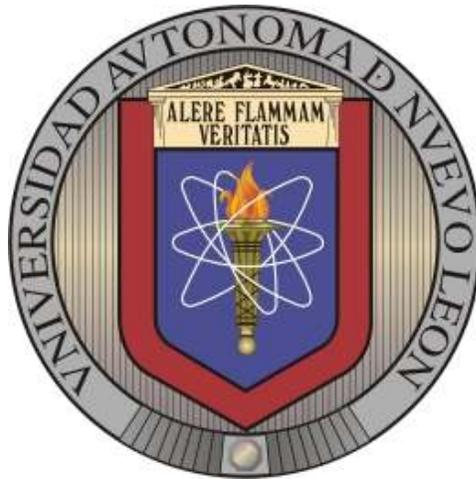


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO  
PORTLAND REEMPLAZADAS CON ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO,  
CENIZA VOLANTE Y METACAOLIN, UTILIZANDO DOS ADITIVOS  
SUPERPLASTIFICANTES”**

Por

**GRISEL GARCÍA GUILLÉN**

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO, 2011

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO  
PORTLAND REEMPLAZADAS CON ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO,  
CENIZA VOLANTE Y METACAOLIN, UTILIZANDO DOS ADITIVOS  
SUPERPLASTIFICANTES”**

Por

**GRISEL GARCÍA GUILLÉN**

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JULIO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Estudio del proceso de hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolin, utilizando dos aditivos superplastificantes”** realizada por la I.Q. Grisel García Guillén, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

---

Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano  
Asesor

---

Dra. Laura Romero Robles  
Revisor

---

Dra. Ana María Guzmán  
Revisor

---

Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. a Julio 2011

# AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico para la realización de la tesis.

A la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano mi asesora, por su invaluable apoyo académico, tiempo y confianza otorgada durante la realización de la tesis.

A la Dra. Laura Romero Robles y la Dra. Ana María Guzmán, por su valioso apoyo en la revisión de la tesis.

Al Dr. José Iván Escalante y a sus colaboradores, M.C. María Elena Bazaldua Medellín, M.C. Raúl y M.C. Oswaldo del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del IPN Unidad Saltillo, por su apoyo en la realización de las pruebas de calorimetría isotérmica por conducción.

Al área de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, por el apoyo en los análisis de DRX, especialmente a la Dra. Anabel Álvarez Méndez y la Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib y al Dr. Oscar Chacón Ramírez por sus sabios consejos y apoyo paternal durante el trabajo de mi tesis.

A la M.C. María Luisa Porras Ramírez por su valiosa amistad, consejos y por haber compartido sus conocimientos conmigo, en especial por haberme donado parte del material que utilicé para mi trabajo de tesis, por medio de la autorización del gerente del área donde ella trabaja, el Dr. Davide Zampini.

A mis amiga(o)s de Cemex, Lila, Machis, Carmen y Dany, por su valiosa amistad y su apoyo en los análisis de DRX y FRX. A Elena por su gran amistad y apoyo moral durante el trabajo de mi tesis.

A mis amiga(o)s y compañera(o)s del área de cementos y geopolímeros, Cyndy, Elisa, Ivón, Lulú y Rolando por compartir sus experiencias de vida y conocimiento conmigo. A mis amiga(o)s Isabel, Gabriela, Karina, Paola, Dana, Gaby, Lauris, Azael, Edgar, Ricardo, Román, Patricia e Hilda por el ánimo y consejos que me brindaron.

En especial quiero agradecer a mis padres por su amor, paciencia y consejos que han hecho que siga logrando las metas que me he propuesto, a mis hermanos por su apoyo y experiencias de vida juntos. También quiero agradecer al gran amor de mi vida, mi amigo y compañero, Ernesto, por su entera confianza, amor, apoyo, tiempo, ánimo, pero sobre todo por la paciencia que tuvo conmigo durante la escritura de mi tesis, gracias amor por brindarme todo el entusiasmo para llegar a culminar esta etapa de mi formación profesional.

Pero sobre todo, quiero agradecer a mi Dios padre por cada uno de los días de vida que me dio y seguirá dando para seguir tomando decisiones y lograr cada reto, anhelo, sueño y objetivo de vida.

# DEDICATORIA

*En memoria de mi padre,  
Mario García López (†),  
luz de mi vida y recuerdo de amor.*

*Y especialmente a mi madre,  
Ma. Silvia Guillén Mata,  
amiga y compañera de vida  
y al amor de mi vida, Ernesto,  
mi fuerza y motivación.*

# TABLA DE CONTENIDO

Fórmulas químicas y Símbolos .....	1
Resumen .....	2
1 Introducción .....	3
2 Antecedentes .....	9
2.1 Cemento portland .....	10
2.2 Hidratación del Cemento portland .....	12
2.2.1 Mecanismos de hidratación .....	13
2.2.2 Reacciones de hidratación .....	17
2.2.3 Productos de hidratación .....	19
2.3 Cementos Compuestos .....	23
2.3.1 Reacción Puzolánica e Hidráulica latente .....	26
2.3.2 Materiales de reemplazo .....	27
2.3.3 Efecto de los materiales de reemplazo en las propiedades mecánicas de pastas de cemento. ....	33
2.3.3 Efecto de los materiales de reemplazo en la hidratación de las pastas de cemento.....	35
2.4 Calorimetría Isotérmica.....	37
2.5 Aditivos Superplastificantes .....	39
2.5.1 Mecanismos de dispersión .....	40
2.5.2 Efecto en la hidratación del cemento portland.....	41
2.5.3 Efecto en materiales de reemplazo .....	42
2.6 Hipótesis.....	43
2.7 Objetivo general.....	43
2.8 Objetivos específicos.....	43
3 Experimentación .....	44
3.1 Metodología experimental .....	45
3.2 Materiales de partida .....	45

3.2.1	Procesamiento .....	47
3.2.2	Caracterización .....	50
3.3	Diseño de las pastas de cemento.....	52
3.4	Fabricación de las pastas.....	54
3.5	Ensayos Resistencia a la compresión .....	56
3.6	Difracción de Rayos X.....	57
3.7	Microscopia Electrónica de Barrido .....	58
3.8	Calorimetría Isotérmica.....	58
4	Resultados .....	63
4.1	Caracterización de los materiales de partida.....	64
4.1.1	Cemento portland.....	64
4.1.2	Escoria Granulada de Alto Horno.....	65
4.1.3	Ceniza Volante .....	69
4.1.4	Metacaolín.....	70
4.1.5	Humo de Sílice.....	72
4.1.6	Aditivos Superplastificantes.....	74
4.2	Caracterización de las pastas de cemento .....	77
4.2.1	Resistencia a la compresión.....	77
4.2.2	Difracción de Rayos X.....	88
4.2.3	Calorimetría Isotérmica por Conducción .....	103
4.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido .....	112
5	Discusión General.....	123
5.1	Efecto de los materiales de reemplazo.....	124
5.1.1	Ceniza Volante .....	124
5.1.2	Escoria Granulada de Alto Horno.....	124
5.1.3	Metacaolin .....	125
5.1.4	Humo de Sílice .....	127
5.2	Efecto de los aditivos superplastificantes base policarboxilato.....	127
5.2.1	Aditivo Superplastificante SP1 .....	127
5.2.2	Aditivo superplastificante SP2 .....	129

6 Conclusiones .....	132
Índice de Figuras .....	136
Índice de Tablas.....	140
Referencias.....	141

# FÓRMULAS QUÍMICAS Y SÍMBOLOS

---

## Óxidos

CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono  
SO<sub>2</sub>: Dióxido de azufre  
NO<sub>x</sub>: Óxidos de nitrógeno  
CaO: Óxido de calcio  
SiO<sub>2</sub>: Dióxido de Silicio  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Alúmina

## Iones

K<sup>+</sup>: Potasio  
Na<sup>+</sup>: Sodio  
SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>: Sulfato  
OH<sup>-</sup>: Hidroxilo  
Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>: Calcio  
Al<sub>3</sub><sup>+</sup>: Aluminio

## Proporciones

C/S: Relación molar CaO/SiO<sub>2</sub>  
a/c: Relación peso agua/cemento  
a/s: Relación peso agua/materiales sólidos

## Fases mineralógicas del cemento portland

C<sub>3</sub>A: Aluminato tricálcico – Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  
C<sub>3</sub>S: Silicato tricálcico – Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>  
β-C<sub>2</sub>S: Silicato dicálcico – Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
C<sub>4</sub>(AF): Aluminio ferrita tetracálcico – Ca<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub>

## Productos de hidratación

CSH: Silicato de Calcio Hidratado – CaO.SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O  
CH: Hidróxido de Calcio – Protlandita – Ca(OH)<sub>2</sub>  
AF<sub>i</sub>: Etringita – Fase Trisulfato – Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>.(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>.26H<sub>2</sub>O  
AF<sub>m</sub>: Fase monosulfato – Ca<sub>4</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>.X<sub>z</sub>.nH<sub>2</sub>O

## Materiales de partida

CP: Cemento Portland  
CV: Ceniza Volante  
EGAH: Escoria Granulada de Alto Horno  
MK: Metacaolín  
HS: Humo de Sílice  
SP: Superplastificante

## Técnicas de caracterización

FRX: Fluorescencia de Rayos X  
DRX: Difracción de Rayos X  
FT-IR: Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier  
MEB: Microscopia Electrónica de Barrido  
IERD: Imágenes por Electrones Retrodispersados  
RC: Resistencia a la Compresión

---

# RESUMEN

Este trabajo de investigación se enfoca en evaluar el efecto que diferentes materiales de reemplazo y dos aditivos superplastificantes base policarboxilato tienen en el desarrollo de las propiedades mecánicas, microestructurales y de la evolución del calor de hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas al 60% y 50%. Las pastas se fabricaron con un 10% de ceniza volante (CV), con 25%, 30%, 35%, 40% y 45% de EGAH, y con MK al 5%, 10% y 15% de reemplazo; el humo de sílice se reemplazo al 5% y 10%. Las mezclas fueron fabricadas con una relación agua-cemento de 0.4 y 0.3% de aditivo superplastificante. Todas las muestras fueron sometidas a condiciones de hidratación de 25°C y 100% de humedad relativa por períodos de 1 a 60 días de curado. Las pastas de cemento Portland con y sin reemplazo se caracterizaron mediante ensayos de resistencia a la compresión, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y calorimetría isotérmica por conducción. En base a los resultados del análisis de DRX, durante el proceso de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con CV, EGAH y MK se confirmó el consumo de CH debido a la reacción puzolánica de la CV y el MK, y por la activación de la EGAH, además resultaron como productos de hidratación las fases estratlingita e hidrotalcita, y la formación de etringita. Mediante el análisis de MEB se determinó la morfología de los productos de hidratación y por el análisis de espectroscopia de dispersión de energía se reportó la composición en peso atómico de los elementos característicos de las fases. Los resultados de calorimetría isotérmica revelan que el efecto del aditivo SP1 fue retardar el proceso de hidratación de las pastas de cemento compuesto, y el aditivo SP2 promovió la interacción de los aluminosilicatos reactivos del MK durante el período de desaceleración, prolongando la curva a un mayor tiempo de hidratación. El desarrollo de RC estuvo ligado a este comportamiento, puesto que las pastas con menor cantidad de MK fabricadas con el aditivo SP1 desarrollaron la mejor RC a 60 días de curado (72.58MPa).

# CAPITULO 1

## 1 INTRODUCCIÓN

Actualmente gran parte de la investigación científica y tecnológica está enfocada hacia el desarrollo sostenible. Esto involucra el desarrollo de nuevos materiales que se caractericen por ser amigables con el ambiente, reduciendo el impacto ambiental que implican los procesos de obtención, transporte, producción, aplicación y reciclaje de los mismos.

Uno de los sectores industriales más preocupados en reducir dicho impacto, es el de la construcción, en especial la industria cementera. El proceso de

producción de cemento requiere de una gran cantidad de energía, además de una enorme demanda de materia prima no renovable, tal como el uso de calizas, arcillas y combustibles fósiles, necesarios para la producción de clinker. Este proceso emite grandes cantidades de CO<sub>2</sub> y otros gases que causan un gran impacto al medio ambiente (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.) y los cuales contribuyen al calentamiento global.

El dióxido de carbono es el gas que se produce en mayores cantidades, superando el 60% de las emisiones totales. Debido a su gran capacidad de absorber y emitir calor es el principal componente de los gases de efecto invernadero, con más del 60%. Las emisiones de CO<sub>2</sub> en la producción de clinker se deben a:

- La combustión necesaria para alcanzar el calor requerido (1450°C) en la zona de sinterización, la cual representa el 35% de las emisiones.
- La reacción de descarbonatación, es decir, la descomposición de la caliza para formar el clinker, en el que se generan emisiones de hasta un 65%.

De acuerdo a la base de datos global de cemento en emisiones de CO<sub>2</sub> e información de energía, la producción de cemento se ha incrementado en un 53% de 1990 al 2006<sup>1</sup>, mientras que las emisiones totales absolutas de CO<sub>2</sub> en un 35%. En la Figura 1 se muestra la relación en cambio de porcentaje a través del tiempo (1990-2006).

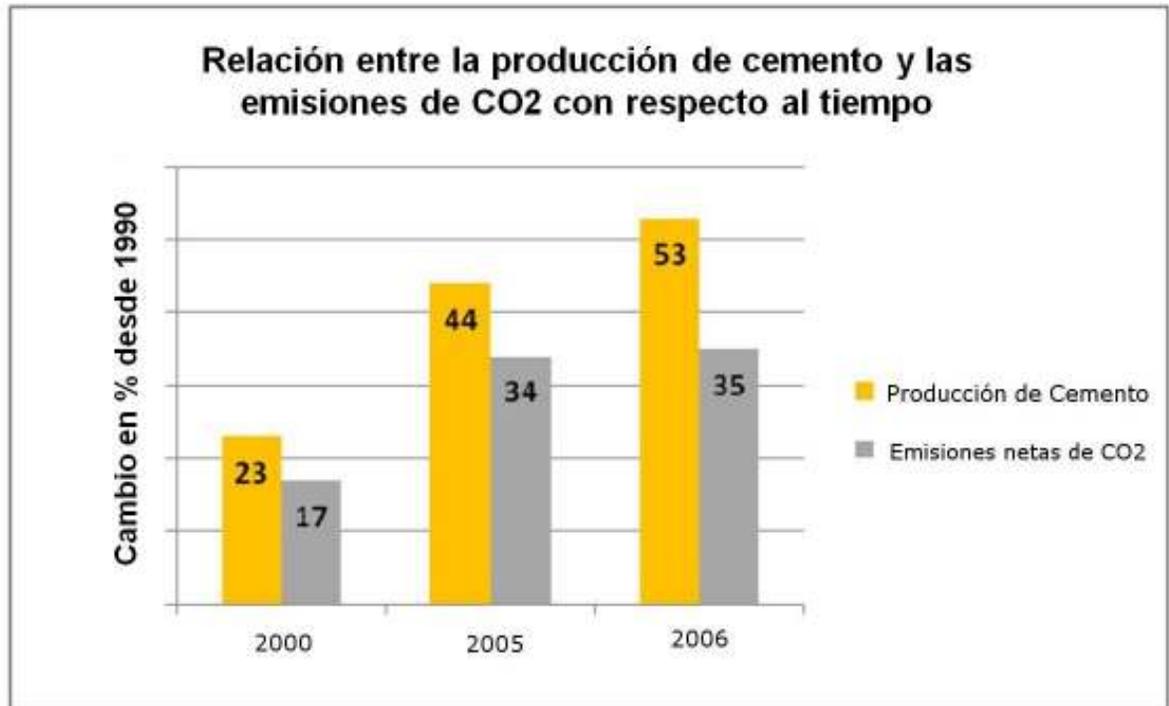


Figura 1.- Producción global de cemento y emisiones netas de CO<sub>2</sub><sup>1</sup>.

En base a esta tendencia se han hecho escenarios para estimar la demanda de cemento en los próximos 40 años, lo que representa un parámetro para evaluar el potencial de las futuras emisiones de CO<sub>2</sub>. La Tabla 1 muestra las proyecciones usadas en las Perspectivas de Tecnologías de Energía (IEA 2010)<sup>2</sup> para la producción de cemento y emisiones de CO<sub>2</sub>.

Tabla 1.- Emisiones de CO<sub>2</sub> proyectadas para diferentes escenarios de demanda<sup>2</sup>.

	Producción de Cemento para el 2050 (billones de toneladas)	Línea base directa de emisiones de CO <sub>2</sub> (GtCO <sub>2</sub> /año)
Demanda baja	3.817	2.444
Demanda alta	4.586	2.928

El incremento en la demanda de cemento y el impacto ambiental que implica el proceso de producción han provocado que sea necesario optar por materiales alternativos y tecnologías que permitan su uso. Dentro de las acciones que se han tomado para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y gastos energéticos en la producción de clinker de cemento portland, están el uso de residuos orgánicos utilizándolos como combustibles, y el uso de residuos minerales generados por otros procesos industriales como materiales alternativos.

Los materiales alternativos tienen cabida como materias primas o materiales de reemplazo parcial o total del cemento portland. Además, el uso de residuos minerales generados por otros procesos representa un área de oportunidad de investigación y desarrollo de los llamados cementos compuestos, que son aquellos que utilizan uno o más residuos minerales como constituyentes.

Durante los últimos años se han utilizado residuos minerales como la escoria de alto horno del proceso siderúrgico, la ceniza volante procedente de la quema de carbón en las plantas de energía, la sílice geotérmica procedente de las plantas de energía geotérmica, así como puzolanas naturales o artificiales y caliza para la producción de cementos compuestos. Es posible emplear diferentes tipos de materiales que reemplacen parcialmente al cemento portland, pero el efecto que tiene cada uno sobre el proceso de hidratación y la durabilidad del concreto no está muy claro, aún en los cementos compuestos con tres y cuatro constituyentes.

El estudio de las propiedades que dichos residuos desarrollarán en pastas de cementos puede proporcionar parámetros para evaluar su posible aplicación final en morteros y concretos, reduciendo la producción de clinker para fabricar cemento.

En el grupo de investigación de cementos del DIMAT<sup>3</sup> se han estudiado pastas de cemento compuesto a base de cemento portland ordinario reemplazado parcialmente con altos volúmenes de escoria de alto horno, ceniza volante y desecho geotérmico, donde las mezclas han sido analizadas con y sin la presencia de diferentes agentes activadores reportados en la literatura. Se encontró que la naturaleza y nivel de activación alcalina tienen un efecto significativo en el mecanismo de hidratación, microestructura y propiedades mecánicas de los cementos compuestos, especialmente con altas concentraciones de escoria de alto horno.

Siguiendo con la línea de investigación de cementos compuestos, para este trabajo se produjeron pastas de cemento sin activación alcalina, con diferentes niveles de reemplazo de escoria granulada de alto horno, ceniza volante, metacaolín y para fines comparativos, humo de sílice. Además, se utilizaron dos aditivos químicos superplastificantes para mejorar la trabajabilidad de las pastas de cemento compuesto. En base a esto, en esta investigación se analizó el efecto de los materiales de reemplazo y el uso de aditivos superplastificantes en los mecanismos de hidratación, desarrollo de propiedades mecánicas, químicas y microestructurales de pastas de cemento compuesto mediante diversas técnicas experimentales, para lo cual se realizó la siguiente caracterización:

- Ensayos de resistencia a la compresión para evaluar las propiedades mecánicas de las pastas a temperatura ambiente.
- Análisis de difracción de rayos X para evaluar los productos de hidratación de las pastas de cemento con y sin reemplazo.
- Calorimetría isotérmica por conducción de calor para estudiar los mecanismos y cinéticas de hidratación de las pastas de cemento con y sin reemplazo.

- Microscopía Electrónica de Barrido obteniendo imágenes de electrones retrodispersados, en donde se realizó un seguimiento de las fases de los productos de hidratación.
- Análisis químico semi-cuantitativo mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, la cual fue utilizada para evaluar la composición química de los diferentes productos de hidratación y las fases presentes en las mezclas de cemento con y sin reemplazo.

El uso de la escoria granulada de alto horno, ceniza volante, metacaolin y humo de sílice, como materiales de reemplazo del cemento portland, y su efecto en el desarrollo de propiedades químicas, físicas y mecánicas en pastas de cemento para su aplicación en concretos y morteros, es parte de un amplio campo de investigación en el cual está enfocado el sector de la construcción, donde también se incluye a los geopolímeros y el análisis del ciclo de vida de los nuevos materiales cementantes que abarca desde su obtención, procesamiento, transporte, aplicación final en concretos y morteros hasta su posible reciclaje. Por lo tanto este trabajo abre la posibilidad de generar materiales sostenibles que procuren el bienestar social, ambiental y económico de las futuras generaciones, pues se reduce el impacto ambiental de la producción del cemento portland y se utilizan materiales de desecho de otros procesos.

# CAPITULO 2

## 2 ANTECEDENTES

El cemento puede ser definido como un conglomerante hidráulico, esto es, un material inorgánico finamente molido, que cuando se mezcla con agua forma una pasta que fragua y endurece mediante reacciones y procesos de hidratación, y que después de endurecer, mantiene su resistencia y estabilidad, tanto en el aire, como bajo el agua<sup>4</sup>.

## 2.1 CEMENTO PORTLAND

El clinker del cemento portland es fabricado mediante la calcinación y sinterización de una mezcla de materias primas que consisten principalmente de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Otros materiales son usados durante el proceso, por ejemplo, el óxido de hierro que es adicionado para reducir la temperatura de clinkerización. El producto obtenido es llamado clinker, al cual se le añade aproximadamente un 5% de yeso para controlar el tiempo de fraguado; posteriormente es finamente molido para obtener el cemento como producto final<sup>5</sup>.

De acuerdo a la norma ASTM C 219<sup>6</sup>, el cemento portland es un cemento hidráulico producido por la molienda de clinker, el cual consiste de al menos dos tercios en masa de silicatos de calcio  $3(\text{CaO})\cdot\text{SiO}_2$  y  $3(\text{CaO})\cdot\text{SiO}_2$ , el resto contiene óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); usualmente contiene uno o más de las formas de sulfato de calcio como adición en la molienda. La Tabla 2 muestra la composición en óxidos típica para un cemento portland.

**Tabla 2.- Composición común de óxidos y fases de un cemento portland, de acuerdo a Taylor<sup>4</sup>.**

OXIDOS	%	FASES	%
<b>CaO</b>	67	Alita $\text{C}_3\text{S}$	50 - 70
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22	Belita $\text{C}_2\text{S}$	15 - 30
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5	Fase Aluminato	5 - 10
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3	Fase Ferrita	5 - 15

De acuerdo a Taylor<sup>4</sup> cuatro fases principales están presentes en el cemento portland: alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ), belita ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ), aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) y una fase ferrita ( $\text{C}_4\text{AF}$ ); otras fases minoritarias, como los sulfatos alcalinos y la cal libre ( $\text{CaO}$ ), pueden estar también presentes.

$C_3S$  es la fase más importante de un cemento portland ordinario, constituyendo un 50 – 70%. Es un silicato tricálcico ( $Ca_3SiO_5$ ) modificado en composición y estructura cristalina por sustitución iónica. Reacciona rápidamente con el agua, y es la fase principal para el desarrollo de resistencia mecánica, a edades tempranas.

La segunda fase en importancia es  $\beta$ - $C_2S$ , que constituye en un 15-30% de un cemento portland ordinario. Es un silicato dicálcico ( $Ca_2SiO_4$ ) modificado por sustitución iónica y normalmente se presenta como polimorfo  $\beta$ . Esta fase reacciona lentamente con el agua; en consecuencia, contribuye un poco al desarrollo de resistencia durante los primeros 28 días, pero incrementa sustancialmente la resistencia a edades tardías.

La fase  $C_3A$  está presente en el cemento portland en un 5-10%. Es un aluminato tricálcico ( $Ca_3Al_2O_6$ ), modificado en composición y algunas veces también en estructura por sustitución iónica. Esta fase reacciona rápidamente con el agua, lo que puede provocar un fraguado falso; para evitar esta reacción rápida se agrega yeso, el cual actúa como un agente controlador de fraguado.

La fase  $C_4AF$  contribuye hasta en un 5-15% del cemento portland ordinario. Es un alumino-ferrita tetracálcica ( $Ca_2AlFeO_5$ ) modificada en composición por la variación de la relación Al/Fe y por sustitución iónica. La velocidad a la cual esta fase reacciona con el agua es variable, quizás debido a las diferencias en composición y otras características, pero en general es alta al principio y baja a edades tardías.

Las proporciones típicas de las fases se presentan en la Tabla 2. En resumen, los silicatos dominan el fraguado, endurecimiento y el desarrollo de las propiedades de la pasta de cemento.

Las fases intersticiales (aluminatos) juegan un rol muy importante en las propiedades tempranas de reología de la pasta y también en la estabilidad dimensional de las pastas al estar expuestas a iones sulfato o tratamientos térmicos.

En diversos países los tipos de cemento son estandarizados y hechos para cubrir ciertas necesidades, en la Tabla 3 se enlistan los principales tipos de cemento portland. Las especificaciones están basadas en la composición química, propiedades físicas y ensayos de desempeño bajo condiciones estándares<sup>7</sup>.

**Tabla 3.- Principales cementos producidos a nivel mundial<sup>7</sup>**

Tipo	Constituyentes	Aplicaciones
<b>CEMENTOS PORTLAND</b>		
<b>Cemento Portland Ordinario</b>	Clinker y sulfato de calcio	Todos los tipos de construcción, excepto las expuestas a sulfatos
<b>Cemento Portland con Resistencia a Sulfatos</b>	Clinker con bajo C <sub>3</sub> A y sulfato de calcio	Cuando el concreto está expuesto a sulfatos solubles
<b>Cemento Portland de Bajo Calor de Hidratación</b>	Clinker con bajo C <sub>3</sub> A y mayor C <sub>2</sub> S	Construcción de presas, fosas, etc.
<b>Cemento Portland Blanco</b>	Bajo contenido de hierro en el clinker y sulfato de calcio	Para acabados arquitectónicos

## 2.2 HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

En términos químicos, la hidratación es una reacción de un compuesto anhidro con agua, formando un nuevo compuesto, un hidrato. En la química del cemento la hidratación comprende la reacción del cemento no hidratado o uno de sus constituyentes con agua, asociado con los cambios físicos y químicos del sistema, en particular con el fraguado y el endurecimiento<sup>5</sup>.

Para una completa hidratación del cemento, éste se debe mezclar con una cantidad suficiente de agua. La relación de agua y cemento en la mezcla (a/c) afecta la reología de la pasta producida, así como el progreso de la hidratación y las propiedades del material hidratado.

La cinética de hidratación está influenciada por una variedad de factores, entre los que destacan:

- La composición de la fase del cemento y la presencia de iones de solución sólida dentro de las redes cristalinas de las fases individuales del clinker.
- La finura del cemento, en particular por la distribución de tamaño de partícula y el área superficial.
- La relación agua/cemento utilizada.
- La temperatura de curado.
- La presencia de aditivos químicos, que son sustancias químicas agregadas para modificar el grado de hidratación y las propiedades de la pasta de cemento.
- Las adiciones hidráulicas y puzolánicas, como la escoria granulada de alto horno, la ceniza volante y el humo de sílice.

### *2.2.1 MECANISMOS DE HIDRATACIÓN*

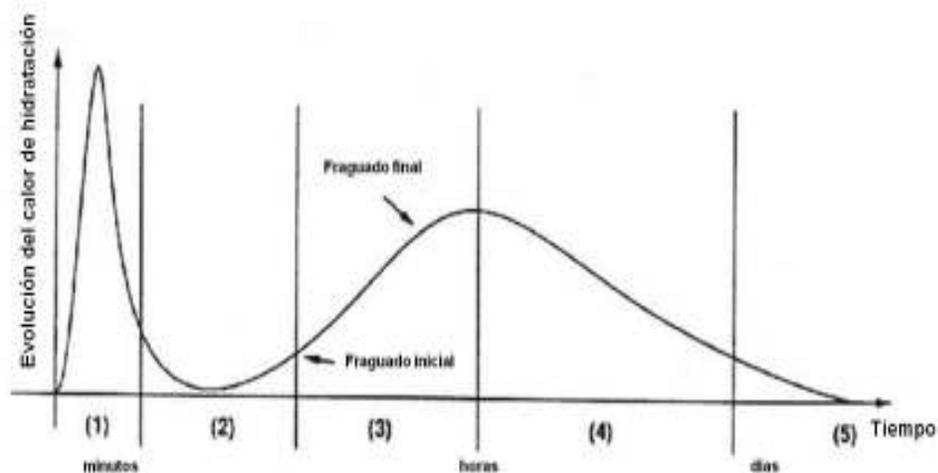
La hidratación del cemento portland consiste de una serie de reacciones entre los minerales individuales del clinker, el sulfato de calcio y agua, las cuales suceden simultánea y satisfactoriamente con diferentes cinéticas e influenciadas una con otra.

Al inicio, el proceso de hidratación tiende a ser controlado principalmente por el mecanismo de disolución de las fases del clinker y el sulfato de calcio, conforme progresa la hidratación, el avance de reacción comienza a ser controlado por la nucleación y crecimiento de las fases hidratadas formadas y finalmente por la difusión del agua y los iones disueltos y por tanto la reacción en estado sólido<sup>5</sup>.

Para un cemento Portland, se puede explicar el mecanismo de hidratación de pastas a temperatura ambiente analizando las curvas de evolución de calor de hidratación. En la Figura 2 se muestra esquemáticamente la hidratación del cemento en función de la cantidad de liberación de calor en cinco etapas:

### **Etapa 1: Período de pre-inducción**

Es una hidratación inicial rápida que ocurre en los primeros minutos, inmediatamente al contacto de las partículas de cemento con el agua, se lleva a cabo una disolución rápida de las especies iónicas en la fase líquida y comienza la formación de las fases hidratadas. Los sulfatos y álcalis presentes en el cemento se disuelven completamente en segundos, contribuyendo con un aumento en la concentración de iones  $K^+$ ,  $Na^+$  y  $SO_4^{2-}$  en la fase líquida.



**Figura 2.- Representación esquemática de la hidratación del cemento, (1) Período de pre-inducción, (2) Período de inducción, (3) Período de aceleración, (4) Período de desaceleración, (5) Difusión – reacciones controladas.<sup>8</sup>**

El silicato tricálcico se disuelve y conduce a la precipitación de una capa de fase CSH sobre la superficie de una partícula de cemento. Como la relación C/S del hidrato producido es menor que el silicato tricálcico, la hidratación de esta fase se le asocia con el incremento de la concentración de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase líquida. Al mismo tiempo, los iones de silicato entran también en la fase líquida, sin embargo su concentración permanece muy baja.

La fase  $\text{C}_3\text{A}$  se disuelve y reacciona con los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes en la fase líquida, formando etringita ( $\text{AF}_t$ ) que también se precipita sobre la superficie de la partícula de cemento. La concentración de  $\text{Al}^{3+}$  en la fase líquida permanece muy baja.

La fase  $\text{C}_4\text{AF}$  reacciona de manera similar al  $\text{C}_3\text{A}$  y también da lugar a la fase  $\text{AF}_t$ . Una pequeña fracción de la fase  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  reacciona durante el período de pre-inducción, formando CSH y contribuyendo a la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  en la fase líquida.

La reacción de hidratación inicia rápidamente e implica una gran cantidad de calor liberado; sin embargo, parece ser disminuida debido a la formación de una capa de productos de hidratación en la superficie del grano de cemento. En base a esto, una barrera se forma entre el material no hidratado y la solución, provocando un aumento en la concentración de los iones disueltos en la fase líquida.

## **Etapa 2: Período de inducción**

Después del corto período de hidratación inicial rápida, se presenta una desaceleración de las reacciones durante algunas horas. En esta etapa, la hidratación de todos los minerales del clinker progresa muy lentamente.

La concentración de hidróxido de calcio en la fase líquida llega al máximo y comienza a decrecer. La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  permanece constante.

### **Etapa 3: Período de aceleración**

Durante esta etapa la hidratación se vuelve a acelerar y es controlada por la nucleación y crecimiento de los productos de hidratación. El grado de hidratación del  $C_3S$  se acelera y se forma una “segunda capa” de gel CSH; al mismo tiempo se lleva a cabo la hidratación del  $\beta-C_2S$ . El hidróxido de calcio cristalino de la fase líquida se precipita y junto con esto la concentración de  $Ca^{2+}$  en la fase líquida decrece gradualmente.

El sulfato de calcio unido al cemento comienza a ser completamente disuelto y la concentración de  $SO_4^{2-}$  en la fase líquida empieza a decrecer, debido a la formación de la fase  $AF_t$  así como a la adsorción del  $SO_4^{2-}$  sobre la superficie de la fase CSH formada.

### **Etapa 4: Período de desaceleración**

En este período el grado de hidratación se desacelera gradualmente, mientras la cantidad de material que aún no ha reaccionado decrece y el proceso de hidratación comienza a ser gobernado por la difusión en estado sólido. La fase CSH se sigue formando debido a la continua hidratación del  $C_3S$  y del  $\beta-C_2S$ .

La contribución de  $\beta-C_2S$  a este proceso se incrementa con el tiempo, y como consecuencia la rapidez a la que el hidróxido de calcio se forma decrece. Después que la disposición de sulfato de calcio ha comenzado a limitarse, la concentración de  $SO_4^{2-}$  en la fase líquida disminuye. Por lo que, la fase  $AF_t$  que se formó durante la etapa inicial de hidratación reacciona con el  $C_3A$  adicional y con el  $C_4AF$  para formar monosulfato ( $AF_m$ ).

## Etapa 5: Difusión limitada

Durante esta etapa, se ha formado una capa de hidratos sobre la superficie de los granos de cemento, la cual es cada vez más gruesa, por lo que resulta difícil para las moléculas de agua incorporarse a las partículas de cemento anhidras, especialmente cuando esta capa es muy densa. La hidratación se disminuye debido a que la tasa de difusión es controlada por las moléculas de agua a través de las capas de hidratos y la pasta de cemento hidratado aparece como una pasta masiva compacta amorfa conocida como producto interno.

