; posteriormente, el material fue secado al aire y guardado en bolsas de plástico selladas herméticamente.

6.3.3. Microscopía electrónica de barrido en sistemas cementantes hidratados

Para realizar la microscopía electrónica de barrido, del material hidratado se seleccionaron muestras cilíndricas planas de cada edad de ensaye a estudiar (1 y 90 días), las cuales fueron colocadas sobre una cinta de carbón y recubiertas con una capa de oro. Posteriormente, fueron caracterizadas con las siguientes condiciones de operación: voltaje de aceleración de 20 KV y un haz de 60.

6.3.4. Reología en pastas de cemento

Los estudios de reología se llevaron a cabo produciendo pastas de mortero con una relación $a/sc = 0.30$, las cuales se realizaron de acuerdo a la norma ASTM C305 [71]. Una vez que la pasta ha sido mezclada, se colocó en una bolsa de plástico sellada para evitar su evaporación, para posteriormente

colocar una muestra de 1 ml aproximadamente, retirando el material sobrante. Se realizó el siguiente procedimiento de ensaye:

- i. Un pre-esfuerzo cortante de 0.01 a 100 1/s, por 15 segundos.
- ii. Equilibrio de 45 segundos, para dejar descansar el material tras el esfuerzo proporcionado.
- iii. Curva de esfuerzo cortante ascendente de 0.01 a 100 1/s con 5 puntos por década en forma logarítmica.
- iv. Curva de esfuerzo cortante descendente de 100 a 0.01 1/s con 5 puntos por década en forma logarítmica. Esta curva es utilizada para obtener los datos de viscosidad y esfuerzo de cedencia.
- v. Curva de esfuerzo cortante ascendente de 0.01 a 100 1/s con 5 puntos por década en forma logarítmica.
- vi. Curva de esfuerzo cortante descendente de 100 a 0.01 1/s con 5 puntos por década en forma logarítmica. Esta curva es utilizada para obtener los datos de viscosidad y esfuerzo de cedencia.

Este proceso fue llevado a cabo al transcurrir 15 y 30 minutos a partir de que finalizó la mezcla de cemento. Cabe resaltar que se considera la curva de descenso debido a que en la primera curva (ascendente) la estructura se rompe completamente, permitiendo en la segunda curva (descendente) resultados más simples y que se pueden reproducir mejor [67,68].

7. TRABAJOS EXPERIMENTALES Y PROGRAMA FINAL.

El trabajo experimental en esta investigación fue organizado en los cinco apartados que se describen a continuación:

- *Etapa I:* El objetivo de esta etapa es determinar el comportamiento de los aditivos químicos en la molienda.
- *Etapa II:* En esta etapa, el objetivo principal fue el optimizar el uso del molino vibratorio de alta energía. Además, se determinó el porcentaje óptimo de aditivo.
- *Etapa III:* El objetivo de esta etapa, fue el observar el comportamiento de los sistemas cementantes con diferentes adiciones minerales, y determinar la adición óptima a utilizar.
- *Etapa IV:* Esta etapa estuvo dirigida a determinar el estado (líquido o en polvo) en que se debía adicionar el aditivo químico en la molienda.
- *Programa experimental definitivo:* Este programa se realizó con el fin de determinar el efecto de la activación mecanoquímica en las propiedades mecánicas, reológicas y microestructurales de los sistemas cementantes.

7.1. Etapa I, Comportamiento de aditivos químicos.

Los trabajos en esta etapa estuvieron orientados a estudiar el papel de los tres aditivos involucrados, la evaluación se hizo a través de dos parámetros: la resistencia mecánica a la compresión y la fluidez en morteros. Para el estudio se consideraron cinco sistemas cementantes constituidos de acuerdo a los ingredientes y las proporciones que aparecen en la Tabla 8. Cada uno de estos sistemas cementantes fue sometido a tres diferentes tiempos de molienda (60, 120 y 180 minutos).

Los sistemas cementantes obtenidos fueron caracterizados a través de las técnicas de Difracción de Rayos-X, Distribución de Tamaños de Partículas y el Área Superficial.

Tabla 8. Composición de sistemas cementantes producidos en molino de bolas.

	Clínker	Yeso	Humo de sílice	PAE	PMS	PNS
CPN	96	4				
CHS	88	4	8			
CHS-PAE	88	4	6.15	1.85		
CHS-PMS	88	4	6.15		1.85	
CHS-PNS	88	4	6.15			1.85

Mediante la técnica de difracción de rayos-X, se confirmó que durante la molienda se produjo una activación mecanoquímica en los cinco sistemas cementantes. Los difractogramas muestran que al incrementarse el tiempo de molienda, la intensidad de los picos característicos del cemento se fue reduciendo considerablemente, debido a una menor cristalinidad en las fases del cementante. Esta disminución se puede observar principalmente en los picos característicos de los principales compuestos del cemento y del yeso: el C_3S , en las posiciones de $2\theta = 31.85^\circ$ y 56.5° ; el C_2S , en las posiciones de $2\theta = 29.3^\circ$, 33.1° y 41.2° ; $CaSO_4$ (yeso) en las posiciones de $2\theta = 11.55^\circ$ (Figura 14).

La molienda de un material sólido puede originar cambios en la estructura cristalina del material, conocidos como desviaciones o aberraciones y pueden ser de cinco tipos diferentes [30]:

- a) Desplazamiento de picos, este se presenta como resultado de una deformación o macrodeformación uniforme de la celda unitaria.
- b) Ensanchamiento de picos, este se presenta cuando la deformación o microdeformación no es uniforme.
- c) Picos asimétricos.
- d) Amplitud anisotrópica de picos.
- e) Cambio de forma en los picos.

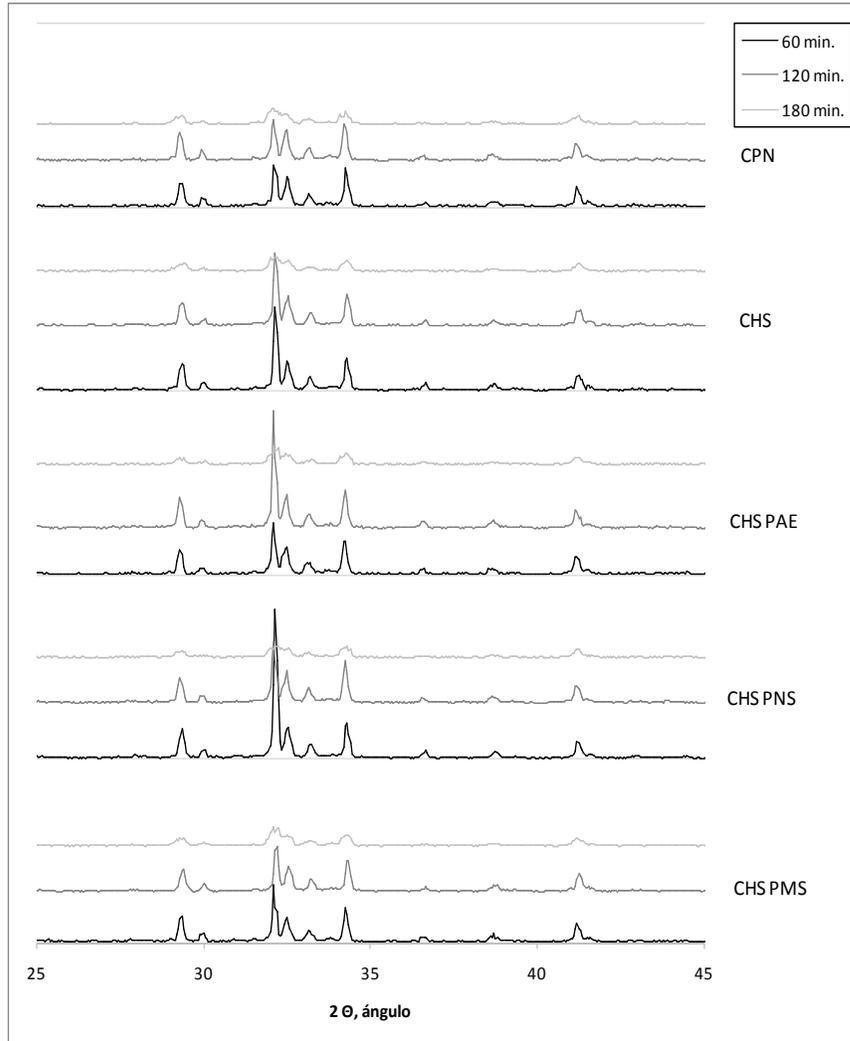


Figura 14. Difracción de rayos X de sistemas cementantes en Etapa I.

En los difractogramas obtenidos para los sistemas cementantes estudiados en esta etapa, disminuyó la intensidad de los picos por efecto de la molienda y estos picos mantuvieron su posición 2θ , por tal motivo la modificación estructural coincide con la del tipo de ensanchamiento de picos.

Lo antes mencionado indica que los sistemas cementantes sufren deformaciones estructurales, principalmente en el arreglo de la celda unitaria, presentando una tendencia a hacerse amorfos. La amorfización aumenta al

incrementarse el tiempo de molienda y describe entre otras cosas la disminución de tamaños de partículas del sistema cementante.

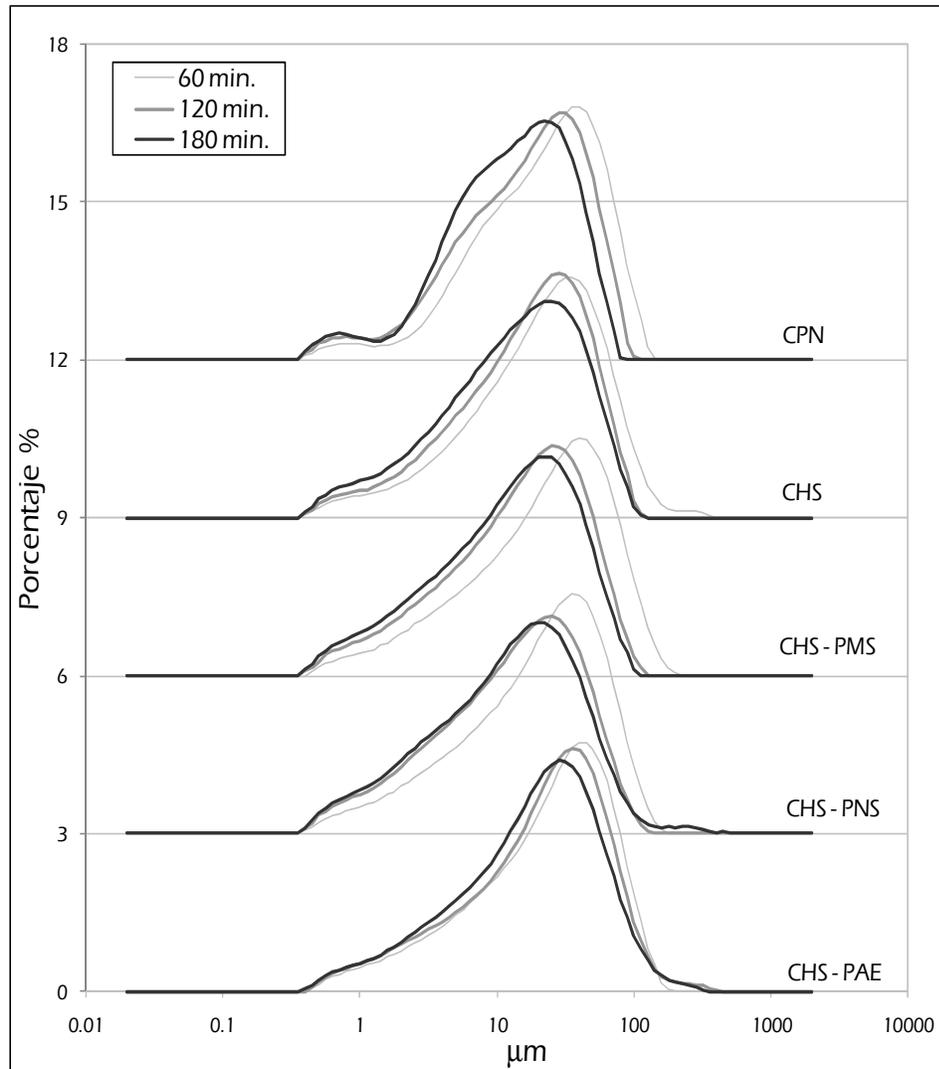


Figura 15. Distribución de Tamaños de Partículas de sistemas cementantes en Etapa I.

Los resultados de las distribuciones de tamaños de partículas para los cinco sistemas cementantes, en sus tres tiempos de molienda, presentan una disminución en el tamaño promedio de partículas, tal como se esperaba (Figura 15). A través de esta gráfica, se determinó la cantidad porcentual de reducción en el tamaño de partícula al incrementar el tiempo de molienda. Este cálculo se determinó sustrayendo las áreas bajo las curvas de DTP, a partir del diámetro de

su intersección, ϕ_i . Para el caso que nos ocupa, con tres tiempos de molienda, ϕ_1 se localiza al intersecarse las curvas de 60 y 120 minutos, mientras que ϕ_2 se localiza al intersecarse las curvas de 120 y 180 minutos.

Los resultados obtenidos por este cálculo (Tabla 9), muestran que los sistemas cementantes se reducen hasta un 16.6% dentro de los primeros 60 minutos de molienda (CHS-PMS), mientras que los consecuentes 60 minutos de molienda producen una reducción menor a un 10%. Los valores también muestran que al incluir el aditivo en los sistemas cementantes con humo de sílice, se produce un menor tamaño de partícula, respecto al sistema cementante CHS. El sistema CHS-PMS genera un incremento en los tamaños inferiores a ϕ_1 de 16.6%, mientras que el sistema CHS-PNS presenta un incremento de 14.6%. El sistema CHS-PAE presentó distribuciones con menores incrementos, lo cual se puede atribuir a la aglomeración de las partículas generada por el aditivo PAE. Por otra parte, el efecto de la adición del tiempo de molienda, de 120 a 180 minutos, no generó incrementos significativos en los sistemas con humo de sílice.

Tabla 9. Diferencia de volúmenes a partir de ϕ_i , en sistemas cementantes de Etapa I.

Sistema cementante	ϕ_1 , mm	Diferencia, %	ϕ_2 , mm	Diferencia, %
CPN	31.70	11.4	22.44	10.0
CHS	28.25	9.3	15.89	7.3
CHS-PAE	35.57	4.2	25.18	6.0
CHS-PMS	31.70	16.6	17.83	5.9
CHS-PNS	25.18	14.6	17.83	2.9

El área superficial, muestra un incremento importante en los sistemas cementantes al aumentar el tiempo de molienda, como es de esperarse (Tabla 10). Se debe hacer mención especial sobre los sistemas cementantes con aditivos químicos, los cuales presentan un área superficial aún mayor que el material sin aditivo. Además, el aditivo PAE no genera un incremento importante en el área superficial del material cementante, debido a que ocasiona una mayor aglomeración de partículas.

Tabla 10. Área superficial y diámetro medio de sistemas cementantes en molino de bolas.

Cemento	Tiempo, min	Área Superficial, m ² /kg	D50, μm
CPN	60	227	22.14
	120	302	16.48
	180	340	12.80
CHS	60	256	21.55
	120	311	16.89
	180	377	13.59
CHS-PMS	60	250	23.61
	120	353	15.08
	180	409	12.64
CHS-PNS	60	285	20.79
	120	388	13.55
	180	415	12.48
CHS-PAE	60	247	24.63
	120	274	22.17
	180	300	18.81

Para determinar la resistencia mecánica a la compresión, se prepararon dos series de morteros. En la primera se estableció una relación $a/sc = 0.30$, y una relación $s/sc = 1$. En la segunda se estableció una fluidez constante para una relación $s/sc = 1$. Con estos morteros se fabricaron cubos estándar de 50mm para ser curados y ensayados a las edades de 1, 7, 28 y 90 días.

Los resultados de resistencia a compresión para la primera serie se presentan en la Figura 16. La incorporación del humo de sílice originó un incremento a partir de los 28 días de edad. El sistema cementante CHS-PMS fue el que presentó los mayores incrementos en resistencia respecto a los sistemas cementantes de referencia (CPN y CHS). El sistema cementante CHS-PAE presenta incrementos en la resistencia respecto al sistema cementante CHS, sin embargo, no son tan significativos como el sistema CHS-PMS. El CHS-PNS no mostró incrementos significativos.

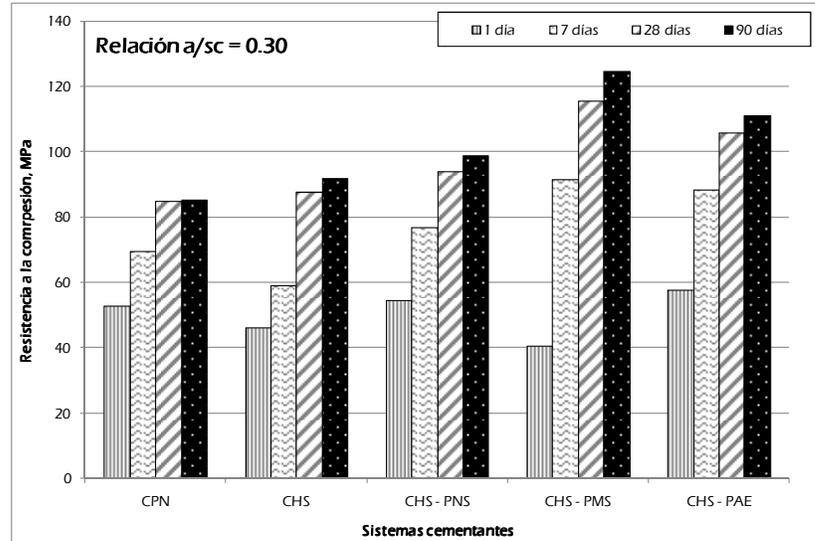


Figura 16. Desarrollo de la resistencia a la compresión en sistemas cementantes con relación a/sc constante.

Los resultados de fluidez de los sistemas cementantes, en la primera serie, muestran el comportamiento de los aditivos químicos, como el CHS-PAE, el cual incrementó en un 95% la fluidez respecto al sistema de referencia CHS y sin segregación apreciable, siendo muy superior al incremento en la fluidez que se obtuvo para los sistemas CHS-PNS y CHS-PMS, que incrementaron la fluidez en un 12 y 22% respectivamente.

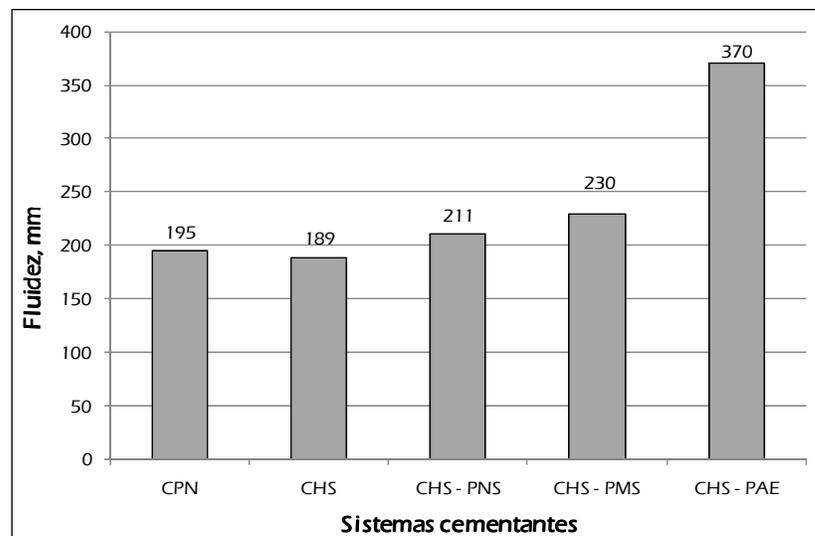


Figura 17. Fluidez de sistemas cementantes en molino de bolas y relación a/sc constante.

Los resultados de resistencia mecánica a la compresión para la segunda serie, en la que se mantuvo una fluidez constante (100 ± 5 mm) aparecen en la Figura 18. El mantener la fluidez constante, originó que la relación a/sc variara. Debido a lo anterior, se puede observar mejor el incremento en resistencia de los sistemas cementantes con adiciones complejas.

En el caso del CHS, su resistencia es menor que el cemento de referencia, debido a que su relación a/sc tuvo que ser incrementada a 0.32, lo que implica una mayor porosidad. Por otra parte, el cementante CHS-PAE, muestra un incremento en la resistencia de 45% tras un día de curado, así como incrementos de 57% y 83% luego de 7 y 28 días de curado; estos incrementos se deben en mayor medida a la baja relación a/sc del mortero (0.18).

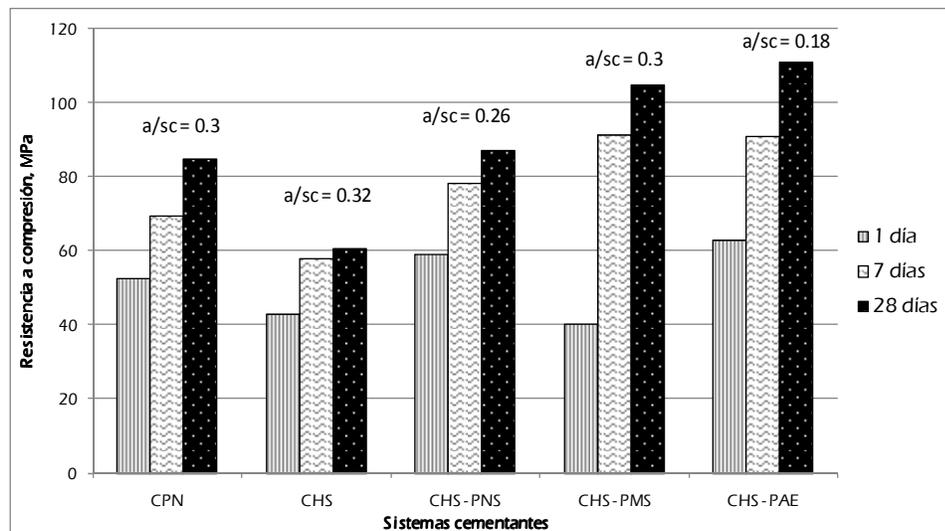


Figura 18. Desarrollo de la resistencia a la compresión en sistemas cementantes con fluidez constante.

El CHS-PMS, no otorga buenos resultados tras 1 día de curado, sin embargo al pasar 7 días presenta un incremento en la resistencia de 58% y 90% luego de 28 días, respecto al cemento CHS. Por su parte, el CHS-PNS genera un incremento en la resistencia a la compresión similar en todas las edades de

curado, luego de 1 día el incremento es de 37%, 36% a los 7 días y 44% a los 28 días en comparación con el cemento con humo de sílice.

En base a los resultados obtenidos para las dos series de morteros y por haber presentado un desempeño sin incrementos significativos con relación a los sistemas cementantes de referencia, se tomo la decisión de descartar para las etapas posteriores el uso del aditivo PNS.

Debido a la alta demanda que tenía el molino de bolas y a que por ser propiedad de la industria se priorizaban sus necesidades, el trabajo de esta primera etapa se extendió mucho más de lo previsto, por lo que luego de la adquisición de un molino vibratorio de alta energía por parte de la FIC-UANL, se replanteó el programa experimental para ser desarrollado en lo sucesivo y por completo con el uso de este nuevo molino.

7.2. Etapa II, Optimización de molino vibratorio.

Esta etapa estuvo encaminada a determinar el tiempo óptimo de molienda al utilizar el molino vibratorio de alta energía, así como el porcentaje óptimo de aditivo empleado. Para esto, se produjeron sistemas de referencia CPN y CHS con las proporciones indicadas en la figura 19. Se produjeron además sistemas cementantes con humo de sílice como adición mineral, y diferentes dosificaciones de aditivos químicos para determinar su optimización a través de la resistencia mecánica a la compresión. Para los sistemas cementantes con aditivo superfluidificante se utilizaron tres diferentes dosificaciones de aditivo: 2.5, 5.0 y 7.5% respecto al peso del cementante (ver figura 20).

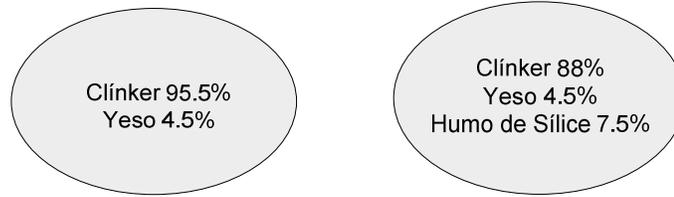


Figura 19. Sistemas cementantes de referencia y con humo de sílice.

Las adiciones complejas, fueron vertidas al molino en conjunto con el clinker y el yeso en la proporción e introducidas en el molino vibratorio para su mezclado y molienda por periodos de tiempo fijos de 60, 120 y 180 minutos. De esta manera, se produjeron los sistemas CHS-PAE y CHS-PMS con 2.5, 5.0 y 7.5% de aditivo.

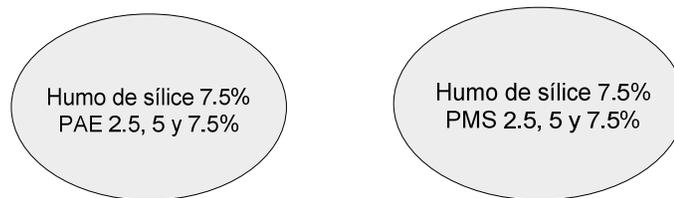


Figura 20. Adiciones complejas con humo de sílice y aditivos PAE y PMS.

Los cubos de mortero fueron ensayados a la compresión y sus resultados aparecen en la figura 21. Como se puede observar, a la edad de 28 días, el cemento CPN-60 presenta una resistencia de 82 MPa y el CHS-60 presenta una resistencia de 88.2 MPa. En esta misma gráfica se puede observar que el humo de sílice utilizado en la fabricación del cemento CHS originó actividad puzolánica después de los 3 días de edad.

Entre los sistemas cementantes con adiciones complejas, no se presentan incrementos sustanciales dentro de los primeros 7 días de edad, exceptuando el cementante CHS-PAE-60-7.5%, por lo que se concluye que una molienda de 60 minutos no ofrece una mejoría sustancial en la resistencia.

El CPN-120 presentó una resistencia de 80 MPa a la edad de 28 días, lo cual desde un punto de vista práctico, no refleja ganancia alguna producto de los 60 minutos de molienda adicional, por otro lado, la resistencia que presentó el sistema CHS-120 resultó de 93.4 MPa, la cual indica un incremento de 6% por efecto de los 60 minutos de molienda adicional.

En relación al papel de las adiciones complejas, podemos destacar que el sistema cementante CHS-PAE fue el que mostro mejor desempeño por la fineza obtenida en la molienda y por los resultados de resistencia a compresión producto de la sinergia del humo de sílice y el aditivo PAE, ya que este sistema fue el único que mostro resultados prácticamente iguales a la referencia, a diferencia de los otros sistemas cementantes que mostraron resultados muy inferiores. Por otra parte, una dosificación de aditivo PAE de 2.5% mostró mejor compatibilidad con el sistema en términos de su resistencia a compresión, esto lo atribuimos a que las dosificaciones de 5.0 y 7.5% incluyeron una cantidad significativa de aire, lo cual se deduce de los pesos volumétricos del mortero endurecido que se reportan en la Tabla 11.

Tabla 11. Densidad en sistemas cementantes, Etapa II

Densidad, g/cm ³			
	60 minutos	120 minutos	180 minutos
CPN	2.207	2.201	2.216
CHS	2.175	2.181	2.178
CHS-PAE-2.5%	2.075	2.141	2.173
CHS-PAE-5%	2.129	1.990	2.007
CHS-PAE-7.5%	2.160	2.103	2.050
CHS-PMS-2.5%	2.124	2.148	2.153
CHS-PMS-5%	2.136	2.153	2.158
CHS-PMS-7.5%	2.114	2.158	2.170

En la Figura 21 también se muestran los resultados de los sistemas cementantes molidos durante 180 minutos. En ella se puede observa que el

material CPN alcanza una resistencia a la compresión de 83.4 MPa, un incremento de apenas 1 MPa sobre el material de referencia molido por 60 minutos. El CHS no obtuvo incrementos importantes en sus resistencias a ninguna edad de curado. Los sistemas con adiciones complejas, por su parte, obtuvieron menores resistencias a la compresión respecto a los sistemas con 60 y 120 minutos de molienda.

Comparando los resultados de resistencia a la compresión para los tres tiempos de molienda, es importante destacar que: el aditivo PAE fue el que resultó más eficiente, que la dosificación de 2.5% condujo a un mejor desempeño del sistema en comparación a las dosificaciones de 5 y 7.5%, y que para este sistema cementante con sus tres dosificaciones de aditivo no se observa ganancia al molerlo hasta 180 minutos, por lo cual en este sentido consideramos óptima una molienda de 120 minutos.

En la Figura 22 se presentan los resultados de fluidez para todos los sistemas cementantes y los tres tiempos de molienda. Al evaluar esta propiedad, también se observa que el aditivo PAE fue el que mostró el mejor desempeño y en particular para las dosificaciones de 5 y 7.5%. En general, el desempeño de los sistemas cementantes con aditivo PMS fue ligeramente superior al que presentó la referencia.

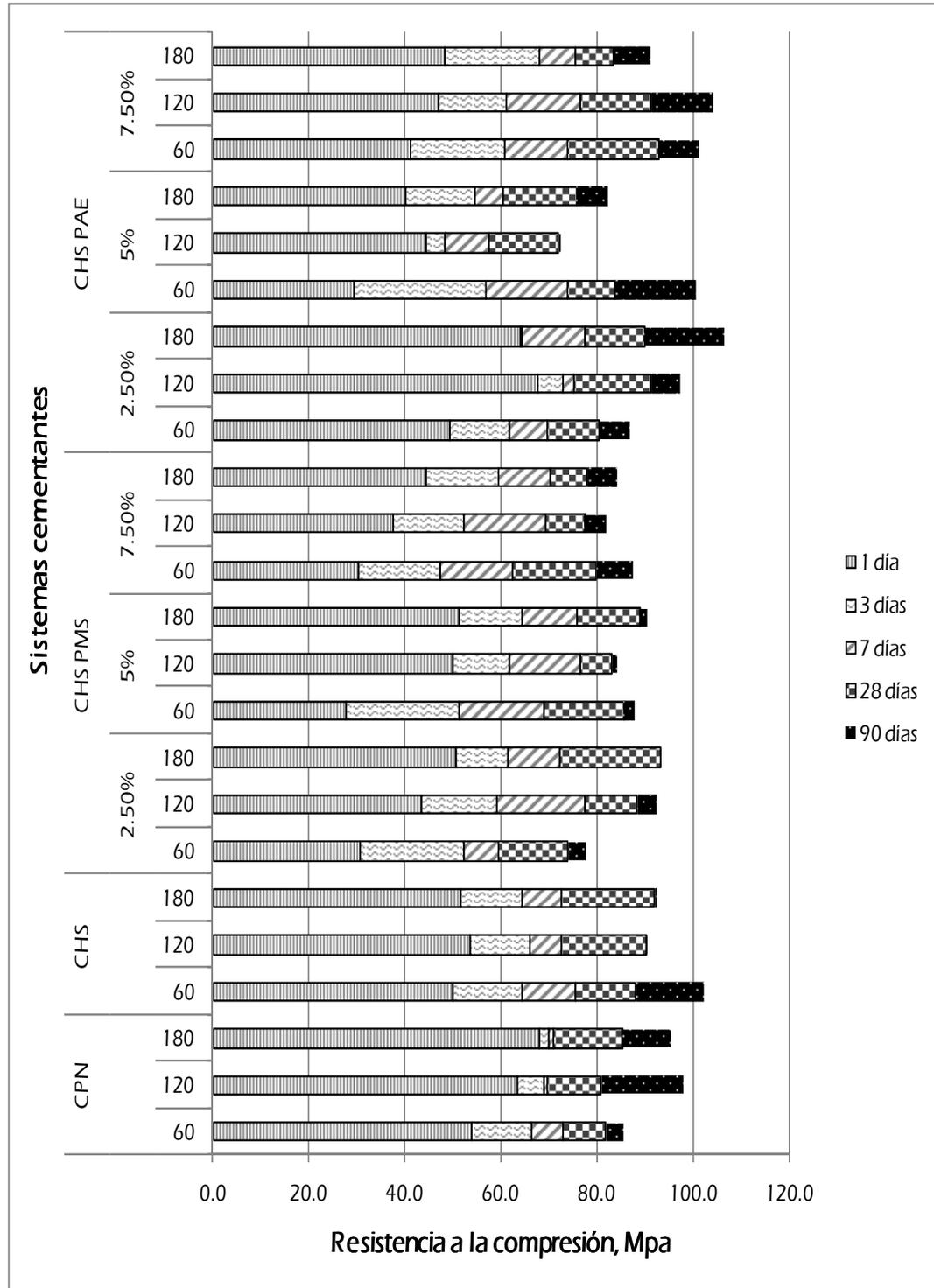


Figura 21. Desarrollo de resistencia de los sistemas cementantes, Etapa II.

En base a los resultados obtenidos en esta etapa, seleccionaremos para el trabajo por realizar en la etapa III al aditivo PAE, una dosificación única de 2.5%

y un tiempo de molienda de 120 minutos. Para la etapa IV, adicionalmente a lo seleccionado en la etapa III también se estudió al aditivo PMS para la misma dosificación y el mismo tiempo de molienda.