### 2.2.2 REACCIONES DE HIDRATACIÓN

Las reacciones de hidratación de las fases minerales del cemento Portland se presentan en la Figura 3, y han servido como referencia para la discusión de la cinética de hidratación del cemento<sup>9</sup>.

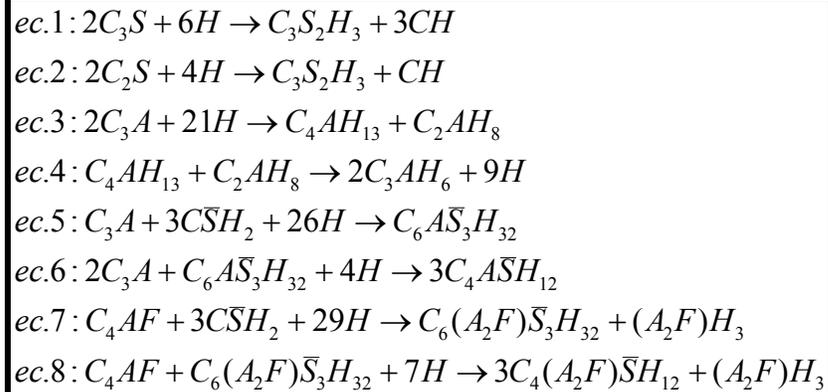


Figura 3.- Reacciones de hidratación de las fases minerales del cemento portland<sup>9</sup>.

Las reacciones de hidratación de las fases minerales del cemento portland no suceden por separado, son reacciones que suceden en serie e involucran diferentes mecanismos de reacción para formar los productos de hidratación.

En base a la energía que se libera durante la reacción de hidratación, se ha hecho un orden del grado de reactividad de las diferentes fases minerales del cemento portland con el agua, usualmente dada como  $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$ .<sup>9</sup>

De acuerdo a las ecuaciones de la Figura 3, en general, el comportamiento de la hidratación de los cementos a edades tempranas está gobernado por las reacciones de las fases aluminatos, particularmente el  $C_3A$ ; sin embargo, el fraguado y el desarrollo de resistencia depende de la hidratación de los silicatos, particularmente el  $C_3S$  a edades tempranas.

De acuerdo a la ec.1 de la Figura 3, la fase  $C_3S$  reacciona con el agua (H) y produce silicato de calcio hidratado, lo que se conoce como gel CSH, e hidróxido de calcio (CH). De igual forma, en la ec.2, la fase  $C_2S$  al hidratarse también produce gel CSH e hidróxido de calcio en menor cantidad que el  $C_3S$ .

El CH, es el segundo producto más abundante en las pastas de cemento hidratado. Este producto puede reaccionar con las adiciones puzolánicas que se hacen al cemento para convertirse en un gel CSH, lo que se describe más adelante.

La fase  $C_3A$  reacciona con el agua (ec.3 y ec.4), y con los iones sulfatos disueltos en la fase líquida, estos últimos controlan la cinética de reacción a través de la formación de sulfoaluminatos, como la  $AF_t$  y el  $AF_m$  (ec.5 y ec.6). El sulfato de calcio adicionado al clinker puede ser considerado como la primera adición química usada para controlar la naturaleza y propiedades de los productos de hidratación.

La ferrita ( $C_4AF$ ) reacciona (ec.7 y ec.8) de manera similar que el  $C_3A$  y conduce a la formación de  $AF_t/Fe$ .

Recientemente Hesse et al.<sup>10</sup>, demostraron el progreso de las reacciones de hidratación del cemento portland mediante análisis cuantitativo de DRX y calorimetría por flujo de calor. En base a los resultados sobre el cambio de la composición de las fases hidratadas y a la evolución de calor de hidratación con respecto al tiempo se reafirmo que el período de pre-inducción es dominado por la disolución de los sulfatos y el  $C_3A$ , y la rápida formación de etringita. Al mismo tiempo ocurre la nucleación del hidróxido de calcio y el gel CSH.

### *2.2.3 PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN*

En la Figura 4 se muestra un esquema de las etapas de formación de los productos de hidratación y el desarrollo de su microestructura, contempladas desde el período inicial hasta 90 días de hidratación. Durante el período inicial, a los 10 minutos de hidratación, ya puede observarse, con la ayuda de un microscopio electrónico, la aparición de geles alrededor de los granos de cemento no hidratado, junto con fibras largas de CSH. Aproximadamente a la hora, el gel adquiere un espesor considerable y agujas cortas de  $AF_t$  se nuclean en la superficie del mismo. Entre las 2 a 6 horas se contempla la aparición de una cierta cohesión en la pasta. Los productos que se forman fuera de la frontera original del grano se denominan productos externos, mientras que los que se forman dentro de la misma son los llamados productos internos. Durante las 6 a 10 horas iniciales, la reacción del  $C_3S$  genera productos externos CSH que forman una cubierta sobre la red de agujas de  $AF_t$  que se ha generado. A las 24 horas, el  $C_3S$  sigue reaccionando y generando productos internos, en este período la mayoría de los granos pequeños del cemento ya se han hidratado completamente. Después de 2 días el espacio ocupado originalmente por el agua es ocupado por los productos de la hidratación. Los productos externos se vuelven fibrosos y más densos.

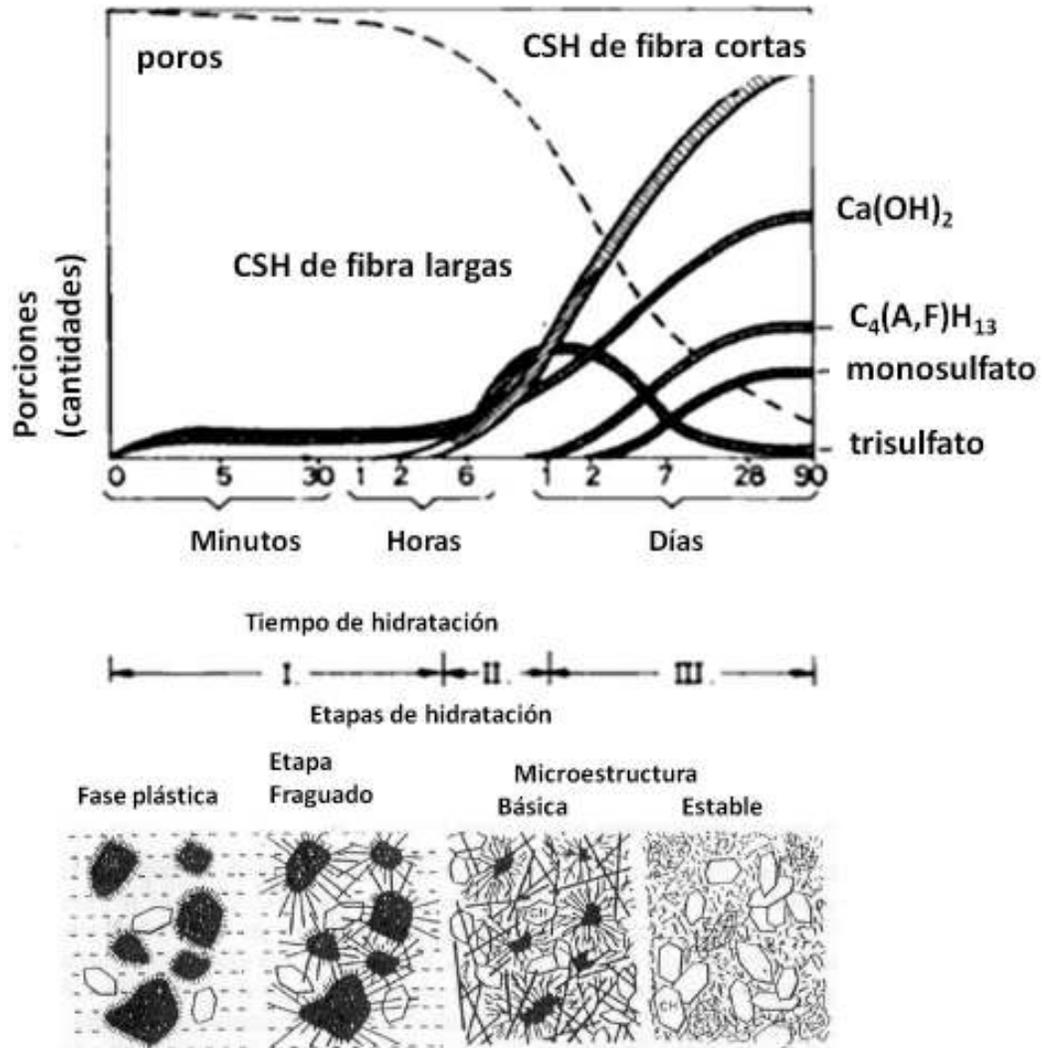


Figura 4.- Desarrollo de la microestructura y formación de fases durante la hidratación del cemento portland hasta 90 días de curado<sup>11</sup>.

### Silicato de calcio hidratado

El silicato de calcio hidratado se conoce como gel CSH y es el producto principal de las reacciones de hidratación, ya que es el responsable de las propiedades de resistencia y durabilidad del cemento. Ocupa entre un 50 y 60% del volumen de la pasta de cemento. Es importante mencionar que es un compuesto con una estequiometría no definida, la cual presenta una relación de C/S que oscila entre 1.5 y 2.0<sup>12</sup>.

Richardson<sup>13</sup> publicó un artículo donde hizo un análisis comparativo sobre los trabajos de investigación realizados acerca de la estructura del gel CSH a escala atómica, reportando que aún existen muchas discrepancias entre autores y que en general se puede decir que el gel CSH puede ser visualizado como tobermorita, un mineral natural, con muchas imperfecciones e irregularidades cristalinas, lo que implica un bajo grado de orden a largo alcance, y el cual está posiblemente entremezclado a escala muy fina con una versión similar de jennita. La estructura o microestructura del gel CSH ha sido modelada a escalas entre 1 y 100nm. Richardson y Groves<sup>14</sup> propusieron un modelo generalizado que incluye formulaciones que podrían ser interpretadas ya sea desde el punto de vista de tobermorita-jennita (T/J) o tobermorita-‘solución sólida de Ca(OH)<sub>2</sub>’ (T/CH); de hecho, es posible que los elementos estructurales basados en tobermorita, jennita y CH puedan estar dentro del mismo sistema. La estructura exacta aún no se conoce y muchos modelos han sido propuestos para definir la estructura tanto interna como externa de este compuesto.

Algunos investigadores han encontrado gran diferencia en la composición entre los productos internos y externos del gel. Los productos internos son aparentemente gel CSH con un rango medio de relación C/S de 1.5<sup>15</sup>, 2.1<sup>16</sup> y 1.75<sup>17</sup>, y en los productos externos se ha encontrado cierta cantidad de otros elementos como Al, K, S.

La variabilidad de la composición del gel CSH, se puede deber a varios motivos:

- Un equilibrio químico incompleto
- Sustitución de los lugares de Ca y Si, por diferentes cantidades de otros elementos, en la estructura del gel CSH hidratado.
- Una mezcla del gel CSH con otros compuestos de hidratación.
- Variación en la relación agua/cemento.

### Hidróxido de Calcio

Los cristales de hidróxido de calcio (también llamados portlandita) constituyen del 20 al 25 por ciento del volumen de sólidos en la pasta hidratada. En contraste al CSH, la estequiometría del hidróxido de calcio está definida,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Este compuesto tiende a formar cristales alargados con una morfología de prismas hexagonales. La morfología usualmente se ve afectada por el espacio disponible para su formación, la temperatura de hidratación y las impurezas presentes en el sistema<sup>12</sup>.

### Etringita y monosulfato

La etringita,  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot \sim 26\text{H}_2\text{O}$ , formada inicialmente durante la hidratación del cemento, puede llegar a ocupar una fracción en volumen de alrededor 0.15 a 0.2 del total de la pasta de cemento hidratado y es comúnmente llamada  $\text{AF}_t$ . La formación de etringita durante la etapa de hidratación inicial es importante para controlar el tiempo de fraguado de los aluminatos de calcio altamente reactivos<sup>18</sup>.

Después de la hidratación inicial la etringita se convierte parcialmente en monosulfato,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , este monosulfato es muy susceptible a la carbonatación, dando como resultado la formación de etringita y un hemicarbonato. La formación tardía de la etringita en el cemento endurecido puede ser nociva causando una gran expansión y agrietamiento en las estructuras<sup>19</sup>.

De acuerdo a Taylor<sup>4</sup> la etringita se caracteriza por tener una morfología tipo agujas hexagonales, y que el monosulfato tiene una estructura de capas derivadas del CH por el reemplazo de un ion de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ .

El reemplazo de  $\text{Ca}^{2+}$  por iones más pequeños de  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  distorsiona la estructura de la capa principal. En la estructura más simple del  $\text{AF}_m$ , estas capas están apiladas de forma que producen cavidades octaédricas rodeadas por tres moléculas de agua de cada capa adyacente. La celda unitaria del  $\text{AF}_m$  está basada en una estructura hexagonal.

## 2.3 CEMENTOS COMPUESTOS

Taylor<sup>4</sup> define a un cemento compuesto como un cemento hidráulico que consiste de dos o más constituyentes inorgánicos (donde al menos uno no es clinker o cemento portland) que contribuyen a la resistencia mecánica y desarrollo del resto de las propiedades del cemento.

En general, estos materiales de reemplazo son subproductos industriales como la escoria granulada de alto horno, la ceniza volante y el humo de sílice y de materiales naturales como la ceniza volcánica y las arcillas calcinadas, entre otras. Estos materiales reaccionan con los productos de hidratación del cemento portland, produciendo silicatos hidratados adicionales, los cuales pueden beneficiar al desarrollo de resistencia y durabilidad del concreto.

Los materiales de reemplazo pueden dividirse en dos categorías<sup>20</sup>:

- Los hidráulicos latentes, que poseen propiedades cementantes, pero necesitan de activación externa para su reacción; un ejemplo es la escoria granulada de alto horno.
- Los puzolánicos, que de acuerdo a la norma ASTM C 595 son materiales naturales o subproductos industriales compuesto de materiales silíceos o silicoaluminosos, que carecen de propiedades hidráulicas y que casi no poseen valor cementoso, pero que al estar finamente molidos y en

presencia de humedad, reaccionan químicamente con hidróxido de calcio, para formar compuestos de hidratos de silicatos y aluminosilicatos de calcio que poseen propiedades similares a las del cemento hidratado. Algunos ejemplos relevantes y ampliamente usados son la ceniza volante, el metacaolín, el humo de sílice y la cascarilla de arroz.

En la Figura 5 se muestra la ubicación de la composición aproximada del humo de sílice, la escoria, la ceniza volante y el cemento portland, y en la Tabla 4 se muestran las categorías de los materiales de reemplazo y el rango de composición química característica.

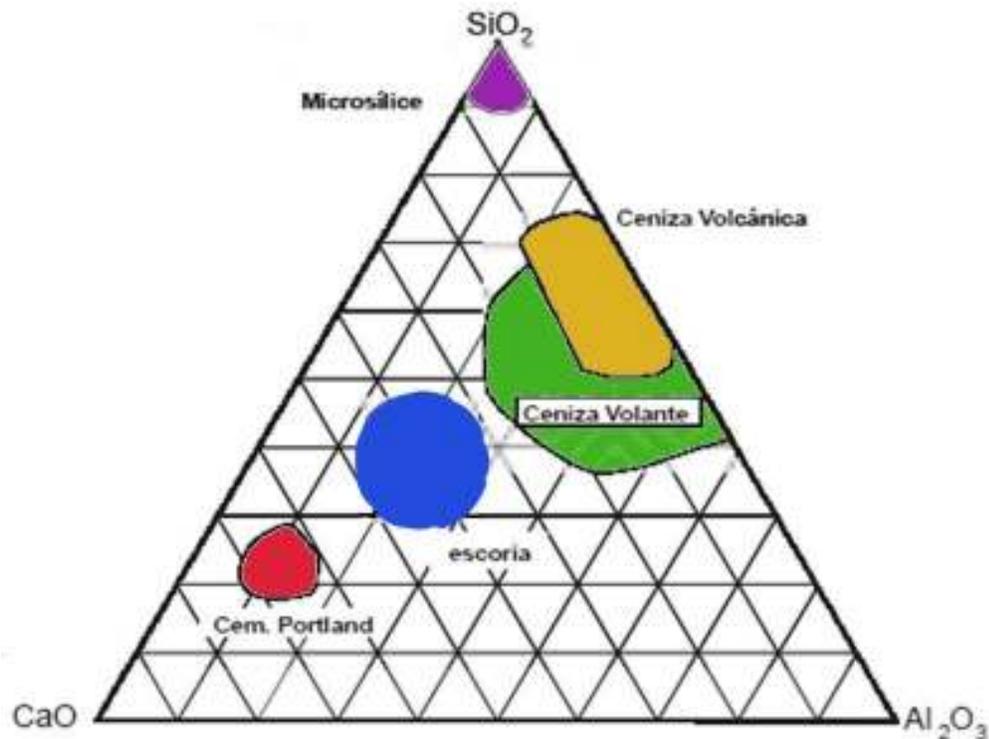


Figura 5.- Diagrama ternario sílice, calcio y alúmina que muestra la composición química aproximada del cemento portland y los materiales de reemplazo empleados en construcción<sup>20</sup>.

Tabla 4.- Naturaleza en composición de algunos materiales de reemplazo de cemento Portland<sup>7</sup>.

<b>Materiales:</b>	<b>Ceniza Volante Silíceea (carbón)</b>	<b>Puzolana Natural</b>	<b>Escoria Granulada de alto horno</b>
<b>Tipo de reacción:</b>	<b>Puzolánica</b>		<b>Latentemente hidráulica</b>
<b>Descripción:</b>	Ceniza parcialmente calcinada, proviene de la combustión de carbón en plantas de energía	Material de origen volcánico, como la ceniza	Producida por el rápido enfriamiento de escoria de alto horno proveniente de la producción de arrabio
<b>Composición</b>	Rango	Rango	Rango
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38-64	60-75	30-37
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20-36	10-20	9-17
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4-18	1-10	0.2-2
<b>CaO</b>	1-10	1-5	34-45
<b>MgO</b>	0.5-2	0.2-2	4-13
<b>S</b>	-	-	0.5-2
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.3-2.5	<1	0.05-0.2
<b>Perdida por Ignición</b>	2-7	2-12	0.02-1
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.4-4	1-6	0.3-1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.2-1-5	0.5-4	0.2-1
<b>Fases reactivas</b>	Bajo Óxido de calcio - Silicato vítreo	Bajo Óxido de Calcio - Silicato vítreo. Ocasionalmente material tipo zeolita	Alto Óxido de Calcio - Silicato vítreo

Durante los últimos cuarenta años se han empleado diferentes tipos de materiales de reemplazo del cemento portland de manera sistemática, sin embargo, el efecto que cada uno tiene sobre el proceso de hidratación, el desarrollo de propiedades mecánicas, físicas y microestructurales no está muy claro aún en cementos compuestos con tres y cuatro constituyentes.

### 2.3.1 REACCIÓN PUZOLÁNICA E HIDRÁULICA LATENTE

La reacción puzolánica involucra la interacción química de la puzolana con el hidróxido de calcio (CH), producto de las reacciones de hidratación del cemento portland, y una cantidad de agua no definida para formar gel CSH. Este gel generalmente posee una densidad menor al producido mediante la hidratación del cemento. Sin embargo, aunque la reacción es más lenta, los productos de la reacción puzolánica llenan los espacios inicialmente ocupados por agua reduciendo la porosidad. Los productos de hidratación resultantes incrementan la resistencia mecánica y reducen la permeabilidad. El progreso de la reacción puzolánica es comúnmente evaluado en términos del consumo de CH en la matriz de cemento<sup>21</sup>.

La reacción puzolánica se puede representar mediante la siguiente ecuación<sup>7</sup>:

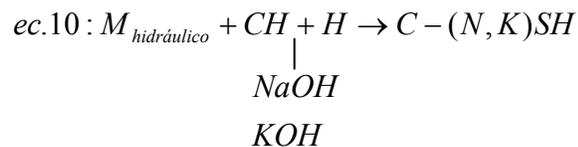


Las puzolanas afectan de manera significativa la cinética de hidratación del cemento desde los primeros días de reacción. Las puzolanas en general, tienen un elevado contenido de sílice, sin embargo, poseen diferencias en su composición química, morfología y tamaño de partícula lo que produce cambios en<sup>7</sup>:

- Calor de Hidratación
- Agua combinada o agua no evaporable
- Grado de hidratación de la alita
- Grado de reacción puzolánico

Los materiales hidráulicos latentes reaccionan al contacto con el agua para desarrollar propiedades cementantes, sin embargo para alcanzar un mayor grado de reacción necesitan la presencia de un agente activador alcalino. La activación alcalina de un material hidráulico latente se hace factible al mezclarlo con cemento portland y agua, para reaccionar con el CH, producto de hidratación del cemento portland, y los álcalis de la fase líquida, como el NaOH, KOH. El producto principal de la reacción hidráulica latente es un gel CSH intermezclado con iones de sodio y potasio<sup>7</sup>.

La reacción hidráulica latente se puede representar mediante la siguiente reacción<sup>7</sup>:



Y la cinética de reacción está influenciada por:

- La cantidad y proporciones del material hidráulico latente y el cemento portland: para una baja proporción de cemento, más lenta es la reacción.
- La temperatura: con el cemento portland la cinética de reacción se incrementa con el aumento en la temperatura.
- La composición química y tamaño de partícula del cemento portland y el material hidráulico latente.

### 2.3.2 MATERIALES DE REEMPLAZO

#### **Ceniza Volante**

La ceniza volante es un material puzolánico subproducto de los hornos que emplean carbón mineral como combustible para la generación de energía.

Cuando el carbón se quema a una temperatura entre 1250°C y 1600°C, los materiales no combustibles colisionan para formar unas pequeñas esferas vítreas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y otros constituyentes minoritarios. Las propiedades físicas y químicas de la ceniza volante dependen de la composición de la fracción inorgánica del carbón, el grado de pulverización, la historia térmica y las condiciones de oxidación. La CV consiste de partículas finas de morfología esférica, que pueden ser sólidas o huecas y de naturaleza amorfa. El material carbonoso en la CV está compuesto de partículas angulares.<sup>22</sup>

Basado en la composición química se distinguen dos clases de ceniza volante definidas por la norma ASTM C618-89<sup>23</sup>: la de bajo contenido de calcio, llamada Clase F y la de alto contenido de calcio, llamada Clase C. La ceniza clase F se deriva del carbón tipo antracita o bituminoso, es pobre en CaO y MgO y relativamente rico en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; mientras que la clase C del carbón sub-bituminoso o lignita, contiene menos  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que la clase F, pero altas cantidades de CaO. La CV puede estar compuesta por fases minerales como lo son el cuarzo, ilita, siderita y mulita, además de presentar una fracción amorfa constituida por  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO)-(MgO)}$ .

El tamaño y la morfología esférica, la composición química y la fracción amorfa de la CV modifican el desarrollo de las propiedades mecánicas, químicas y microestructurales de pastas de CP, concretos y morteros.<sup>22</sup>

En pastas de CP, las partículas finas y esféricas de CV incrementan la RC a edades tardías, debido al efecto de empaquetamiento de la ceniza volante fina; pues las partículas pequeñas y esféricas llenan los poros e incrementan la densidad.<sup>24,25,26,27</sup> Además la presencia de partículas muy finas y de gran área superficial favorece la reactividad puzolánica de la CV.<sup>28,29</sup>

Los factores que influyen la reacción puzolánica de la CV en pastas de CP son su fracción amorfa, su composición, el pH del medio, el área superficial de las partículas y la disposición de CH, producto de hidratación del CP. También son importantes la temperatura de curado y el nivel de reemplazo de CV, pues tienen un efecto en el proceso de hidratación, los productos de hidratación y el desarrollo de la microestructura de las pastas de CP.<sup>7,30</sup>

Por ejemplo, se ha publicado<sup>30,31</sup> que a temperaturas por debajo de 35°C, durante la hidratación inicial de pastas de CP con CV, la fracción amorfa de la CV no ha reaccionado aún con el CH, la reacción sucede hasta que la CV ha generado sitios de nucleación y la hidratación del C<sub>3</sub>S se acelera. Debido al consumo del CH por la reacción puzolánica de la CV, la hidratación del β-C<sub>2</sub>S y el C<sub>4</sub>AF del CP se retrasa. En base al análisis de evolución de calor de hidratación<sup>32</sup>, la adición de CV no retrasa el período de aceleración de la hidratación del CP, sin embargo reduce el calor de hidratación.

Los productos de hidratación formados por la reacción puzolánica de la CV en pastas de CP llenan los poros intersticiales reduciendo la permeabilidad de la matriz CSH y produciendo un gel CSH con una relación C/S diferente al CSH de la hidratación del CP<sup>7</sup>.

### **Metacaolín**

Los caolines son rocas que están formadas fundamentalmente por minerales del grupo del caolín como son la caolinita, dickita, nacrita y halloysita, acompañados por impurezas de cuarzo, mica, anatasa, rutilo, ilmenita y pequeñas cantidades de turmalina, zircón y otros minerales pesados. La caolinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) corresponde a un material silicoaluminoso formado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra capa de octaedros de alúmina a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas<sup>33</sup>.

El comportamiento de las arcillas minerales bajo calentamiento depende de su estructura y grado de cristalinidad. Por encima de 100°C, las arcillas minerales pierden la mayoría del agua adsorbida. La temperatura a la cual la caolinita pierde agua por dehidroxilización está en el rango de 500-800°C y el producto generado a partir de esta activación térmica o calcinación se le llama metacaolín<sup>34</sup>.

Este metacaolín puede utilizarse como material cementante suplementario y contribuye al desarrollo de resistencias mecánicas, reducción de la permeabilidad y durabilidad<sup>35,36,37</sup>. Su actividad puzolánica, especialmente a edades tempranas, es comparable o superior al humo de sílice y a las cenizas volantes<sup>38</sup>. El porcentaje óptimo de reemplazo de cemento con MK está asociado con los cambios en la naturaleza y proporción de los diferentes productos de reacción, temperatura y tiempo de reacción. La reacción de hidratación depende del nivel de actividad puzolánica del MK debido a su tamaño de partícula, composición química y fracción amorfa<sup>34</sup>.

En el proceso de hidratación del metacaolín se forma un gel CSH adicional al producido por el cemento portland, junto con productos cristalinos, que incluyen aluminatos y silicoaluminatos de calcio hidratados ( $C_2ASH_8$ ,  $C_4AH_{13}$  y  $C_3AH_6$ ). Los productos cristalinos dependen principalmente de la cantidad de CH disponible para la reacción y de la temperatura de curado<sup>34</sup>.

### **Humo de Sílice**

Los términos de humo de sílice condensada, microsíllice, humo de sílice y sílice volatilizada son usados frecuentemente para describir al sub-producto extraído de los gases de los hornos de producción del silicio, ferrosilicio y otras aleaciones de silicio. El HS se produce durante la reducción de cuarzo a alta temperatura en un horno de arco eléctrico.

El HS reacciona con el CH liberado para producir silicatos y aluminosilicatos de calcio hidratados. Estos incrementan la resistencia y reducen la permeabilidad ya que densifican la matriz del concreto, mediante la formación de una zona de transición más compacta y homogénea<sup>7</sup>.

El HS, tiene una gran área superficial y un alto contenido en dióxido de silicio. Se encontró que es mucho más reactiva que la ceniza volante o la escoria granulada de alto horno, esta gran reactividad incrementó el grado de hidratación de la fracción de  $C_3S$  del cemento, por lo que se creó más hidróxido de calcio, pero se estabilizó a relaciones normales después de la primera semana de curado<sup>39</sup>.

El humo de sílice está disponible comercialmente en varias formas, no densificada, densificada, micro pulverizado y en pasta. Las diferencias entre estas formas están relacionadas con la forma y tamaño de las partículas y no afecta la composición química o la reacción del material.

Debido a la naturaleza y tamaño de partícula del humo de sílice, una pequeña adición a una mezcla de concreto produce cambios en las propiedades físicas y químicas. Se reportó<sup>40</sup> que el principal efecto fue sobre la trabajabilidad de la mezcla y que el material fino en la mezcla provocó un incremento en la cohesión del concreto y en la demanda de agua para mantener la mezcla y su trabajabilidad.

### **Escoria Granulada de Alto Horno**

La escoria granulada de alto horno (EGAH) es un material hidráulico latente subproducto de la producción de hierro. Durante el proceso, el óxido de fierro, la caliza y el mineral de carbón son calentados hasta  $1500^{\circ}C$  hasta obtener dos productos fundidos: el arrabio y la escoria. La escoria es más ligera y flota encima del arrabio fundido.

El proceso de granulación se lleva a cabo enfriando la escoria mediante inyectoros de agua a alta presión. Esto enfría rápidamente la escoria y forma partículas granulares que consisten de 95% aluminosilicatos de calcio de naturaleza amorfa.

El uso de la EGAH en el cemento y concreto ofrece una variedad de ventajas: mejora la compactación para el vaciado del concreto, incrementa la resistencia y durabilidad, reduce la permeabilidad, desarrolla alta resistencia a la penetración de cloruros, al ataque de iones sulfato y a la reacción álcali-sílice, posee un bajo calor de hidratación y es químicamente más estable<sup>41</sup>.

Los cementos compuestos hechos de la combinación de cemento portland con EGAH pueden ser producidos por la molienda de clinker y EGAH en un molino de bolas, o por la mezcla de cemento portland y EGAH como polvos separados. Durante la molienda se pueden generar diversos problemas debido a que la escoria es más dura que el clinker, lo que provoca que exista una molienda preferencial del clinker. Una buena distribución de partículas en ambos materiales favorece el desarrollo de mejores propiedades mecánicas<sup>7</sup>. Bicini et. al<sup>42</sup> investigaron el efecto de la finura de la EAGH en pastas de CP, indicando que a edades tempranas no se favoreció la resistencia mecánica, sino hasta edades tardías.

La EGAH es un material que posee distinta reactividad hidráulica en presencia de los agentes activadores adecuados. Esta reactividad es directamente proporcional al contenido de fase amorfa. Sin embargo durante la obtención de la EGAH. La reactividad también depende de la composición de óxidos en la escoria. La reactividad incrementa con la alcalinidad de la escoria y en particular incrementa con el contenido de CaO. De acuerdo a Odler<sup>43</sup> uno de los parámetros para evaluar la reactividad de la escoria es determinar el módulo hidráulico con la ec.11.

$$ec.11: HM = \frac{(CaO + MgO + Al_2O_3)}{SiO_2}$$

El valor mínimo de esta relación no debe ser menor a 1. Además, la reactividad depende de la finura de la EGAH, ya que existe una mayor área superficial a menor tamaño de partícula lo que favorece la hidratación.

Los cementos a base de EGAH activados alcalinamente requieren de la adición de hasta 5% de Na<sub>2</sub>O o K<sub>2</sub>O comúnmente en la forma de hidróxido alcalino, carbonato alcalino o silicato alcalino. El álcali se agrega al agua de mezclado y se unen parcialmente a los productos de hidratación durante la reacción.<sup>44</sup>

De acuerdo a trabajos en pastas de CP, la EGAH se activó con el CH y los álcalis de la solución de poros de la hidratación del CP.<sup>45,46</sup> La temperatura y el nivel de reemplazo de EGAH fueron factores que también influyeron en la reacción hidráulica latente de la EGAH y por ende en el proceso de hidratación del CP. Se reportó<sup>47</sup> que a temperaturas de 20°C el calor de hidratación de pastas de CP con 50% de reemplazo de EGAH fue menor que el desarrollado por una pasta de 100% de CP, pero al someter la pasta de CP con EGAH a una temperatura de curado de 60°C, el calor de hidratación fue mayor que el de la pasta de CP a 20°C, evidenciando la relación directa de la activación de la EGAH con la temperatura.

### ***2.3.3 EFECTO DE LOS MATERIALES DE REEMPLAZO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PASTAS DE CEMENTO.***

El uso de más de un material de reemplazo en la producción de cementos compuestos, tiene un efecto importante en el desarrollo de la resistencia a la compresión.

El nivel de reemplazo, la composición química, la fracción amorfa, la actividad puzolánica o hidráulica, el tamaño de partícula y la morfología de cada material son algunos de las variables a tomar en cuenta al diseñar pastas de cemento compuesto con más de un material de reemplazo.

Se ha reemplazado al CP con uno o dos materiales de reemplazo con el objetivo de estudiar el desarrollo de las propiedades mecánicas de pastas de cemento compuesto, concretos o morteros. Por ejemplo, Antiohos et al<sup>48</sup> usaron dos CV, una de alto y otra de bajo contenido de calcio, como reemplazo del CP, demostrando que el efecto de la composición química y la actividad puzolánica de la dos CV fue mejorar la RC de pastas de CP reemplazadas con una relación 50:50 de las dos CV. Las pastas de cemento compuesto a 90 días de curado alcanzaron entre 50 y 60MPa.

En otra investigación<sup>49</sup> se utilizó CV y HS para reemplazar al CP, reportando que la RC a edades tardías decreció al aumentar el reemplazo de CV, en cambio a mayor reemplazo de HS la RC a edades tempranas se incrementó debido a que el tamaño y la morfología de las partículas de HS redujeron la porosidad de las pastas y formaron una matriz de productos CSH más densa. También se ha demostrado que un aumento en el reemplazo de CV disminuye la RC de concretos auto-compactables hechos de cemento compuesto de CV y EGAH, en cambio concretos auto-compactables hechos con cemento compuesto de EGAH y HS mejoran la RC<sup>50</sup>.

Además se ha reemplazado al CP con pumicita (mineral silicoaluminoso) y EGAH, en una publicación<sup>51</sup> se reportó la EGAH y pumicita finamente molidas ayudaron a mejorar la RC, para una pasta de CP reemplazada con 30% de EGAH y pumicita la RC a 28 días de curado fue de 60MPa, mayor al de una pasta de CP al mismo tiempo de curado.

Se ha investigado el efecto del MK en las propiedades mecánicas de pastas de CP, en un trabajo de investigación se utilizaron tres MK de distinta composición química como materiales de reemplazo del CP y se reportó que al incrementar el nivel de reemplazo de MK, la RC de pastas de cemento compuesto disminuyó<sup>52</sup>.

### ***2.3.3 EFECTO DE LOS MATERIALES DE REEMPLAZO EN LA HIDRATACIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO***

Para un cemento compuesto, el mecanismo de hidratación involucra la participación de más especies en la reacción en estado sólido. Las propiedades físicas de los diferentes materiales, como el tamaño de partícula y la morfología, la reactividad que cada uno tiene con el agua y con los productos de hidratación del cemento portland son algunos de los factores que modifican el proceso de hidratación. La temperatura de curado también afecta el proceso de hidratación de los cementos compuestos.<sup>53</sup>

#### **Mecanismos de hidratación**

Pipilikaki y Katsioti<sup>54</sup> investigaron el efecto que tienen diferentes niveles de reemplazo de CV, puzolana natural y caliza sobre el proceso de hidratación de pastas de cemento compuesto, en sus resultados mostraron que en los cementos compuestos los períodos de inducción y de aceleración son más largos que los del CP, también observaron que en las pastas de cemento compuesto se retrasó el proceso de hidratación. Varios investigadores<sup>55, 56</sup> estudiaron el proceso de hidratación de pastas de CP reemplazadas con EGAH y CV y reportaron que el tamaño de partícula fino de la CV y la EGAH benefició la hidratación del cemento portland, debido a que la presencia de un componente adicional provocó la nucleación heterogénea de productos de hidratación y por tanto disminuyó la energía de activación y se aceleró la reacción de todo el sistema.

## Productos de hidratación

De acuerdo a Taylor<sup>4</sup> mediante la técnica de Difracción de Rayos X se determinan las fases de los productos de hidratación, y por Microscopía de Barrido Electrónico se estudia la composición elemental y morfología de los productos de hidratación, empleando análisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX).

Antiohos et al<sup>48</sup> mediante DRX determinaron la naturaleza de los productos de hidratación de pastas de CP reemplazadas con ceniza volante clase C y F, a 7 y 90 días de curado. Los principales productos de hidratación que reportaron a 7 días de curado fueron: CH, AF<sub>t</sub>, AF<sub>m</sub> y C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>. A 90 días de curado observaron cambios en los patrones de DRX: (1) se disminuyó la intensidad de las reflexiones principales del CH, indicando el progreso de la reacción puzolánica, (2) se identificaron las fases C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S, debido a que la hidratación no se completó y (3) se formaron carbonatos hidratados, debido a la carbonatación de las muestras durante su manejo y procesamiento.

Binici et al<sup>51</sup> realizaron un análisis de la microestructura de cementos compuestos con pumicita y escoria granulada de alto horno y observaron cantidades de CSH, CH y AF<sub>t</sub> a 7 días de curado.

Richardson<sup>57</sup> realizó un trabajo de investigación, donde publicó que el gel CSH presente en pastas de cemento portland endurecidas tenía una relación C/S de aproximadamente 1.75 y que si una pasta contiene un material de reemplazo, como HS, CV, EGAH y MK entonces el valor de esta relación se reducía a cantidades cercanas o menores a 1.

## 2.4 CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA

De acuerdo con Taylor<sup>4</sup> para estudiar el mecanismo y la cinética de hidratación de las pastas de cemento se puede emplear la técnica de calorimetría isotérmica.

La calorimetría isotérmica (por conducción de calor) es el método de laboratorio para medir la energía térmica (velocidad de producción de calor o velocidad de calor) en función del tiempo en pequeñas muestras a temperatura constante.

La hidratación de pastas de CP con tres tipos de adiciones minerales: 25% de CV, 25% de EGAH y 10% de HS, con relaciones de a/c de 0.35 y 0.45 han sido estudiadas mediante calorimetría isotérmica por Pane et. al.<sup>58</sup>, reportando que el calor de hidratación desarrollado por las pastas de cemento compuesto de CV y EGAH durante todo el período de medición fue menor que el de las pastas de CP. Sin embargo, a edades tardías el calor de hidratación de las pastas con EGAH fue mayor que para el CP.

Talero y Rahhal<sup>59,60</sup> realizaron un estudio sobre el efecto que el HS y dos MK tienen en el calor de hidratación de cementos compuestos con diferentes composiciones de  $C_3A$  y  $C_3S$ . Ellos mencionaron que la actividad puzolánica de los dos MK era dependiente de su estructura amorfa y de su contenido de  $Al_2O_3$ . La actividad del HS varió con la cantidad de fracción amorfa y de la composición química. La razón por la que las pastas de CP con HS mostraron una hidratación inicial elevada se debió a su naturaleza vítrea, por el contrario, para las pastas de CP con los dos MK, se debió al contenido de  $Al_2O_3$ . Adicionalmente, la cantidad de calor producido por gramo de cemento fue mayor para aquellos que contenían una mayor cantidad de  $C_3A$ .

Langan et al.<sup>61</sup>, encontraron que durante los primeros minutos de hidratación, el calor de hidratación de pastas de CP reemplazadas con CV y HS tendía a disminuirse en comparación con la pasta de CP, esto se debió a la cantidad de CV que se utilizó como reemplazo parcial, pues de acuerdo a ellos la CV removió los iones de calcio de la solución, lo cual disminuyó su concentración en las primeras horas y se retrasó la cristalización y nucleación de CH y CSH. Con el incremento en la relación a/c, el efecto de la presencia de CV se volvió más significativo en los períodos de inducción y aceleración. Durante el periodo de aceleración, el incremento en la disponibilidad de agua mejoró el proceso de hidratación y el calor de hidratación aumentó debido a que las partículas de CV incrementaron los sitios de nucleación para el crecimiento de los hidratos de cemento.

El uso de 5-15% de MK como material de reemplazo del cemento portland ha sido estudiado mediante calorimetría isotérmica por Poon et al.<sup>62</sup> Los autores reportaron que la cinética inicial de la reacción puzolánica fue más alta para las pastas de cemento compuesto con MK y el calor total fue ligeramente mayor para las pastas con 5% y 10% de MK al compararlas con la pasta del CP.

Snelson et al.<sup>63</sup>, utilizaron MK y CV como materiales de reemplazo del CP para investigar el efecto en la evolución de calor y el calor total liberado. El proceso de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con CV cambió con el nivel de reemplazo, pues un incremento en el nivel de reemplazo de CV disminuyó el calor de hidratación. Los resultados en pastas de CP con MK sugirieron que el MK disminuía inicialmente la hidratación del CP, sin embargo la reacción puzolánica contribuyó a la liberación de calor posterior lo que provocó que la pasta excediera el calor liberado por el CP. Para ambos sistemas el factor principal de control de la cinética de hidratación del CP fue el requerimiento de agua de la puzolana. Cuando se combinó MK y CV en pastas de CP, la actividad puzolánica del MK incrementó el calor total liberado.

## 2.5 ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES

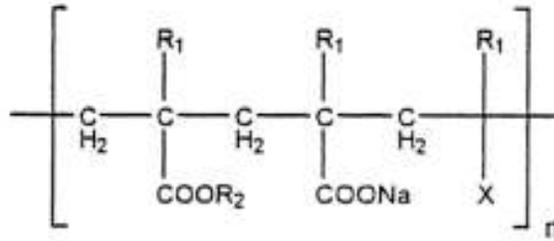
En base a la literatura<sup>5</sup>, los aditivos se dividen en solubles y no solubles, o en los que producen una emulsión acuosa o una dispersión. También pueden ser considerados como activos, interactivos y pasivos.

Los aditivos interactivos son usualmente de superficie activa e interactúan con las interfaces aire-líquido y sólido-líquido, donde se orientan y adsorben sin modificar su componente activo. Ejemplos de este tipo de aditivos son los plastificantes, superplastificantes e inclusores de aire.

Los superplastificantes son polímeros sintéticos de altos pesos moleculares y solubles en agua; su solubilidad se mejora por la presencia de grupos funcionales hidroxilo, sulfonatos o carboxilatos unidos al monómero principal, que es normalmente aniónico.

Durante las últimas tres décadas<sup>64,65</sup> los superplastificantes han estado basados en polímeros sintéticos como los sulfonatos de formaldehído y melanina (SMF) y los sulfonatos de formaldehído y naftaleno (SNF); los cuales no permiten mucha variación en su estructura molecular debido a que son polímeros de una sola unidad repetitiva.

Hoy en día los superplastificantes avanzados, contienen polímeros sintéticos solubles en agua basados en la familia de los policarboxilatos (PC). Estos aditivos se caracterizan por presentar una estructura tipo “peine” con una cadena hidrocarbonada lineal principal y cadenas laterales constituidas por grupos carboxilato y grupos éteres<sup>66</sup>. En la Figura 6 se muestra la unidad molecular genérica de copolímeros de policarboxilato (o poliacrilato).



**Figura 6. - Copolímeros de policarboxilato.**

Las unidades repetitivas de las cadenas laterales pueden ser estructuralmente modificadas. Se han desarrollado aditivos basados en policarboxilatos con estructuras modificadas, que contienen cadenas principales más cortas y cadenas laterales de poliéteres más largas<sup>67</sup>. Algunos investigadores<sup>68,69,70,71</sup> han concluido que las diferentes estructuras de estos aditivos, su peso molecular, así como su distribución de pesos moleculares, afectan directamente a la fluidez, a la resistencia a la segregación y al comportamiento reológico de pastas de cemento, morteros y concretos.

### **2.5.1 MECANISMOS DE DISPERSIÓN**

Las fuerzas de dispersión, frecuentemente llamadas fuerzas de Van der Waals, son las causantes de la aglomeración de las partículas de cemento en el concreto y de los resultados negativos en las propiedades en estado fresco.<sup>72</sup>

La dispersión de las partículas de cemento aglomeradas, constituye la principal función que un superplastificante lleva a cabo con el objetivo de mejorar la trabajabilidad de las pastas de cemento o el concreto, sin necesidad de incrementar el contenido de agua.<sup>73, 74</sup> Los superplastificantes base policarboxilato llegaron a sustituir a los base sulfonato, al poseer una mayor acción dispersante en pastas de CP.<sup>75</sup>

De acuerdo a Taylor<sup>4</sup> los superplastificantes son adsorbidos en las partículas de cemento y actúan como dispersantes por efectos de repulsión electrostáticos y/o estéricos, frecuentemente forman múltiples capas químicamente adsorbidas sobre los granos individuales. La dispersión debida a la carga negativa del grupo funcional que lo constituye es similar para los distintos polímeros, pero la forma de adsorción no. Se sugiere una adsorción en multicapas pero de esto aún no hay evidencias. La repulsión entre partículas permite un alto grado de dispersión, pero los polímeros empleados no excluyen totalmente el agua de la superficie del cemento y la hidratación procede de forma normal.

### *2.5.2 EFECTO EN LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND*

De manera general<sup>76</sup>, el efecto de los aditivos superplastificantes, dependiendo de su estructura molecular y composición química, en la hidratación del cemento portland es:

- Las moléculas de superplastificante impiden la difusión del agua y de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la interface líquido-sólido.
- Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  forman complejos con las moléculas del superplastificante inhibiendo la nucleación y crecimiento de los compuestos ricos en Ca.
- La fuerte acción dispersiva de estos aditivos altera la cinética de formación y morfología de los productos de reacción.

La composición química de los cementos (especialmente el contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  y disponibilidad de sulfatos solubles), la superficie específica, la presencia de adiciones minerales (materiales de reemplazo) o de otros tipos de aditivos, así como de fases hidratadas formadas durante la hidratación temprana afecta el comportamiento de los superplastificantes en las pastas de cemento, morteros y concretos.

Se han realizado trabajos de investigación<sup>77,78</sup> sobre el comportamiento del superplastificante base policarboxilato en la hidratación de pastas de cemento portland, utilizando la técnica de calorimetría isotérmica. Los diferentes autores concuerdan en que este tipo de aditivos disminuye la velocidad de evolución de calor durante el período de aceleración, confirmando con esto el retraso en la hidratación del CP.

Además, mediante el análisis de la composición química de la solución de poros de pastas de cemento portland con aditivo superplastificante base policarboxilato y modelos termodinámicos<sup>79</sup>, se ha reafirmado que el aditivo retarda fuertemente durante las primeras 30 horas la disolución del  $C_3S$ , debido a un retardo en la formación de CH y CSH.

### *2.5.3 EFECTO EN MATERIALES DE REEMPLAZO*

Los materiales de reemplazo como la CV, MK y HS mejoran el desempeño de pastas de CP, morteros y concreto, pero tienden a reducir la trabajabilidad de las mezclas. La razón más común es que las partículas finas de los materiales de reemplazo poseen mayor área superficial y por lo tanto se incrementa la demanda de agua para diseñar una mezcla. Se ha demostrado que al adicionar HS, CV y MK se incrementa la demanda de agua, para reducir el agua a utilizar y mejorar la trabajabilidad de las mezclas, se han empleado aditivos químicos superplastificantes<sup>80,81,82</sup>.

En otra investigación se utilizó EGAH como adición mineral en morteros y se encontró que la EGAH reduce la demanda de agua e incrementa la fluidez, para mejorar la trabajabilidad y reducir la fluidez se utilizó una cantidad óptima de EGAH y se usaron aditivos químicos superplastificantes.<sup>83</sup>

## 2.6 HIPÓTESIS

Las propiedades físicas, químicas y mecánicas, así como la microestructura de pastas de cemento Pórtland se modificarán con la adición de materiales de reemplazo; como la escoria granulada de alto horno, ceniza volante y Metacaolín y con el uso de aditivos superplastificantes base policarboxilato.

## 2.7 OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades de pastas de cemento Pórtland parcialmente reemplazadas con escoria de alto horno, ceniza volante y caolín térmicamente activado (metacaolín), utilizando altos niveles de reemplazo y dos aditivos superplastificantes base policarboxilato e investigando las propiedades físicas, químicas, mecánicas, formación de fases y microestructura de las pastas.

## 2.8 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar pastas de cemento con diferentes niveles de reemplazo, de hasta 60% de una mezcla de escoria de alto horno, ceniza volante y metacaolín con una relación de agua-cemento de 0.4, utilizando dos aditivos químicos base policarboxilatos de alto desempeño para mejorar la trabajabilidad de las pastas.
- Estudiar el efecto de la adición de escoria de alto horno, ceniza volante y Metacaolín, y el uso de los aditivos superplastificantes base policarboxilato sobre las reacciones de hidratación, formación de fases y microestructura mediante las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Calorimetría isotérmica.
- Evaluar la resistencia a la compresión de las pastas de cemento compuesto a temperatura ambiente de fraguado y curado.

# CAPÍTULO 3

## 3 EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se concentran los detalles de la experimentación realizada durante este trabajo de investigación. Se describe la caracterización y el procesamiento de los materiales de partida para la producción de las pastas de cemento, el diseño de los diferentes sistemas compuestos y la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para analizar el efecto de los diferentes materiales utilizados en las propiedades e hidratación de las pastas de cemento compuesto.

### 3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las variables involucradas en el desarrollo experimental fueron:

- a) Nivel de reemplazo del cemento portland
  - 50% y 40% en peso de reemplazo de EGAH, CV, MK y HS con distintos porcentajes.
  
- b) Tipo de superplastificante
  - Solución acuosa de policarboxilato-éter, pH 6 y 7.
  
- c) Tiempos de hidratación
  - 1, 3, 7, 14, 28 y 60 días

De manera general, la Figura 7 muestra un diagrama que resume la metodología experimental empleada para el desarrollo de este trabajo de investigación.

### 3.2 MATERIALES DE PARTIDA

**Cemento Portland:** Se utilizó un cemento de la marca CEMEX MONTERREY, elaborado principalmente con clinker, yeso y caliza. Este cemento corresponde a la clasificación de CPO (Cementos Portland Ordinario de la actual norma mexicana para cementos en México, NMX- C-414-ONNCCE<sup>84</sup>.

**Escoria granulada de alto horno:** La escoria empleada fue proporcionada por la empresa productora de acero, Altos Hornos de México (AHMSA), localizada en Monclova Coahuila, México, la cual fue enfriada rápidamente para producir la mayor cantidad de fracción amorfa posible.

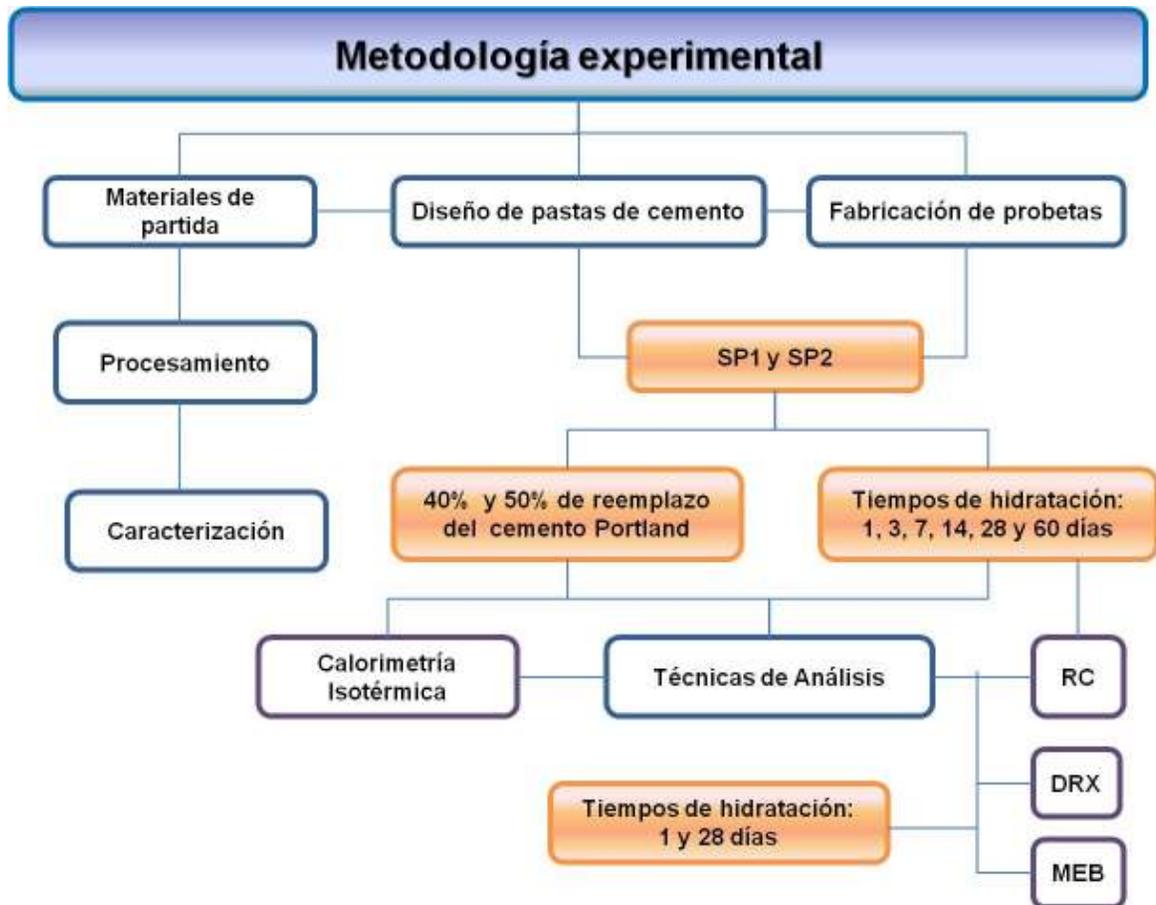


Figura 7.- Diagrama general de la metodología experimental planteada.

**Ceniza Volante:** La ceniza volante utilizada es un subproducto de la Central Termoeléctrica José López Portillo, ubicada en Nava, Coahuila, México, la cual es clase F, debido a su bajo contenido de CaO, de acuerdo con lo descrito por la ASTM C618-89<sup>23</sup>.

**Metacaolín:** Para producir el MK se empleó un caolín del estado de Hidalgo, México, el cual se obtuvo en un tamaño de partícula menor a 75 micras y tratado térmicamente para transformarlo a un estado metaestable.

**Humo de sílice:** El humo de sílice utilizado en este trabajo es una micro-sílice densificada en polvo comercial, RHEOMAC® SF100, comercializada por la compañía química BASF, la cual fue preparada mediante molienda para descondensarla y obtener el tamaño de partícula reportado por el proveedor.

**Superplastificante:** En este proyecto de investigación se utilizaron dos aditivos SP base policarboxilato, CX ISOFLOW 825 (SP1) y CX ISOFLUIDE 71 (SP2), de la compañía CEMEX Admixtures GmbH, los cuales son una solución acuosa de policarboxilato éter con pH de 6 y 7, respectivamente.

**Agua destilada:** Para la preparación de las pastas se utilizó agua bidestilada con la finalidad de evitar la interferencia de otros iones en la solución de poros de la pasta.

### *3.2.1 PROCESAMIENTO*

**Escoria granulada de alto horno:** El diagrama de la Figura 8 muestra el procesamiento al que fue sometido la escoria. Inicialmente, la distribución granulométrica del material no era la adecuada para su uso en pastas de cemento, ya que estaba aproximadamente en un promedio de 20mm.

Para lograr la granulometría de 75 micras (malla ASTM No. 200) se utilizó el siguiente procedimiento: (1) secado de la escoria durante un período de dos horas a 180°C, para eliminar la humedad del material debido al procesamiento de enfriado, (2) pulverizado, (3) molienda en un molino de bolas vibratorio, con capacidad de 5 kilos de EGAH por cada carga. En este último punto, se hizo una molienda preliminar para determinar el tiempo de molienda, la primera carga se molió por 20 minutos, después se detuvo el equipo para tamizar con la malla No. 200, en la que el porcentaje de material que pasó tendría que ser el 100%.

Se volvió a moler el material por 20 minutos más y se tamizó una muestra representativa, la cual fue la óptima. Finalmente, se molieron 70 kilos de EGAH, en cargas de 5 kilos durante 40 minutos cada una.



Figura 8.- Procesamiento de la escoria granulada de alto horno.

**Ceniza Volante:** La distribución granulométrica de la CV recibida indicaba que solo el 60% pasaba por la malla ASTM 200 (menor a 75 micras). Referencias anteriores<sup>3</sup> a este trabajo indican que para optimizar la reactividad de la CV es necesario que posea un tamaño menor a 75 micras, por tal motivo el procesamiento realizado incluyó secar y tamizar la CV. Se secaron 20kg de ceniza, en lotes de 4kg durante un período de 2h a una temperatura de 180°C.

Para tamizar la CV fue necesario fabricar un tamiz, una caja y un marco de madera que sujetaba la malla 200, con la finalidad de tamizar la mayor cantidad de CV en el menor tiempo posible. La Figura 9 muestra el diagrama del procesamiento de la CV.



**Figura 9.- Procesamiento de la ceniza volante.**

**Metacaolín:** Para preparar el MK, el caolín fue calcinado a una temperatura de 700°C. Para corroborar la descomposición de la caolinita, se hizo un análisis mediante Difracción de Rayos X del caolín inicial y del MK. La distribución granulométrica del caolín obtenido era la conveniente para su aplicación en las pastas de cemento, con todas sus partículas menores a 75 micras

**Humo de sílice:** La apariencia del HS revelaba que el material estaba aglomerado debido a que en la mayor parte de los casos se comercializa de esa forma, para facilitar su manejo. Por tal motivo se secaron 5kg de HS por un período de 2h a 180°C, los cuales fueron molidos y tamizados hasta hacerlos pasar completamente por la malla 200. La Figura 10 muestra el diagrama de procesamiento del HS.



Figura 10.- Procesamiento del Humo de Sílice.

### 3.2.2 CARACTERIZACIÓN

#### Composición química

Para llevar a cabo esta parte de la experimentación se tomaron muestras representativas de todos los materiales de partida utilizados a partir de la presentación a granel. Esto se llevó a cabo mediante una homogenización previa utilizando el método de “cono cuarteo” para extraer una muestra representativa de 10 g de cada una de las materias primas.

El primer paso en la caracterización de las materias primas fue realizar un análisis químico cuantitativo utilizando un espectrómetro de FRX de dispersión por longitud de onda (WDXRF) S4 Pioneer de la marca Bruker AXS.

Para hacer este análisis químico se fabricaron pastillas fundidas de todas las materias primas. El procedimiento para la preparación de las pastillas fue<sup>85</sup>:

1. Calcinar 5 gramos de la materia prima a 950°C durante una hora.
2. Tomar 1 gramo de la muestra calcinada y 8 gramos de fundente.
3. Calentar por 20 min a 1300°C.
4. Esperar a que la pastilla se enfríe.

Para complementar la composición química, fue necesario conocer las fases presentes en los materiales de partida mediante la técnica de DRX, la cual permitió estimar el contenido de fracción cristalina y por diferencia la fracción amorfa de la escoria, la ceniza volante y el humo de sílice. Para el caso del MK, el análisis de DRX fue necesario para corroborar la descomposición de la caolinita, para pasarlo al estado metaestable que involucra una mayor energía libre e inestabilidad en el sistema, lo que lo vuelve más reactivo.

La composición química de los superplastificantes fue obtenida de los datos de la ficha técnica, donde se especifica que es una solución acuosa de policarboxilatos éter. Adicionalmente, con el objetivo de apreciar las bandas de vibración de los enlaces característicos y establecer una diferencia entre el SP1 y el SP2 se llevó a cabo un análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, para esto fue necesario secar los aditivos a una temperatura de 40°C durante dos días y realizar el análisis en la muestra sólida resultante.

## **Morfología**

La caracterización morfológica de la EGAH, CV, MK y HS se llevó a cabo mediante la técnica de MEB, utilizando imágenes por electrones retrodispersados.

Para la observación mediante MEB de la EGAH y la CV, muestras representativas fueron colocadas sobre una cinta de grafito adherida a un porta

muestra de aluminio, las cuales finalmente se recubrieron con oro. En la preparación del MK y del HS las partículas fueron dispersadas en una solución de metanol y ácido clorhídrico a un pH = 3. Una vez dispersas, la solución se colocó sobre un portaobjetos de vidrio de 75mm x 25mm x 1mm. El portaobjetos se montó en un porta muestra de aluminio y se recubrió también con oro.

### 3.3 DISEÑO DE LAS PASTAS DE CEMENTO

Posterior al procesamiento y caracterización de los materiales de partida se realizaron pruebas preliminares para analizar el comportamiento de los materiales de reemplazo en pastas de cemento portland utilizando ambos aditivos superplastificantes. En base a estos resultados se hizo el diseño de las pastas de cemento, el cual fue utilizado para fabricar las probetas.

De acuerdo a trabajos anteriores del área de cementos del PDIM<sup>3</sup>, se tomó la decisión de reemplazar al cemento portland en un 60% y 50% en pastas de cemento. La Tabla 5 muestra a detalle las proporciones de nivel de reemplazo de EGAH, CV y MK para cada sistema de pastas de cemento compuesto.

**Tabla 5.- Porcentaje de reemplazo de los materiales de reemplazo.**

Sistemas	% de Reemplazo			
	CP (%)	EGAH (%)	CV (%)	MK(%)
S1	50	25	10	15
S2	50	30	10	10
S3	50	35	10	5
S4	40	35	10	15
S5	40	40	10	10
S6	40	45	10	5

Se decidió utilizar un 10% de CV, manteniendo fijo este nivel de reemplazo en todos los sistemas. De acuerdo a los antecedentes, se recomiendan

reemplazos de entre 5 a 20% de MK. En este trabajo de investigación se decidió probar reemplazos de 5, 10 y 15% de MK. Una vez fijados los niveles de reemplazo de la CV y el MK, la proporción de escoria para cada sistema se determinó en base a las diferencias de porcentaje de reemplazo.

Las pruebas preliminares se enfocaron en el uso de los dos aditivos superplastificantes para ciertos sistemas representativos, con la finalidad de fijar la dosificación de los superplastificantes. Tomando en cuenta que los aditivos superplastificantes son reductores de agua de alto desempeño, los sistemas que se seleccionaron para analizar la trabajabilidad de las pastas fueron los de mayor contenido de material puzolánico (CV y MK), ya que estos absorben mayor cantidad de agua de la mezcla, el mismo caso es para los de mayor contenido de EGAH.

Se ha reportado<sup>4</sup> que la relación a/c óptima para estudios de pastas de cemento está en un rango de 0.3 a 0.45. La matriz de pruebas preliminares se muestra en la Tabla 6, se hicieron mezclas con relaciones de a/c de 0.3 y 0.4 variando la dosificación de los superplastificantes.

Los datos técnicos de los superplastificantes recomendaban una dosificación de 0.2 a 4.0% en masa por peso de cemento del SP1 y de 0.2 a 3.0% del SP2, para su uso en concretos. En nuestro caso, pastas de cemento, se decidió probar los superplastificantes en un rango de 0.2 a 1.0%. La dosificación de 1.0% era demasiado alta para el sistema S1, ya que la consistencia de la pasta de cemento era completamente líquida para las dos relaciones a/c. En base a esto se disminuyó el rango de dosificación a 0.2 - 0.5%.

**Tabla 6.- Matriz de pruebas para la dosificación de superplastificantes y relación a/c.**

Sistemas	CP (%)	EGAH (%)	Material Puzolánico (%)	a/c	SP1 (%)	SP2 (%)
S1	50	25	25	0.3	0.2, 0.5 y 0.3	0.2, 0.5 y 0.3
				0.4		
S4	40	35	25	0.3		
				0.4		
S6	40	45	15	0.3		
				0.4		

### 3.4 FABRICACIÓN DE LAS PASTAS

Una vez establecidos los niveles de reemplazo, la dosificación de los superplastificantes y la relación a/c, el siguiente paso fue trasladar el diseño de las pastas a la fabricación de las probetas. La Tabla 7 muestra las proporciones en peso del cemento portland y los materiales de reemplazo, la cantidad de agua y superplastificante para cada sistema de las pastas de cemento compuesto. La Tabla 8 muestra la misma información para los sistemas binarios.

**Tabla 7.- Proporciones de los materiales para fabricar probetas de los sistemas de pastas de cemento compuesto a los tiempos de hidratación de 1 a 60 días, para una a/c = 0.4 y dosificación 0.3% de SP1 y SP2.**

Proporciones de los materiales de partida								
Sistemas	CP (gms)	EGAH (gms)	CV (gms)	MK (gms)	HS (gms)	SP1 (ml)	SP2 (ml)	Agua (ml)
S1	1425	712.5	285	427.5	-	8.55	8.55	1140
S2	1425	855	285	285	-	8.55	8.55	1140
S3	1425	997.5	285	142.5	-	8.55	8.55	1140
S4	1140	997.5	285	427.5	-	8.55	8.55	1140
S5	1140	1140	285	285	-	8.55	8.55	1140
S6	1140	1282.5	285	142.5	-	8.55	8.55	1140
S2-HS	1425	855	285	-	285	8.55	-	1140
S3-HS	1425	997.5	285	-	142.5	8.55	-	1140

**Tabla 8.- Proporciones de los materiales para fabricar las probetas de los sistemas binarios a los tiempos de hidratación de 1 a 60 días, para una a/c = 0.4 y dosificación 0.3% de SP1 y SP2.**

Proporciones de los materiales de partida							
Testigos	CP (gms)	EGAH (gms)	CV (gms)	MK (gms)	SP1 (ml)	SP2 (ml)	Agua (ml)
T1	2850	-	-	-	8.55	8.55	1140
T2	1567.5	1282.5	-	-	8.55	8.55	1140
T3	2565	-	285	-	8.55	8.55	1140
T4	2422.5	-	-	427.5	8.55	8.55	1140

El procedimiento para la fabricación de las probetas se muestra en la Figura 11, en 1) se tenían listas las proporciones en peso de cada material y la cantidad de aditivo superplastificante disuelto en el agua a utilizar, posteriormente 2) se homogeneizaron los materiales en polvo durante 5 minutos para que las partículas tuvieran una distribución homogénea. Para mezclar los materiales 3) se utilizó una batidora modelo KitchenAid, con 10 velocidades, capacidad de 4.5 galones y potencia de motor de 250 Watts, la metodología fue mezclar los polvos durante un minuto en primera velocidad, enseguida se agregó un cuarto de agua con aditivo, cuando se formaron los primeros aglomerados se mezclaron en segunda velocidad y poco a poco se agregó el resto del agua durante 3 minutos, al obtenerse la trabajabilidad adecuada se dejó mezclar un minuto más y se 4) vació la mezcla a los moldes. En base a las especificaciones de la norma ASTM C 109<sup>86</sup>, la geometría de las probetas fue un cubo de dimensiones de 5cm por lado, se utilizaron moldes de acrílico con 15 divisiones en forma de cubos para vaciar las mezclas. Después para dejar salir el aire que se generó durante la mezcla de los materiales se 5) vibraron los moldes durante un minuto y subsecuentemente 6 y 7) se acondicionaron para que estuvieran a temperatura ambiente con 100% de humedad. Finalmente las probetas se desmoldaron y se colocaron en una solución saturada de hidróxido de calcio para el proceso de curado a 1, 3, 7, 14, 28 y 60 días.



**Figura 11.- Fabricación de las probetas de pasta de cemento; (1) Preparación de los materiales, (2) Homogeneizado, (3) Mezclado, (4) Vaciado, (5) Vibrado, (6 y7) Probetas en condiciones de 100% humedad y temperatura ambiente.**

### 3.5 ENSAYOS RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Para realizar los ensayos de resistencia a la compresión se utilizó una prensa hidráulica marca Controls con capacidad de carga máxima de 2000 KN. Los resultados reportados indican el promedio de cuatro probetas ensayadas, de acuerdo a la Norma ASTM C109<sup>86</sup> por cada periodo de hidratación empleando una velocidad de carga de 500 N/s. Después de este procedimiento se seleccionaron pequeños trozos que fueron secados con acetona en un horno de vacío a 50°C durante 24 horas y almacenados en recipientes herméticos para su análisis posterior (Ver Figura 12). Después se molieron los trozos pequeños a un tamaño de partícula muy fino para ser analizados mediante DRX y se conservaron los trozos de tamaño milimétrico para ser analizados por MEB.