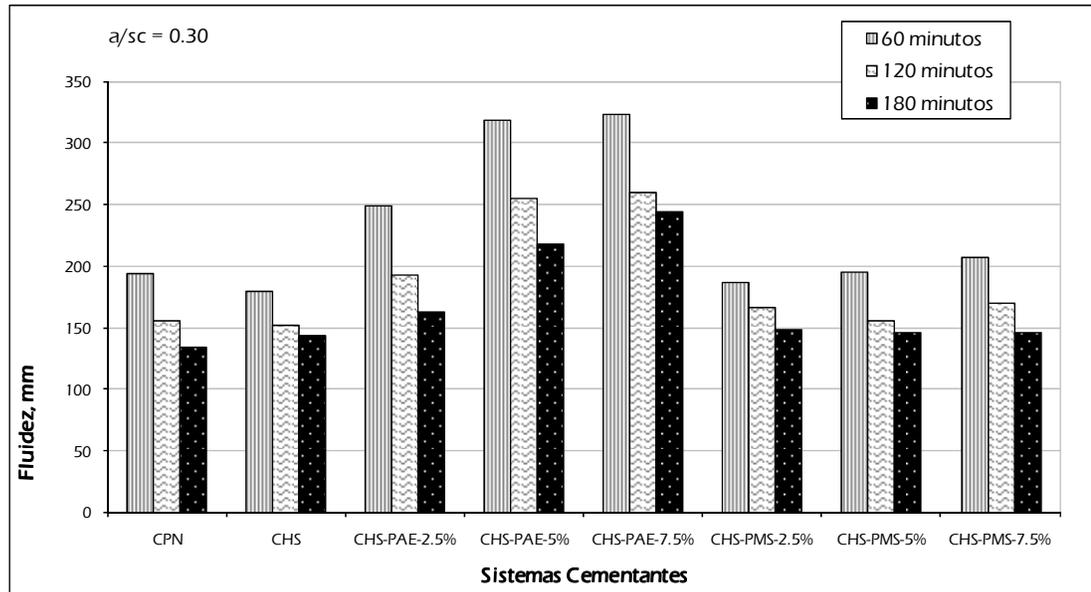


Figura 22. Fluidez de sistemas cementantes en molino vibratorio.

7.3. Etapa III, Uso de adiciones minerales.

El trabajo experimental considerado para esta etapa estuvo orientado a estudiar el desempeño de otras cuatro adiciones minerales (dos tipos de metacaolín y dos tipos de vidrio molido) y de la sinergia que estas adiciones presentarían al interactuar con el aditivo PAE para una dosificación única de 2.5% y un tiempo de molienda de 120 minutos.

De acuerdo a los resultados obtenidos para las cuatro adiciones minerales y a partir de los 28 días, en todos los casos se obtuvieron resistencias muy similares y aproximadas a 100 MPa (Figura 23), sin embargo, basados en esta propiedad, el mejor desempeño lo presentó el sistema cementante con el metacaolín M2, por lo que fue seleccionado para utilizarlo en el trabajo experimental que se describe en el capítulo 8.

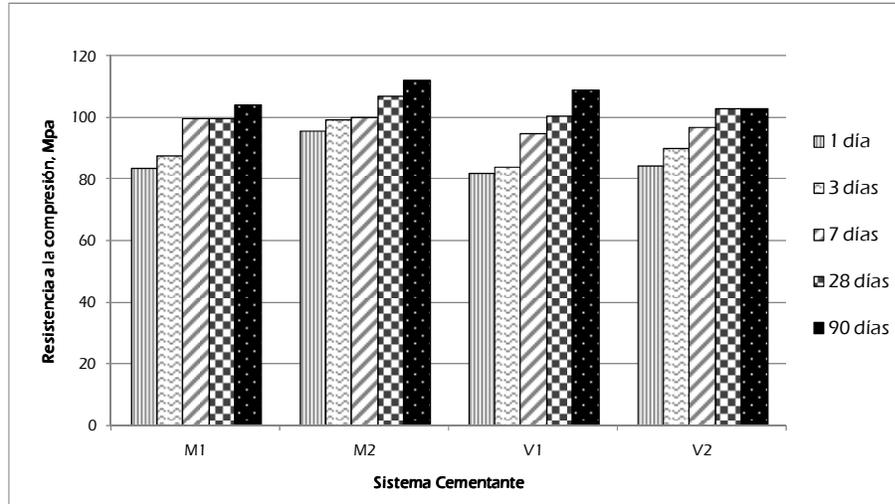


Figura 23. Desarrollo de resistencia en sistemas cementantes con diferentes adiciones minerales.

7.4. Etapa IV, Estado del aditivo químico.

El objetivo particular de esta etapa estuvo encaminado a evaluar el efecto del agua contenida en los aditivos en solución PMS y PAE, para este fin se utilizó el sistema cementante CHS y se realizó un estudio comparativo entre estos dos aditivos, utilizándolos en solución o solo el agente dispersante. En el caso del aditivo PAE, para obtener el agente dispersante, el agua se evaporó utilizando un horno de microondas con ciclos de calentamiento y reposo de 2 y 5 minutos respectivamente.

Como sistemas de referencia, se produjeron cementantes sin adiciones minerales, conteniendo clínker, yeso y el aditivo químico en estados sólido o líquido. Previo a la molienda, cuando se utilizaron aditivos químicos en solución, estos se mezclaron con un 7.5% del clínker en una batidora como la especificada en ASTM C 109, hasta tener un material superficialmente seco. Esto se hizo principalmente con el objetivo de no perder aditivo líquido en las paredes del molino o en las bolas de acero, durante la molienda.

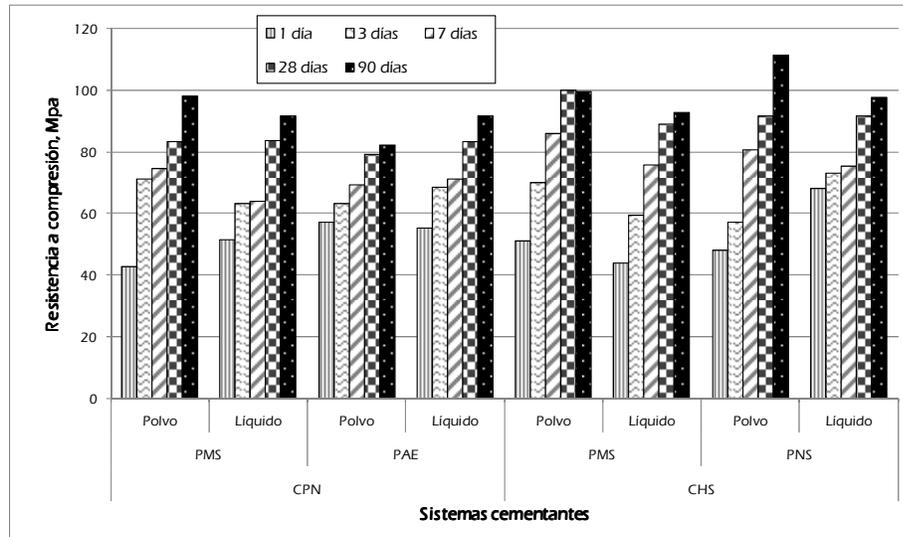


Figura 24. Desarrollo de resistencia en sistemas cementantes de Etapa IV.

En la Figura 24, se presentan los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión para todos los sistemas cementantes conteniendo el aditivo en solución ó solo el agente dispersante y en la Figura 25 aparecen las fluideces obtenidas para cada uno de los sistemas cementantes y para las dos presentaciones del aditivo.

Cuando se usó el agente dispersante del aditivo se obtuvieron resistencias a compresión ligeramente más altas que cuando se utilizó el aditivo en solución. Todos los sistemas cementantes con uno u otro aditivo arrojaron resistencias similares en el rango de 90 a 100 MPa a la edad de 90 días, sin embargo los sistemas con el aditivo PAE en una u otra presentación exhibieron un mayor desarrollo de resistencia a edades tempranas. Adicionalmente a esto el aditivo PAE fue con el que se registraron los mayores niveles de fluidez.

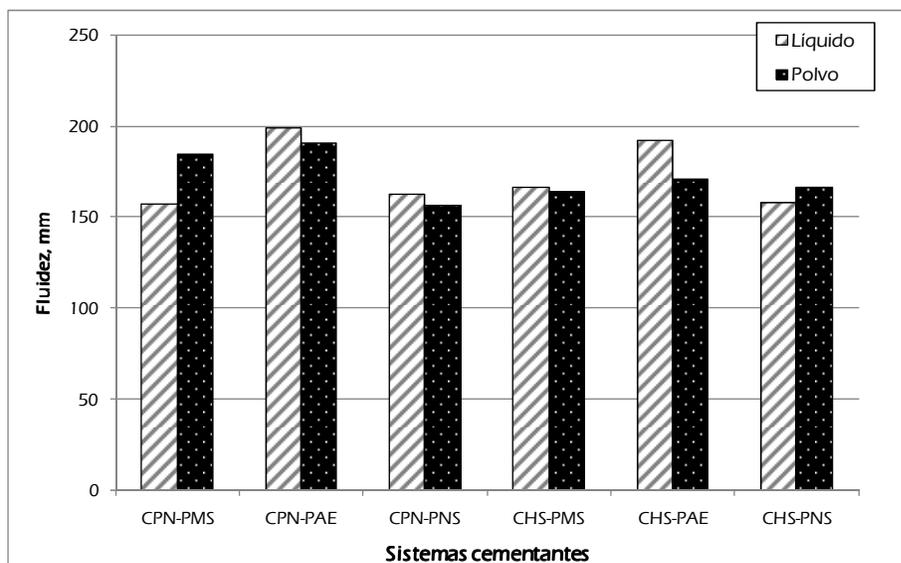


Figura 25. Fluidez en sistemas cementantes, Etapa IV.

7.5. Programa experimental definitivo

Basados en los resultados de las etapas previas, para el trabajo experimental que se realizó en este programa definitivo se fijaron los siguientes parámetros experimentales y las proporciones de ingredientes como aparecen en las figuras de la 26 a la 28:

- La molienda se hizo utilizando el molino vibratorio de alta energía, con una carga de material cementante de 5 kg y una carga del *medio de molienda de 75 kg*.
- *Se consideraron dos tiempos de molienda, 60 y 120 minutos.*
- *Se estudiaron cuatro adiciones complejas combinando dos adiciones minerales (un humo de sílice y el metacaolín en sustitución del 7.5% en masa del clinker) con los aditivos PAE y PMS en solución y dosificándolos a razón de 2.5 % en relación al peso total del cementante por moler (5 kg).*

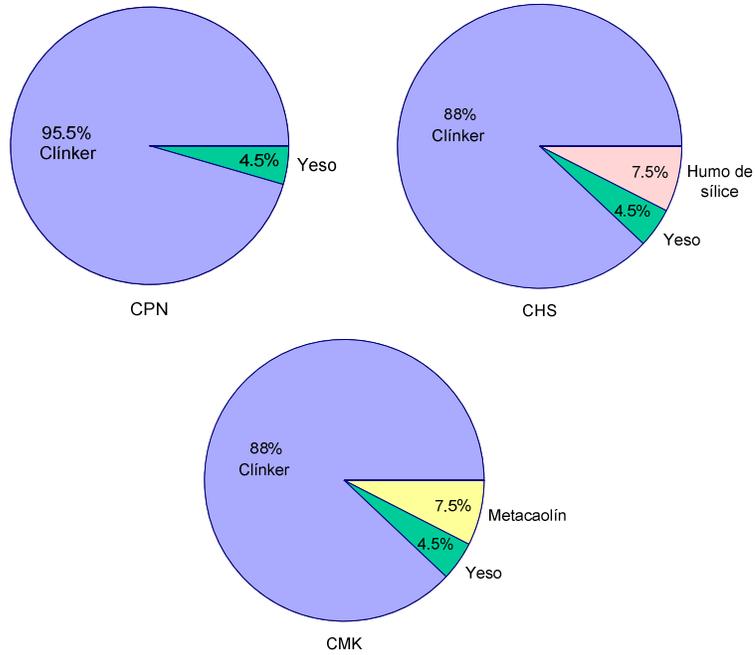


Figura 26. Sistemas cementantes de referencia.

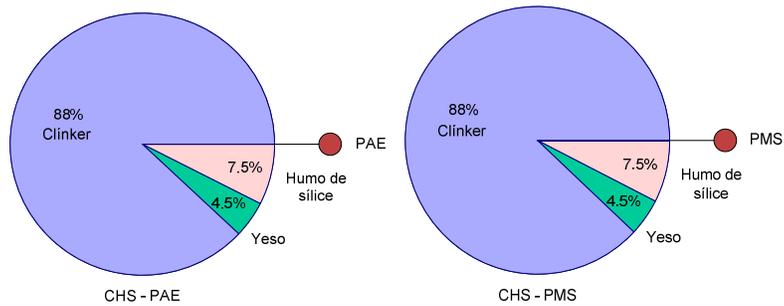


Figura 27. Sistemas cementantes con adiciones complejas que incluyen humo de sílice.

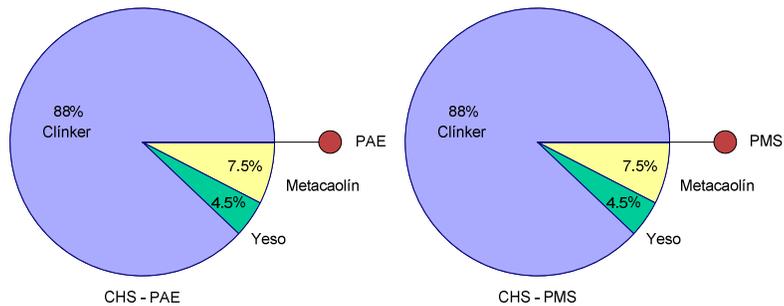


Figura 28. Sistemas cementantes con adiciones complejas que incluyen metacaolín.

Para todos los sistemas cementantes se realizó una caracterización de los propios sistemas cementantes, de las pastas producidas con estos sistemas para

una relación agua/sistema cementante fija de 0.30 y de los morteros producidos con estas pastas tanto en estado fresco como en estado endurecido, determinando para ello las propiedades que se enlistan a continuación.

Caracterización de polvos:

- Distribución de Tamaños de Partículas
- Área superficial
- Difracción de Rayos-X
- Espectroscopia Infrarroja
- Microscopía Electrónica de Barrido

Caracterización de pastas:

- Difracción de rayos X a las edades de 1, 7, 28 y 90 días
- Microscopia electrónica de barrido a las edades de 1 y 90 días

Caracterización de morteros en estado fresco:

- Fluidez en morteros de acuerdo a ASTM C 109
- Reología de pastas

Caracterización de morteros en estado endurecido:

- Resistencia a la compresión en cubos de 50 mm

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este Capítulo se presentan los resultados de las actividades desarrolladas para cubrir el programa experimental definitivo que se describió en el capítulo anterior, así como los aspectos relevantes y resultantes del análisis y la discusión de los mismos.

Caracterización de sistemas cementantes:

- Distribución de Tamaños de Partículas
- Microscopía Electrónica de Barrido
- Difracción de Rayos-X
- Espectroscopía Infrarroja

Caracterización de pastas:

- Difracción de Rayos- X
- Microscopía Electrónica de Barrido
- Reología

Caracterización de morteros:

- Fluidez de acuerdo a ASTM C 109
- Resistencia a la Compresión

8.1. Caracterización de los sistemas cementantes.

8.1.1. Distribución de Tamaños de Partículas.

Los resultados que se presentan a continuación, son para los materiales producidos en el molino vibratorio de alta energía. Las DTPs para los siete sistemas cementantes y para los tiempos de molienda de 60 y 120 minutos presentan una disminución en el tamaño de partículas, como era de esperarse. A través de estas distribuciones y a través del diámetro en el que se intersecan las curvas para los dos tiempos de molienda (\emptyset_i), se puede definir el porcentaje

de incremento de tamaños inferiores y el subsecuente porcentaje de disminución de tamaños superiores que se logra al moler el material por 60 minutos adicionales (de 60 a 120 minutos) (Tabla 12).

Tabla 12. Diferencias de volúmenes a partir de ϕ_i .

Sistema cementante	$\phi_i, \mu\text{m}$	Diferencia
CPN	28	16.4
CHS	25	17.03
CHS-PAE	22	9.14
CHS-PMS	71	0.22
CMK	25	19.81
CMK-PAE	18	16.88
CMK-PMS	32	14.67

Este valor muestra que los sistemas cementantes que contienen metacaolín, sufrieron una mayor disminución en sus tamaños de partículas al incrementarse la molienda a 120 minutos, respecto a los sistemas con humo de sílice. Los sistemas con metacaolín, presentaron incrementos en los tamaños inferiores a ϕ_i de un 3 % para los sistemas cementantes sin aditivo (CHS y CMK, 17 – 20 %) y de un 8 % para los sistemas cementantes con aditivo PAE (CHS-PAE y CMK-PAE, 9 – 17 %). Este análisis no pudo realizarse para los dos sistemas cementantes con aditivo PMS, puesto que el sistema cementante CHS-PMS no presentó distribuciones de partículas que ayudaran a este objetivo; sin embargo, para estos sistemas se puede hacer una comparación directamente en las gráficas de DTP (Figura 29), en las cuales también se observa que en el sistema con metacaolín la molienda resultó más eficiente.

La dispersión que se obtuvo al utilizar aire comprimido, fue muy eficiente, logrando dispersar prácticamente la totalidad de las partículas que se formaron por aglomeración, lo cual es un aspecto positivo de la activación mecanoquímica con aditivos, ya que representa una ventaja en la práctica al facilitar la dispersión de esos aglomerados al utilizar los cementos activados mecanoquímicamente en aplicaciones prácticas.