**Figura 12.- Ensayo de resistencia a la compresión en cubos de pasta de cemento.**

### 3.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para llevar a cabo la identificación cualitativa de las fases mineralógicas presentes en las materias primas y en las pastas de cemento portland reemplazadas con EGAH, CV, MK y HS de esta investigación se utilizó el método de análisis de polvos mediante difracción de rayos X (DRX).

El equipo utilizado para esta caracterización fue un difractómetro marca Siemens D-5000 con radiación monocromática  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Este equipo cuenta con un acoplamiento a un ordenador y posee un programa que incorpora el sistema de control y una base de datos dentro de las cuales se incluyen patrones de referencia experimental. Para la identificación cualitativa de fases, las muestras en polvo (con tamaño menor a 75 micras) fueron montadas sobre un soporte de aluminio. Los parámetros que se emplearon fueron: un intervalo angular de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $90^\circ$ , un tiempo de paso de 0.05s y un tiempo de acumulación de 2 segundos. La energía del tubo fue de 35kV y 25mA.

### 3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica de caracterización empleada para obtener imágenes de la superficie de materiales sólidos, sin embargo el estudio de pastas de cemento curadas a diferentes periodos es muy complejo debido a su gran heterogeneidad. A través de esta técnica se puede analizar la microestructura obteniendo imágenes por electrones retrodispersados, observando las fases anhidras e hidratadas.

Para realizar esta caracterización, las muestras se montaron en frío en una resina epóxica, para posteriormente desbastarlas y pulirlas con pastas de diamante de 3 a 0.5  $\mu\text{m}$  y finalmente recubrirlas con oro. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV, tomando imágenes por electrones retrodispersados en alto vacío, con una corriente de 20 kV, tamaño del haz (spot size) de 5.0 y una distancia de trabajo de 8 a 10 mm. Además, se hizo un microanálisis semicuantitativo de la composición elemental de diferentes zonas hidratadas y anhidras de los cementos compuestos mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X.

### 3.8 CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA

Se utilizó la técnica de análisis calorimétrico para estudiar la cinética de hidratación y el calor total liberado de las pastas de cemento portland reemplazadas con EGAH, CV, MK y HS. Para ello se seleccionaron las cantidades y proporciones de material de los sistemas que desarrollaron altas resistencias a la compresión. También se hizo el análisis para el CP con y sin superplastificante. Esta parte de la experimentación se llevó a cabo en el Laboratorio de Cerámicos, específicamente en el área de cementos del CINVESTAV unidad Saltillo-Ramos Arizpe, Coahuila, México. En la Figura 13 se muestra el equipo que se utilizó, un calorímetro isotérmico por conducción.



**Figura 13.- Calorímetro Isotérmico; (1) Celdas exteriores, (2) Celda interior, (3) Dispositivo de adquisición de datos , (4) Fuente de poder, (5) Software, (6) Baños a temperatura constante.**

El procedimiento que se siguió para analizar las muestras fue:

#### 1.- Estabilizado (Temperatura Constante)

Se prepararon dos muestras por prueba. La muestra de 15g se colocó en la celda interior sobre la placa de cobre en contacto con el sensor y rodeada por la resistencia. Se llenó la jeringa con el agua y la dosificación de SP1 o SP2 (6ml). El siguiente paso consistió en fijar la celda interior en el soporte del sensor, situado en la celda exterior, y cerrar la celda interior con la tapa-agitador; en seguida se conectó la resistencia a la fuente de poder y se colocó la manguera de entrada del agua y SP (Ver Figura 14).

Después se selló la celda exterior con teflón y plástico con la finalidad de evitar que el agua del baño se filtrara al interior de la celda, revisando la conexión de cada celda al dispositivo de adquisición de datos y la conexión de la resistencia a la fuente de poder. Finalmente, se colocaron las celdas en los baños. Los baños se programaron con un set point de 25°C, en el software del equipo se dieron de alta los canales conectados al dispositivo de adquisición de datos, fijando un gradiente de la señal adquirida con respecto al tiempo de uno e iniciando la estabilización de la prueba. En el momento en que la señal de voltaje no sufrió cambios y estaba cercana a cero, la temperatura se reportó como constante.



**Figura 14.- Celda exterior e interior; (1) Resistencia – Cobre, (2) Sensor, (3) Cable del sensor, (4 y 5) Cable resistencia - dispositivo adquisición de datos, (6) Manguera de entrada de agua.**

## 2.- Evolución del calor (Cinética de Hidratación)

La prueba se inició a una temperatura constante de 25°C, seleccionando en el software de la computadora un gradiente de la señal adquirida con respecto al tiempo de 0.5. Al mismo tiempo se inyectó el agua a la muestra con agitación por 5 minutos, para detectar el primer pico de la curva de evolución de calor. La duración de la prueba fue de 45 horas. En esta etapa, el calor (endotérmico o exotérmico) producido por la muestra ocasionó un cambio en la temperatura en la muestra y por tanto un incremento en el flujo de calor, el cual fue detectado por el sensor, dando una señal de voltaje (mV) mediante el dispositivo de adquisición de datos.

El funcionamiento del sensor se basa en el efecto Seebeck<sup>87</sup> en el cual la diferencia de temperatura sobre el sensor produce un cambio en el voltaje.

### 3.- Calibración

Durante esta etapa se conectó la resistencia a la fuente de poder, con voltaje y corriente constantes de 10.3V y 0.08Amp respectivamente. La potencia que se le aplicó a la muestra causó un cambio en su temperatura, la que se registró en mV por el dispositivo de adquisición de datos y el software de la computadora.

Los datos almacenados en esta parte de la prueba permitieron evaluar: el coeficiente de calibración  $\varepsilon$  (W/V), la línea base  $U_0$  (V) o voltaje máximo, y la constante del tiempo  $\tau$  (s). Las ecuaciones para el cálculo de la energía térmica  $P$  (W) a partir de la señal de voltaje  $U$  (V) son:

$$ec. 12 \quad P = \varepsilon(U - U_0)$$

$$ec. 13 \quad P_c = P + \tau \frac{dP}{dt}$$

La ec. 12 es la ecuación estándar empleada para calcular la energía térmica a partir del voltaje. La ec. 13 corrige en los procesos rápidos el retraso de tiempo de un instrumento ( $P_c$  es la energía térmica corregida).

#### Coeficiente de calibración

El coeficiente de calibración utilizado en esta parte de la caracterización fue la constante de proporcionalidad entre la salida del calorímetro (mV) y la energía térmica. Se obtuvo a partir de la respuesta medida por el dispositivo de adquisición de datos al aplicarle una corriente  $I$  (Amp) a través de la resistencia conectada a la fuente de poder. La energía térmica  $P$  (W) producida en la resistencia  $R$  ( $\Omega$ ) fue:

$$ec. 14 \quad P = I^2 R$$

Para llevar esto a cabo es recomendable verificar que la corriente en el circuito de calibración sea constante y que no existan variaciones en el voltaje, ya esto podría provocar resultados erróneos.

### **Coeficiente de calibración**

El coeficiente de calibración que se utilizó fue la constante de proporcionalidad entre la salida del calorímetro (mV) y la energía térmica. Se obtuvo de la respuesta medida por el dispositivo de adquisición de datos al aplicarle una corriente  $I$  (Amp) a través de la resistencia conectada a la fuente de poder. La energía térmica  $P$  (W) producida en la resistencia  $R$  ( $\Omega$ ) fue:

$$ec. 13 \quad P = I^2 R$$

En esta parte de la prueba fue recomendable verificar que la corriente en el circuito de calibración fuera constante y que no existieran variaciones en el voltaje.

# CAPITULO 4

## 4 RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales de partida y de las pastas de cemento. En la primera parte se explica mediante las técnicas de análisis de FRX, FT-IR, DRX y MEB las propiedades químicas y físicas de los materiales de partida. Posteriormente se incluyen los resultados de los ensayos de RC, del análisis de DRX, del análisis de calorimetría isotérmica por conducción y del análisis mediante MEB que complementan la discusión sobre el desarrollo de las propiedades químicas, físicas y mecánicas de las pastas de cemento.

## 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

En base a los resultados del análisis por FRX, la Tabla 10 muestra la composición cuantitativa elemental en porcentajes de óxidos para cada uno de los materiales sólidos.

Tabla 9.- Composición elemental en porcentaje de óxidos de las materias primas.

	CP	EGAH	CV	MK
SiO <sub>2</sub>	18.692	38.012	61.165	56.970
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.731	9.979	25.144	35.460
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.168	1.849	4.556	1.015
CaO	63.455	34.321	2.420	1.546
MgO	1.779	10.044	0.845	0.029
SO <sub>3</sub>	4.214	2.177	0.184	1.010
Na <sub>2</sub> O	0.273	0.487	0.273	0.132
K <sub>2</sub> O	0.671	0.578	1.405	0.739
TiO <sub>2</sub>	0.210	1.505	0.988	1.081
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.127	0.000	0.000	0.199
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.074	1.027	0.014	0.000
LOI	3.729	0.335	3.016	2.165
Sumatoria	100.123	100.315	100.011	100.346

### 4.1.1 CEMENTO PORTLAND

De acuerdo a las especificaciones químicas para los cementos de la norma NMX-C-414-ONNCCE<sup>84</sup> y a los resultados de composición del CP de la Tabla 9, se clasificó al CP como un cemento portland ordinario.

En la Figura 15 se presenta el resultado del análisis por DRX, donde se pueden apreciar las intensidades de los picos característicos de las fases mineralógicas que constituyen a un cemento portland ordinario y además se observó la presencia de anhidrita, hemidrato y caliza.

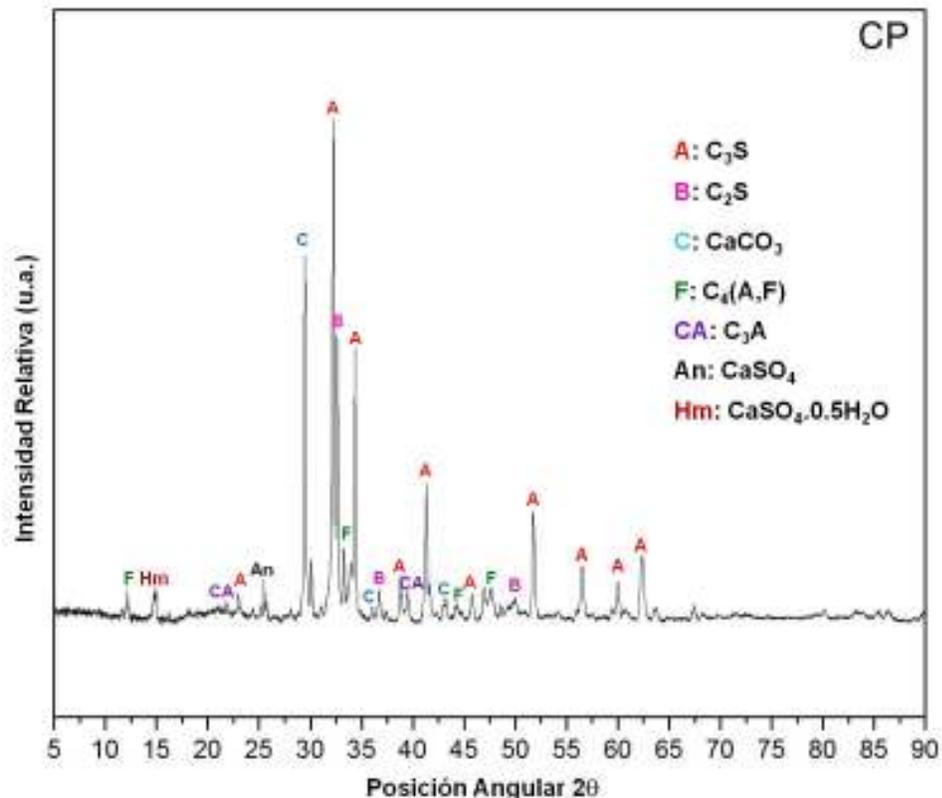


Figura 15.- Patrón de difracción de rayos-X del cemento portland utilizado.

En la Tabla 10 se enlistan los porcentajes de cada una de estas fases obtenidos mediante DRX cuantitativa empleando Rietveld del programa X'Pert del equipo de difracción.

#### 4.1.2 ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO

De acuerdo a los resultados de la Tabla 9, la EGAH de AHMSA tiene la composición química típica de las escorias de alto horno previamente reportada<sup>4,5,43</sup>; con altos porcentajes de  $SiO_2$  (38.012%)  $CaO$  (34.321%) y  $MgO$  (10.044).

**Tabla 10.- Análisis cualitativo y cuantitativo de las fases del CP.**

<b>Fase</b>	<b>Nombre</b>	<b>Concentración*</b>	<b>Sistema Cristalino</b>
C <sub>3</sub> S (PDF 0-005-0740)	Silicato Tricálcico	65.10%	Monoclínico
C <sub>2</sub> S (PDF 0-049-1673)	Silicato Dicálcico	15.50%	Monoclínico
C <sub>3</sub> A (PDF 0-038-1429)	Aluminato Tricálcico	6.20%	Cúbico
C <sub>4</sub> (AF) (PDF 1-072-7995)	Ferroaluminato de Calcio	5.00%	Ortorrómbico
CaCO <sub>3</sub> (PDF 01-085-0849)	Calcita	4.50%	Rombohédrico
CaSO <sub>4</sub> (PDF 0-037-1496)	Anhidrita	0.40%	Ortorrómbico
CaSO <sub>4</sub> .0.5H <sub>2</sub> O (PDF 0-041-0224)	Hemidrato	2.50%	Monoclínico
CaO (PDF 0-037-497)	Cal libre	0.80%	Cúbico

\* Análisis cuantitativo por Rietveld

La reactividad de la EGAH se estimó en base a la relación de la composición química de los componentes mayoritarios, como se describió en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** del capítulo 2:

$$ec.11: HM = \frac{(CaO + MgO + Al_2O_3)}{SiO_2}$$

$$HM = \frac{34.321 + 10.044 + 9.979}{38.012}$$

$$HM = 1.43$$

Esta relación de composición es el índice de hidraulicidad Daube Bakker<sup>88</sup> y de acuerdo a lo descrito por Odler<sup>43</sup>, si el índice de hidraulicidad es mayor a uno entonces se clasifica a la EGAH como una escoria reactiva. Sin embargo, una evaluación de la reactividad de la escoria solo en base a su composición química no es suficiente.

Otro de los factores que influyen en la reactividad de la escoria es el contenido de su fracción amorfa<sup>43</sup>. En la Figura 16 se presenta el patrón de difracción de la EGAH donde se puede observar un halo amorfo entre 20 y 40° en la posición 2θ.

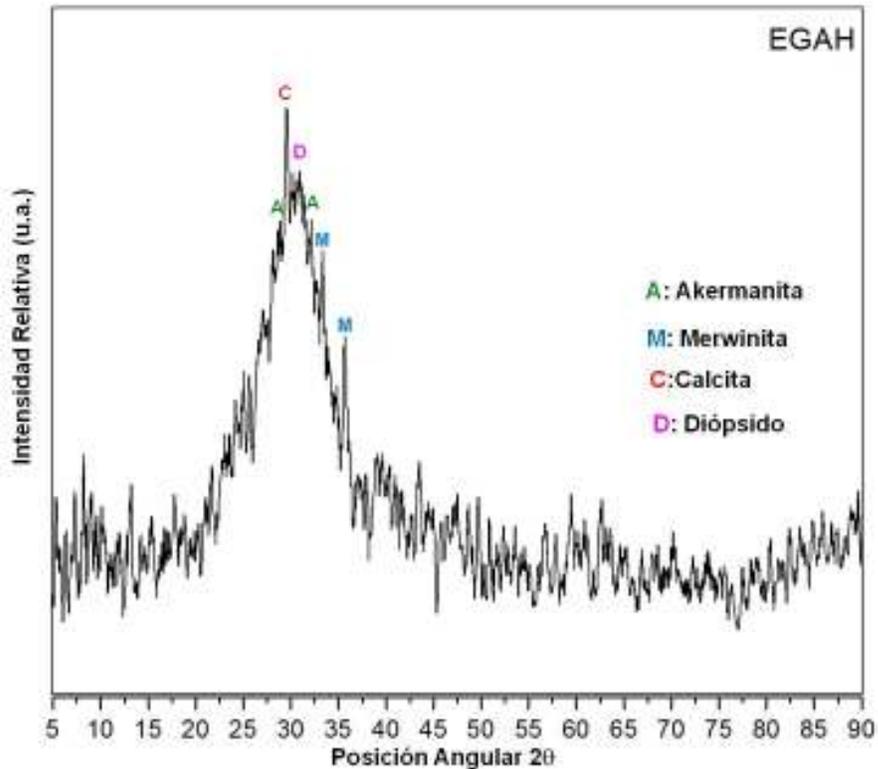


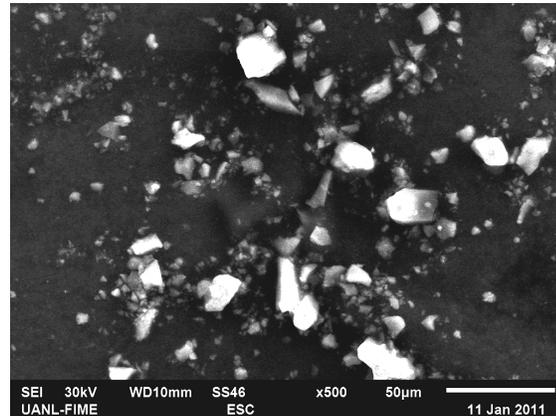
Figura 16.- Patrón de difracción de rayos-X de la escoria granulada de alto horno.

En la Figura 16 también se observan algunas reflexiones de intensidad débil de calcita ( $\text{CaCO}_3$ , JCPDS 24-27), akermanita ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , JCPDS 35 592), merwinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , PDF 0-026-1064) y diópsido ( $(\text{Fe}_{0.35}\text{Al}_{0.20}\text{Mg}_{0.44})\text{Ca}_{0.96}(\text{Fe}_{0.08}\text{Si}_{0.70}\text{Al}_{0.20})_2\text{O}_{6.12}$ , PDF 01-087-2070).

De acuerdo a Smolczyk<sup>89</sup> éstas son algunas de las principales fases cristalinas presentes en las escorias debido al tipo de enfriamiento al que fueron sometidas durante su procesamiento. Se ha reportado que una pequeña proporción de fracción cristalina (3-5%) tiene una influencia positiva sobre la reactividad de la escoria, ya que pueden actuar como sitios de nucleación para la formación del gel C-S-H<sup>43</sup>.

Además de la composición química y la fracción amorfa, la forma y el tamaño de las partículas de EGAH influyen significativamente en su desempeño en pastas de cemento. La Figura 17a presenta una micrografía obtenida por MEB de la EGAH y la Figura 17b la distribución de tamaño de partícula obtenida por Coulter Counter las cuales corresponden a una molienda de 40 minutos.

a)



(b)

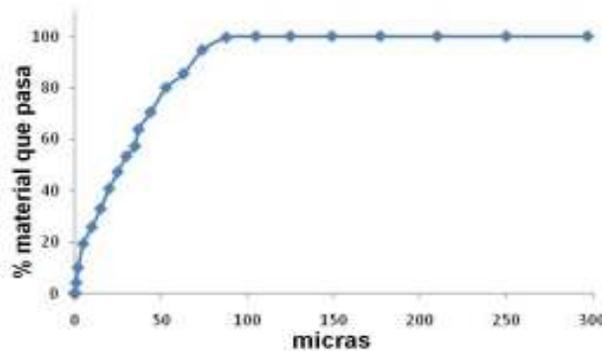


Figura 17.- EGAH después de la molienda de 40 minutos, en (a) MEB a 500X; (b) distribución de tamaño de partícula.

La micrografía muestra partículas con morfología irregular de bordes agudos, debida a su fragilidad ocasionada por el enfriamiento y al tipo de molienda realizado<sup>90</sup>. La distribución del tamaño de partículas indica que más del 95% del material posee un tamaño menor al 75 µm. En base reportes anteriores<sup>42</sup> sobre el efecto de la finura de la EGAH, un cemento con escoria finamente molida presenta una resistencia a la compresión mayor que otros tipos de cemento.

### 4.1.3 CENIZA VOLANTE

De acuerdo a la información de la Tabla 9 la sumatoria de los porcentajes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de 90.865% y la composición de  $\text{CaO}$  es baja (2.42%) y considerando las especificaciones de la norma ASTM C618-08<sup>23</sup> estos datos clasificaron a la CV como una ceniza clase F.

En el patrón de difracción de rayos-X de la Figura 18, se puede apreciar un halo amorfo que va de  $17^\circ$  a  $28^\circ$  en la posición angular  $2\theta$ , así como las reflexiones características de mulita ( $\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$ , PDF 01-083-1881) y cuarzo ( $\alpha\text{-SiO}_2$ , PDF 01-089-8934). El porcentaje de fracción cristalina presente en la CV es del 40%<sup>3</sup>. Ryan T. Chancey<sup>91</sup> realizó la caracterización de las fases cristalinas y amorfa de un ceniza volante clase F, reportando las fases cristalinas cuarzo, mulita, maghemita, periclasa y rutilo y un contenido de 77.3% de fase amorfa. De acuerdo a Odler<sup>43</sup> el contenido de fase amorfa para la ceniza clase F debe ser de al menos 60% para presentar reactividad puzolánica.

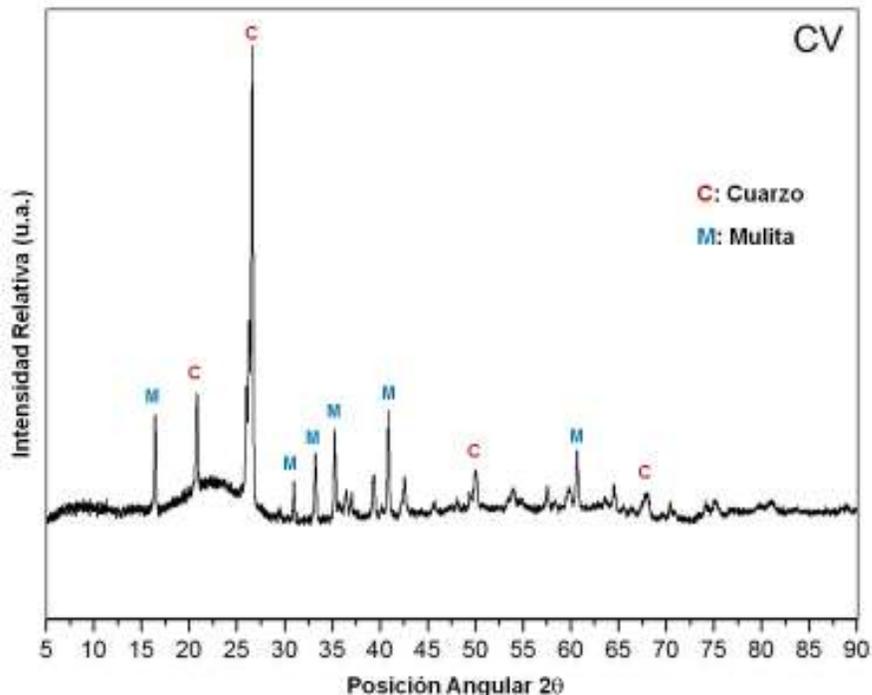


Figura 18.- Patrón de difracción de rayos-X de la CV.

La forma y el tamaño de partícula de la CV son parámetros importantes para su uso en pastas de cemento. En la Figura 19 se muestran dos micrografías en las que se puede observar la morfología esférica típica reportada de la CV. Se observaron también partículas porosas o huecas causadas por la forma de obtención del material.

Diversos estudios han reportado<sup>24,28,29</sup> que la morfología esférica está directamente relacionada con la efectividad de la CV como material de reemplazo y que la presencia de partículas muy finas y de gran área superficial favorece su reactividad puzolánica

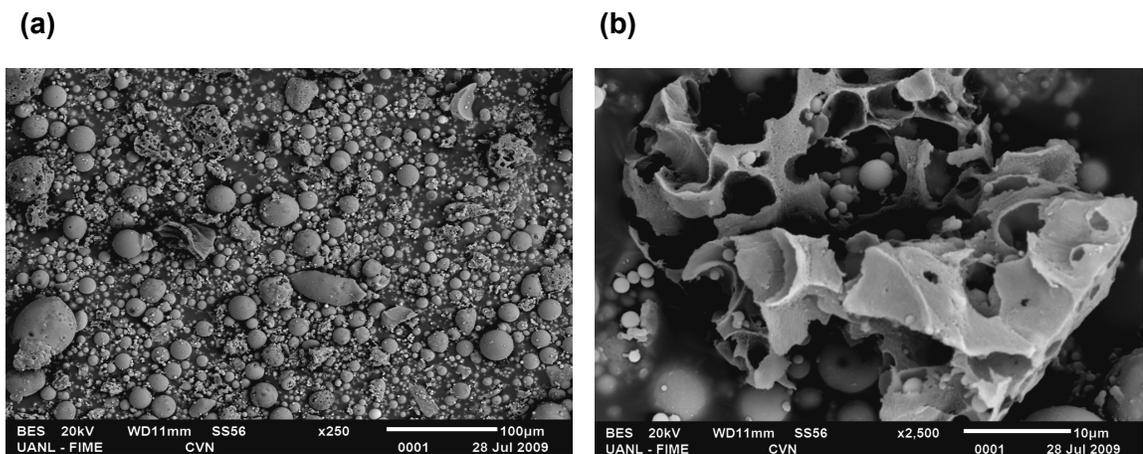


Figura 19.- MEB de la ceniza volante, (a) a 250X y (b) a 2500X.

#### 4.1.4 METACAOLÍN

La composición química del MK se presenta en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** El MK se obtuvo a partir de la activación térmica del caolín a 700°C. Diversos estudios<sup>33,92</sup> han analizado curvas termo-gravimétricas de diferentes caolines, reportando que a temperaturas de entre 500-800°C se presenta una pérdida de peso debida a la deshidroxilación de la caolinita, dando lugar a una estructura altamente desordenada, lo que representa un efecto positivo en la reactividad puzolánica del MK en pastas de cemento.

En la Figura 20 se observa el patrón de DRX de los picos característicos de las fases cristalinas presentes en el caolín, principalmente caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , PDF 1-075-1593),  $\beta$ -cristobalita ( $\text{SiO}_2$ , PDF 1-082-1403) y cuarzo ( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ , PDF 1-089-8934). Posterior a la activación térmica del caolín a  $700^\circ\text{C}$  la intensidad de reflexión de la caolinita se redujo considerablemente y las intensidades de reflexión de la  $\beta$ -cristobalita y el cuarzo prevalecieron en el patrón de DRX del MK.

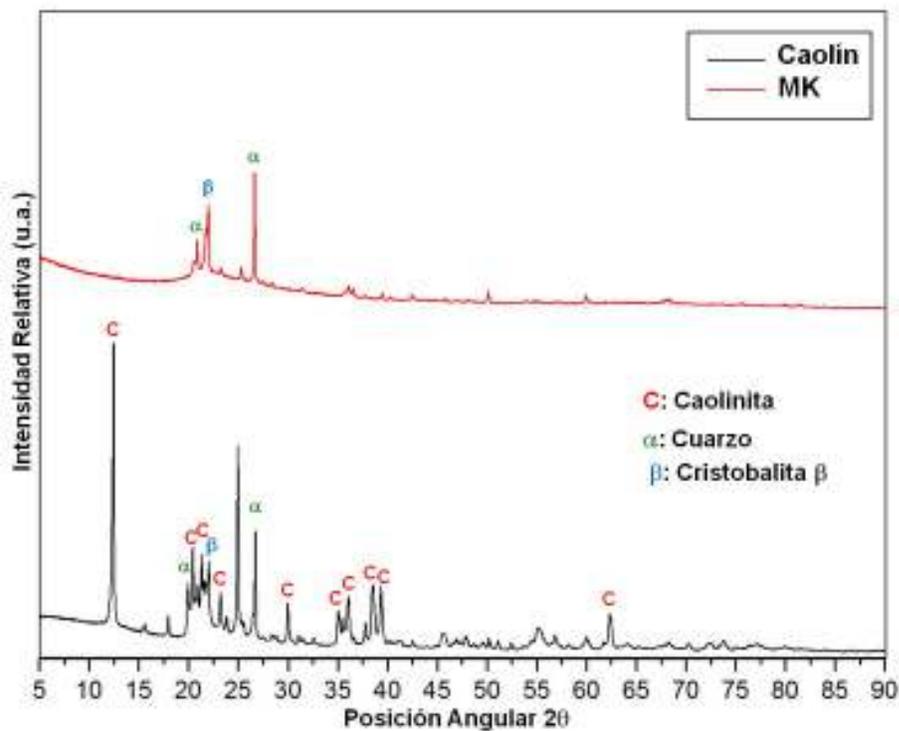


Figura 20.- Patrón de difracción del metacaolín y del caolín.

La Figura 21a muestra una micrografía de la morfología del MK en donde se aprecian aglomerados de partículas irregulares y finas de MK menores de  $10\mu\text{m}$ . En la Figura 21b se observa que el MK tiene un 90% de partículas con tamaño menor a  $75\mu\text{m}$ . Se ha reportado<sup>81</sup> que partículas de tamaño muy fino en el MK mejora la trabajabilidad de las pastas de cemento.

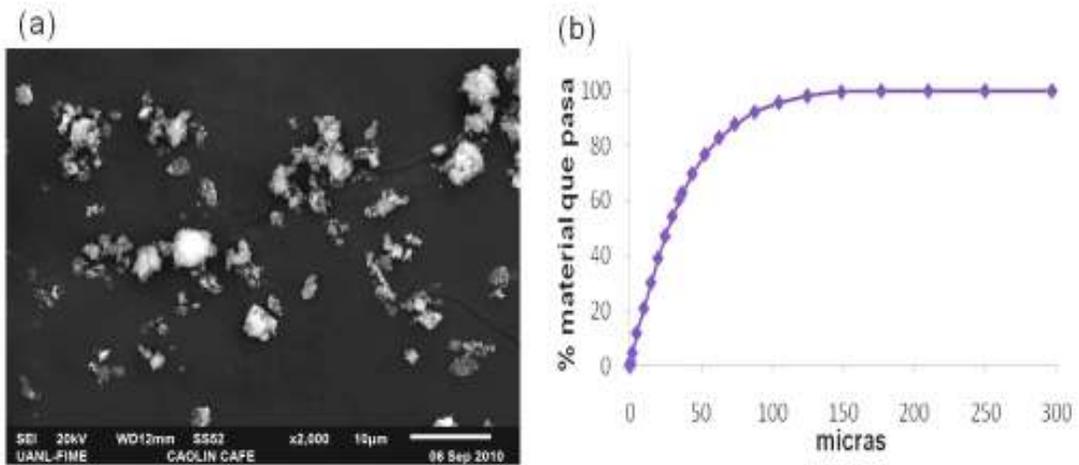


Figura 21.- Metacaolín, (a) MEB a 2000X y (b) la distribución de tamaño de partícula.

#### 4.1.5 HUMO DE SÍLICE

El patrón de difracción del HS de la Figura 22, muestra un halo amorfo que va de  $16^\circ$  a  $30^\circ$  en la posición angular  $2\theta$  y es posible observar las reflexiones características de la cristobalita ( $\text{SiO}_2$ , PDF 01-082-1403).

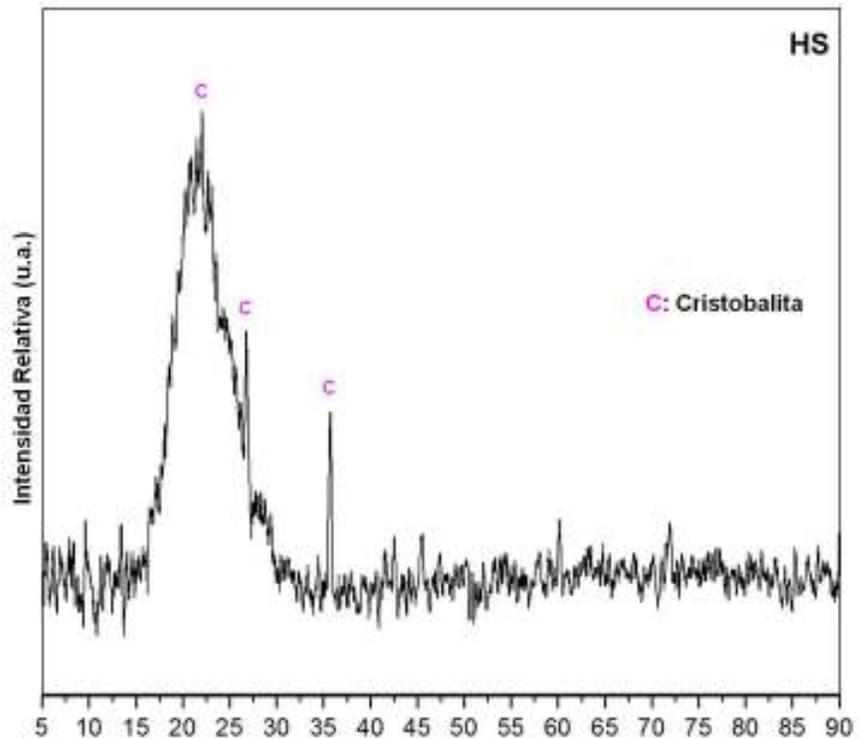


Figura 22.- Patrón de difracción del humo de sílice.

La Figura 23 presenta las micrográficas obtenidas por MEB del HS, donde se pueden observar aglomerados de hasta  $5\mu\text{m}$  y partículas nanométricas en el orden de  $200\text{nm}$ . Diversos estudios<sup>93,94</sup> han reportado que la reactividad puzolánica del humo de sílice se debe a la alta reactividad de la fase amorfa de  $\text{SiO}_2$  y a su tamaño de partícula extremadamente fino. Sin embargo, en otro estudio<sup>95</sup> se concluyó que la densificación de este material puede disminuir su reactividad química, por lo que la presencia de aglomerados va en detrimento de las propiedades mecánicas de los cementos estudiados.

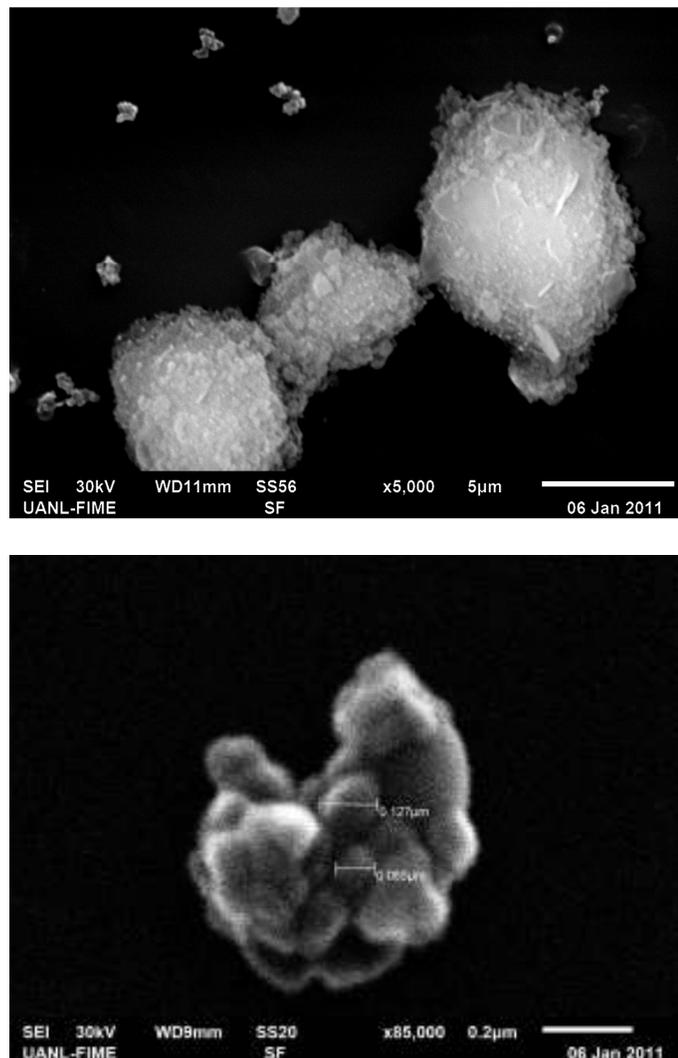


Figura 23.- MEB del humo de sílice, (a) a 5,000X y (b) a 85,000X.

#### 4.1.6 ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES

Como se mencionó en la parte experimental, los aditivos superplastificantes SP1 y SP2 son aditivos comerciales hechos a base de una disolución acuosa de policarboxilatos – éter. Para establecer una diferencia entre los aditivos SP1 y SP2 se compararon sus espectros FT-IR. La

Figura 24 muestra los espectros de transformada de Fourier por infrarrojo (FT-IR) del aditivo SP1 y del aditivo SP2.

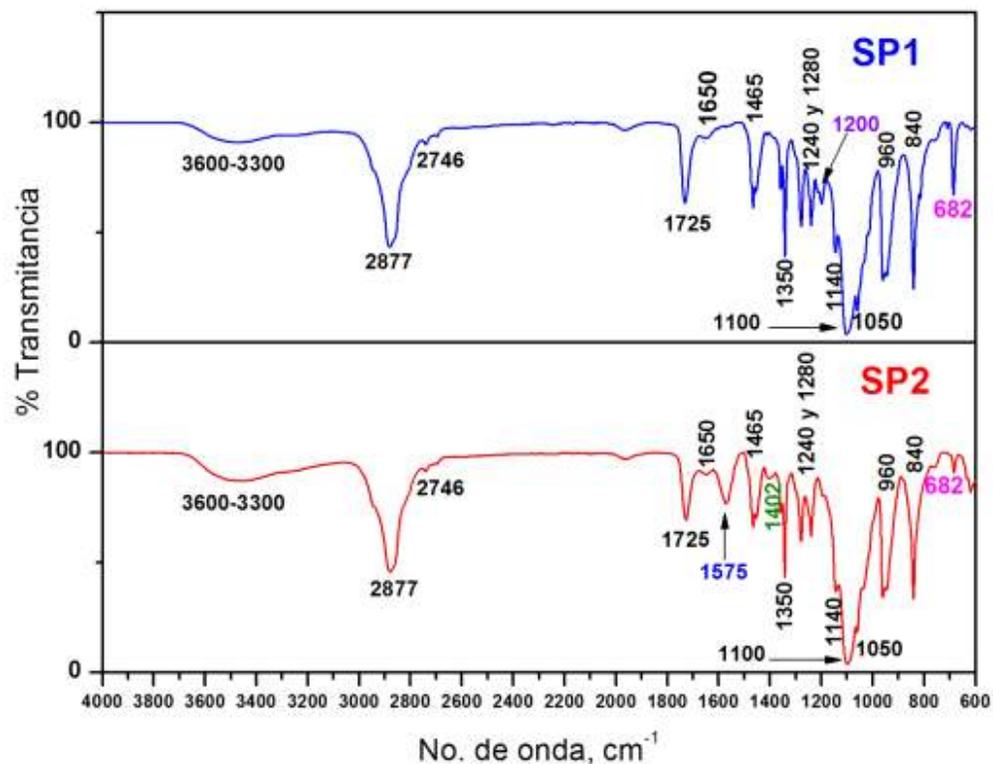


Figura 24.- Comparativa FT-IR entre los aditivos SP1 y SP2.

De acuerdo a los espectros FT-IR de la

Figura 24, existe una similitud significativa entre los espectros FT-IR del SP1 y el SP2. Sin embargo, se pudieron apreciar ciertas diferencias, una de ellas es la presencia de una banda de absorción en la región  $1200\text{cm}^{-1}$  para el espectro del aditivo SP1, la cual no estuvo presente en el aditivo SP2 y la otra es que

solamente el aditivo SP2 muestra una banda de absorción en la región de  $1575\text{cm}^{-1}$ .

Además, el porcentaje de transmitancia de la banda de absorción en la región  $682\text{cm}^{-1}$  es mayor para el aditivo SP1. En base a la literatura<sup>96,97</sup> se identificaron los grupos funcionales presentes en los aditivos SP1 y SP2. La Tabla 11 desglosa el número de onda, el enlace característico de las bandas de absorción identificadas y el grupo funcional asociado del espectro FT-IR de la

Figura 24.

De acuerdo a la definición química de un carboxilato y de un éter<sup>98</sup>, el primero es la base conjugada de un ácido carboxílico ( $\text{RCOO}^-$ ) con enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}-\text{O}$ , y el segundo es un grupo funcional con enlace  $\text{C}-\text{O}$ , se buscaron las bandas de absorción características de estos enlaces y se compararon con los espectros de la

Figura 24, sin embargo no fue suficiente información para determinar con certeza la estructura del aditivo SP1 y SP2. Básicamente, el aditivo SP1 se diferenció del aditivo SP2 en la región de  $1200\text{cm}^{-1}$  y en la región de  $682\text{cm}^{-1}$ , la primera se atribuyó a las vibraciones por tensión del enlace  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  del grupo funcional éter vinílico, y la segunda a la vibración por flexión fuera del plano del enlace  $\text{C}-\text{H}$  de grupos funcionales aromáticos para-bisustituidos. Además, las bandas de absorción en  $1575\text{cm}^{-1}$  y en  $1402\text{cm}^{-1}$  del aditivo SP2, que corresponden a las vibraciones por tensión asimétrica y simétrica del enlace  $\text{C}=\text{O}-\text{O}$  en grupos funcionales de sales carboxilato, permitieron diferenciar el aditivo SP2 del aditivo SP1.

En base a los espectros FT-IR de la

Figura 24 los aditivos SP1 y SP2 resultaron estar compuestos de una mezcla de polímeros, sugiriendo que no solo se componen de policarboxilato-éter, sino también de polímeros base aldehídos, amidas y sulfonatos. Ista y Verhasselt<sup>99</sup>

han realizado estudios comparativos FT-IR entre aditivos plastificantes y superplastificantes para cemento, reportando espectros de aditivos comerciales hechos a base de mezcla de polímeros, principalmente sulfonatos, formaldehído, naftaleno, amidas y sales de ácidos carboxílicos.

Tabla 11.- Bandas de absorción del espectro FT-IR del aditivo SP1 y el aditivo SP2 de la Figura 24<sup>96</sup>.

Aditivo	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional
SP1,SP2	3600 - 3300	Vibraciones por tensión O-H, C-H, N-H y $\equiv$ C-H	O-H de aldehídos, N-H de sulfonamidas, C-H del grupo carbonilo, $\equiv$ C-H de la hibridación sp <sup>3</sup> del Carbono
SP1,SP2	2877	Vibraciones por Tensión C-H	Aldehído
SP1,SP2	2746	Vibraciones por Tensión C-H	Aldehído
SP1,SP2	1725	Vibraciones por Tensión C=O	Éster-conjugación con un grupo carbonilo (metil-metacrilato) y grupo arilo-sustituído por aldehído
SP1,SP2	1650	Vibraciones por Tensión C=C	1,1 Alquenos bisustituídos
SP2	1575	Tensión asimétrica fuerte -C=O-O	Sales carboxilatos
SP1,SP2	1465	Vibraciones tipo tijera -CH <sub>2</sub> y vibraciones flexión -CH <sub>2</sub>	Alqueno (compuestos vinílicos) Alcano
SP2	1402	Tensión simétrica fuerte -C=O-O	Sales carboxilatos
SP1,SP2	1350	Tensión asimétrica fuerte S=O y vibraciones por flexión C-H	Sulfonatos Aldehídos
SP1,SP2	1280	Frecuencia C=O debida a los electrones de atracción del oxígeno en el éster	Éster aromático (anillo-CO-O-CH <sub>2</sub> )
SP1,SP2	1240	Vibraciones por tensión C-O	éster (acetato)
SP1	1200	Vibraciones por Tensión C-O-C	Éter vinílico (CH <sub>2</sub> =CH-O-CH <sub>2</sub> )
SP1,SP2	1140	Tensión simétrica S=O	Sulfonamidas
SP1,SP2	1100	Tensión fuerte	Sulfato SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
SP1,SP2	1050	Tensión S=O	Sulfóxidos

SP1,SP2	960	Vibraciones por flexión C-H	Dobles enlaces monosustituídos (compuestos vínicos)
SP1,SP2	840	Banda fuerte C-H	Anillos para – bisustituídos
> SP1	682	vibraciones por flexión C-H fuera de plano	Anillos 1,3,5 para – bisustituídos

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO

La Tabla 12 muestra la nomenclatura que se utilizó para nombrar a la pasta de CP, los sistemas binarios y a los sistemas de pasta de cemento compuesto.

Tabla 12.- Nomenclatura de los sistemas de pasta de cemento con su respectivo porcentaje de reemplazo.

Nomenclatura	Porcentaje de reemplazo				
	CP	CV	EGAH	MK	HS
100CP	100	-	-	-	-
50CP	50				
40CP	40				
45EGAH	55	-	45	-	-
10CV	90	10	-	-	-
15MK	85	-	-	15	-
10CV-25EGAH-15MK	50	10	25	15	-
10CV-30EGAH-10MK	50	10	30	10	-
10CV-35EGAH-5MK	50	10	35	5	-
10CV-35EGAH-15MK	40	10	35	15	-
10CV-40EGAH-10MK	40	10	40	10	-
10CV-45EGAH-5MK	40	10	45	5	-
10CV-30EGAH-10HS	50	10	30	-	10
10CV-35EGAH-5HS	50	10	35	-	5

### 4.2.1 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

La Tabla 13 presenta el promedio de los resultados de los ensayos de la resistencia a la compresión realizados en cuatro cubos, para los diferentes tiempos de curado (1,3, 7, 14, 28 y 60 días) de las pastas de CP con los aditivos SP1 y SP2. Así mismo, la Tabla 14 muestra los resultados de la RC

desarrollada por los sistemas binarios. Los resultados de los ensayos de RC en las pastas de cemento portland reemplazado con EGAH, CV, y MK usando SP1 y SP2, se muestran en la Tabla 15 y la Tabla 16 respectivamente.

**Tabla 13.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de pastas de CP sin superplastificante, y de pastas de CP con SP1 y SP2.**

Días	Resistencia a la Compresión (MPa) para 100CP		
	Sin SP	Con SP1	Con SP2
1	32.55	49.41	43.72
3	37.82	50.09	48.45
7	40.23	64.08	58.05
14	42.35	65.77	64.28
28	49.76	70	71.58
60	51.6	75.96	76.03

**Tabla 14.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de los sistemas binarios fabricados con SP1 y SP2.**

Días	Resistencia a la Compresión (MPa) sistemas binarios con SP1			Resistencia a la Compresión (MPa) sistemas binarios con SP2		
	45EGAH	10CV	15MK	45EGAH	10CV	15MK
1	28.48	47.43	52.22	28.55	44.65	52.07
3	35.36	54.26	54.48	35.17	45.99	59.84
7	43.2	57.62	60.33	43.99	55.14	66.98
14	45.33	62.58	61.88	45.6	60.68	69.26
28	54.3	71.94	65.66	56.38	67.2	72.55
60	61.3	79.94	67.3	60.71	79.72	73.04

**Tabla 15.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland con 50 y 60% de reemplazo usando SP1.**

Días	Resistencia a la Compresión (MPa) sistemas de pastas de cemento compuesto fabricadas con SP1					
	10CV-25EGAH-15MK	10CV-30EGAH-10MK	10CV-35EGAH-5MK	10CV-35EGAH-15MK	10CV-40EGAH-10MK	10CV-45EGAH-5MK
1	37.18	31.77	29.2	23.06	19.62	19.64
3	47.91	43.32	39.56	41.63	36.28	37.87
7	51.94	51.12	47.31	44.13	39.25	41.38
14	54.37	52.93	53.35	46.64	45.69	49.6
28	60.63	60.4	63.31	48.14	46.98	57.07
60	61.98	65.03	72.58	52.43	52.74	63.03

**Tabla 16.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland con 50 y 60% de reemplazo usando SP2.**

Días	Resistencia a la Compresión (MPa) sistemas de pasta de cemento compuesto fabricadas con SP2					
	10CV-25EGAH-15MK	10CV-30EGAH-10MK	10CV-35EGAH-5MK	10CV-35EGAH-15MK	10CV-40EGAH-10MK	10CV-45EGAH-5MK
1	36.44	28.94	25.53	30.72	23.56	19.76
3	42.01	35.61	33.06	38.36	32.43	29.26
7	44.7	42.2	40.68	43.54	39.38	40.19
14	48.96	48.25	50.16	43.98	40.03	42.17
28	47.97	47.96	54.77	48.67	47	53.42
60	56.75	54.62	66.07	51.33	49.87	59.13

Además en la Tabla 17 se presentan los resultados de los ensayos de RC de los sistemas de pasta de cemento compuesto que se fabricaron con HS con el objetivo de compararlos con los resultados de los sistemas que contenían MK.

**Tabla 17.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland con 50% de reemplazo usando HS y fabricadas con SP1.**

Días	Resistencia a la Compresión (MPa) sistemas de pastas de cemento compuesto con SP1	
	10CV-25EGAH-10HS	10CV-30EGAH-5HS
1	32.19	27.89
3	42.58	41.04
7	46.45	47.07
14	55.67	56.02
28	58.39	56.93
60	62.34	61.45

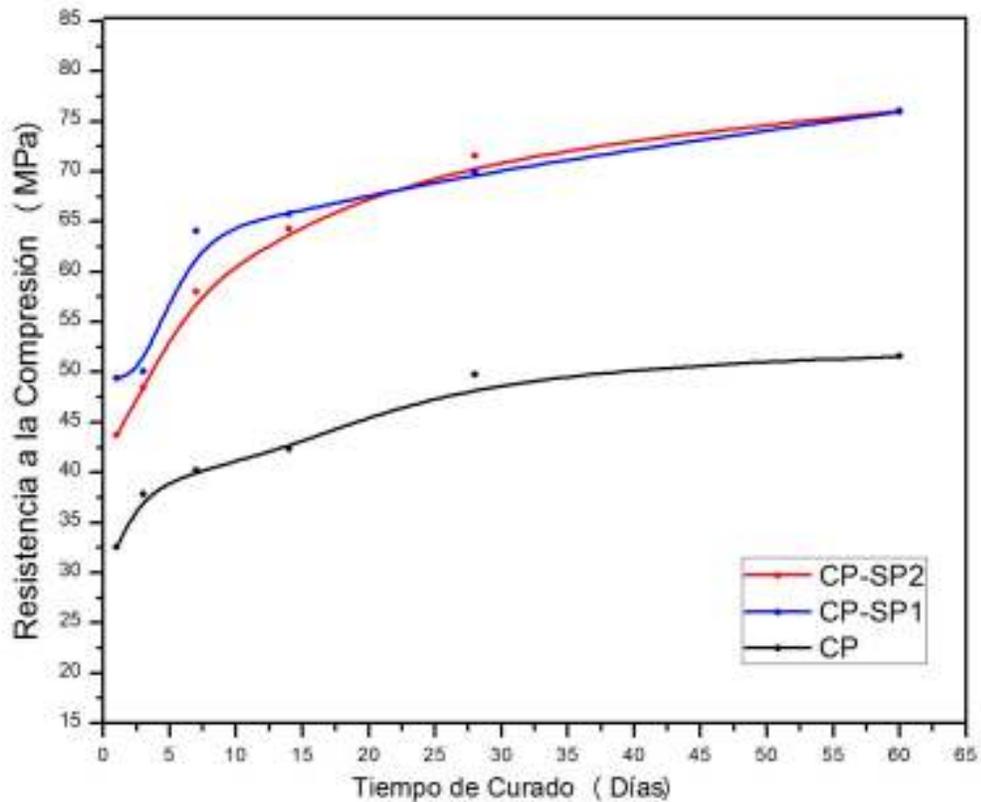
En la Figura 25 se comparan los resultados del ensayo de RC de las probetas de la pasta de CP fabricada sin aditivo superplastificante (línea negra) con las probetas de las pastas de CP fabricadas con los aditivos SP1 (línea azul) y SP2 (línea roja). Se observa que el uso de los aditivos SP1 y SP2 mejoró el desarrollo de RC a uno y 60 días de curado, resultando en RC de aproximadamente 49 y 76MPa para la pasta fabricada con el aditivo SP1 y de 44 y 76MPa para la pasta con el aditivo SP2. Este comportamiento se atribuyó al desempeño de los aditivos SP1 y SP2 en la pasta de CP, ya que, de acuerdo a diversos investigadores<sup>68,69,70,71</sup> estos se adsorben eficazmente en la superficie de las partículas del CP provocando una alta dispersión estérica de

los grupos funcionales éter, dando como resultado un aumento en la trabajabilidad y un aumento en la resistencia a la compresión.

El desarrollo de RC de la pasta de CP con el aditivo SP1 y la del aditivo SP2 se diferenció en la región de uno a 14 días de curado, presentando resistencias ligeramente más elevadas la pasta de CP fabricada con el aditivo SP1. Este resultado es posiblemente debido a la presencia del enlace C-O-C del grupo funcional éter que aparece en el espectro FT-IR del aditivo SP1 (

Figura 24).

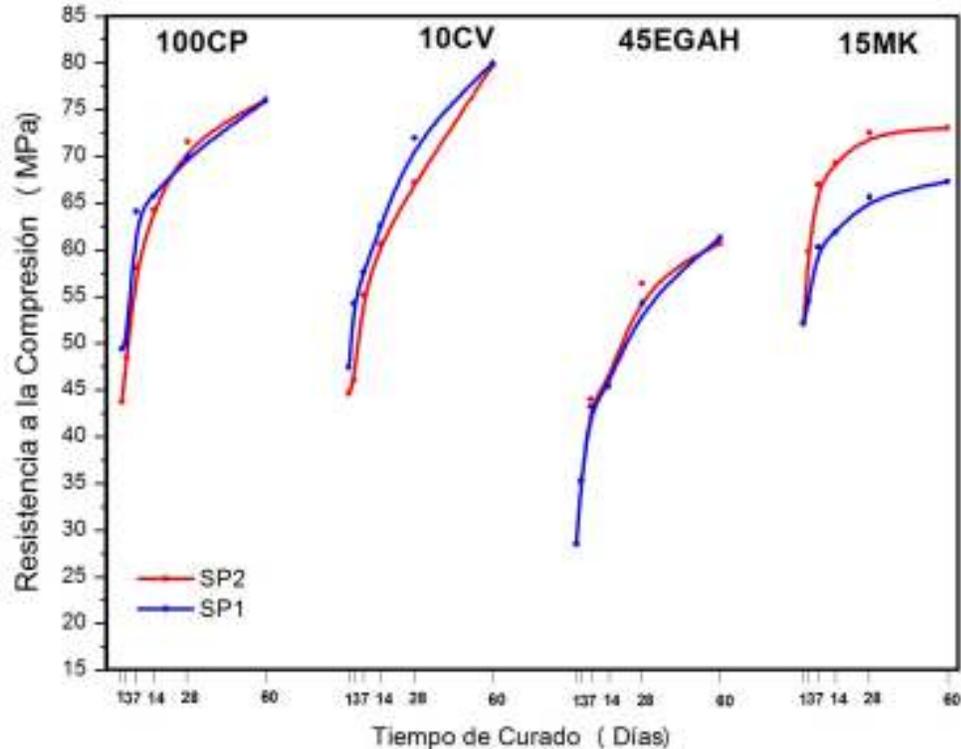
De acuerdo con Winnefeld et al<sup>71</sup>, quienes usaron aditivos superplastificantes base policarboxilato y reportaron resistencias a la compresión de morteros a 7 días de curado de entre 38.1 a 54.6MPa, se ha demostrado que a edades tempranas la RC de morteros aumenta con el incremento de la longitud y la densidad de la cadena lateral de los grupos funcionales éter del superplastificante.



**Figura 25.- Resistencia a la compresión de las pastas de CP con aditivo y sin aditivo superplastificante.**

En la Figura 26 se presentan los resultados de RC de los sistemas binarios. Se observa que las pastas 10CV fabricadas con el aditivo SP1 y el aditivo SP2 desarrollaron una resistencia a la compresión a 60 días ligeramente mayor que las pastas de 100CP (79.94 y 79.72MPa respectivamente).

Diversos investigadores<sup>100,101,102</sup> han reportado que este comportamiento se debe al tamaño y a la morfología de las partículas de ceniza volante. Partículas pequeñas y esféricas llenan los huecos y producen una matriz densa, además partículas más finas aumentan el área superficial mejorando la reacción puzolánica, lo que resulta en un incremento de la RC. Este efecto también se presenta en pastas de cemento reemplazadas en 10 y 15% de CV.<sup>21,24,55</sup>



**Figura 26.- Resistencia a la compresión de los sistemas binarios fabricados con el aditivo SP1 y SP2.**

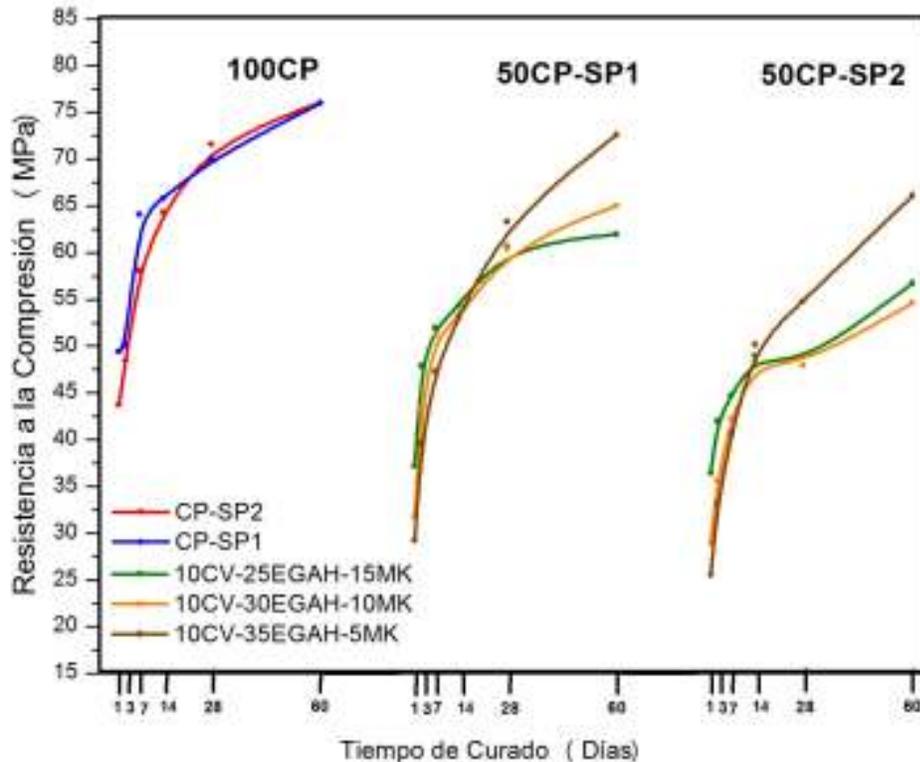
Las pastas 15MK fabricadas con el aditivo SP1 y el aditivo SP2 mostraron RC superiores a las pastas de CP y los demás sistemas binarios a uno y 28 días de curado. Este comportamiento se atribuyó al efecto de dispersión de los aditivos superplastificantes, y al tamaño de partícula y morfología del MK. Diversos investigadores han reportado<sup>38,81</sup> que para dispersar las partículas de MK en una pasta de cemento se necesita el uso de aditivos superplastificantes, lo cual mejora la trabajabilidad, reología y propiedades mecánicas de las pastas.

Además se ha publicado<sup>81,103,104</sup> que el uso de MK contribuye al desarrollo de resistencias mecánicas a edades tempranas debido a su tamaño de partícula fino que densifica la microestructura de las pastas, y a su actividad puzolánica. Khatib, Sabir y Wild<sup>105</sup> analizaron el desarrollo de resistencia de pastas de cemento reemplazadas con 10% de MK a diferentes tiempos de curado y obtuvieron las máximas RC a 14 días, lo que indicó que la actividad puzolánica

del MK alcanza su punto máximo de reacción en este período. La Figura 26 muestra además, que la pasta de CP reemplazada con MK usando el aditivo SP2 mostró RC superiores, aproximadamente en un 10%, en comparación con la pasta de CP con reemplazo de MK fabricada con el aditivo SP1.

El desarrollo de la RC de los sistemas binarios 45EGAH, a uno y 60 días de curado, estuvo por debajo de la RC de las pastas de 100CP y de los sistemas 10CV y 15MK, este comportamiento se atribuyó a que bajo las condiciones planteadas de relación a/s, nivel de reemplazo de EGAH y dosificación del aditivo superplastificante, la fluidez de la pasta de los sistemas binarios 45EGAH se incremento<sup>83</sup> provocando un exceso de agua en la mezcla y por ende un cambio en el proceso de hidratación y en las propiedades mecánicas del sistema.

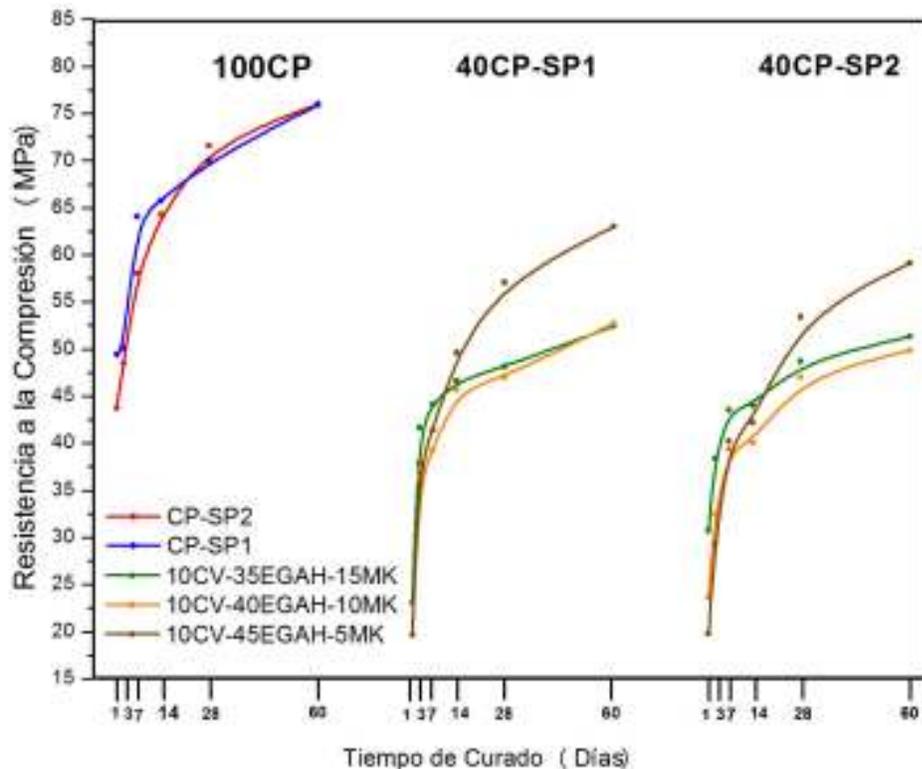
La Figura 27 compara el desarrollo de RC entre las pastas de cemento portland reemplazadas al 50% con CV, EGAH y MK y las pastas de CP, usando el aditivo SP1 y el aditivo SP2 en ambos sistemas.



**Figura 27.- Resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland reemplazadas al 50% con CV, EGAH y MK usando el aditivo SP1 y SP2.**

La tendencia de los resultados de la Figura 27 mostraron que el sistema 10CV-25EGAH-15MK fabricado con ambos aditivos fue la que desarrolló mejor RC a un día de curado (aproximadamente 37 y 36MPa, respectivamente), sin embargo estas resistencias se encontraron por debajo de la RC de las pastas de CP a la misma edad de curado. La pasta 10CV-35EGAH-5MK para los dos aditivos superplastificantes desarrolló la mejor RC a 60 días curado, siendo mayor la resistencia de la pasta con el aditivo SP1 (73 MPa). Este comportamiento se relacionó con el mostrado por los sistemas binarios con 10% de CV y la de 15% de MK (ver Figura 26), ya que fue evidente el efecto de la actividad puzolánica del MK en el desarrollo temprano de RC, en cambio la actividad puzolánica de la CV y la mayor proporción de EGAH benefició el desarrollo de RC a 60 días de curado.

En la Figura 28 se muestra el desarrollo de RC de las pastas de CP reemplazadas en un 60% por CV, EGAH y MK. La tendencia de los resultados de RC para estos sistemas fue similar a la de las pastas de CP con 50% de reemplazo. Sin embargo, el desarrollo de RC a edades tempranas fue menor para las pastas de CP con 60% de reemplazo.

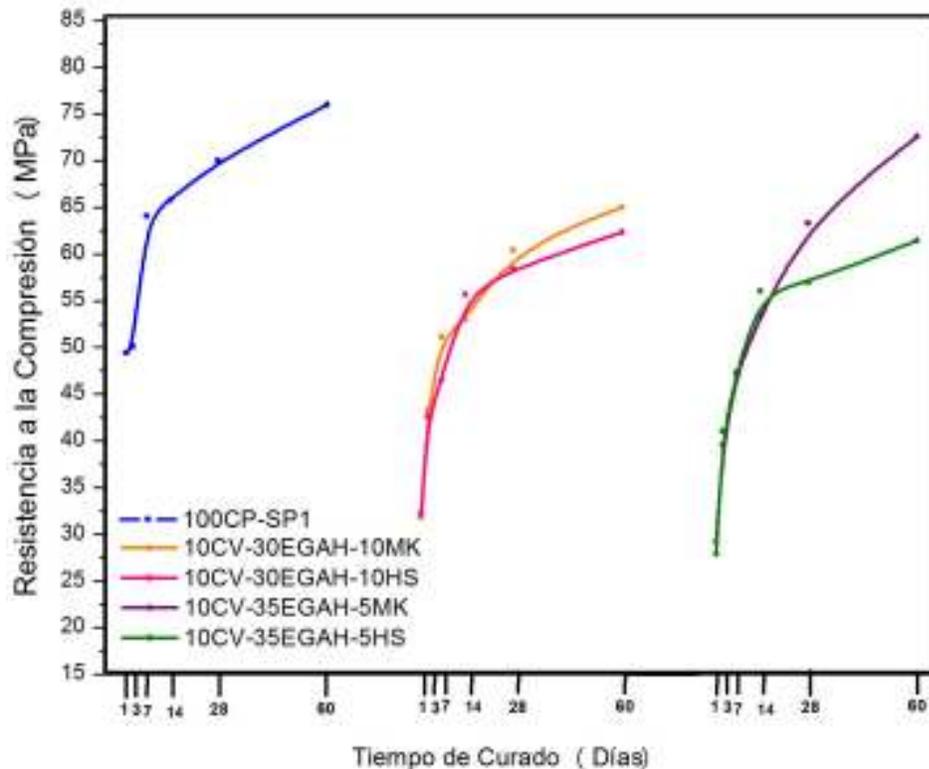


**Figura 28.- Resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland reemplazadas al 60% con EGAH, CV y MK usando el aditivo SP1 y SP2.**

La pasta 10CV-35EGAH-15MK para el aditivo SP1 y el aditivo SP2 desarrolló la mejor RC a un día de curado y la pasta 10CV-45EGAH-5MK para ambos aditivos mostró la mejor RC a 60 días de curado.