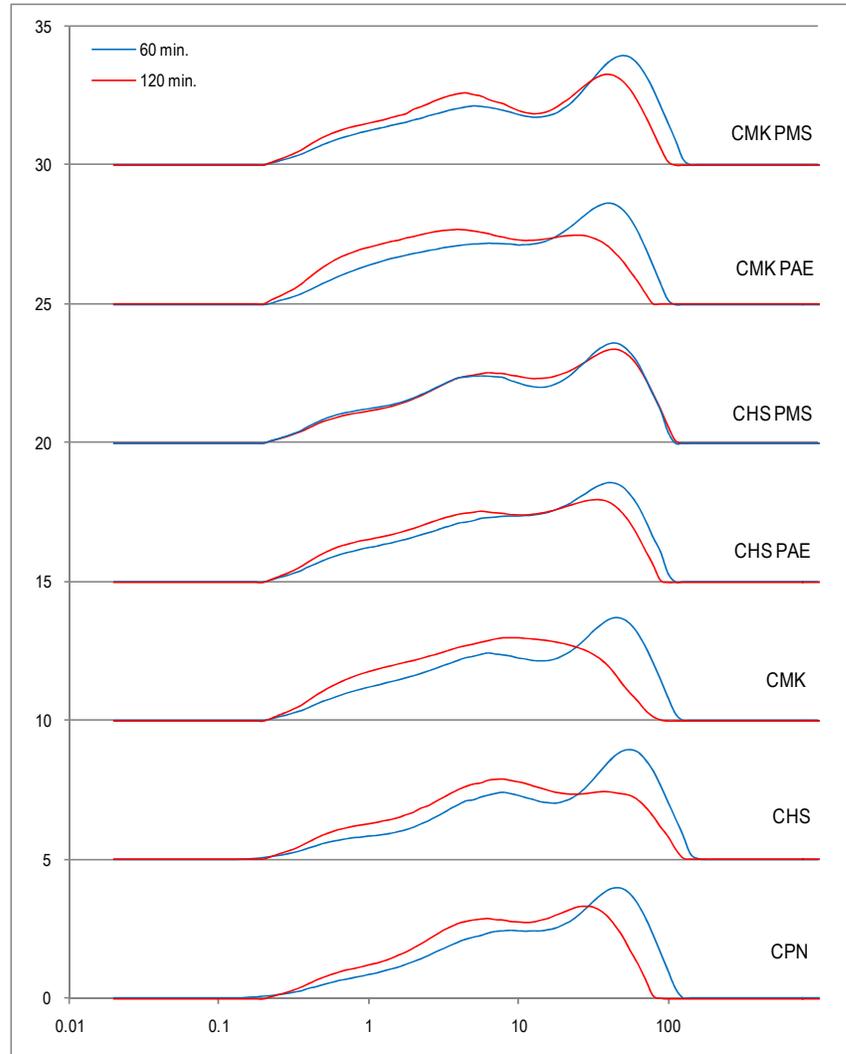


Figura 29. Distribución de Tamaños de Partículas de los sistemas cementantes.

En la Tabla 13 se muestra el incremento en el área superficial expresado en %, que resultó por la molienda hasta 120 minutos en relación a la molienda de 60 minutos. Al comparar los tres sistemas cementantes sin aditivo (CPN, CHS y CMK), observamos que el humo de sílice no fue un factor que contribuyera a incrementar la finura del sistema cementante CHS en relación a la finura que presentó el sistema cementante CPN, a diferencia del sistema CMK, que sí contribuyó a incrementar la finura de este sistema cementante en al menos 7% en comparación con los sistemas CPN y CHS.

Tabla 13. Área superficial e incremento de los sistemas cementantes del programa definitivo.

Sistema cementante	Área superficial, m ² /kg		% incremento
	60 minutos	120 minutos	
CPN	498	675	36
CHS	523	707	35
CHS-PAE	635	799	26
CHS-PMS	637	676	6
CMK	600	856	43
CMK-PAE	662	992	50
CMK-PMS	612	781	28

En esta tabla también se observa que los resultados del área superficial para un tiempo de molienda de 120 minutos indican:

- Que al comparar los sistemas CPN y CMK se presenta un incremento de 27%, lo cual es exclusivamente atribuible a la presencia del metacaolín.
- Que los sistemas con aditivo PAE presentaron incrementos muy superiores (en promedio 20% mayores), a los que presentaron los sistemas con aditivo PMS.
- Que al comparar los sistemas CMK y CMK-PAE se presenta un incremento de 16% exclusivamente atribuible a la presencia del aditivo PAE.
- Que al utilizar en conjunto el metacaolín y el aditivo PAE se presenta un efecto sinérgico que origina un incremento de 47% respecto al CPN.

Comparando las DTPs de éstos materiales con los producidos en el molino de bolas (Figura 15), se observa que la molienda fue más eficiente en el molino vibratorio de alta energía por arrojar una distribución de tamaño de partícula mejor graduada y más fina. Esto es atribuible a que la conminución lograda por impacto, produce una continua fragmentación del material durante el tiempo de molienda.

En resumen, la Figura 28 y la Tabla 13 ilustran que la adición compleja compuesta por metacaolín y aditivo PAE es la que presentó la mejor eficiencia en términos de área superficial y su distribución de tamaños de partículas

asociada a \emptyset . También se observa que en base a los mismos parámetros evaluados, la adición compleja compuesta por humo de sílice y el aditivo PMS fue la que presentó el comportamiento menos eficiente.

8.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías obtenidas para los sistemas cementantes en polvo, presentan la superficie de las partículas activadas mecanoquímicamente. En cada una de estas imágenes se observan partículas con superficie rugosa y tamaños mayores a $60 \mu\text{m}$ (Figura 30), las cuales se forman por el aglutinamiento de partículas más pequeñas.

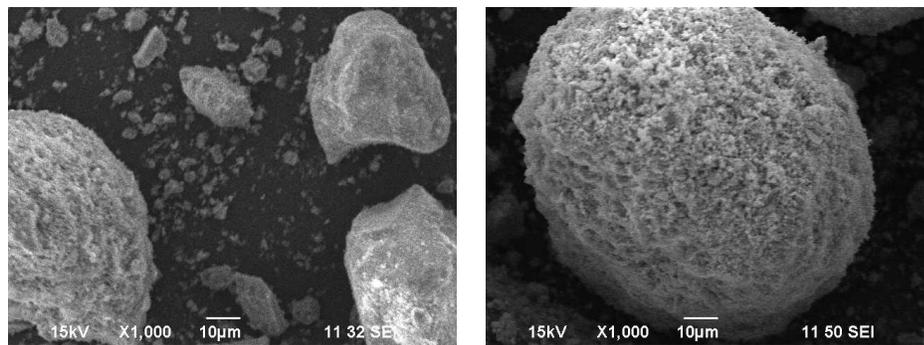


Figura 30. Micrografías del sistema CHS-PAE con 60 y 120 minutos de molienda.

El gran tamaño de estas partículas se atribuye a: el efecto combinado de las cargas electrostáticas superficiales en el material, que resultan como producto de la molienda y a que el aditivo presenta un efecto ligante-aglutinante entre las partículas, aspecto que físicamente podemos observar en su superficie en las micrografías presentadas.

Por otra parte, una vez que las partículas se encuentran en estado de reposo, tienden a aglomerarse y crear partículas de tamaños superiores a los observados en la Distribución de Tamaños de Partículas, que se realiza mediante dispersión. Un ejemplo de esto, son las micrografías observadas en el sistema

cementante CHS-PAE, con tiempos de molienda de 60 y 120 minutos, las cuales no son representativas del tamaño promedio de partícula observado anteriormente en las gráficas de DTP.

8.1.3. Difracción de Rayos-X.

Los siete sistemas cementantes se analizaron por la técnica de DRX para los dos tiempos de molienda. Los difractogramas obtenidos se utilizaron para evaluar de manera cualitativa las transformaciones de fase o de estructura química que pudieron haberse dado en los minerales que constituyen los diferentes sistemas como resultado de la molienda.

En la figura 30, se presentan las difracciones de las moliendas realizadas al material de referencia (CPN) en periodos de 60 y 120 minutos. En ellas se observa un decremento en la intensidad de algunos picos característicos del cemento, principalmente en los picos que muestran la presencia del sulfato de calcio (yeso), hidratado y hemihidratado, así como el hidróxido de calcio, presentes en $2\theta = 11.8^\circ$, 18° y 20.65° . Esta disminución se debe a una reacción del yeso debido a la temperatura dentro del molino, así como a su reacción con el clínker, esencialmente con los silicatos de calcio presentes.

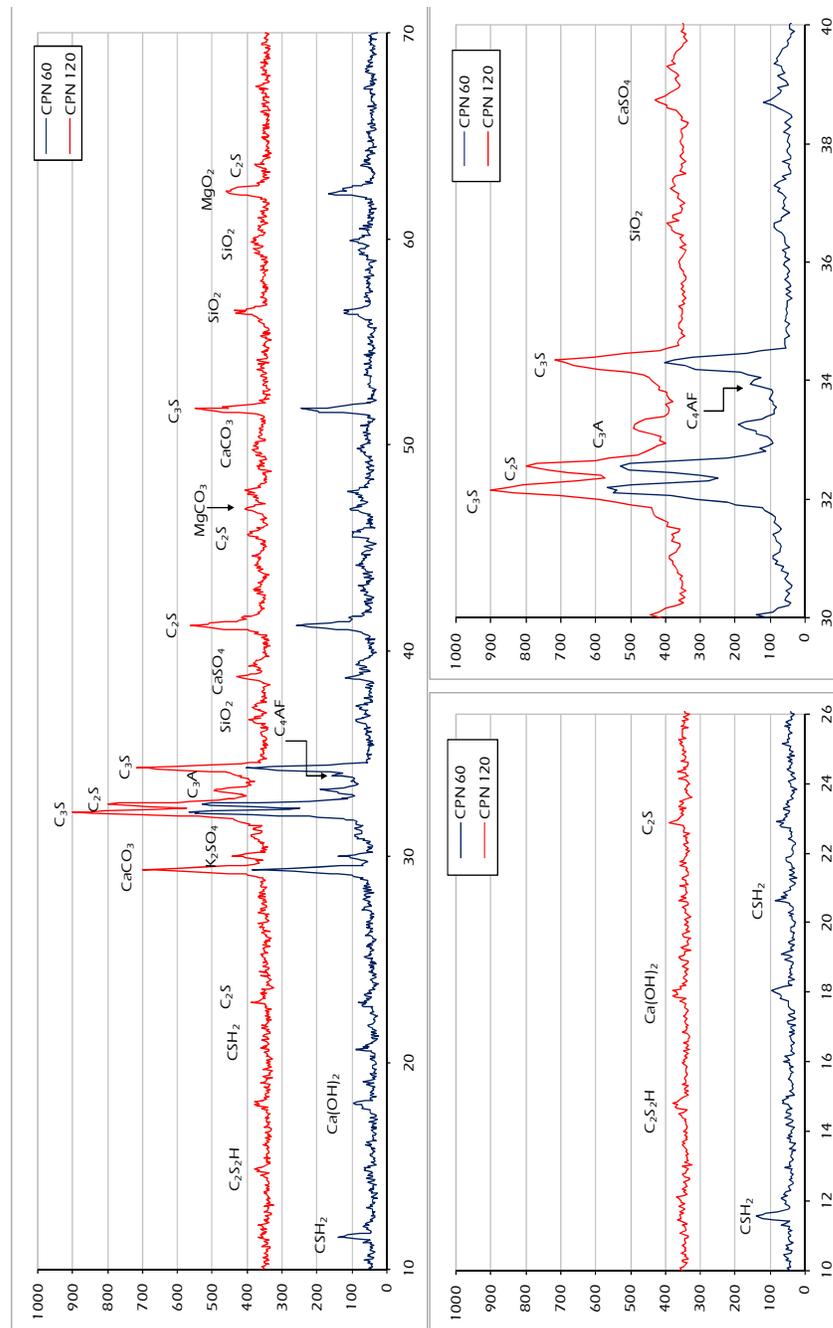


Figura 31. Difracción de Rayos-X de CPN con 60 y 120 minutos de molienda.

Las difracciones de rayos-X de los sistemas cementantes restantes, fueron normalizadas, esto es, se llevó a cabo un cálculo matemático que permite mostrar claramente las diferencias existentes entre las moliendas de 60 y 120

minutos. En las comparaciones realizadas a los sistemas cementantes producidos, se presenta un comportamiento similar al del material de referencia.

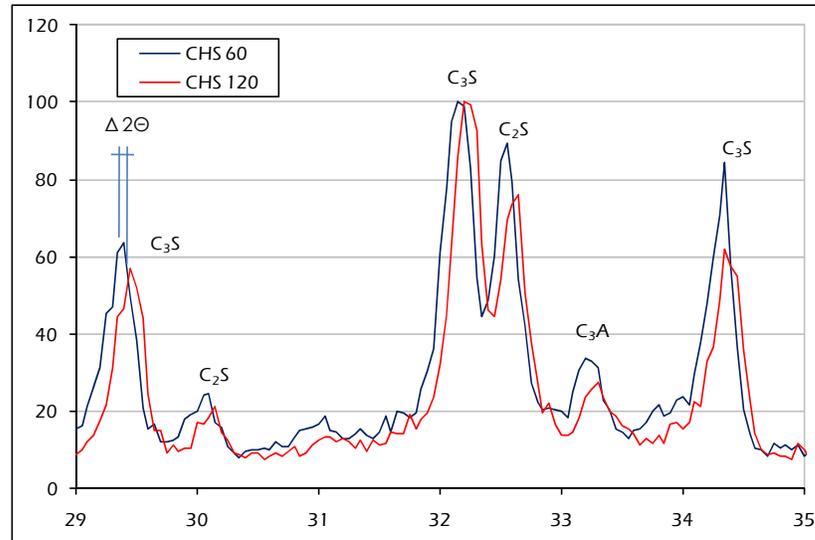


Figura 32. Detalle de la DRX del CHS.

Al incrementarse los tiempos de molienda los DRX de los sistemas de referencia presentan un desplazamiento de los picos característicos (Figuras 32 y 33). Este desplazamiento es causado por una deformación uniforme por dislocaciones, esfuerzos internos o defectos puntuales en la celda unitaria. Estas aberraciones originan que se presente un reordenamiento atómico en sus cristales, que se produzcan cortes superficiales e incluso se puede llegar hasta el desprendimiento de átomos, lo cual puede originar espacios vacantes de átomos; en algunos otros casos, se puede presentar la existencia de un átomo extra. De este fenómeno resulta la unión de estas partículas con otras, cabiendo la posibilidad de mezclarse con sistemas diferentes.

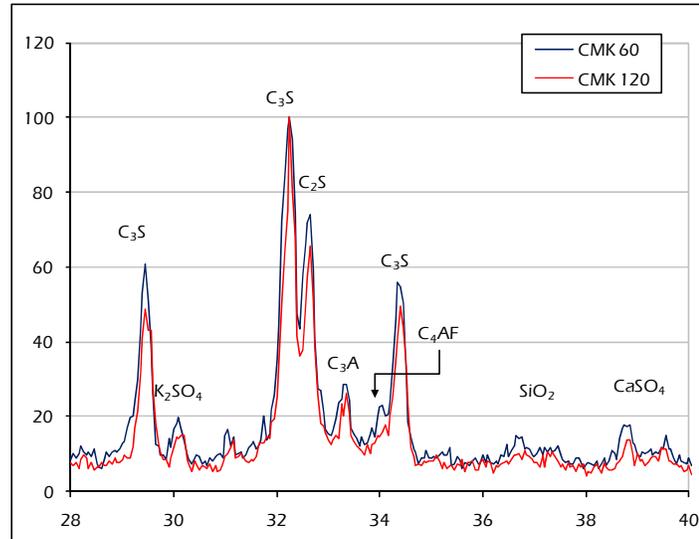


Figura 33. Detalle de la DRX del CMK.

8.1.4. Espectroscopia Infrarroja.

El objetivo principal de la utilización de esta técnica de caracterización fue el de evaluar la activación mecanoquímica a través de posibles desordenes en la estructura cristalina para los diferentes sistemas cementantes, así como la formación de nuevos compuestos en la superficie de los sólidos. Por otro lado, estos resultados vendrían a corroborar los resultados obtenidos a través de la técnica de DRX.

En la Figura 34 se observa el espectro para el sistema cementante con humo de sílice y para las moliendas de 60 y 120 minutos, en el cual las intensidades de absorción características para el yeso y el C_3S , que se ubican en las frecuencias de 1120 cm^{-1} y 880 cm^{-1} , respectivamente, presentan una disminución, lo cual es atribuible al desorden estructural originado por la activación mecanoquímica que confirma los resultados obtenidos por la técnica de DRX [30].

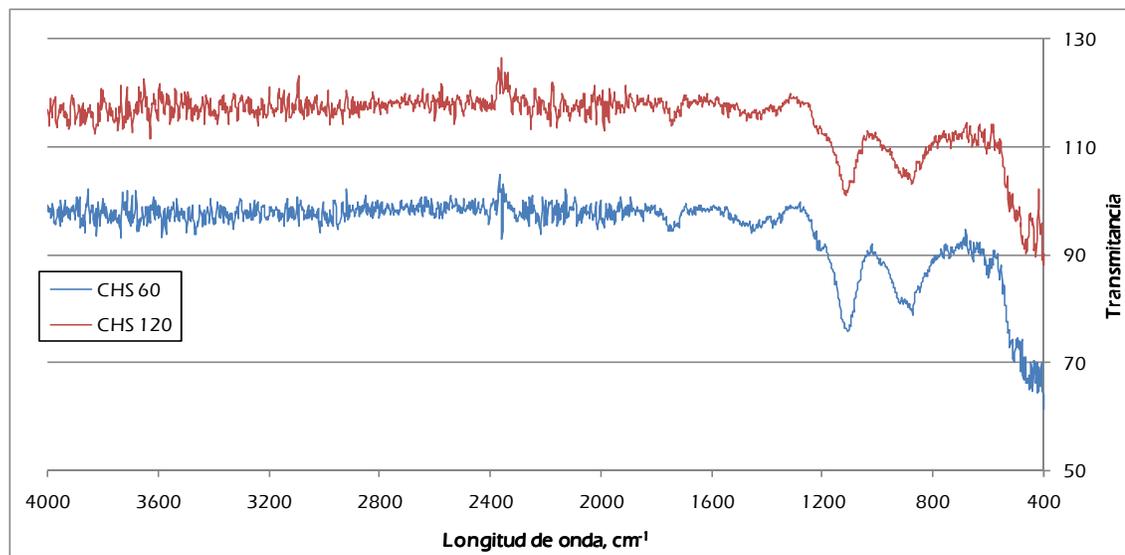


Figura 34. Espectroscopia Infrarroja del CHS luego de 60 y 120 minutos de molienda.

La ecuación de Rayleigh puede determinar el diámetro de las partículas a través del espectro y la longitud de onda de la luz incidente, ambos se relacionan con la frecuencia de la Espectroscopia Infrarroja. Cuando la intensidad de las bandas de absorción se incrementa, indica una disminución en el tamaño de partículas [77, 78 y 79], por lo tanto atribuimos que en el caso contrario, el tamaño de partículas aumenta, como en los resultados obtenidos en esta investigación (Figuras 34 y 35). Esto entonces viene a confirmar lo que se observa en las microfotografías de la Figura 30, que presentan partículas aglomeradas con diámetros muy superiores a los obtenidos mediante las distribuciones de tamaños de partículas de la Figura 29, las cuales resultaron con diámetros mucho menores debido a que en esta técnica las muestras fueron fácilmente dispersadas en aire, mostrando la distribución de partículas real que se obtuvo tras la activación mecanoquímica.

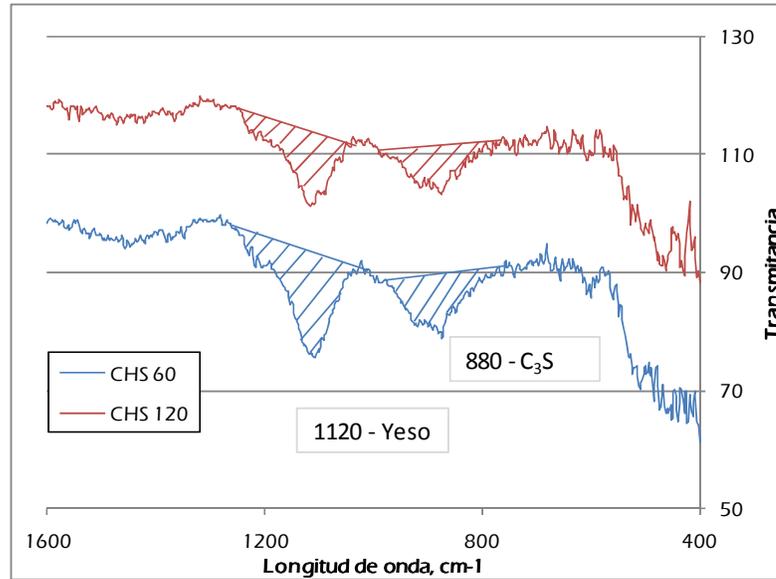


Figura 35. Detalle de la Espectroscopia Infrarroja del CHS.

El comportamiento descrito para este sistema cementante es similar para los restantes, con un decremento en la intensidad del espectro de algunas frecuencias características. En las espectroscopias obtenidas de los aditivos, mostradas en la sección 5.2.3, se observan transmitancias características del NH, las cuales no se presentan en los sistemas cementantes con aditivos; esto se atribuye a la pequeña cantidad de aditivo presente en la adición, así como la posible pérdida del Nitrógeno durante la molienda.

8.2. Caracterización de sistemas cementantes en pastas.

El desarrollo de la hidratación para los diferentes sistemas cementantes, se monitoreo mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido, utilizando para ello muestras endurecidas por 1, 7, 28 y 90 días. Se elaboraron pastas con relaciones $a/sc = 0.30$ y $s/sc = 1$, las cuales fueron colocadas en pequeños moldes de plástico de forma cilíndrica para su

endurecimiento, para luego ser sometidas a un curado estándar hasta la edad programada para su caracterización.

8.2.1. Difracción de Rayos-X

Las difracciones resultantes, presentan los picos característicos de la portlandita (P), calcita (C), etringita (E), monosulfatos (M) y alita (A) observados durante el desarrollo de la hidratación de los sistemas cementantes [63, 80]. En la figura 36 se observan las DRX del CPN-60, en las cuales conforme avanza el tiempo de curado de los sistemas cementantes, el pico característico de la etringita disminuye, lo cual se transcribe como una suspensión de su desarrollo. Por otra parte, los picos característicos de la portlandita y calcita continúan con la misma intensidad, lo cual permite deducir su desarrollo a través del tiempo. Los monosulfatos y la alita disminuyen a partir de los 28 días.

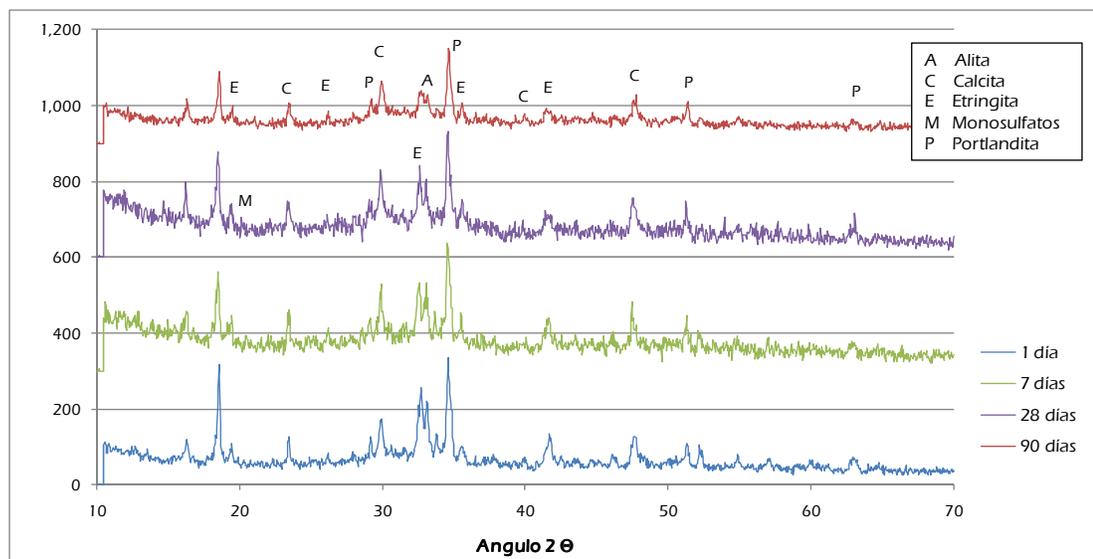


Figura 36. Desarrollo de hidratación del sistema cementante CPN-60 a través de DRX.

De acuerdo a los resultados encontrados, no se obtuvo un aporte significativo por esta técnica, puesto que las difracciones son similares para los sistemas cementantes, no habiendo diferencia significativa debida al tiempo de

molienda, así como a los ingredientes de los sistemas. Este comportamiento se describe de la misma forma para los diferentes sistemas cementantes, con algunos cambios en la intensidad de los picos característicos a 28 y 90 días de edad.

8.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, se utilizó para caracterizar el desarrollo de la hidratación en pastas curadas de manera estándar por 1 y 90 días, que fueron fabricados con los siete sistemas cementantes para los dos tiempos de molienda.

DESARROLLO DE HIDRATACIÓN

Las microfotografías que aparecen en la Figura 37, muestran la presencia de silicatos de calcio hidratados (CSH), portlandita, tobermorita y etringita en los sistemas cementantes con un día de curado. Las zonas rectangulares refieren el EDX respectivo.

El espectro EDX correspondiente a la Fig. 37-a, se obtuvo mediante un barrido sobre el total de la superficie de los compuestos hidratados que aparecen en dicha figura, y por tanto, con excepción del Sodio, se identificaron prácticamente todos los compuestos que pueden estar presentes en el cemento anhidro correspondiente (CPN) y en los productos de hidratación. En la figura 37-b se observa la presencia de CSH, portlandita y de etringita, el espectro a la derecha de la imagen muestra la composición elemental del barrido puntual que se hizo sobre el área indicada y sobre una plaqueta de CSH. La figura 37-c muestra el silicato de calcio en forma de tobermorita, lo cual se confirma por los elementos identificados a través del espectro EDX correspondiente [81]. La figura 37-d muestra la microestructura característica del CSH y el espectro EDX correspondiente la presencia de los elementos que conforman este compuesto.

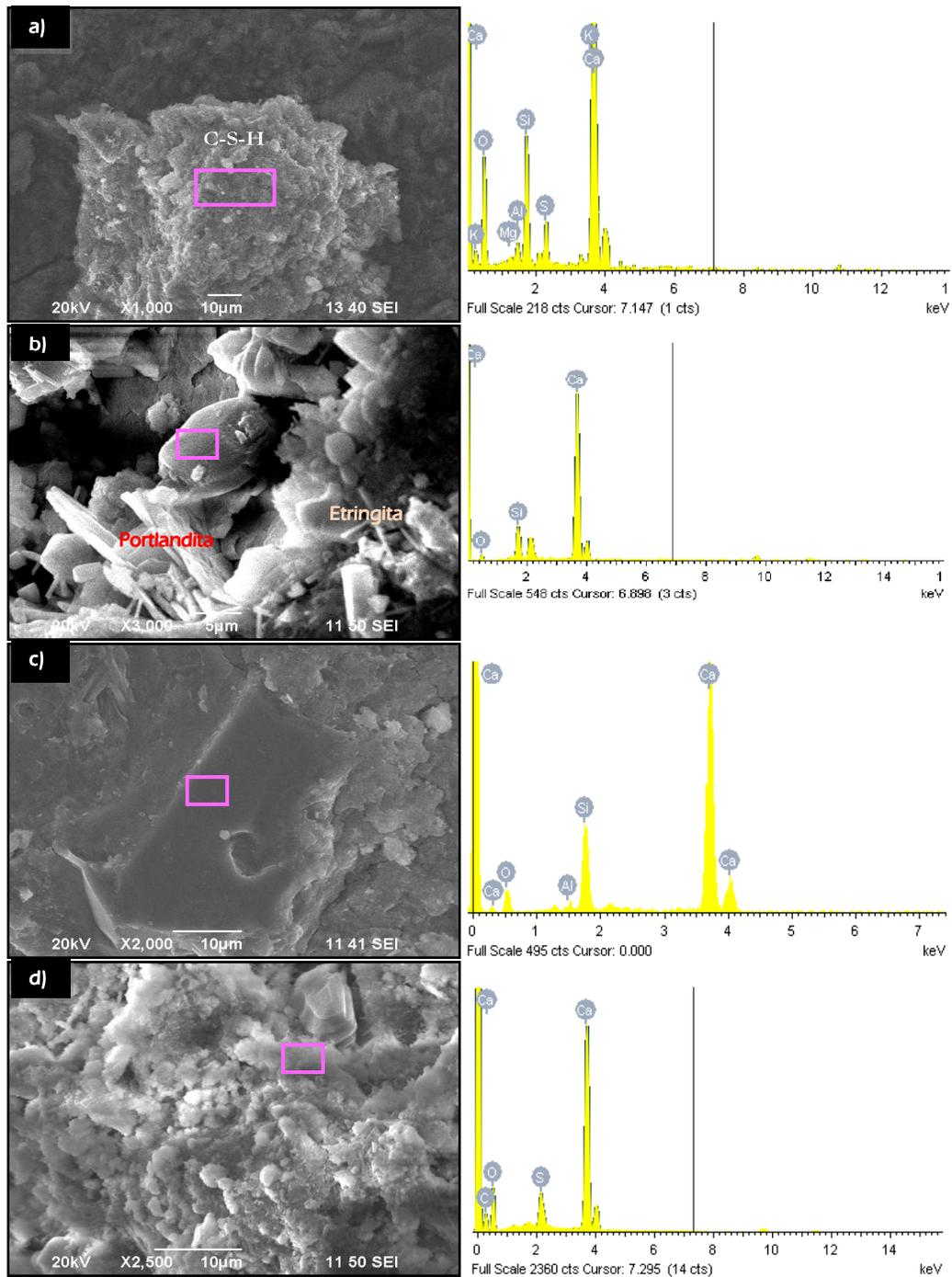


Figura 37. Microfotografías obtenidas para cuatro sistemas cementantes con 60 minutos de molienda y 1 día de curado: a) CPN, b) CHS, c) CMK, d) CMK-PMS.

La figura 38 muestra una imagen del mortero fabricado con los sistemas cementantes CPN 120, CHS 60, CMK 120 y CMK-PMS 60. En ellas podemos

observar el nivel de densificación producto del desarrollo de la hidratación alcanzada a los 90 días de edad.

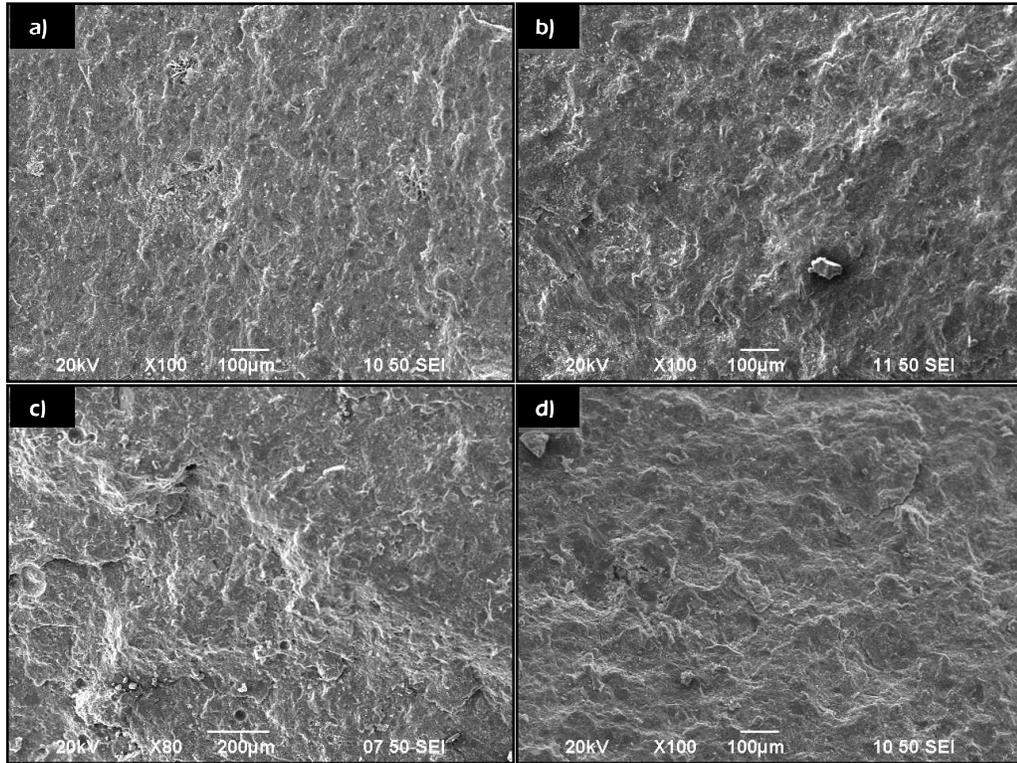


Figura 38. Microfotografías de cuatro sistemas cementantes con 90 días de curado: a) CPN 120, b) CHS 60, c) CMK 120, d) CMK-PMS 60

EFFECTO DEL ADITIVO EN LA FORMACIÓN DE ETRINGITA

Dependiendo del tipo de aditivo adicionado, los sistemas cementantes con adiciones complejas, presentan diferentes formas en el crecimiento de la etringita en morteros a la edad de 1 día (Figura 39). Los aditivos base melanina condujeron a la formación de cristales en forma de agujas largas (39-a) y el aditivo base policarboxilato originó la formación de cristales de forma prismática (39-b).