Debido a que los mejores resultados de RC a 60 días de curado fue para la pasta 10CV-35EGAH-5MK fabricada con el aditivo SP1, se comparó el efecto de reemplazar el 5% de MK por 5% de HS.

En la Figura 29 se muestra una comparativa del efecto de reemplazar 5% de HS en lugar del MK en las pastas de cemento. Además se consideró estudiar el mismo efecto en la pasta 10CV-30EGAH-10MK.



**Figura 29.- Resistencia a la compresión de pastas de CP reemplazadas en un 50% con CV, EGAH, MK y su comparativa con HS usando el aditivo SP1.**

El desarrollo de RC a edades tempranas fue menor para los sistemas, en comparación con la pasta de CP fabricada con el aditivo SP1. Las pastas 10CV-10EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-5MK mostraron una mayor RC que las pastas con 10CV-30EGAH-10HS y 10CV-35EGAH-5HS a 60 días de curado, siendo mayor la resistencia en las pastas donde se utilizó MK (~73MPa).

Se ha estudiado<sup>106</sup> el efecto que el HS, el MK y la CV clase F tienen sobre el desarrollo de resistencia de concretos, concluyendo que el HS solo incrementa la resistencia a edades tempranas, mientras que la RC a edades tardías disminuye con el incremento de reemplazo de CV.

Sin embargo, en esta investigación, el reemplazo de CV se mantuvo fijo. Además, las mejores resistencias resultaron ser para las pastas con mayor reemplazo de EGAH y tiempo de curado de 60 días, lo que concuerda con el estudio hecho por Gesoglu y Özbay<sup>107</sup>, quienes analizaron el desarrollo de RC en pastas de cemento con reemplazo de CV, HS y EGAH, concluyendo que el efecto de adicionar hasta un 30% de EGAH y 10% de HS mejora la RC (87.5 MPa) a 28 días de curado.

La Figura 30 muestra un gráfico que compara los mejores resultados de RC a 60 días de curado. Se puede observar que en base al nivel de reemplazo del CP, las pastas reemplazadas al 50% y fabricadas con el aditivo SP1 mostraron las mejores RC. Además que al comparar la RC entre la pasta 10CV-35EGAH-5HS fabricada con el aditivo SP1 y las pastas 10CV-35EGAH-5MK de ambos aditivos fue evidente que el reemplazo de MK benefició el desarrollo de la RC de las pastas de cemento compuesto.

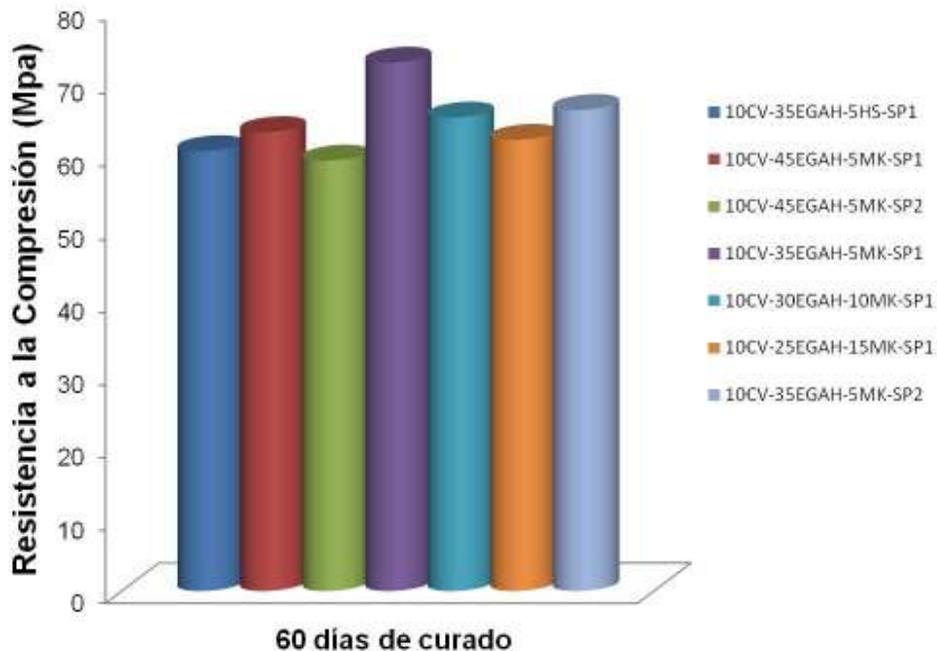


Figura 30.- Sistemas que desarrollaron las mejores resistencias a la compresión a 60 días de curado.

#### 4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se analizaron muestras representativas de las pastas de cemento reemplazadas en un 50% y 60% por CV, EGAH, MK y HS, fabricadas con los dos aditivos superplastificantes base policarboxilato-éter (SP1 y SP2), las cuales se fueron curadas durante uno y 28 días.

De la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a la Figura 24 se pueden apreciar los picos característicos de difracción de las fases cristalinas de las pastas de CP y las pastas de CP con materiales de reemplazo, las cuales fueron:

- † -Portlandita (CH, PDF 0-044-1481)
- c -Calcita ( $\text{CaCO}_3$ , JCPDS 24-27).
- $\alpha$  -Cuarzo ( $\alpha\text{-SiO}_2$ , PDF 0-89-8934).
- ★ -Alita ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 - \text{C}_3\text{S}$ , PDF 0-05-0740).
- ▲ -Etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , PDF 0-013-0350).
- s -Estratlingita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , PDF 0-029-0285).
- β -Belita ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 - \beta\text{-C}_2\text{S}$ , PDF 0-049-1673).
- -Hidrotalcita ( $(\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.33})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , PDF 01-089-0460).

En la Figura 31 se muestran los resultados del análisis de DRX de la pasta de CP fabricada con el aditivo SP1 (CP-SP1), la del aditivo SP2 (CP-SP2) y la de CP, donde fue posible observar que para las pastas CP-SP1 y CP-SP2 se presentaron picos de mayor intensidad característicos de la portlandita (CH) en la posición angular  $2\theta$  de  $18.08^\circ$  y  $34.3^\circ$ . Además en la pasta CP-SP1 se identificó etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , producto de hidratación del cemento), con reflexiones características en las posiciones angulares  $2\theta$  de  $9.147^\circ$ ,  $23^\circ$  y  $51.784^\circ$ .

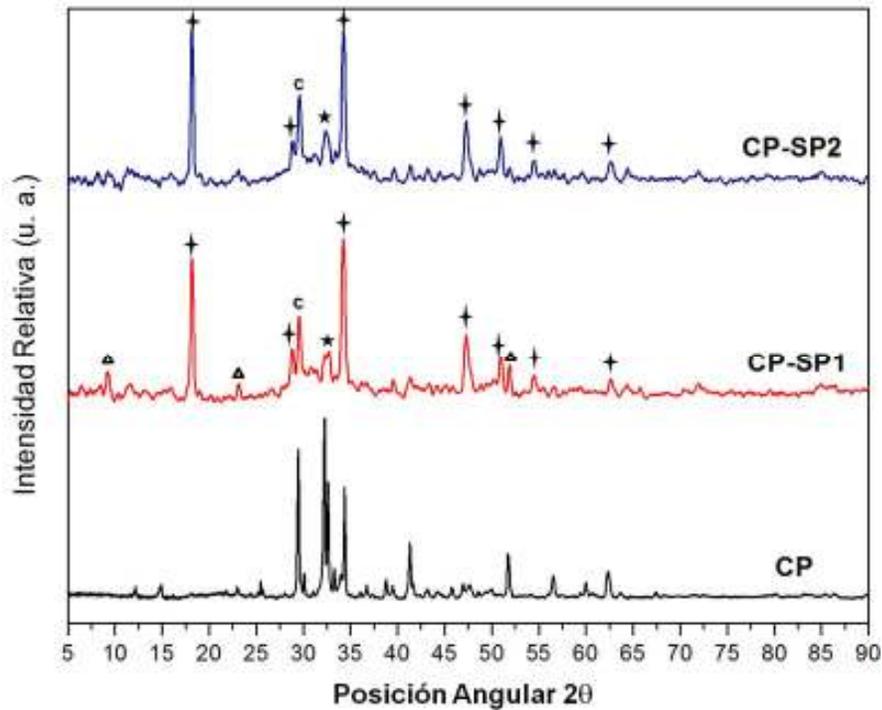


Figura 31.- Patrón de difracción de la pasta de CP, la pasta con el aditivo SP1 (CP-SP1) y la pasta con el aditivo SP2 (CP-SP2) a 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita.

La fase etringita se forma durante la hidratación inicial del CP y está directamente relacionada a la cantidad de fase  $C_3A$  y la disponibilidad de iones  $SO_4^{2-}$  en la fase líquida<sup>5</sup>. Se ha reportado que durante la hidratación inicial de la fase  $C_3A$  se forman fases de aluminato de calcio hidratadas de doble capa dando lugar a que en el espacio interlamilar se intercalan los iones  $SO_4^{2-}$  para formar la fase etringita<sup>108</sup>. Un estudio hecho sobre el efecto de los aditivos superplastificantes base policarboxilato sobre el proceso de hidratación de la fase  $C_3A$  demostró que las moléculas del aditivo superplastificante se adsorben preferentemente en la superficie de la fase  $C_3A$ .<sup>109</sup>

Sin embargo durante la hidratación inicial de la fase  $C_3A$ , las moléculas del aditivo superplastificante pueden formar complejos órgano-metálicos al intercalarse entre las capas de las fases hidratadas del  $C_3A$ . La intercalación de las moléculas del policarboxilato es un proceso no deseado, pues disminuye el efecto de dispersión de las partículas de cemento, Johann Plank et al<sup>110</sup> realizaron un estudio sobre el mecanismo de la intercalación de los policarboxilatos en las fases hidratadas del  $C_3A$  y la función de los iones sulfatos presentes en el cemento y reportaron que a una relación  $C_3A/SO_4^{2-}$  mayor la cantidad de iones sulfato en la fase líquida disminuye y se da una intercalación preferencial de las moléculas de policarboxilato entre las capas de las fases de aluminato de calcio hidratadas, en cambio a una relación  $SO_4^{2-}/C_3A$  mayor, los iones sulfato se intercalan entre las capas de las fases hidratadas del  $C_3A$  dando lugar a la formación de fases  $AF_t$  y  $AF_m$ .

En la

Figura 32 se muestran las reflexiones características de los sistemas binarios empleando 10% de CV, 15% de MK y 45% de EGAH y usando los aditivos SP1 y SP2. De acuerdo a la

Figura 32, en **(a)** y **(b)** la pasta 15MK mostró una mayor actividad puzolánica, debido a que la intensidad de reflexión del CH en  $34.3^\circ$  de la posición angular  $2\theta$  disminuyó en mayor proporción con respecto a las demás pastas, esto se asoció al consumo de CH producto de la hidratación del cemento portland y debido a la reacción puzolánica con el MK.<sup>21</sup> También fue posible identificar la estratlingita- $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$  (posición angular  $2\theta$  en  $7.045^\circ$  y  $31.08^\circ$ ), fase de la familia de fases  $AF_m$  y característica de los productos de hidratación de pastas de cemento reemplazadas con MK<sup>111</sup> y de la hidratación de la EGAH<sup>112</sup>. También se identificó la fase etringita, cuya intensidad fue ligeramente mayor en la pasta de 15MK del aditivo SP2. Se han reportado análisis de DRX de pastas de CP reemplazadas con diferentes MK, donde la formación de etringita es

evidente a causa de la reacción preferencial del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactiva del  $\text{MK}^{113}$  con los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  del CP.

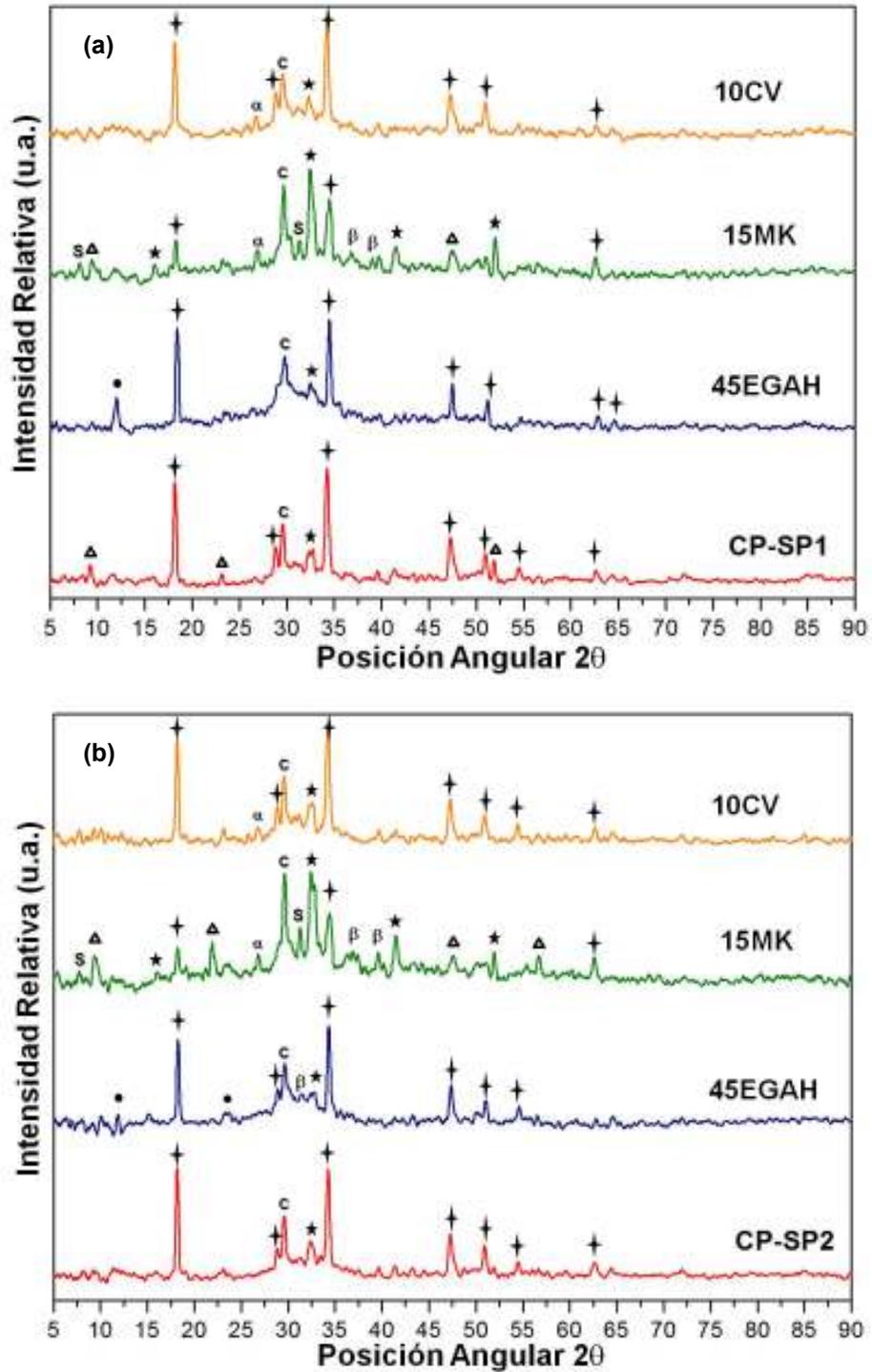


Figura 32.- Patrón de difracción de las pastas de CP reemplazadas con 10%CV, las de 15%MK y las de 45%EGAH a 28 días de curado, fabricadas con (a) aditivo SP1 y (b)

aditivo SP2. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita, S Estratlingita, β Belita, α cuarzo, ● Hidrotalcita

En los mismos patrones también se observó la presencia de  $C_3S$  y  $\beta$ - $C_2S$  indicando la reacción incompleta de las fases del cemento portland, al menos hasta los primeros 28 días de curado del análisis realizado en este estudio, lo cual se ha reportado. El retardo en la reacción de estas fases durante las primeras fechas y aceleración posterior ha sido previamente reportado.<sup>37</sup>

Otra de las fases identificadas en la Figura 32 fue la hidrotalcita (posición angular  $2\theta$  de  $11.81^\circ$ ), que se presentó en las pastas 45EGAH de ambos aditivos. La intensidad de reflexión del pico característico de esta fase fue ligeramente mayor en la pasta 45EGAH del aditivo SP1. La formación de esta fase se atribuye a la hidratación de la EGAH mediante la activación causada por la presencia del CH. M. Ben Haha et al<sup>114</sup>, realizaron un estudio sobre la hidratación y desarrollo microestructural de EGAH activadas con diferentes álcalis y publicaron que uno de los productos de hidratación de EGAH activadas alcalinamente con NaOH era la hidrotalcita intermezclada con el CSH y el MgO que contiene la escoria.

La Figura 33 presenta los patrones de difracción de las pastas de CP y las pastas de CP reemplazadas al 50% con CV, MK y EGAH fabricadas con el aditivo SP1 a 1 y 28 días de curado. Los resultados indicaron que la intensidad de reflexión del CH en la posición angular  $2\theta$  de  $34.3^\circ$ , en las pastas 10CV-25EGAH-15MK, 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-5MK disminuyó con respecto al tiempo de curado.

En base a esto, es posible considerar un alto consumo de hidróxido de calcio causado por la reacción puzolánica de la CV y MK y por la hidratación de la EGAH. Se identificaron también fases cristalinas características de los

productos de hidratación del MK y la EGAH, la estratlingita e hidrotalcita, respectivamente.

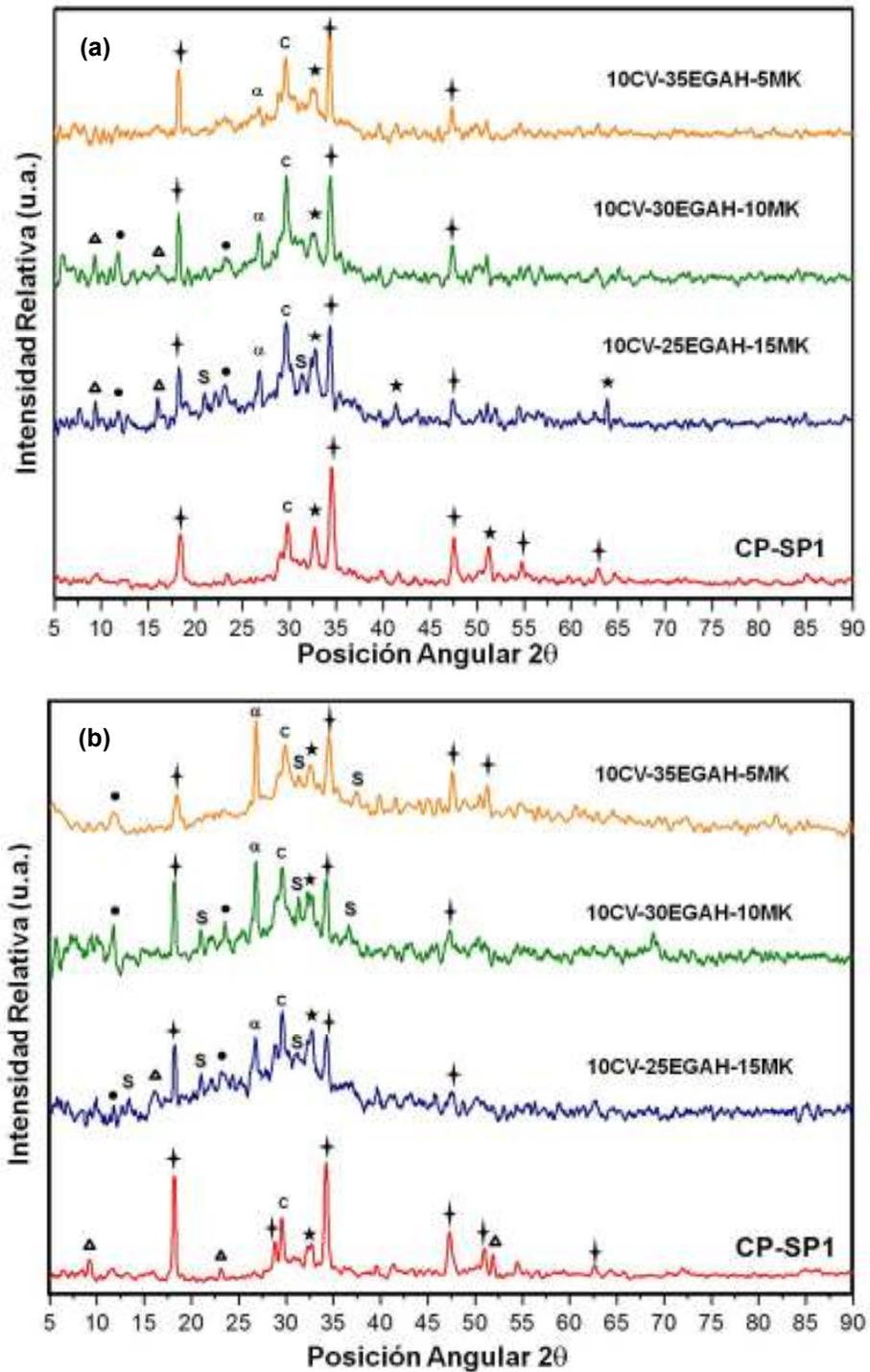


Figura 33.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 50% con CV, EGAH y MK, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.

En la Figura 33, en las pastas de CP reemplazadas con CV, MK y EGAH a *un día de curado (a)* se encontró lo siguiente:

- En el patrón de DRX de la pasta 10CV-25EGAH-15MK se presentaron los picos característicos de las fase estratlingita e hidrotalcita, y en la pasta 10CV-30EGAH-10MK solo se identificó la hidrotalcita, adicionalmente en ambas pastas se observó la presencia de etringita. En cambio la pasta 10CV-35EGAH-5MK no presentó ningún pico característico de estas fases.

Además, el análisis de las pastas de CP reemplazadas con CV, MK y EGAH a 28 días de curado *(b)* sugirió lo siguiente:

- En la pasta 10CV-35EGAH-5MK se identificaron los picos característicos de DRX de las fases estratlingita e hidrotalcita, y en la pasta 10CV-30EGAH-10MK sólo se presentó la fase estratlingita al observarse intensidades de reflexión considerables de sus picos característicos en la posición angular  $2\theta$  de  $11.65^\circ$  y  $34.88^\circ$ . Por último en la pasta 10CV-25EGAH-15MK la intensidad de reflexión de los picos de DRX de las fases estratlingita e hidrotalcita disminuyó ligeramente en comparación con su patrón de difracción a un día de curado *(a)*.

En base a estos resultados es posible considerar que con un nivel de reemplazo de 15% de MK en pastas de cemento portland reemplazadas con CV, EGAH y MK se favorece la formación de la fase estratlingita debido a la actividad puzolánica del MK a edades tempranas. También se sugiere que la formación de la fase hidrotalcita se debe a la activación de la EGAH con el CH y se favorece a 28 días de curado en la pasta de mayor reemplazo de EGAH.

En la Figura 34 se presentan los patrones de difracción de las pastas de CP y las pastas de CP con 50% de reemplazo de CV, MK y EGAH fabricadas con el aditivo SP2 a uno **(a)** y 28 **(b)** días de curado, de acuerdo al análisis de esta información, el aditivo SP2 tuvo un efecto ligeramente diferente en el proceso de hidratación de las pastas de cemento en comparación con el aditivo SP1, identificando las siguientes diferencias a un día de curado **(a)**:

- En los patrones de difracción de las pastas de CP se identificaron picos característicos de la fase etringita de intensidad débil, la cual no se presentó en la pasta de CP fabricada con el aditivo SP1. En las pastas 10CV-25EGAH-15MK, 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-5MK se identificaron los picos característicos de la estratlingita, pero no de etringita e hidrotalcita.

Estos resultados sugieren que el aditivo SP2 se adsorbió preferencialmente en la fase  $C_3A$  y la reacción de los iones sulfato, calcio y aluminio en la fase líquida promueven la formación de etringita durante la hidratación inicial. Además la interacción de las moléculas policarboxilato del aditivo SP2 con la fase amorfa silico-aluminosa favorece la formación de estratlingita durante la hidratación inicial de las pastas de cemento.

Para los patrones de difracción de las pastas curadas a 28 días de la Figura 34**(b)**, se encontraron también algunas características importantes:

- La pasta de CP no presentó reflexiones características de la fase etringita, en cambio la pasta de CP fabricada con el aditivo SP1 si se identificó esta fase. En las pastas 10CV-25EGAH-15MK, 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-5MK se identificaron nuevamente las reflexiones de estratlingita y sólo en las pastas 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-15MK se observó la presencia de la hidrotalcita.

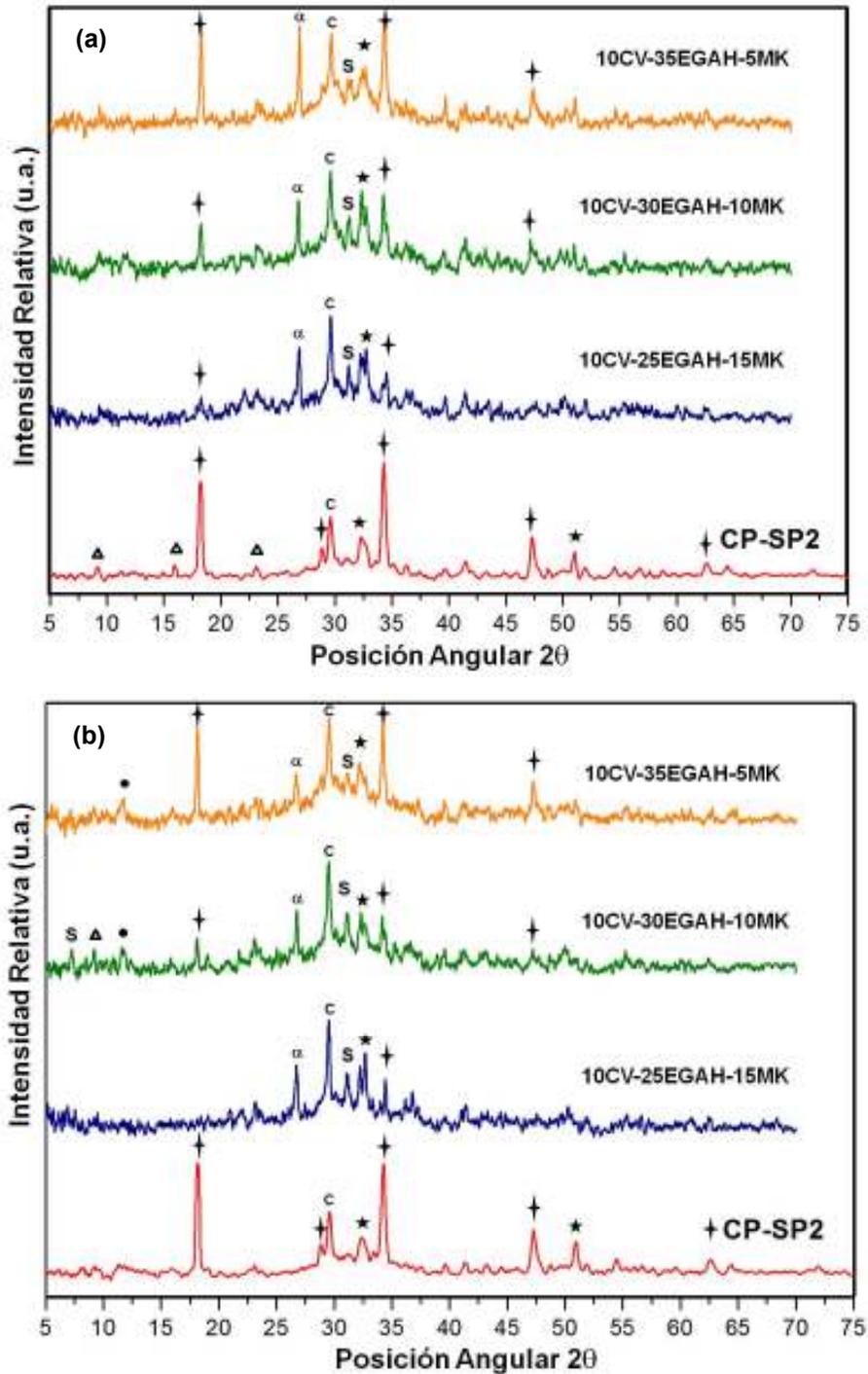


Figura 34.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 50% con EGAH, CV y MK, usando el aditivo SP2, (a) un día de curado y (b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.

De acuerdo a estos resultados, el aditivo SP2 favorece la formación de la fase estratlingita y un mayor consumo de CH en las pastas de mayor contenido de MK en las pastas de CP con mayor contenido de MK a uno y 28 días de curado. Adicionalmente, en las pastas de CP reemplazadas con CV, MK y EGAH usando el aditivo SP2 no se identificó la hidrotalcita a un día de curado.

En la Figura 35 y la Figura 36 se presentan los patrones de difracción de las pastas de CP reemplazadas en un 60% con CV, EGAH y MK, a uno **(a)** y 28 **(b)** días de curado. En la Figura 35 se muestran los patrones de difracción de las pastas de cemento fabricadas con el aditivo SP1 y en la Figura 36 los de las pastas de cemento fabricadas con el aditivo SP2.

En general, la tendencia de los resultados de difracción de Rayos X para las pastas de cemento con reemplazo de 60% de CV, EGAH y MK fabricadas con el aditivo SP1 de la Figura 35 puede describirse como sigue:

- La intensidad de reflexión del pico característico de la fase CH en la posición angular  $2\theta$  de  $34.3^\circ$  disminuyó en mayor proporción en las pastas 10CV-35EGAH-15MK y 10CV-40EGAH-10MK, las cuales contenían un mayor porcentaje de reemplazo de MK, demostrando la fuerte actividad puzolánica del MK.
- Se identificaron estratlingita, etringita e hidrotalcita a uno y 28 días de curado. La estratlingita presentó una intensidad más débil en la pasta 10CV-45EGAH-5MK.

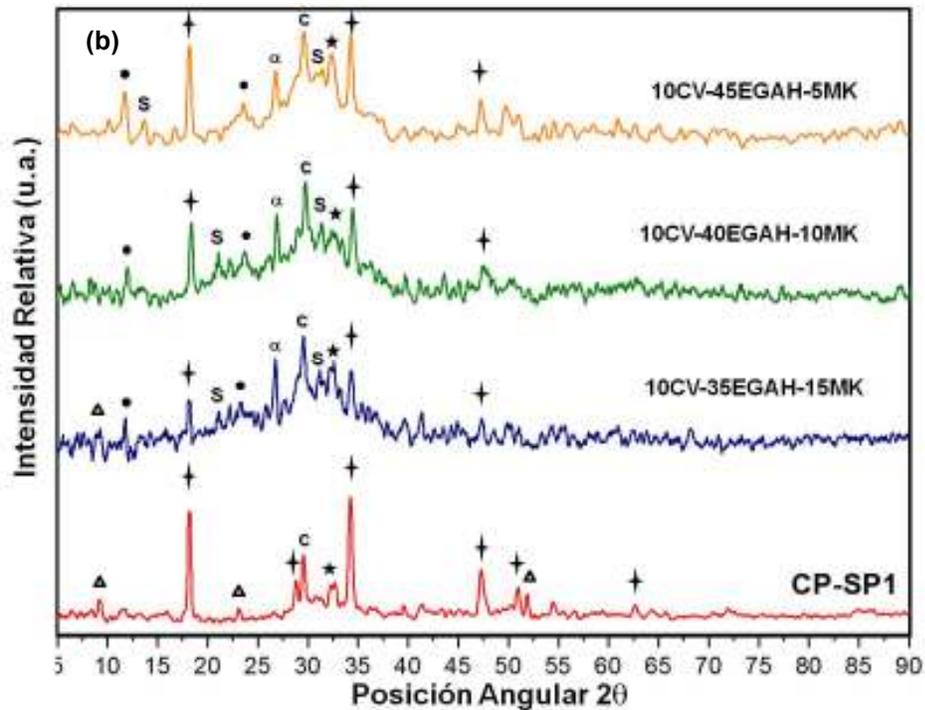
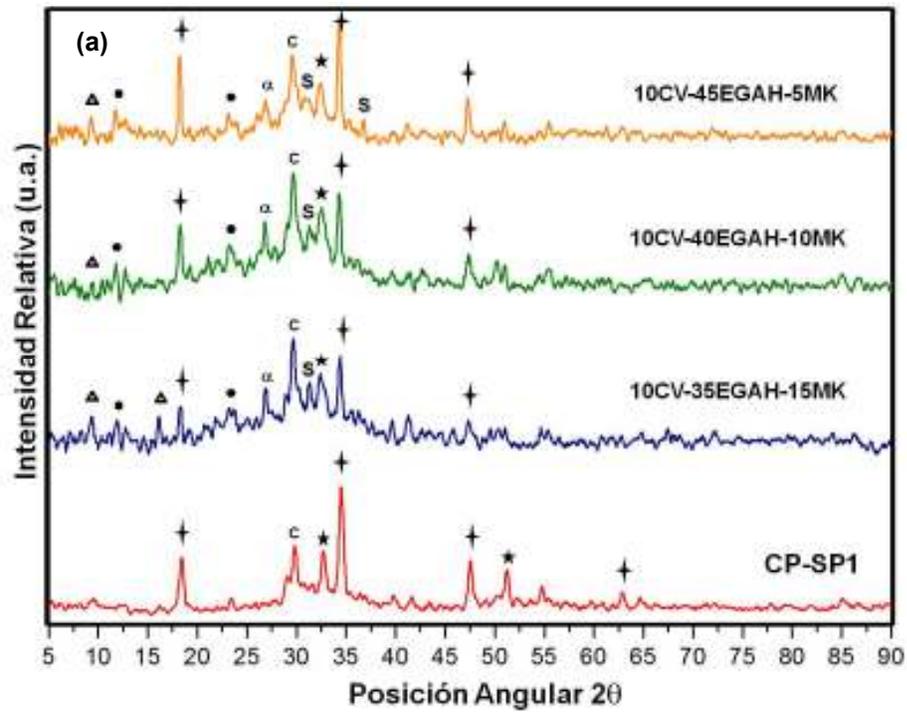


Figura 35.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 60% con EGAH, CV y MK, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.