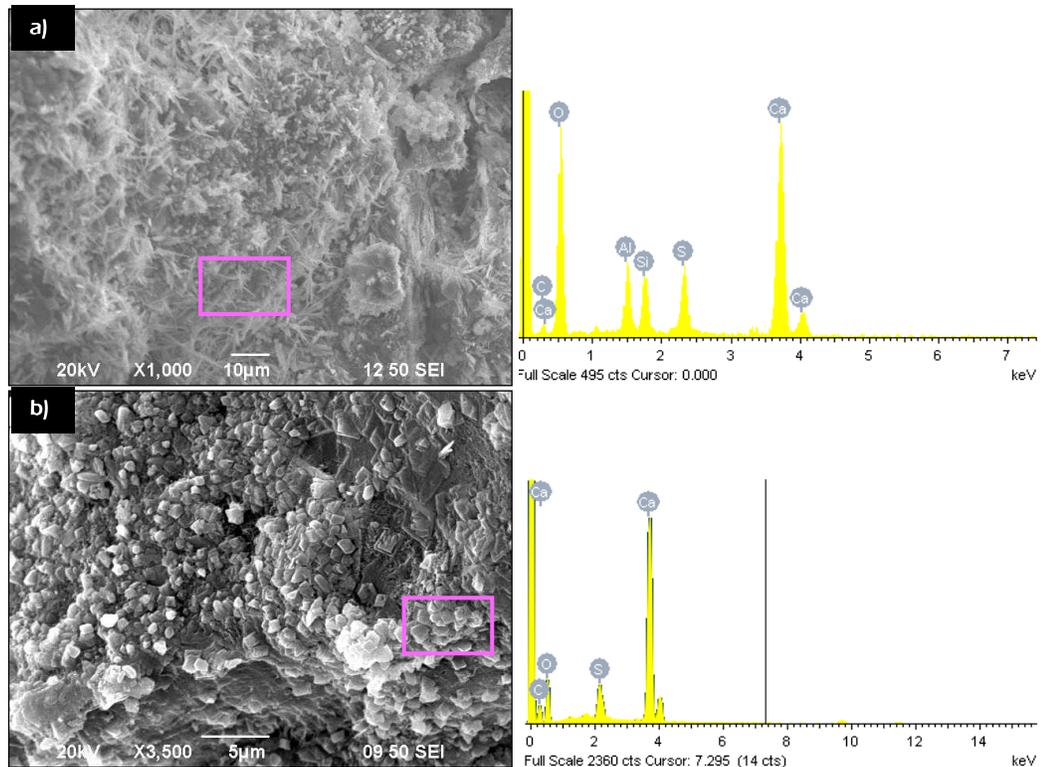


Figura 39. Microfotografías obtenidas para sistemas cementantes con 120 minutos de molienda y 1 día de curado: a) CHS-PMS, b) CHS-PAE.

En concretos/morteros sin aditivo, la forma de la etringita depende de la composición y cantidad de reguladores de fraguado en el cemento (yeso, anhidrita, hemidratos, etc.), así como del área superficial del cemento. Cuando se utiliza un aditivo como los estudiados en esta investigación, el retardo que pueden originar estos aditivos en los tiempos de fraguado influye en el proceso de hidratación del C_3A . Dependiendo de el tiempo retardado por los aditivos, es la forma que adquiere la etringita: cuando no se retarda el proceso de hidratación del C_3A , se obtienen formas de agujas (Figura 39-a), mientras que al ocasionarse un efecto retardante significativo, la etringita forma prismas rectangulares, como es el caso de los cementantes con aditivo PAE (Figura 39-b) [82].

NIVEL DE DENSIFICACIÓN

Para todos los sistemas cementantes y los dos tiempos de molienda estudiados, al incrementarse el tiempo de curado, como era de esperarse, se fue dando una estructura más densa. En la Figura 40, se muestran las microfotografías con ampliaciones entre 65 y 100X, para seis sistemas cementantes. En éstas microfotografías, se observa el nivel de densificación logrado, propio de sistemas cementantes con relaciones a/sc tan bajas como las utilizadas en esta investigación ($a/sc = 0.35$).

Las figuras 40-c y 40-e, corresponden a morteros fabricados con el sistema cementante CHS y CHS-PAE, respectivamente. Comparándolas podemos observar los vacíos correspondientes al aire que incluye los aditivos base PAE.

De igual manera podemos realizar la misma comparación para los sistemas cementantes CMK-PMS y CMK-PAE por medio de las figuras 40-d y 40-f, respectivamente, en las que también se puede destacar la presencia del aire que incluye el aditivo base PAE y que se evidencia en la figura 40-f.

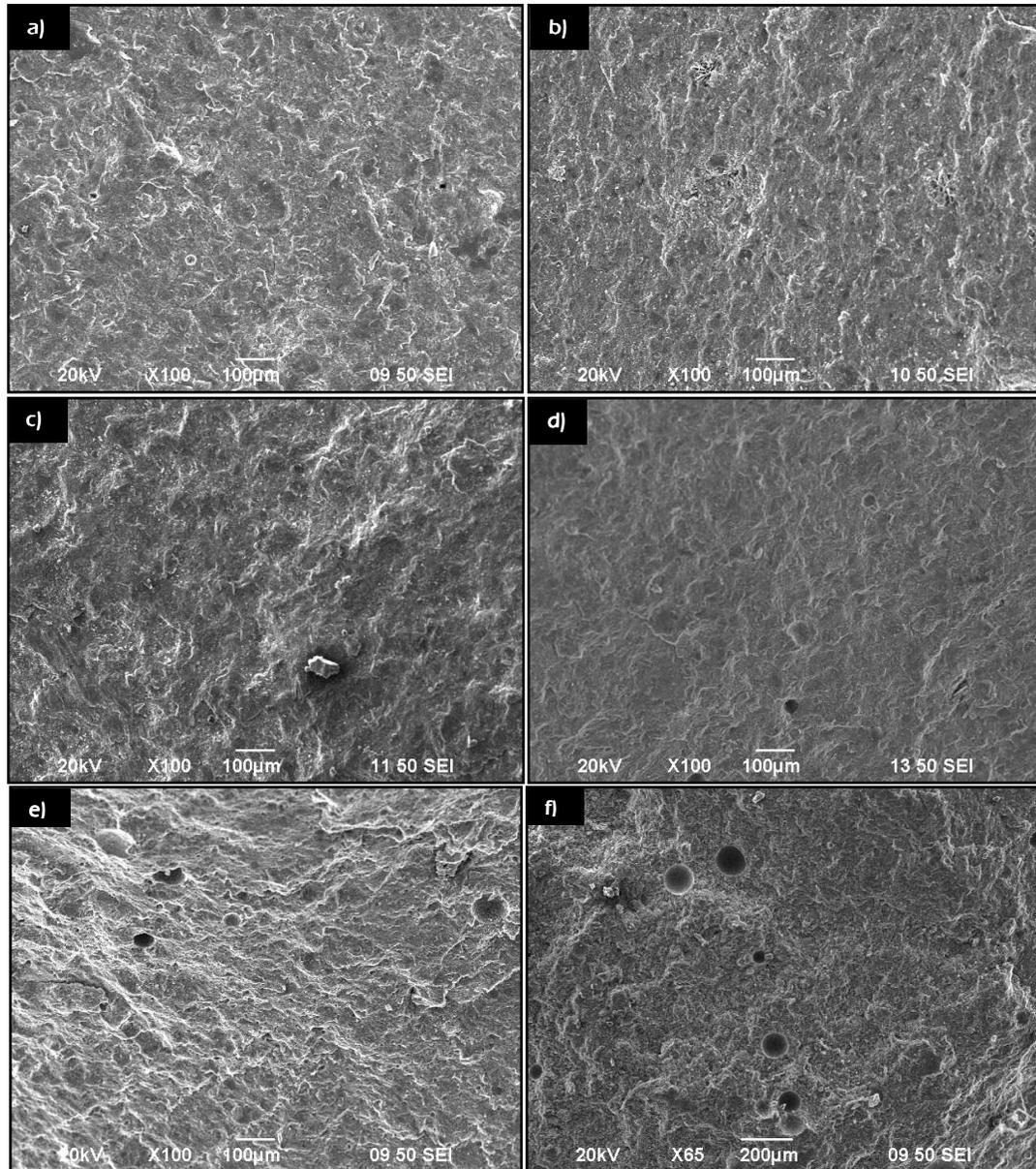


Figura 40. Microfotografías obtenidas para sistemas cementantes con 60 y 120 minutos de molienda y 90 días de curado: a) CPN 60, b) CPN 120, c) CHS 60, d) CMK-PMS 120, e) CHS-PAE 60, f) CMK-PAE 120.

Amplificando las imágenes de los morteros con aditivo PAE, se midieron y determinaron los diámetros promedio de las burbujas de aire incluido por el aditivo PAE de cuatro sistemas cementantes, incluyendo los dos mostrados en la figura 40. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 14, los cuales nos indican que en los sistemas cementantes con humo de sílice se formaron

burbujas de aire de mayor tamaño, en comparación con los sistemas con metacaolín. También se observa que al incrementarse el tiempo de molienda, el tamaño promedio de las burbujas disminuye.

Tabla 14. Tamaño de poro a través de MEB, para sistemas cementantes con aditivo PAE.

Sistema cementante	Tamaño de burbuja, μm
CHS-PAE 60	104
CHS-PAE 120	58
CMK-PAE 60	92
CMK-PAE 120	35

RELACIÓN CALCIO (Ca) / SILICE (Si)

La relación Ca/Si es un indicador de la descalcificación que se presenta por la disminución de la portlandita presente en las pastas endurecidas base cemento portland, esta disminución conduce a un incremento de la porosidad capilar y a una menor resistencia a la compresión [83].

A través del espectro EDX, es posible determinar la distribución porcentual en peso de los elementos detectados en el área o punto de barrido sobre el que se realiza el análisis. Para cada uno de los siete sistemas cementantes y para sus dos tiempos de molienda, fueron analizados los EDX con el fin de determinar las relaciones Ca/Si correspondientes (Tabla 15).

Tabla 15. Relación Ca/Si de los sistemas cementantes hidratados, por medio del EDX-MEB.

Sistema cementante	Relación Ca/Si			
	60 minutos de molienda		120 minutos de molienda	
	1 día de edad	90 días de edad	1 día de edad	90 días de edad
CPN	2.8	1.32	2.94	1.57
CHS	1.78	1.46	1.77	1.64
CMK	3.08	1.65	3.64	1.79
CHS-PAE	2.1	1.79	2.07	1.86
CHS-PMS	1.88	1.61	2.04	1.65
CMK-PAE	1.64	1.79	3.47	3.34
CMK-PMS	3.44	2.35	4.5	2.72

Esta relación muestra la mayor resistencia de los sistemas cementantes con metacaolín, al retardar la descalcificación del gel CSH a edades avanzadas (posterior a 28 días de curado).

Comparando los sistemas cementantes con humo de sílice y metacaolín, nuestros resultados son congruentes con el comportamiento previamente descrito para la relación Ca/Si. Los sistemas con humo de sílice presentaron una mayor descalcificación a la edad de un día, partiendo de que ambos sistemas tienen el mismo contenido de clínker y fueron fabricados con la misma relación a/sc. Esta descalcificación es atribuible a que el humo de sílice tiene mucho más sílice que el metacaolín, así como a la alta reactividad característica de este material a edades tempranas.

8.2.3. Reología

La Reología de los fluidos, como lo son el concreto, el mortero y la pasta base cemento portland, es una técnica que nos ayuda a evaluar propiedades de cohesividad, viscosidad y estabilidad de las mezclas a través de propiedades como la velocidad de corte, el esfuerzo cortante y el esfuerzo de cedencia. Para este fin se utilizó el reómetro que se describe en la sección 5.1.6 de Materiales y Métodos, en pastas producidas con cada uno de los siete sistemas cementantes para los dos tiempos de molienda y se obtuvieron los esfuerzos cortantes necesarios para producir una velocidad de corte pre-seleccionada. Estos resultados fueron obtenidos 15 y 30 minutos después de iniciado el mezclado de las pastas.

En los resultados obtenidos para los sistemas con 60 minutos de molienda (Figura 41), se observó que para el rango de velocidades de corte estudiadas (0.01-100 1/s) el sistema cementante CMK requirió mayores esfuerzos cortantes, es decir, la pasta de este sistema cementante es la que opuso mayor resistencia a las velocidades de corte preestablecidas. Esto se debe

en parte a que el metacaolín es de los materiales más finos y a que normalmente este material tiene una morfología del tipo hojuela de maíz, que impactan de manera negativa en la reología.

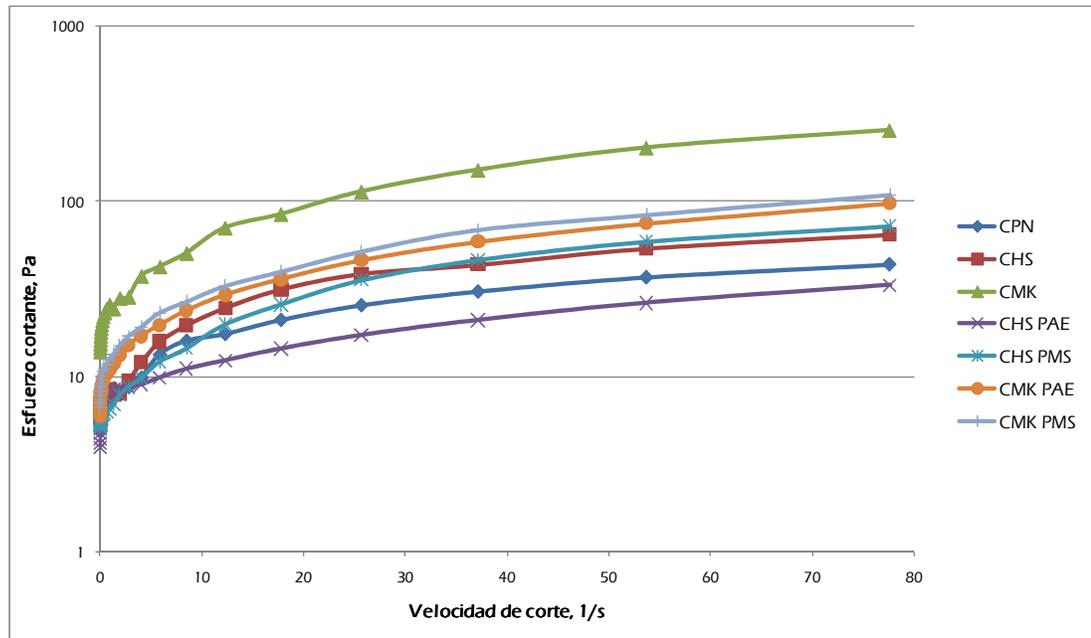


Figura 41. Gráfica Esfuerzo Cortante vs. Velocidad de Corte para los sistemas cementantes con 60 minutos de molienda.

La utilización de los aditivos PMS y PAE mejoraron el comportamiento reológico del sistema cementante CMK, exhibiendo disminuciones significativas en los esfuerzos de corte. Por otra parte, el sistema CHS también muestra un esfuerzo de corte mayor respecto al sistema CPN, por la mayor demanda de agua proporcionada por la adición de humo de sílice. Al añadir los aditivos químicos, se redujo el esfuerzo cortante para los dos sistemas cementantes, sin embargo, únicamente al utilizar el sistema CHS-PAE, se obtuvo un esfuerzo de corte menor que el sistema de referencia CPN. Los resultados para los sistemas cementantes con 120 minutos de molienda, dieron un comportamiento similar.

De acuerdo a la forma que presente la gráfica de velocidad de corte vs. esfuerzo cortante, se debe seleccionar el modelo teórico para calcular las

que presentó incrementos de 20 y 37% respectivamente, que en resumen es atribuible a que el aditivo PAE es más eficiente para fluidificar el sistema CMK que el aditivo PMS, a pesar de que el área superficial del sistema CMK-PAE resultó mayor para el aditivo PMS al incrementar el tiempo de molienda, lo cual se puede observar en la Tabla 13 de la sección 8.1.1.

Tabla 16. Esfuerzo de cedencia y viscosidad para los sistemas cementantes en dos tiempos de molienda, tras 15 minutos de iniciar el mezclado.

Sistema cementante	Esfuerzo de cedencia, Pa		Incremento %	Viscosidad, Pa*s		Incremento %
	Tiempo de molienda			Tiempo de molienda		
	60 minutos	120 minutos	60 minutos	120 minutos		
CPN	10.4	11.6	11	0.45	0.55	21
CHS	14.8	16.2	10	0.52	0.59	14
CMK	16.6	19.5	17	1.20	1.35	12
CHS-PAE	6.7	8.2	24	0.27	0.33	25
CHS-PMS	9.1	11.6	27	0.56	0.75	32
CMK-PAE	8.9	10.6	20	0.48	0.56	16
CMK-PMS	9.9	13.6	37	0.54	0.77	41

Los incrementos en los resultados de viscosidad por la molienda adicional de 60 a 120 minutos no muestran un comportamiento que refleje una tendencia atribuible al incremento en el tiempo de molienda, sin embargo, se observa que las adiciones minerales presentan una mayor viscosidad respecto al cementante de referencia CPN y que de éstas el CMK es el que presenta la mayor viscosidad. Por otra parte, se observa que el efecto dispersante del aditivo PAE genera una menor viscosidad en relación al aditivo PMS; por otro lado, los resultados indican que también para éste parámetro reológico el aditivo PAE es más eficiente para fluidificar que el aditivo PMS, a pesar de que las áreas superficiales de los sistemas CHS-PAE y CMK-PAE resultaron mayores que para los correspondientes con aditivo PMS al incrementar el tiempo de molienda (Tabla 13, sección 8.1.1).

Tabla 17. Esfuerzo de cedencia y viscosidad para los sistemas cementantes en dos tiempos de molienda, tras 30 minutos de iniciar el mezclado.

Sistema cementante	Esfuerzo de cedencia, Pa		Incremento %	Viscosidad, Pa*s		Incremento %
	Tiempo de molienda			Tiempo de molienda		
	60 minutos	120 minutos	60 minutos	120 minutos		
CPN	15.29	17.13	12	0.66	0.76	15
CHS	16.04	17.48	9	0.98	1.10	12
CMK	17.36	19.80	14	1.57	1.87	19
CHS-PAE	7.54	10.49	39	0.40	0.57	40
CHS-PMS	10.27	13.66	33	0.70	0.95	36
CMK-PAE	10.47	15.39	47	0.63	0.89	42
CMK-PMS	12.32	18.98	54	0.75	1.21	60

Para los siete sistemas cementantes y para los dos tiempos de molienda, la Tabla 17 muestra los resultados de los esfuerzos de cedencia y viscosidad obtenidos 30 minutos después de iniciado el mezclado de las pastas.

Para los sistemas cementantes de referencia, los esfuerzos de cedencia muestran una tendencia similar para los dos tiempos evaluados (15 y 30 minutos después de iniciado el mezclado de las pastas), con incrementos entre 9 y 14%, siendo el CMK el sistema que registró el mayor esfuerzo de cedencia. Al comparar los cementantes con humo de sílice y aditivos PAE y PMS, se observa un incremento similar al aumentar el tiempo de molienda de 60 a 120 minutos, sin embargo, el τ_0 del CHS-PAE a los 120 minutos de molienda es aún menor que el CHS-PMS. Para los sistemas base CMK con los aditivos PAE y PMS se observaron incrementos de 47 y 54%, respectivamente, el menor incremento que presentó el aditivo PAE, se atribuye a que éste tiene una mejor eficiencia para fluidificar el sistema. Se observa también que para los dos tiempos para los que se midieron los parámetros reológicos, el esfuerzo de cedencia del sistema cementante CHS-PAE, en sus dos tiempos de molienda resultó similar, lo cual es atribuible al retardo originado por este aditivo, aspecto que se corrobora con lo descrito en la sección 8.3.1.

Finalmente, los resultados de viscosidad de los sistemas cementantes de referencia para las muestras evaluadas 30 minutos después de iniciado el mezclado de las pastas, muestran incrementos entre el 12 y 19% debido al tiempo adicional de la molienda de 60 a 120 minutos, siendo el sistema CMK el que presenta el valor mayor respecto al CPN. Se observa también que el aditivo PAE tiene un efecto menor en los incrementos de la viscosidad que el aditivo PMS, a pesar de tener una mayor área superficial, lo cual es atribuible a la eficiencia del aditivo.

8.3. Caracterización de sistemas cementantes en morteros.

La caracterización de los sistemas cementantes en estado endurecido se llevó a cabo a través de la fabricación de cubos de mortero, con relaciones $a/sc = 0.30$ y $s/sc = 1$. En estado fresco, después del mezclado, se hicieron determinaciones de fluidez, para posteriormente fabricar los especímenes cúbicos.

8.3.1. Determinación de fluidez.

En los resultados que se muestran en la Figura 43, se observa una disminución en la fluidez para todos los sistemas cementantes al incrementarse el tiempo de molienda, lo cual se debe a que el incremento en el área superficial originó una mayor absorción de agua.

Para el sistema cementante CHS con molienda de 60 minutos, la adición de los aditivos PAE y PMS originaron un incremento en la fluidez de 40 y 13% respectivamente. Para el caso del sistema cementante CMK, estos aditivos generaron incrementos de 28% y 18% respectivamente.

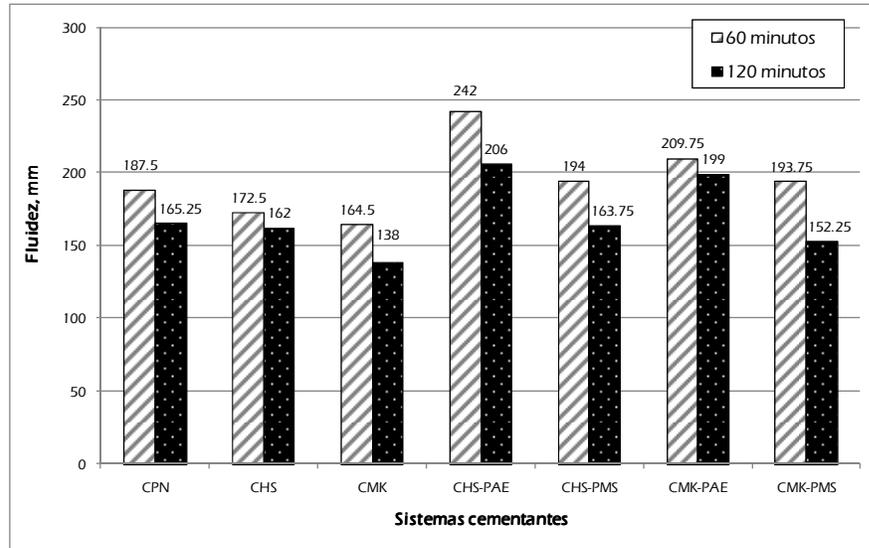


Figura 43. Fluidez en sistemas cementantes.

Al incrementarse el tiempo de molienda a 120 minutos, los resultados fueron similares, siendo el sistema cementante CMK-PAE el que presentó el mayor incremento (44%) con relación a su referencia. En el caso del CHS-PAE este incremento fue de 27%. El aditivo PMS originó incrementos en la fluidez de 2 y 10% para los sistemas CHS-PMS y CMK-PMS, respectivamente.

8.3.2. Resistencia a la compresión.

Para el sistema cementante CPN, la resistencia a la compresión a las edades de 1, 3, 7, 28 y 90 días, resultaron con valores de 48, 58.9, 59.3, 79.3 y 85.4 MPa, para la molienda de 60 minutos, y de 61.8, 63.9, 69.5, 82.7 y 86.1 MPa, para la molienda de 120 minutos, respectivamente, como se muestra en la Figura 44.

Para estas mismas edades, en esta gráfica se aprecia el beneficio de la adición de metacaolín en el sistema cementante CMK, ya que con relación al cemento de referencia CPN con 60 minutos de molienda, aporta incrementos en resistencia de 44, 30, 47, 13 y 13% respectivamente. En los sistemas con 120

minutos de molienda y con relación al CPN, el CMK incrementa la resistencia 13, 17, 36, 15 y 15% respectivamente.

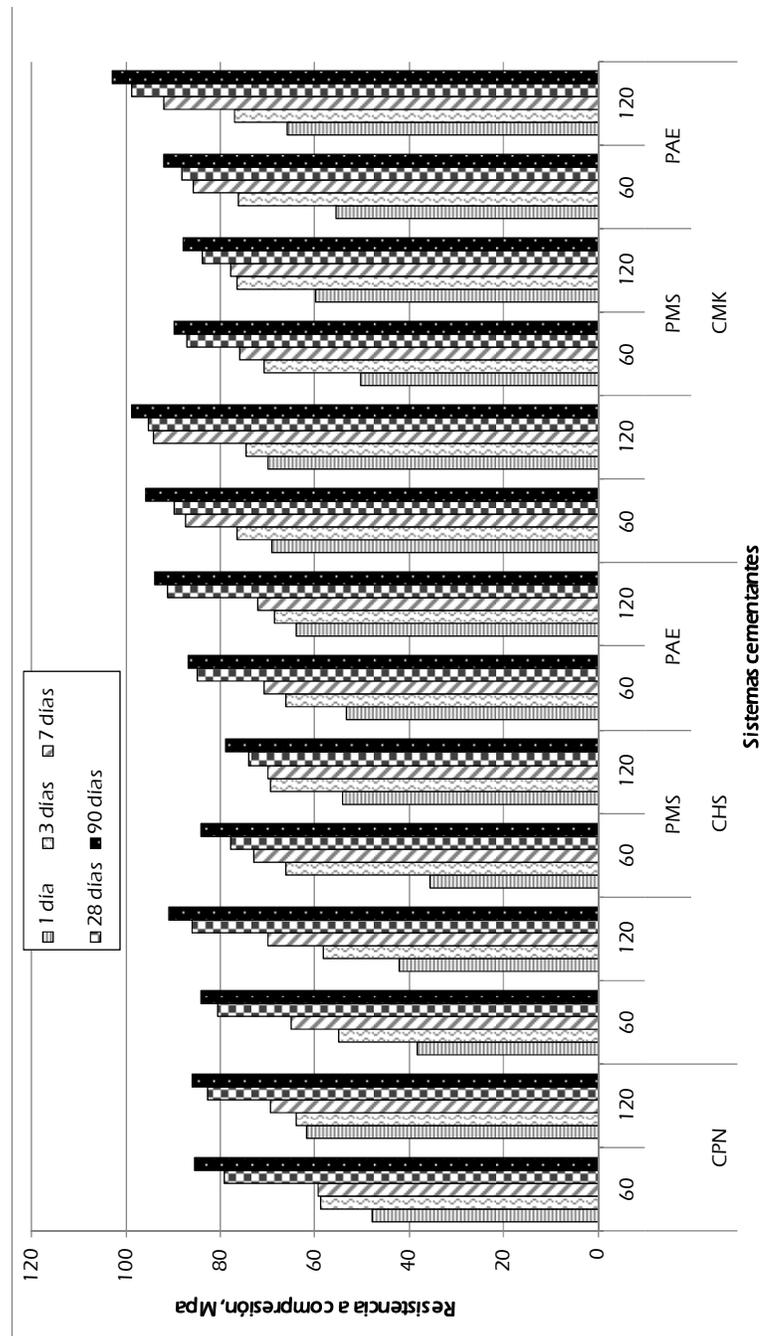


Figura 44. Desarrollo de la resistencia a compresión de sistemas cementantes en programa final.

Para los niveles de resistencia que arrojó el CPN, en términos de ganancia de resistencia a edades tempranas, los resultados ilustran que tanto la DTP como la fineza tuvieron un efecto más favorable en el material molido por 60 minutos, puesto que una molienda de 120 minutos representa el doble en consumo de energía y recursos involucrados. Las ganancias en resistencia obtenidas para este sistema cementante con una molienda de 60 minutos pueden resultar de mucha utilidad en aplicaciones prácticas en las que se requieren mayores desarrollos de resistencias a edades tempranas.

En los sistemas cementantes con aditivo y con relación al aditivo PMS, el aditivo PAE condujo a mayores resistencias a la compresión para los sistemas cementantes base CHS y CMK.

El humo de sílice proporcionó ganancias en resistencia muy inferiores a las logradas en los sistemas base CMK, menores al 10% en la mayoría de los casos, salvo el sistema con aditivo PAE y 60 minutos de molienda, el cual a los 7 días incrementa la resistencia un 20%.

Tabla 18. Densidad de morteros en estado endurecido para los diferentes sistemas cementantes.

Sistema cementante	Densidad en g/cm ³	
	60 minutos	120 minutos
CPN	2.195	2.201
CHS	2.174	2.182
CMK	2.187	2.193
CHS PAE	2.095	2.149
CHS PMS	2.151	2.165
CMK PAE	2.134	2.155
CMK PMS	2.169	2.176

Relacionando los resultados de desarrollo de resistencia con las densidades correspondientes en estado endurecido que se muestran en la Tabla 18, se observa que al disminuir el tamaño de partícula por efecto de la molienda, los diferentes cementantes producen en los morteros: matrices más densas, disminución en la fluidez y mayores resistencias a la compresión.

9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

De los resultados obtenidos en la presente investigación, se desprenden las siguientes conclusiones:

1. El mecanismo de fragmentación durante la activación mecanoquímica, depende del tipo de molino e influye significativamente en la deformación estructural del cementante, en su distribución de tamaños de partículas y en su área superficial, las cuales repercuten de manera importante en la fluidez y en la resistencia a la compresión.
2. La conminución en el molino vibratorio de energía generó una distribución de tamaños de partículas mejor graduada y mayor finura que el molino de bolas. Esto es atribuible a que la conminución en el molino vibratorio se genera por impacto y produce una fragmentación continua del material durante el tiempo de molienda, mientras que en el molino de bolas se genera una abrasión de las partículas que conduce a una escasa fragmentación y a la presencia predominante de tamaños gruesos.
3. La técnica de DRX resultó efectiva para confirmar las aberraciones del tipo ensanchamiento y desplazamiento de picos, que se presentaron en la estructura química de los sistemas cementantes producto de la activación mecanoquímica para los dos tipos de molino utilizados.
4. La presencia de los aditivos químicos en los cementos de alto comportamiento originó la formación de aglomerados durante la activación mecanoquímica, los cuales resultaron fácilmente detectables por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido. La técnica de Espectroscopía Infrarroja resultó útil para confirmar la formación de estos aglomerados.

5. Los aglomerados que se forman después de la activación mecanoquímica en los sistemas cementantes con aditivos químicos, fueron fácilmente dispersados al utilizar aire comprimido durante el análisis de DTP. Este aspecto es deseable para maximizar la hidratación de las partículas que conforman estos aglomerados.
6. Los parámetros reológicos en pastas indican que los sistemas cementantes con adiciones minerales oponen mayor resistencia al corte, esto debido al incremento en el área superficial, que también repercutió de manera negativa en mayores viscosidades y esfuerzos de cedencia.
7. La utilización de los aditivos PMS y PAE mejoraron el comportamiento reológico de los cementos de alto comportamiento, los parámetros reológicos estudiados mostraron que para los dos sistemas cementantes (CHS y CMK) el aditivo PAE resultó más eficiente que el aditivo PMS.
8. La molienda de los cementos de alto comportamiento resultó más efectiva para los sistemas cementantes con metacaolín, generando mayores áreas superficiales que repercutieron en decremento de la fluidez y de las propiedades reológicas y a favor de la resistencia a la compresión. El incremento en el área superficial y los bajos niveles de sílice en el metacaolín, comparado con el humo de sílice, condujeron a una tasa de escalfificación menor en estos sistemas cementantes y a un mayor desarrollo de la resistencia a la compresión.
9. Las propiedades reológicas en pastas y la fluidez y la resistencia a la compresión en morteros, en conjunto demuestran que el aditivo base PAE resultó más efectivo que el aditivo PMS, en términos del nivel de fluidificación y del nivel de densificación alcanzados para las matrices cementantes estudiadas.

10. Los procesos de activación mecanoquímica fueron útiles para producir cementos de alto comportamiento que al utilizarlos en mortero condujeron a la obtención de muy altas resistencias a la compresión.

Por las resistencias a la compresión que se obtuvieron en estos materiales, considero como áreas de oportunidad para la generación de nuevos conocimientos las siguientes:

- Complementar la caracterización del estado fresco en parámetros que pueden repercutir en la durabilidad en compuestos que se produzcan con estos compuestos como: desarrollo de calor de hidratación en condiciones adiabáticas, estabilidad volumétrica a edades tempranas, aplicación del curado interno, estudio del fenómeno de autodesecación.
- Evaluar parámetros para escalamiento industrial como son: costos, variaciones entre lotes, indicadores de calidad, etc.
- Evaluar la factibilidad de su uso como cementante para la producción de Concretos de Ultra-Alto/Alto Comportamiento y en elementos estructurales construidos con este material.
- Evaluar las ventajas y las desventajas que resulten de la utilización de estos materiales en aplicaciones prácticas convencionales en términos de comportamiento estructural y durabilidad.
- Con relación a la sustentabilidad, estudiar el impacto de estos materiales en la industria de la construcción con concreto.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Blezard, R.; Reflections on the History of the Chemistry of Cement; SCI Lecture Paper Series; 1998; pp. 8.
- 2.- Norma Oficial Mexicana N.CMT.2.02.001/02; Características de los materiales - Materiales para Estructuras - Materiales para concreto Hidráulico - Calidad del Cemento Pórtland.
- 3.- Duda, W.H.; Manual Tecnológico del Cemento; Edit. Técnicos asociados; Barcelona, España; 1977.
- 4.- Witt, J.C.; Portland Cement Technology; Edit. Chemical Publishing Company; EE.UU.; 1966.
- 5.- Taylor, H.F.W.; La química de los cementos, Tomos I y II; Ediciones Urmo; España; 1967.
- 6.- Bhanumathidas, N., Kalidas, N.; Metabolism of Cement Chemistry; The Indian Concrete Journal; September 2003; pp. 1304-1306.
- 7.- Spiratos, N., Pagé, M., Mailvaganam, N.P., Malhotra, V.M., Jolicoeur, C.; Superplasticizers for Concrete; Editorial AGMV Marquis; Canadá; 2003.
- 8.- Lea, F.M.; Chemistry of Cement and Concrete 4th Edition; Edit. Butterworth-Heinemann; Inglaterra; 2004.
- 9.- Metha, K., Burrows, R.W.; Building durable structures in the 21st century; Concrete International; March 2001; Vol. 23 No. 3.
- 10.- Brewer, H.W., Burrows, R.W.; Coarse-Ground Cement Makes More Durable Concrete; Journal of the American Concrete Institute; January 1951; Title No. 47-25, pp. 353-360.
- 11.- Jackson, F.H.; The durability of concrete in service; Journal of the American Concrete Institute; October 1946; Vol. 18, No.2, pp. 165-180.
- 12.- Price, W.H.; The Practical Qualities of Cement; American Concrete Institute Journal; September 1974; Vol. 71, No.9; pp. 436-444.
- 13.- Mielenz, R.C.; Mineral admixtures – History and Background; Concrete International; August 1983.