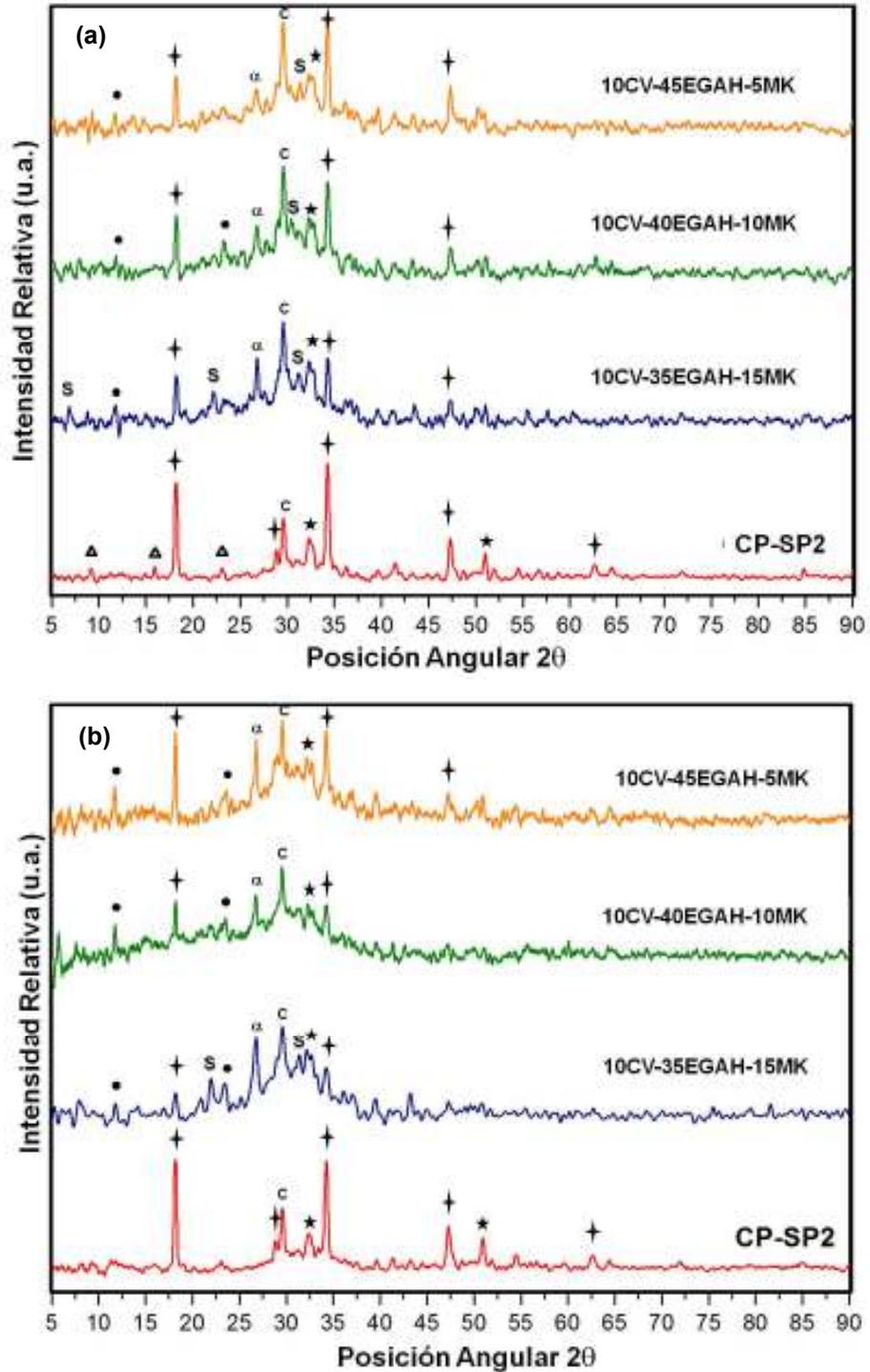


Figura 36.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 60% con EGAH, CV y MK, usando el aditivo SP2, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.

Al emplear el aditivo SP1 y comparar los resultados de 50 y 60% de reemplazo se pudo observar en este último la presencia de la fase hidrotalcita a un día de curado. Realizando la misma comparación, pero para las pastas con el SP2, se puede observar que no se identificó la fase etringita a 1 y 28 días de curado y que no se presentaron las reflexiones de la estratlingita en las pastas 10CV-40EGAH-10MK y 10CV-45EGAH-5MK a 28 días de curado.

En la Figura 37 y la Figura 38 se presentan los patrones de difracción de las pastas 10CV-30EGAH-10MK, 10CV-35EGAH-5MK, 10CV-30EGAH-10HS y 10CV-35EGAH-5HS fabricadas con el aditivo SP1, a 1 y 28 días de curado. Se realizó una comparativa entre el uso de MK y el HS como materiales de reemplazo en pastas de CP obteniéndose lo siguiente:

- A un día de curado, el reemplazo de 10% MK promovió la formación de hidrotalcita y etringita y el reemplazo de 10% HS solamente dio lugar a la formación de la hidrotalcita. Las pastas donde solo se utilizó el reemplazo de 5% MK o 5%HS no presentaron ninguna de estas fases.
- A 28 días de curado, en los cementos con 5 y 10% MK se identificó la presencia de picos característicos de estratlingita e hidrotalcita, en caso contrario, la pasta de cemento con 10% HS no presentó estas fases. Sin embargo en el sistema con 5% HS se identificó la hidrotalcita.
- Además, la intensidad de reflexión de CH en la posición  $2\theta$  de  $34.3^\circ$  fue más débil en la pasta de cemento con 10% de reemplazo de HS, lo que indica una mejor actividad puzolánica. Sin embargo el desarrollo de RC fue menor para este sistema, lo cual se relacionó a la ausencia de las fases hidrotalcita y estratlingita.<sup>58,59</sup> En cambio, la intensidad de reflexión del CH fue más débil en la pasta con 5% MK.

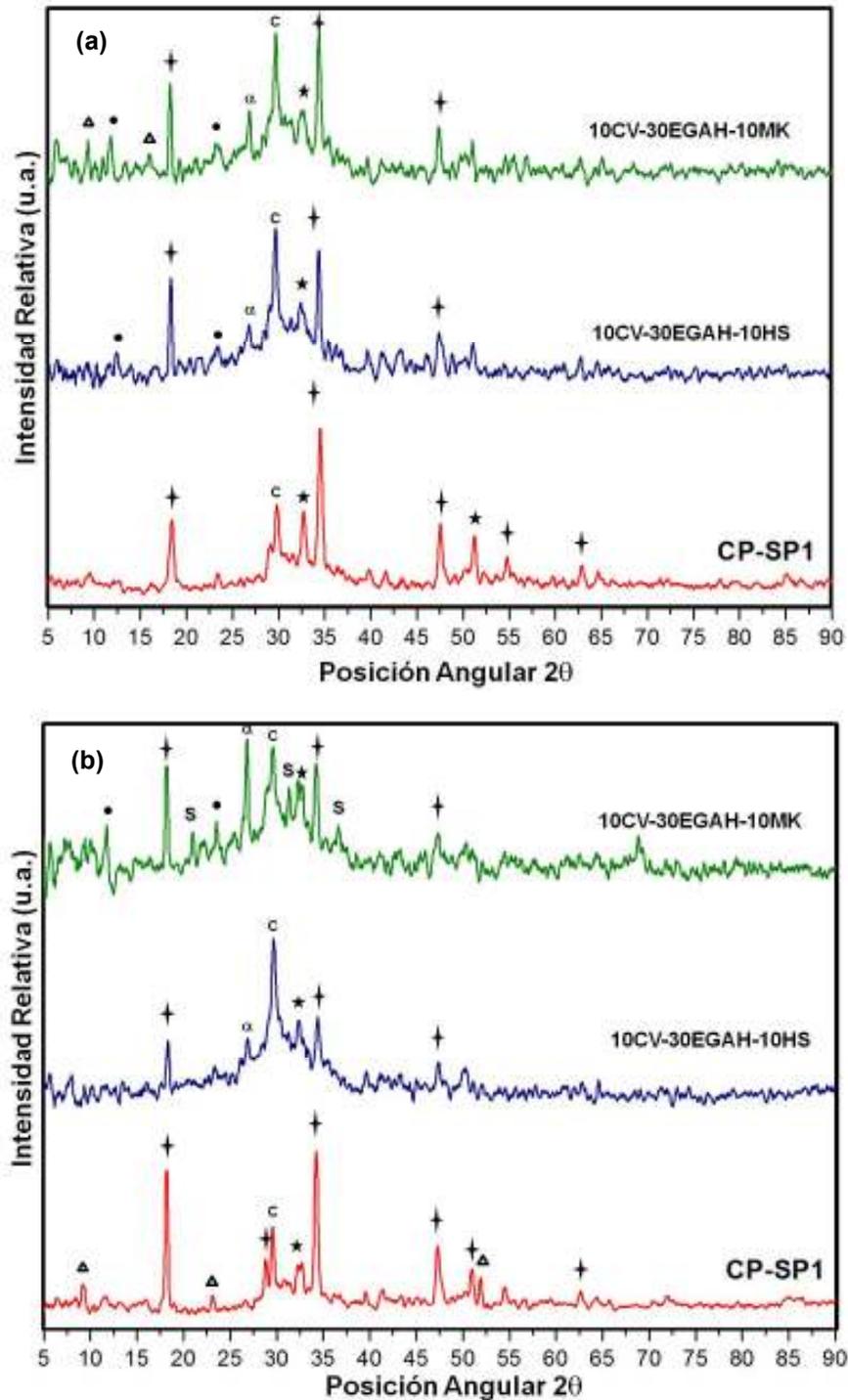


Figura 37.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 30% de EGAH, 10% de CV, 10% de MK-HS, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidroalcalita.

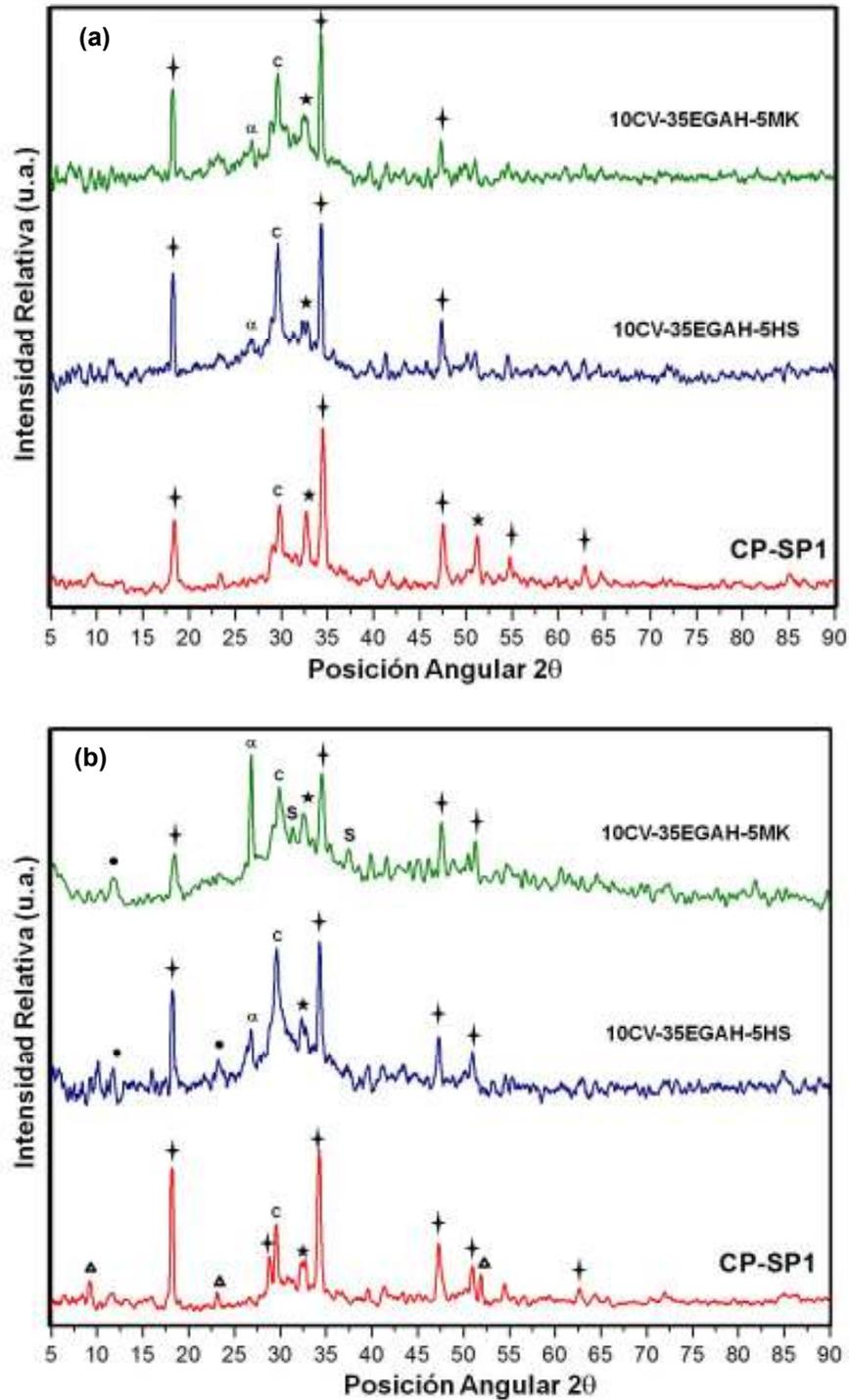


Figura 38.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 35% de EGAH, 10% de CV, 5% de MK-HS, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, Δ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidroalcalita.

### 4.2.3 CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA POR CONDUCCIÓN

Se realizó este análisis para conocer el efecto de los porcentajes de reemplazo de CP en el proceso de hidratación de pastas de cemento usando los dos aditivos superplastificantes, SP1 y SP2 con dosificación de 0.3% en peso de material sólido.

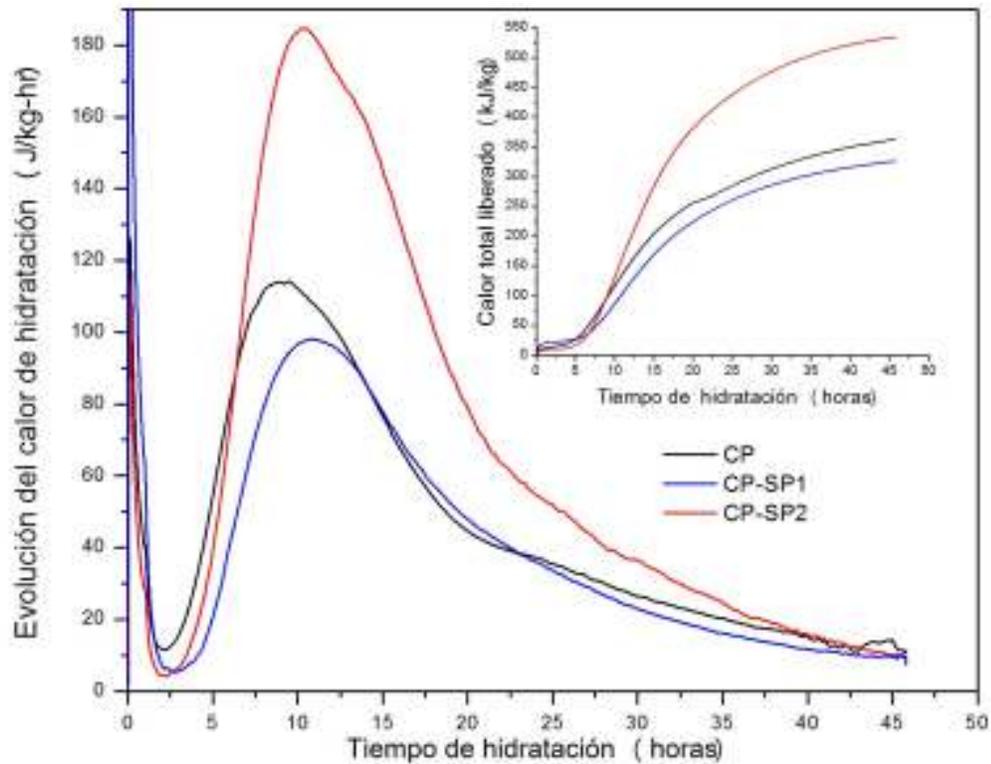
Inicialmente se probaron los aditivos superplastificantes en las pastas de CP, después en base al porcentaje de reemplazo y a los resultados de RC se seleccionaron los sistemas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK fabricados con ambos aditivos.

De acuerdo a los resultados de RC, las pastas con el aditivo SP1 desarrollaron las mejores RC, por tal motivo se seleccionó otra pasta para este aditivo, la pasta 10CV-30EGAH-10MK. Finalmente se hizo una comparativa entre el efecto de adicionar HS en lugar de MK en las pastas fabricadas con el aditivo SP1.

De acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo de experimentación, los datos de salida del equipo de calorimetría estaban en unidades de mV, debido a lo cual, para reportar estos resultados en unidades de energía, se utilizó un método numérico para resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias (ec.13 y ec. 14) que se plantearon y se hizo la conversión de unidades necesarias.

La Figura 39 muestra los resultados del análisis por calorimetría isotérmica de las pastas de CP con y sin aditivos a 25°C. Se observa que el pico principal de la curva de evolución del calor de hidratación de la pasta de CP sin aditivo, debido a la hidratación del  $C_3S$ , correspondió a 9 horas de tiempo de hidratación.

Al comparar esta curva con aquellas obtenidas para el CP con ambos aditivos, es posible observar un desplazamiento de las mismas en el pico principal de hidratación, el cual correspondió a 11 horas, evidenciando un retraso en el proceso de hidratación.



**Figura 39.-** Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de las pastas de CP sin aditivo y con los aditivos SP1 y SP2.

Se ha reportado<sup>77</sup> que los aditivos superplastificantes retardan la hidratación de los silicatos (especialmente del  $C_3S$ ). Lothenbach et al<sup>79</sup> encontraron que los superplastificantes base policarboxilatos retrasan la disolución del  $C_3S$ , y por tanto la formación de portlandita y CSH.

También en la Figura 39 se observó una diferencia en el inicio del período de aceleración entre las pastas de CP sin aditivo y las que contenían SP1 y SP2.

El tiempo de hidratación inicial del período de aceleración para la pasta de CP fue de 2.5 horas, mientras que para la pasta con SP1 fue de 4 horas y para aquella con SP2 fue de 3 horas. Esta diferencia se atribuyó a que el período de inducción en presencia de ambos aditivos fue más largo, dando más tiempo a la reacción de hidratación del  $C_3S$  para formar CSH en la superficie de las partículas de cemento. De acuerdo a Stein<sup>115</sup> y otros autores<sup>116</sup> durante el tiempo de inducción sucede una rápida formación de una capa delgada metaestable de CSH, la cual Gartner<sup>117</sup> llamó CSH(m), y que pasiva la superficie de la partícula de cemento restringiendo el acceso de agua y la difusión de iones fuera de la superficie. Gartner y Jennings<sup>118</sup> usaron la relación Gibbs-Duhem para estimar la relación molar C/S de este hidrato metaestable como una función de la concentración de calcio en la solución. De acuerdo a esto, la hipótesis de barrera metaestable implica que el hidrato aísla al  $C_3S$  de la solución durante más tiempo, y cuando la solución entra en equilibrio con el hidrato y la energía libre de Gibbs del hidrato supera la energía libre de Gibbs de la solución, termodinámicamente ocurre la nucleación y crecimiento del gel CSH e inicia el período de aceleración<sup>118</sup>.

En la Figura 39 se observa también que la evolución de calor de hidratación (J/Kg-h) y la liberación de calor total (Q/Kg) de la pasta de CP con SP2 fue mayor que la pasta de CP sin aditivo y la de SP1. El período de aceleración debido a la nucleación y crecimiento del gel CSH y CH para las pastas con SP2 fue más exotérmico.

A partir de estos resultados se pudo deducir que los aditivos superplastificantes cambian el mecanismo de hidratación de las pastas de CP, pero además cada aditivo mostró un comportamiento diferente en las pastas de CP.

El aditivo SP1 influyó en prolongar el período de inducción, lo cual posiblemente está relacionado con el efecto de dispersión provocado por la repulsión estérica de los grupos funcionales éter de los aditivos superplastificantes base policarboxilato-éter, asociado a la presencia del enlace C-O extra que presentó el SP1 en los resultados del análisis por FTIR (

Figura 24).

El aditivo SP2 ocasionó que el período de inducción fuera menor que el de la pasta de CP con el aditivo SP1, lo cual se puede atribuir a la menor adsorción de las moléculas de policarboxilato en la superficie de las partículas de cemento. De acuerdo a los resultados del análisis por FTIR el aditivo SP2 presentó dos bandas de absorción adicionales características del enlace C=O de iones carboxilato. Se ha reportado que aditivos superplastificantes base policarboxilato de cadena lateral larga y alta densidad disminuyen el retraso del período de inducción debido a que las moléculas de polímero se adsorben en menor proporción en la partícula de cemento<sup>71</sup>.

Es posible que la alta evolución de calor de hidratación durante el período de aceleración del proceso de hidratación de la pasta de CP con el aditivo SP2 se relacione con la baja adsorción de las moléculas de polímero en la superficie de las partículas de cemento, dando lugar a una mayor difusión de iones  $\text{Ca}^+$  y agua de la fase líquida hacia la fase sólida y por ende que haya sucedido antes el período de inducción y se generarán más sitios de nucleación y crecimiento del gel CSH.

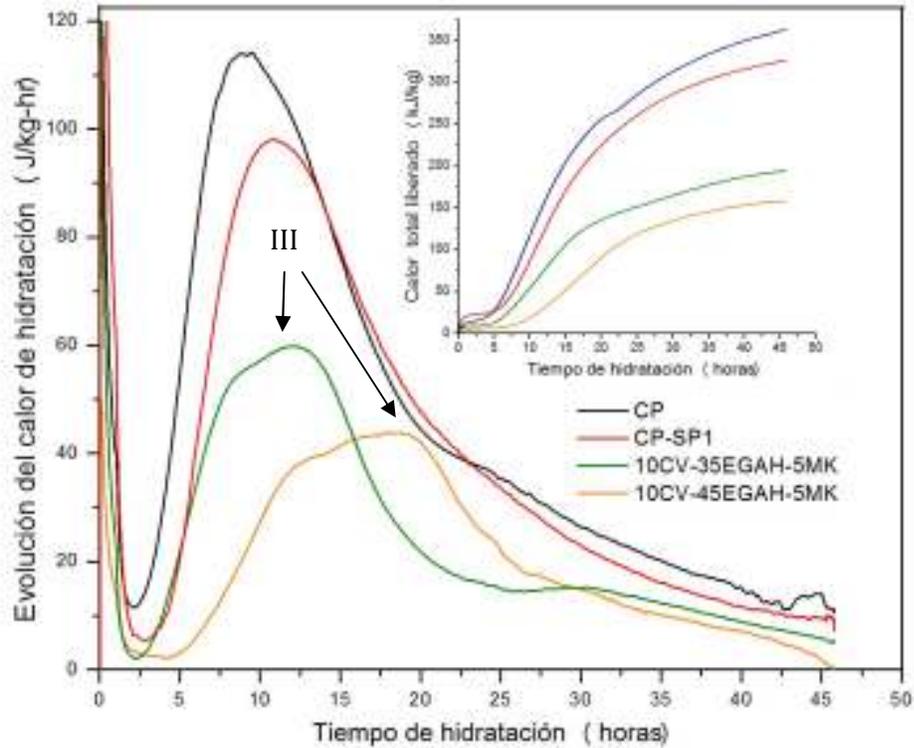
Mollah et al<sup>119</sup> propusieron tres mecanismos diferentes para explicar el efecto retardante de los superplastificantes base policarboxilato en la hidratación del cemento, de los cuales es posible asociar el efecto de SP1 y SP2 con dos de ellos, 1) las moléculas del superplastificante son adsorbidas en la superficie de la partícula del cemento y obstaculizan la difusión de agua e iones de calcio en

la interfase cemento-solución, sin embargo la adsorción en  $C_3S$  es menor que en el  $C_3A$ . 2) La acción dispersante del superplastificante cambia la cinética de crecimiento y la morfología de las fases hidratadas.

De acuerdo a los resultados de DRX la Figura 25, uno de los productos de hidratación formados en la pasta CP con el aditivo SP1 a 28 días de curado fue la etringita, esta fase se pudo haber formado durante el período de inducción, debido a que la adsorción de las moléculas de policarboxilato-éter del aditivo SP1 sobre las partículas de cemento redujo la difusión de iones  $Ca^+$  y agua de la fase líquida hacia los silicatos de calcio hidratados favoreciendo la interacción de los aluminato de calcio hidratados y los iones  $SO_4^{2-}$  de la fase líquida.

En la Figura 40 se comparan las curvas de evolución de calor de hidratación de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK fabricadas con el SP1. De acuerdo a la información de la Figura 40, la evolución de calor de hidratación de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK fue menor que las pastas de CP sin aditivo y con SP1. Diversos autores<sup>59,60,61</sup> han reportado que la evolución del calor de hidratación de pastas de cemento compuesto con EGAH, CV y MK es menor que el de la pasta de CP y lo relacionan al mayor requerimiento de agua de los materiales puzolánicos y a la menor disponibilidad de iones  $Ca^+$  para el crecimiento de CH y CSH.

Otra diferencia de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK con respecto a las pasta de CP sin aditivo y con SP1 es la formación de un pico adicional en la curva de evolución de calor de hidratación durante el período de aceleración.



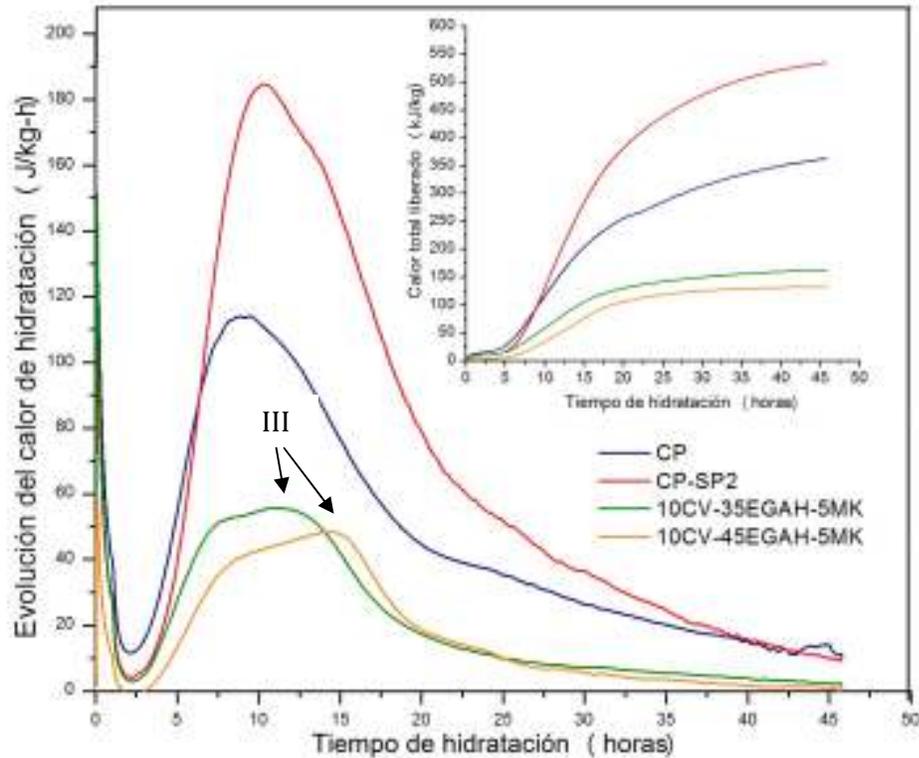
**Figura 40.-** Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de la pasta de CP sin aditivo, con SP1 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH y MK fabricadas con el aditivo SP1.

Talero y Rahhal<sup>59</sup> reportaron un tercer pico en las curvas de evolución de calor de hidratación de pastas de CP reemplazadas con 20% de MK, el cual asociaron actividad puzolánica del  $Al_2O_3$  del MK. Escalante<sup>53</sup> también reportó la aparición de un tercer pico en la curva de evolución de calor de hidratación debido a la contribución de la EGAH al proceso de hidratación a temperaturas de 10 a 60°C. También podemos relacionar este aumento en la evolución del calor de hidratación con la formación de productos de hidratación como la estratlingita e hidrotalcita, pues de acuerdo a los resultados del análisis de DRX (Figura 33) la activación de la EGAH favoreció la formación de hidrotalcita y la actividad puzolánica del MK la formación de estratlingita.

En la Figura 40 fue evidente el retraso en el proceso de hidratación de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK con respecto a las pastas de CP sin aditivo y con aditivo SP1, lo que resultó en una disolución lenta del  $C_3S$  para producir el gel CSH y el CH, como se describió en la Figura 39. Sin embargo este efecto fue más significativo para la pasta 10CV-45EGAH-5MK, pues su pico principal se observó a las 12.5 horas, en comparación con la pasta 10CV-35EGAH-5MK que fue a las 8 horas. Esta diferencia fue probablemente debida al mayor contenido de EGAH y al efecto retardante de la CV. De acuerdo a Hwang y Shen<sup>120</sup> el incremento en la cantidad de EGAH reduce el calor de hidratación producido por el  $C_3S$  y  $C_3A$ . Bougara et al<sup>121</sup> investigaron el calor de hidratación de una pasta de cemento reemplazada con 30 y 50% de EGAH, reportando un bajo calor de hidratación a 20°C para todos los sistemas, lo que indicó que la reacción de hidratación es lenta a temperaturas bajas. Langan et al<sup>61</sup> encontraron que durante los primeros minutos de hidratación de pastas de CP con 10 y 20% CV remueven los iones de calcio de la solución, disminuyendo la concentración en las primeras horas y retrasando la nucleación y crecimiento del gel CSH y el CH.

En la Figura 41 se muestran los resultados del análisis de calorimetría isotérmica a 25°C para las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK con el aditivo SP2. La evolución de calor de hidratación de éstas pastas fue menor (60 y 50J/Kg-h, respectivamente) que las de las pastas de CP con aditivo SP1 (190J/Kg-h) y sin éste (115J/Kg-h).

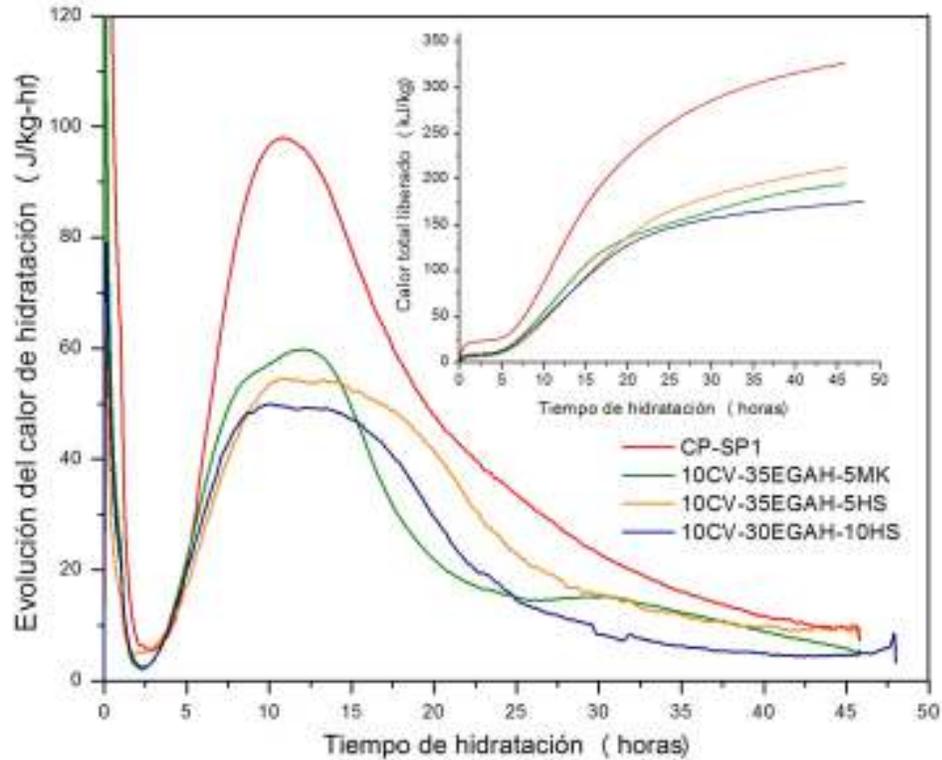
Se ha reportado que esta disminución en el calor de hidratación se debe al efecto de las propiedades físicas y químicas de las adiciones minerales, como la CV, EGAH y MK en la hidratación del CP,<sup>58,59,60,62</sup> pues reaccionan con el CH producido de la reacción de hidratación del CP formando nuevas fases hidratadas, estas reacciones son menos exotérmicas que las reacciones de hidratación del CP.



**Figura 41.-** Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado por la pasta de CP sin aditivo, con SP2 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH y MK fabricadas con el aditivo SP2.

En la Figura 41 también se puede observar que estas curvas también presentaron un tercer pico debido a la actividad puzolánica del MK y la hidratación de la EGAH, como se explicó en los resultados de la Figura 40. Además el retraso del proceso de hidratación durante el período de inducción fue menor para estos sistemas en comparación con los de la Figura 40, debido a la menor adsorción de las moléculas del aditivo SP2 en la superficie de las partículas de cemento como ya se había descrito en la Figura 39.