-
- 14.- ASTM Standard C 618, 2008, "Especificación normalizada para Ceniza Volante de Carbón y Puzolana Natural en Crudo o Calcinada para Uso en Concreto", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C0618-08, www.astm.org.
- 15.- Fly Ash in Concrete: Part I and II; Concrete Construction; Vol. 27, No. 5; May 1982.
- 16.- Berry, E.E., Malhotra, V.M.; Fly Ash for Use in Concrete – A Critical Review; Journal of the American Concrete Institute; March-April 1980; Title No. 77-8.
- 17.- Silica Fume in Concrete; ACI Materials Journal; Committee report; March-April 1987; Title No. 84-M18.
- 18.- Ding, J.T., Li, Z.; Effects of Metakaolin and Silica Fume on Properties of Concrete; ACI Materials Journal; July/August 2002.
- 19.- Justice, J.M., Kennison, L.H., Mohr, B.J., Beckwith, S.L., McCormick, L.E., Wiggins, B., Zhang, Z.Z., Kurtis, K.E.; Comparison of two metakaolins and a silica fume used as Supplementary Cementitious Materials, Seventh International Symposium of Utilization on High-Strength/High Performance Concrete; Washington, D.C.; 2005.
- 20.- ASTM Standard C 494 / C 494M – 08A, "Especificación Normalizada de Aditivos Químicos para Concreto", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C0494_C0494M-08A, www.astm.org
- 21.- Mielenz, R.C.; History of Chemical Admixtures; Concrete International; April 1984.
- 22.- Naceri, A., Benia, M.; The effect of fineness of cement at mineral additions on the mechanical response of concrete; Asian Journal of civil Engineering; Vol. 7, No. 3, 2006.
- 23.- Bentz, D., Jensen, O., Hansen, K., Olesen, J., Stang, H., Haecker, C.; Influence of cement particle-size distribution on early age autogenous strains and stresses in cement-based materials; Journal of the American Ceramic Society; Vol. 84, No. 1; 2001.
- 24.- Gallagher, P.; Passive Site Remediation for Mitigation of Liquefaction Risk; Doctoral Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University; 2000.
- 25.- Ahrens, E.; Ultrafine Cementitious Grout; United States Patent; No. 5,968,257; Octubre 19, 1999.

-
- 26.- Justnes, H., Elfgrén, L., Ronin, V.; Mechanism for performance of Energetically Modified Cement versus corresponding blended cement; *Cement and Concrete Research*; Vol. 35, No. 2; 2005.
- 27.- Fernández-Bertrán, J.F.; Mechanochemistry: an Overview; *Pure Applied Chemistry*; Vol. 71, No.4; 1999.
- 28.- Pourghahramani, P.; Mechanical Activation of hematite using different grinding methods with special focus on structural changes and reactivity; *Doctoral Thesis, Lulea University of Technology*; 2008.
- 29.- Takacs, L.; Quicksilver from Cinnabar: The first documented Mechanochemical Reaction?; *Journal of Metals*; January 2000.
- 30.- Baláž, P.; Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering; Edit. Springer; Alemania; 2008.
- 31.- Bentz, D., Garboczi, E., Haecker, C., Jensen, O.; Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials; *Cement and Concrete Research*; Vol. 29, 1999.
- 32.- Bouzoubaâ, N., Zhang, M.H., Bilodeau, A., Malhotra, V.M.; The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and portland cement clinker; *Cement and Concrete Research*; Vol. 27, No. 12, 1997.
- 33.- Bensted, J.; Effects of the clinker-gypsum grinding temperature upon early hydration of Portland cement; *Cement and Concrete Research*; Vol. 12, 1982.
- 34.- Gouda, G.; Effect of clinker composition on grindability; *Cement and Concrete Research*; Vol. 9, No.2, 1979.
- 35.- Frazer, L.; Solvent Shakedown: The Mechanochemistry Alternative; *Environmental Health Perspectives*; Volume 111, Number 10, August 2003.
- 36.- Gbureck, U., Grolms, O., Barralet, J.E., Grover, L.M., Thull, R.; Mechanical activation and cement formation of β -tricalcium phosphate; *Biomaterials*; Vol. 24, 2003.
- 37.- Arjunan, P., Silsbee, M.R., Roy, D.M.; Chemical activation of low calcium fly ash part I and II; *International Ash Utilization Symposium*; 2001, No. 15.
- 38.- Pourghahramani, P., Forssberg, E.; Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening; *International Journal of Mineral Processing*; Vol. 79 No.2 May, 2006.
-

-
- 39.- Sasaki, K., Masuda, T., Ishida, H., Mitsuda, T.; Structural degradation of Tobermorite during vibratory milling; *Journal of the American Ceramic Society*; Vol. 76, No.9, 1996.
- 40.- Huizhen, L., Peiyu, Y.; For sustainable development: To produce cement by another concept; *International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*; Beijing, China, 2004.
- 41.- Sobolev, K., Soboleva, S.; Properties of ultra high strength cement; *Conference on engineering materials, San Jose, USA*; Vol. 1, 2001.
- 42.- Sobolev, K.; Effect of complex admixtures on cement properties and the development of a test procedure for the evaluation of high-strength cements; *Advances in Cement Research*; Vol. 15, No. 2; Abril, 2003.
- 43.- Elfgren, L., Jonasson, J.E., Ronin, V.; High performance concretes with energetically modified cement; *Proceedings on the 1st International Symposium on Ultra High Performance Concrete*; 2004.
- 44.- Groth, P., Ronin, V.; Influence of energetically modified cement on interfacial bond and fracture toughness in cement-based fiber reinforced composites; *5th Symposium on Utilization of High Strength/High Performance Cement*; Sandefjord, 1999.
- 45.- G. Heinick; *Tribochemistry*; Editorial Carl Hanser Verlag; Europa; 1984.
- 46.- Hu, S., Guan, X., Ding, Q.; Research on optimizing components of microfine high-performance composite cementitious materials; *Cement and Concrete Research*; Vol. 32, 2002.
47. - Kitamura, M., Kamitani, M., Senna, M.; Rapid hardening of cement by the addition of the mechanically activated $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ mixture; *Journal of the American Ceramic Society*; Vol. 83, No. 3, 2000.
- 48.- Babaian, P., Wang, K., Mishulovich, A., Bhattacharja, s., Shah, S.; Effect of Mechanochemical Activation on reactivity of cement kiln dust-fly ash systems; *ACI Materials Journal*; January-February 2003.
- 49.- Blanco, F., García, M.P., Ayala, J., Mayoral, G., García, M.A.; The effect of mechanically and chemically activated fly ashes on mortar properties; *Fuel*; Vol. 85, October 2006.
- 50.- Zivanovic , B., Serćković, T., Komljenović, M.; The influence of Mechanical Activation on the Process of Reaction sintering of portland cement clíinker; *Science of Sintering*; No. 34, 2002.
-

-
51. - Wu, Z., Naik, T.; Chemically activated blended cements; *ACI Materials Journal*; September-October 2003.
- 52.- Zoz, H., Jaramillo, D., Tian, Z., Trindade, B., Ren, H., Chimal-V, O., Díaz de la Torre, S.; High Performance cements and advanced Ordinary Portland cement manufacturing by HEM-Refinement and activation; *Cement Lime Gypsum*; No. 57, 2004.
- 53.- Sekulic, Z., Petrov, M., Zivanovic, D.; Mechanical activation of various cements, *International Journal of Mineral Processing*; No. 74, 2004.
- 54.- Sobolev, K.; Mechano-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag; *Cement and Concrete Composites*; Vol. 27, August-September 2005.
- 55.- Yasima, T., Morisawa, T., Tazawa, E., Tsuruta, Y.; Method for the production of High-Strength cement; *United States Patent*, No. 3,819,565; Junio 25, 1974.
- 56.- Entzmann, K.; Process for the production of cement clinker from fuel shale; *United States Patent*, No. 4,065,321; Diciembre 27, 1977.
- 57.- Ronin, V., Håggstrom, M.; Method for producing cement; *World intellectual Property Organization*; Noviembre 10, 1994.
- 58.- Poe, R., López, W., Torres, J.; Hydraulic cement with accelerated high strength development; *United States Patent*, No., 6,149,724; Noviembre 21, 2000.
- 59.- Sobolev, K., Soboleva, S.; Complex admixture and method of cement based materials production; *United States Patent*, No., 6,645,289; Noviembre 11, 2003.
- 60.- Janssens, K., Van Grieken, R.; Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials, *Comprehensive Analytical Chemistry Series*; Vol. 42, Capítulo 4; Editorial Elsevier; EE.UU., 2004.
- 61.- Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J.; *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*; Noyes Publications; Canadá, 2001.
- 62.- Stutzman, P.E.; *Guide for X-ray Powder Diffraction Analysis of Portland cement and Clinker*; National Institute of Standards and Technology; Marzo 1996.
- 63.- Mather, K.; Examination of cement pastes hydrated phases, and synthetic products by X-Ray Diffraction; *U.S. Army Engineering Waterways Experiment Station*; Abril 1972.

-
- 64.- Handbook of Analytical Methods for Materials; Materials Evaluation and Engineering; EE.UU., 2006.
- 65.- Westerholm, M; Rheology of the mortar phase of concrete with crushed aggregate; Luleå University of Technology; Tesis de Licenciatura; 2006.
- 66.- Ferraris, C.F.; Measurement of Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the art report; National Institute of standards and Technology; Julio 1996.
- 67.- Papo, A., Rheological Models for Cement Paste, Materials and Structures, Vol. 21, No. 121; Enero 1988.
- 68.- Atzeni, C., Massidda, L., Sanna, U.; Comparison between Rheological Models for Portland cement Pastes; Cement and Concrete Research; Vol. 15, No. 3; Mayo 1985.
- 69.- Rahman, M., Nehdi, M., Effect of Geometry, Gap, and Surface Friction of test accessory on measured rheological properties of cement paste, ACI Materials Journal, July-August, 2003.
- 70.- ASTM Standard C 778 – 06, “Standard Specification for Standard Sand”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C0778-06, www.astm.org.
71. - Development of Performance properties of Ternary mixtures: Phase I Final Report; National Concrete Pavement Technology Center; Diciembre, 2007.
- 72.- Palacios, M., Puertas, F.; Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars; Cement and Concrete Research; Vol. 35; 2005.
- 73.- ASTM Standard C 305, 2006, “Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C0305-06, www.astm.org.
- 74.- ASTM Standard C 1437, 2007, “Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C1437-07, www.astm.org.
- 75.- ASTM Standard C 511, 2006, “Standard Specification for Mixing Rooms, Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concretes”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C0511-06, www.astm.org.

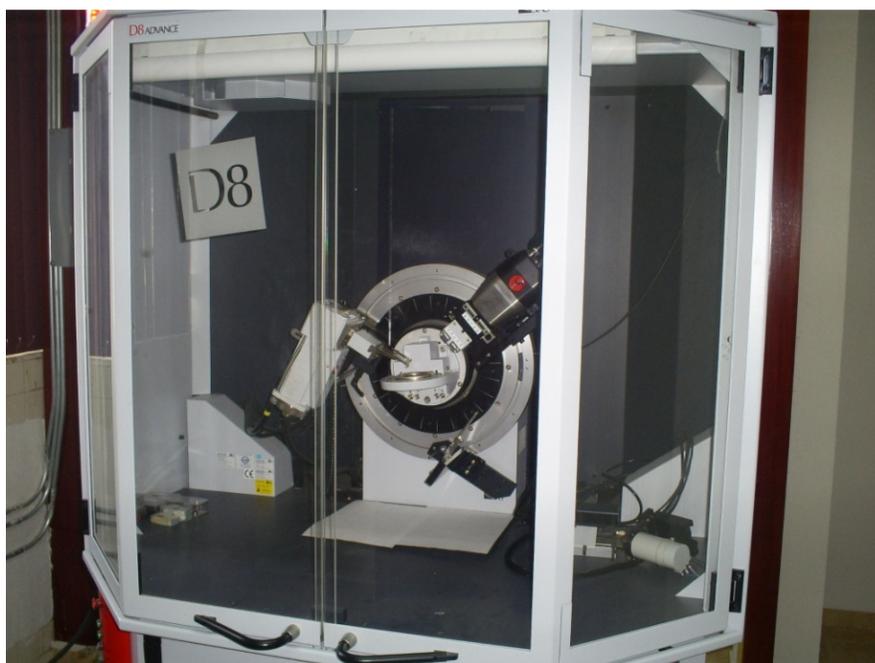
-
- 76.- ASTM Standard C 109, 2008, "Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C0109_C0109M-08, www.astm.org.
- 77.- Duyckaerts, G. The infrared analysis of solid substances - A review. *Analyst* 84, 1959.
- 78.- Hlavay, J. Die Untersuchung fester pulverförmiger Materialien mittels Infrarotspektroskopie. In: Z. Juhász (Ed.) *Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung mechanisch aktivierter Festkörper*. Közlekedési Dokumentációs Vállalat, Budapest, pp. 128–137, 1978.
- 79.- Hlavay, J. and Inczédy, I., Sources of the error of quantitative determination of the solid crystalline minerals by infrared spectroscopy. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungarica* 102, 11–18, 1979.
- 80.- Medvešček, S., Gabrovšek, R., Kaučič, V., Meden, A., Hydration products in water suspension of Portland cement containing carbonates of various solubility, *Acta Chimica Slovenica*, Vol. 53, No. 2, Junio, 2006.
- 81.- Giraldo, M., Tobón, J., Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación, *Dyna*, Año 73, No. 148, Marzo, 2006.
- 82.- Rößler, C., Möser, B., Stark, J.; Influence of superplasticizers on C₃A hydration and ettringite growth in cement paste; Finger Institute for building materials science, Bauhaus-University Weimar, No. 11, 2007.
- 83.- Segura, I.; Caracterización del proceso de descalcificación en morteros, mediante ensayos destructivos y no destructivos; Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Tesis Doctoral, España, 2008.

ANEXO I

En el presente Anexo se describen las características de los equipos utilizados durante la realización del trabajo de investigación.

1. Difracción de Rayos-X

Marca	Siemens Bruker
Modelo	AXS D8 Advance
Tipos de muestras	Compuestos en estado polvo
Características	Programa Diffract.Suite, permite describir cualquier elemento o fase en las muestras
Detalles del Funcionamiento	Funcionalidad para colocar las geometrías sin necesidad de ajustes complejos



2. Análisis químico

Marca	Philips
Modelo	PW 2400
Tipos de muestras	Sólidos, polvos y líquidos
Características	Análisis cualitativo y semi-cuantitativo, logrando definir el análisis cuantitativo con un buen nivel
Detalles del Funcionamiento	Programas de última generación para determinar todos los elementos presentes en una muestra



3. Espectroscopía Infrarroja

Marca	Thermo Scientific
Modelo	Nicolet 380 FT-IR Spectrometer
Tipos de muestras	Compuestos en estado polvo
Características	Rango espectral de 7800 - 350 cm^{-1} .
Detalles del Funcionamiento	Precisión en longitud de onda de 0.01 cm^{-1}



4. Distribución de Tamaños de Partículas

Marca	Malvern Instruments
Modelo	Scirocco 2000
Tipos de muestras	Polvos secos, cementos, rellenos, harinas, etc.
Características	Tamaño máximo de partículas de 2000 μm
Detalles del Funcionamiento	Dispersión de aire de hasta 4 bares, por medio de aire comprimido, apoyado en la colisión de las paredes del material



5. Microscopía Electrónica de Barrido

Marca	Jeol
Modelo	JSM-6490LV
Tipos de muestras	
Características	Resolución de hasta 4.0 nm. Magnificación de x5 hasta x300,000.
Detalles del Funcionamiento	Lente super cónico controlable en dirección X/Y y tres posiciones.



6. Reología

Marca	TA Instruments
Modelo	AR 2000
Tipos de muestras	Líquidos y semi-líquidos
Características	Determinación de viscosidad, esfuerzos de cedencia, velocidad de corte, esfuerzo cortante, a través de modelos reológicos y aplicación de esfuerzos
Detalles del Funcionamiento	Utilización de diferentes geometrías, en tamaño y forma, para los diferentes tipos de material



7. Molienda

Marca	Sweco
Modelo	DM 1
Tipos de muestras	Sólidos con tamaño de partícula menor a 1/2"
Características	Molienda vibratoria de alta energía, intensificada a través de pesas colocadas en su interior, con diferentes ángulos de separación.
Detalles del Funcionamiento	Colocación del material por el tiempo necesario, método de evacuación por vibración.



8. Mezclado y colocación en moldes

Marca	Hobart
Modelo	N50
Tipos de muestras	Líquidos o semi-líquidos
Características	Equipo para mezclado de materiales, con un máximo de 5 litros
Detalles del Funcionamiento	Colocación del material por el tiempo necesario.