La Figura 42 muestra los resultados del análisis de calorimetría isotérmica para la pasta con el SP1, haciendo una comparación con el comportamiento de un sistema adicional fabricado con 5 y 10% de HS, en lugar de MK.



**Figura 42.-** Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de la pasta de CP con SP1 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH, MK y HS fabricadas con el aditivo SP1.

Se puede observar que las pastas 10CV-35EGH-5HS y 10CV-30EGAH-10HS no presentaron el pico adicional en la curva de evolución de calor de hidratación en comparación con la pasta 10CV-35EGAH-5MKS, lo cual se puede relacionar a que la actividad puzolánica del MK favoreció la formación de productos de hidratación que contribuyeron a aumentar el calor de hidratación y a que la actividad puzolánica del HS fue menor debido a la presencia de aglomerados de partículas finas, como se observó en la MEB de la Figura 23. Se ha reportado que la reactividad puzolánica del MK y el HS está directamente relacionada con la naturaleza amorfa de su estructura y a su tamaño de partícula fino.<sup>59</sup>

La actividad puzolánica del MK mejoró el desarrollo de RC a edades tempranas tal como se describió en los resultados de la Figura 27. Se ha reportado que la reacción puzolánica del MK contribuye a aumentar el proceso de hidratación durante el período de aceleración, manteniendo el pico principal de evolución de calor aún por debajo del pico del CP. La disminución en el calor de hidratación puede ser debida a: (1) la precipitación de los productos de reacción en las pastas de CP con MK fue menos exotérmica que en las de las pastas de CP, (2) debido a la menor cantidad de cemento utilizado es posible que exista una menor cantidad de productos de hidratación formados<sup>111</sup>.

De acuerdo a la Figura 42, el calor total liberado por la pasta 10CV-30EGAH-10HS fue mayor que el de la pasta 10CV-35EGAH-5MK y se puede asociar a que durante la hidratación de la pasta 10CV-30EGAH-10HS se prolongó el período de desaceleración favoreciendo el proceso de hidratación del CP y a que tanto la reacción puzolánica de la CV y HS como la activación de la EGAH fueron más exotérmicas.

#### *4.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO*

Se seleccionaron probetas representativas de las pastas de CP reemplazadas con EGAH, CV, MK y HS, y las pastas de CP, fabricadas con ambos aditivos curadas a 28 días para analizar el desarrollo de la microestructura, morfología y composición elemental de los productos de hidratación.

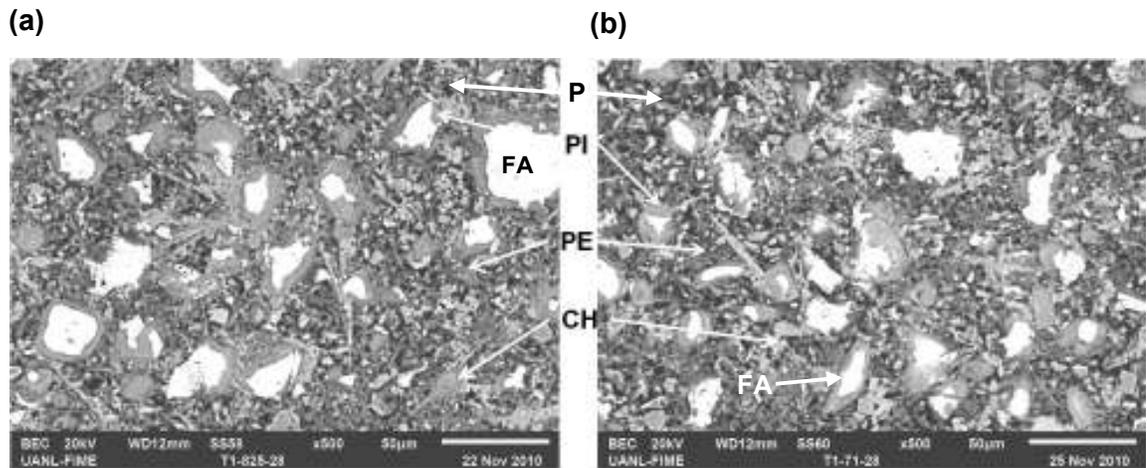
A partir de los resultados obtenidos mediante MEB se evaluó la microestructura de los productos de hidratación de pastas de CP y de las pastas de cemento reemplazadas con EGAH, CV, MK y HS, analizadas utilizando imágenes por electrones retrodispersados (IERD).

Además mediante análisis semi-cuantitativo por espectroscopia por dispersión de energía se evaluó la composición química de los principales productos de hidratación formados en los diferentes sistemas estudiados.

Como se ha reportado anteriormente<sup>4,5,122,123</sup> las IERD permiten observar la microestructura en términos de contraste composicional, de manera que los elementos de mayor número atómico se observan con mayor grado de brillantez. En las pastas de cemento portland endurecidas, se pueden observar en orden descendiente de brillantez, las fases anhidras, el hidróxido de calcio, los productos de hidratación y la porosidad

Para distinguir los productos de hidratación por lo general se consideran dos regiones, los productos internos (PI) que son formados dentro de las fronteras originales del grano de cemento y los productos externos (PE) que son los hidratos formados en los espacios inicialmente ocupados por agua.<sup>124</sup>

En la Figura 43 se observa la microestructura de las pastas de CP con ambos aditivos curadas a 28 días. Para ambos tipos de aditivos se observaron las características previamente reportadas para los cementos hidratados con el mismo nivel de relación agua cemento y tiempo de curado. Estas incluyen porosidad dispersa en la matriz, granos de cemento total y parcialmente hidratados y formación de productos de reacción externos. Como el uso de ambos aditivos influyó en la formación de una microestructura de granos de cemento dispersos e hidratados parcialmente, se observaron PI de CSH que rodean a las fases anhidras (FA) de los granos de cemento. Además se observó la formación de PE, CH y gel CSH. Se ha reportado que el uso de aditivos superplastificantes base policarboxilato en pastas de CP retrasa la formación del gel CSH, sin embargo no modifica la microestructura de los productos de hidratación<sup>71</sup>.



**Figura 43.- Micrografía por electrones retrodispersados de las pastas de CP con (a) aditivo SP1 y (b) aditivo SP2.**

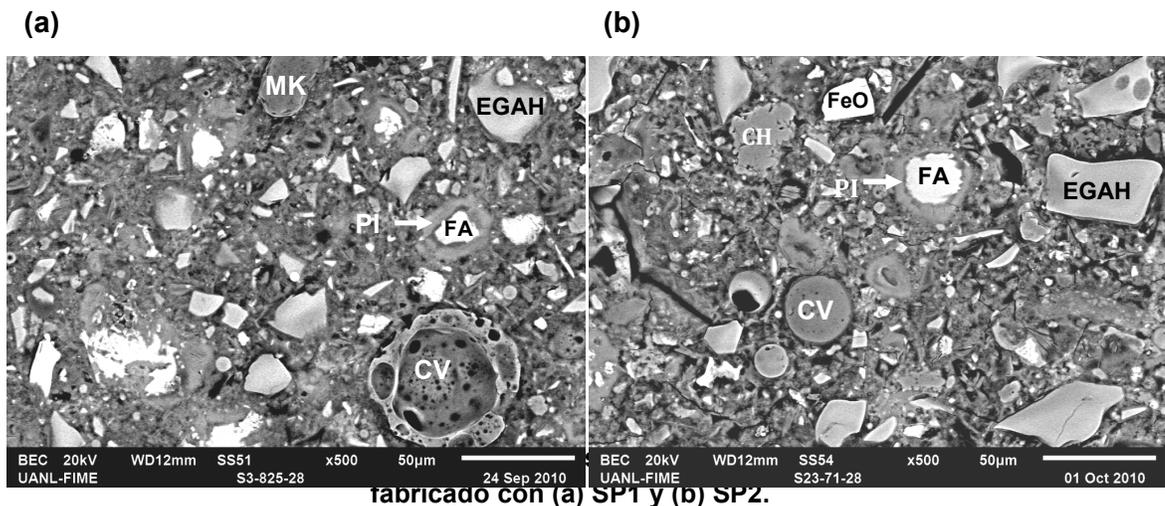
En la Figura 44 se muestran las microestructuras del sistema 10CV-35EGAH-5MK con ambos aditivos. En ambas imágenes se observó la presencia de granos de cemento parcial y totalmente hidratados. Adicionalmente, en la Figura 44.- Micrografía por electrones retrodispersados del sistema 10CV-35EGAH-5MK fabricado con (a) SP1 y (b) SP2.a se observó que el efecto que tuvo el aditivo SP1 resultó en una matriz CSH más densa, con menos porosidad (P) que la microestructura de la pasta hecha con el aditivo SP2 de la Figura 44.- Micrografía por electrones retrodispersados del sistema 10CV-35EGAH-5MK fabricado con (a) SP1 y (b) SP2.b. En ambas imágenes se evidenció la presencia de granos de EGAH de morfología prismática con bordes angulares y de diferente tonalidad de gris, lo que se atribuyó a la reacción de la escoria, este comportamiento también fue observado en la CV; en cambio sólo en la Figura 44a se observó MK hidratado.

Un estudio hecho sobre la microestructura de las pastas de cemento parcialmente reemplazado con EGAH a diferentes tiempos de hidratación y temperatura de curado<sup>53</sup> reportó una morfología angular de las partículas de EGAH de tonalidad similar a la FA de los granos de cemento a un día de curado, cuando la escoria aún no ha reaccionado. En cambio, a 28 días de curado la microestructura cambió y se observan granos de EGAH total y parcialmente hidratados, los productos de hidratación de los granos de EGAH

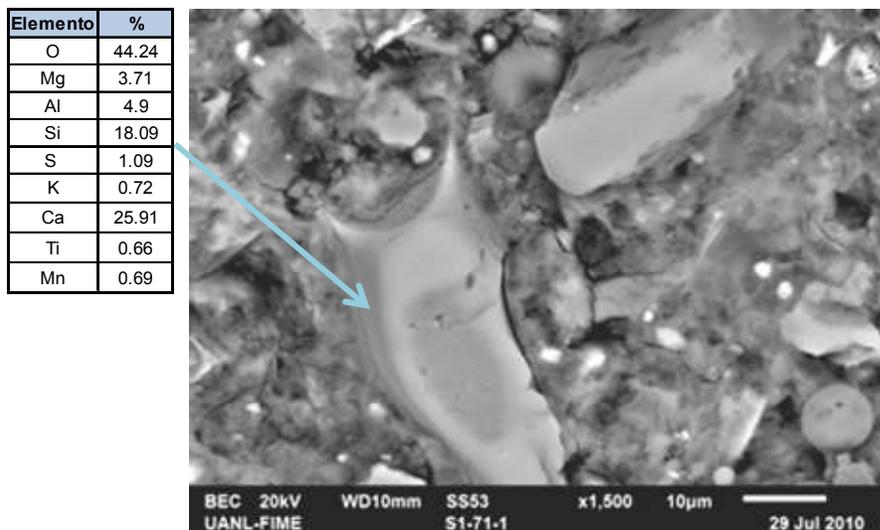
totalmente hidratados se formaron en la frontera de grano de las partículas de EGAH y presentaron una tonalidad más oscura que los productos de hidratación del CP.

También se ha reportado<sup>125,126,127</sup> que para el caso de los granos parcialmente hidratados, los productos de hidratación forman un anillo alrededor de la EGAH anhidra, lo que sugiere que las partículas de EGAH pueden formar algunos productos de hidratación por mecanismo en estado sólido a edades tardías, como por ejemplo la hidrotalcita, la cual se presenta como cristales discretos alargados en forma de plato. Es poco probable observar cristales de hidrotalcita mediante MEB, sin embargo un análisis de la microestructura mediante microscopía de transmisión de electrones se podrían observar cristales de hidrotalcita dispersados en el gel CSH.

En la microestructura de la Figura 44, en (b) se pudo observar claramente CH cerca de la EGAH y FeO y algunos espacios negros de morfología similar a la EGAH, que probablemente se formaron a partir de granos arrancados durante las etapas de pulido<sup>53</sup>, en (a) se observó una menor formación de grietas que en la microestructura de (b). La matriz más densa y compacta de la Figura 44a podría explicar el mejor desarrollo de RC de las pastas fabricadas con el aditivo SP1 a 60 días de curado, como se presento en los resultados de la Figura 27.



Mediante un análisis semi cuantitativo de la composición elemental por energía dispersada se puede conocer los porcentajes atómicos de los elementos que forman los productos de hidratación de la EGAH, en la microestructura de las pastas de cemento compuesto. En la Figura 45 se observaron granos de EGAH parcialmente hidratados y la composición elemental de ésta hizo referencia a que los productos de hidratación de la EGAH formaron una fase inter mezclada con Mg, Al, Si, S, K, Ti, Ca y Mn. Se ha reportado que los granos de EGAH se identifican por su forma angular y su alto contenido de  $\text{Ca}^{+2}$ .<sup>128</sup>

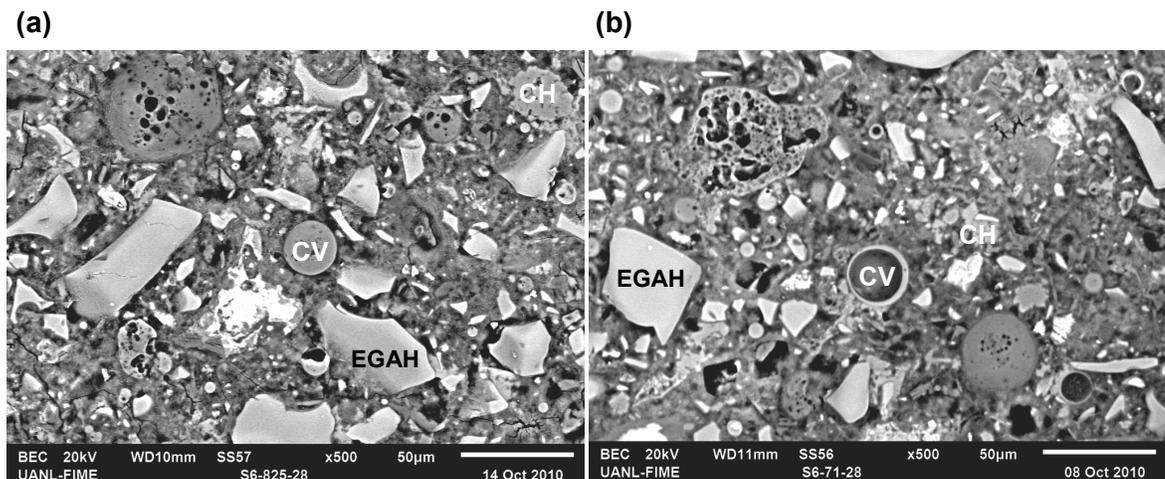


**Figura 45.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación de la EGAH por espectroscopia por dispersión de energía.**

En la Figura 46 se presentan las microestructuras del sistema 10CV-45EGA-5MK fabricado con los dos aditivos. El efecto de los aditivos fue un tanto similar, notándose una matriz de productos externos con mayor porosidad dispersa y espacios negros de morfología similar a la EGAH y la CV, los cuales probablemente se formaron a partir de granos arrancados durante las etapas de pulido, además en ambas micrografías se presentó CV de morfología circular con porosidad o huecos, igual que la reportada en los resultados de la Figura 19.

En la Figura 46a se evidenció una mayor cantidad de grietas que para (b) y que las micrografías de la Figura 45. La mayor porosidad y presencia de grietas podrían explicar el menor desarrollo de RC de los sistemas con 60% de reemplazo del CP, tal como se mostró en la Figura 28.

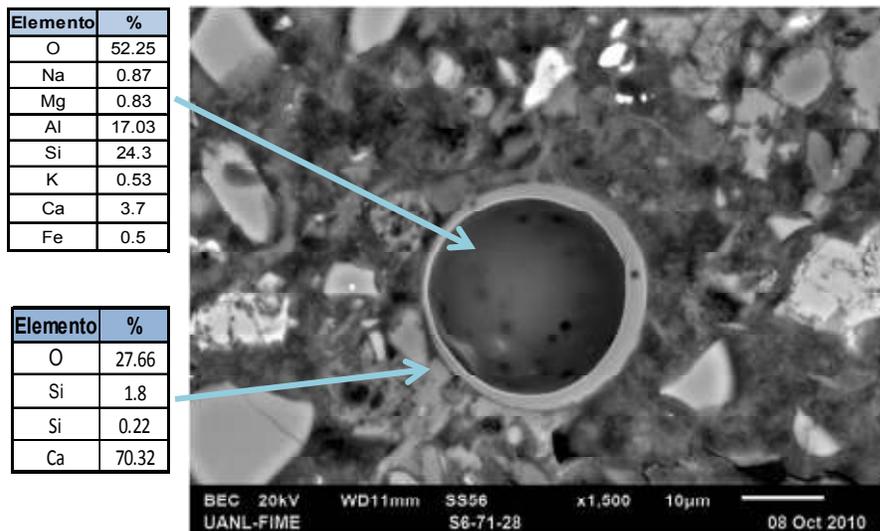
En estas micrografías se pueden hacer similares observaciones a las realizadas en la Figura 45, sin embargo, en la Figura 46b se pudo notar la CV rodeada de un marcado anillo de reacción de tonalidad gris claro y CV sin anillo de reacción, también se observó EGAH de menor tamaño, pero de igual morfología y parcialmente hidratada por la ligera diferencia de tonalidad de gris.



**Figura 46.- Micrografía por electrones retrodispersados del sistema 10CV-35EGAH-5MK fabricado con (a) SP1 y (b) SP2.**

Estudios hechos sobre la microestructura de los productos de hidratación de la CV en pastas de CP o en mezclas activadas alcalinamente<sup>129, 130, 131</sup> han demostrado que las partículas de CV se reconocen por su morfología esférica y que la presencia de anillos de tonalidad gris claro en la frontera de grano de las partículas de CV es signo de su reacción puzolánica, dicho anillo consiste de una capa radial de CSH formado dentro de la frontera de grano original de la partícula de CV.

Adicionalmente, las partículas de CV se diferencian por su alta composición de aluminio y silicio. En la Figura 47 es posible observar la composición en porcentaje atómico de la partícula de CV parcialmente hidratada, la cual presenta un anillo de reacción alrededor del grano de CV anhidro y es rica en aluminio y silicio. También se puede observar que cerca del anillo de reacción se identificó CH, lo cual evidencia la reactividad puzolánica de la CV con el CH, producto de hidratación del CP<sup>132</sup>. Se ha reportado que en la superficie de las partículas de CV se forman CH y CSH debido a mecanismos de disolución y precipitación, los cuales requieren de la difusión de iones calcio del C<sub>3</sub>S hacia la superficie de la partícula de CV<sup>5</sup>.



**Figura 47.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación de la CV por espectroscopia por dispersión de energía.**

Uno de los productos de hidratación identificados en el análisis por DRX fue la etringita. Esta fase estuvo presente en la mayoría de las pastas de cemento compuesto. En la Figura 48 y en la Figura 49 se pudo observar la morfología y composición típica de la etringita y una mezcla de otras fases debido a la presencia de Si, K, Mg en la composición de la parte analizada, la cual pudo ser estratlingita.

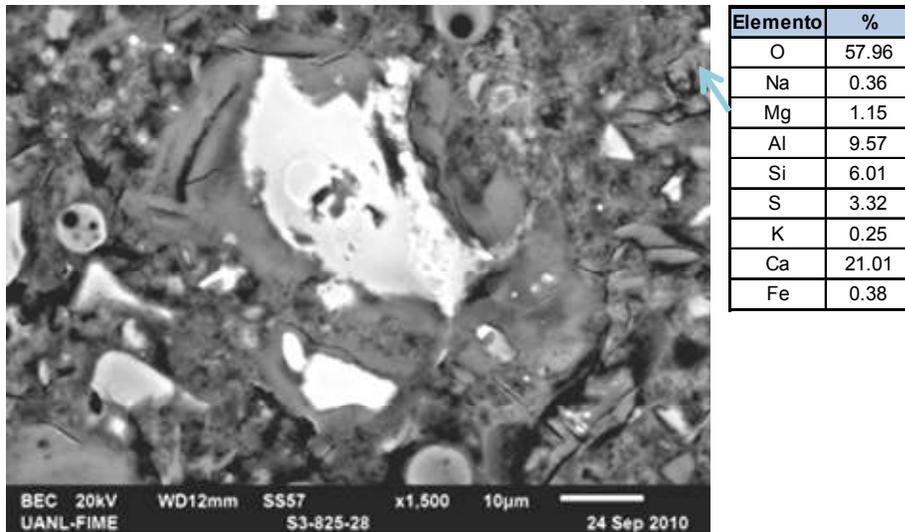


Figura 48.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación del sistema 10CV-35EGAH-5MK fabricado con SP1 por espectroscopia por dispersión de energía.

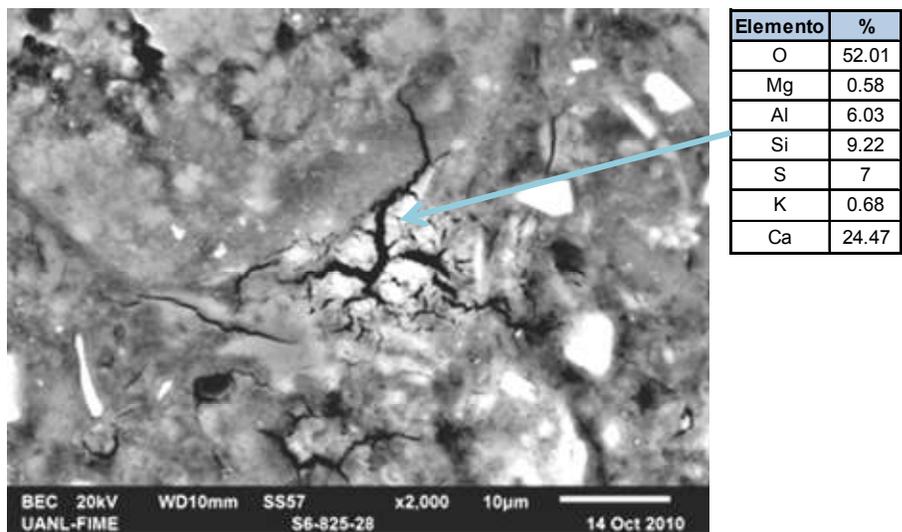


Figura 49.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación del sistema 10CV-45EGAH-5MK por espectroscopia por dispersión de energía.

La presencia de etringita es inevitable y no siempre resulta catastrófica debido a que en algunos casos proporciona beneficios. La etringita es el primer producto de hidratación estable del  $C_3A$  y se forma en tales cantidades como iones sulfato estén disponibles para la reacción<sup>5</sup>. La formación de etringita incrementa su volumen en 164% y la formación del gel CSH lo hace en un 17%. Por lo tanto la generación de  $AF_t$  densifica la matriz e incrementa la resistencia temprana de los materiales cementantes muy significativamente<sup>133</sup>.

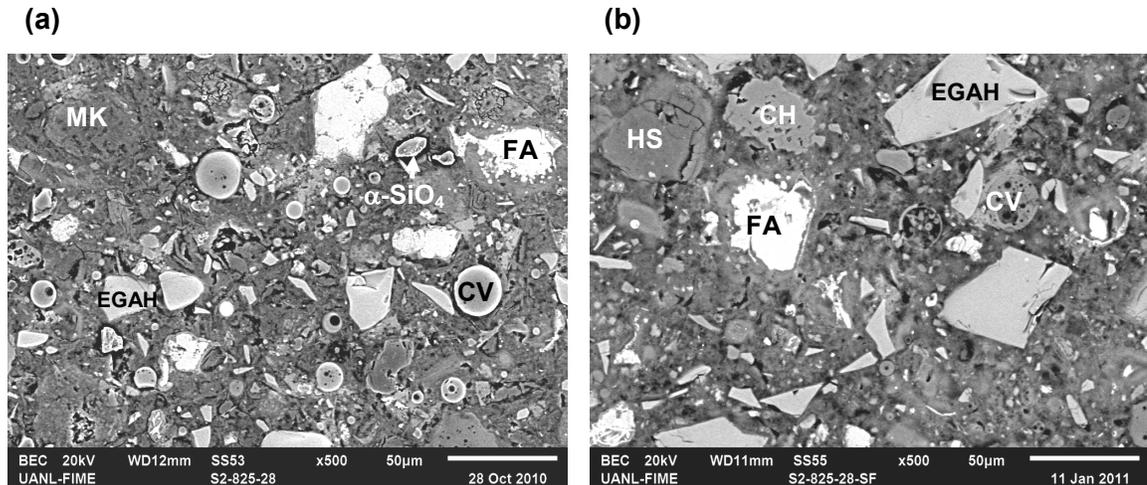
Así mismo en análisis microestructurales Lee observó que la etringita disminuye la porosidad total e incrementa la proporción de poros pequeños cuando se forma en etapas iniciales, el caso contrario sucede cuando se forma a edades tardías<sup>134</sup>.

La estratlingita es uno de los productos de hidratación de la reacción puzolánica del MK en pastas de CP, como aluminosilicato de calcio hidratado pudo haber servido como superficie de reacción con los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  de la solución de poros de la pasta de cemento compuesto<sup>113</sup>.

La formación de ambas fases y demás productos de hidratación densificaron la matriz, lo cual favoreció el desarrollo de la RC de los sistemas fabricados con el aditivo SP1, en especial al sistema 10CV-35EGAH-5MK de la Figura 48, pues en base a los resultados de RC de la Figura 30 fue el que mostró la mejor RC a 60 días de curado.

En la Figura 50 se puede observar la microestructura de los sistemas 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-30EGAH-10HS con el aditivo SP1. En la microestructura del sistema con CV-EGAH-MK (a) se pudo observar CV rodeada de un anillo de reacción de tonalidad más clara, y MK hidratado. En cambio en la micrografía (b) el efecto de adicionar HS en lugar de MK fue que el HS hidratado era más denso, observándose un aglomerado de tonalidad más oscura y de mayor tamaño, y además la CV no presentaba anillo de reacción.

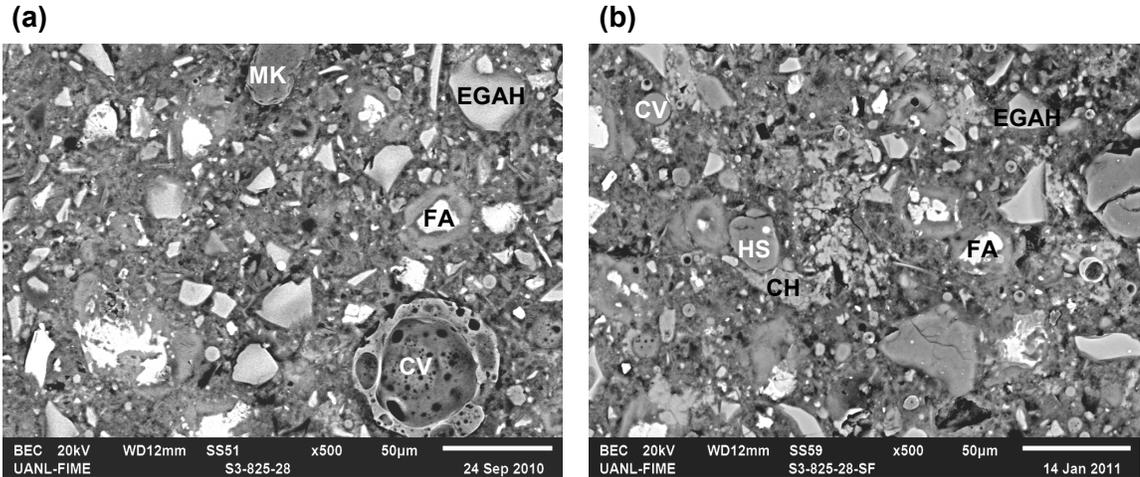
En ambas microestructuras se evidenció fases anhidras del CP, CH, granos de EGAH y porosidad dispersa en la matriz. Sin embargo la microestructura de (a) tenía una matriz más densa debido a la formación de productos de hidratación como la estratlingita e hidrotalcita a 28 días de curado de acuerdo a los resultados de la Figura 37.



**Figura 50.- Micrografía por electrones retrodispersados de los sistemas 10CV-30EGAH-10MK (a) y 10CV-30EGAH-10HS (b) fabricados con SP1.**

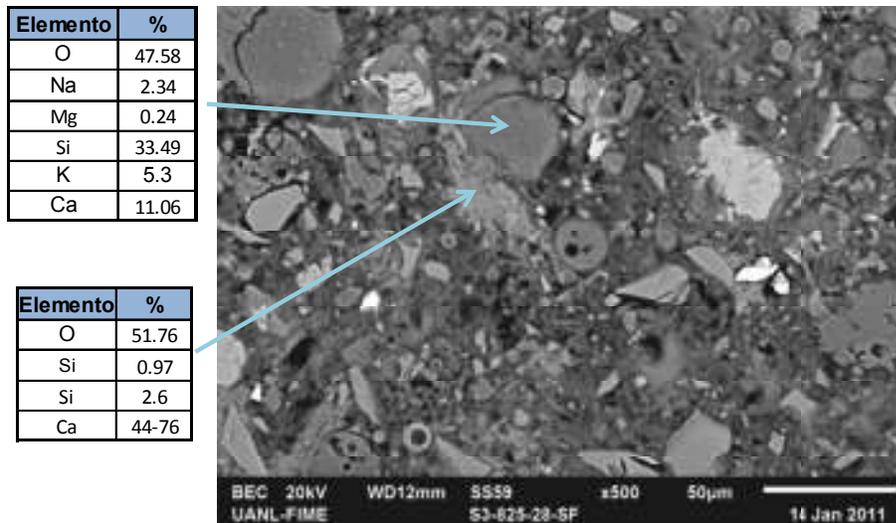
En la Figura 51 se muestra la microestructura de los sistemas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-35EGAH-5HS fabricados con SP1. En la microestructura del sistema adicionado con MK (a) se pudo observar una matriz de productos de reacción más densa que la del sistema adicionado con HS (b), la cual presentó mayor porosidad y cantidad de grietas. La matriz densa del sistema 10CV-35EGAH-5MK se debe a la formación de productos de hidratación como la estratlingita e hidrotalcita de acuerdo con los resultados de DRX de la Figura 38, lo cual mejoró el desarrollo de RC tal como se mostró en la Figura 29. Además en (a) se observó un aluminosilicato hidratado de tonalidad oscura, similar a la tonalidad del HS hidratado de la microestructura (b).

Se ha reportado que granos ricos en Al y Si de diferente tonalidad gris oscuro corresponden a granos de MK hidratados, lo cual se relaciona con la reacción gradual del MK con el agua y el CH por mecanismo en estado sólido<sup>128</sup>. El HS también se hidrata y reacción con el CH para formar una capa silicatos de calcio hidratados, la cual se muestra de tonalidad gris oscuro.<sup>5</sup> De acuerdo a los resultados del análisis de calorimetría isotérmica por conducción, el efecto de adicionar 5% de HS fue aumentar el calor total liberado por el sistema 10CV-35EGAH-5HS por encima del sistema 10CV-35EGAH-5MK.



**Figura 51.- Micrografía por electrones retrodispersados de los sistemas 10CV-35EGAH-5MK (a) y 10CV-35EGAH-5HS (b) fabricados con SP1.**

Este comportamiento se relaciona con la actividad puzolánica del HS. En la Figura 52 se observa HS hidratada de composición elemental rica en Si y Ca junto a CH de composición alta en Ca. Se ha reportado que el HS se constituye de SiO<sub>2</sub> amorfa que reacciona con el CH y forma un gel adicional CSH.<sup>5</sup> Sin embargo, la actividad puzolánica del MK favoreció la formación de otros productos de hidratación que densificaron la matriz, los cuales favorecieron el desarrollo de RC.



**Figura 52.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación del sistema 10CV-35EGAH-5HS por espectroscopia por dispersión de energía.**

# CAPITULO 5

## 5 DISCUSIÓN GENERAL

El alcance de esta sección es complementar la interpretación de resultados y discutir el efecto que tienen los materiales de reemplazo, ceniza volante, escoria granulada de alto horno, metakaolin y humo de sílice sobre el proceso de hidratación del cemento portland en pastas de cemento fabricadas con dos aditivos superplastificantes.

En base a los resultados de los ensayos de RC, análisis de DRX, MEB y calorimetría isotérmica por conducción nos enfocamos en lo siguiente:

## 5.1 EFECTO DE LOS MATERIALES DE REEMPLAZO

### 5.1.1 CENIZA VOLANTE

El nivel de reemplazo de la CV se mantuvo en un 10% en todas las pastas de cemento compuesto, y solo se estudió el efecto del reemplazo de CV en pastas de cemento portland. La RC de las pastas de CP con 10% de CV fueron superiores a las de las pastas de CP con 15% de MK y de las pastas de CP con 45%EGAH, debido a la reactividad de la CV con el CH de la hidratación del CP, como lo evidenció el anillo de reacción de la microestructura de las pastas de cemento compuesto, y a que no se formaron otras fases de hidratación, como la etringita.

### 5.1.2 ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO

Las pastas de CP reemplazadas con 10%CV-35%EGAH-5%MK y las reemplazadas con 10%CV-45%CV-5%MK, usando los dos aditivos superplastificantes, desarrollaron las mejores RC a 60 días curado, dicho comportamiento se relacionó con el alto contenido de EGAH, pues de acuerdo a los resultados del análisis de calorimetría isotérmica por conducción, el efecto del reemplazo de EGAH se observó después del período de aceleración, identificándose un pico adicional en la curva de calor de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con 10%CV-35%EGAH-5%MK y las reemplazadas con 10%CV-45%EGAH-5%MK, en comparación con la curva de calor de hidratación de las pastas de CP, lo que evidenció la actividad de la EGAH a edades tardías y el cambio en el mecanismo de reacción del proceso de hidratación del CP.

También fue posible relacionar el pico adicional con el nivel de reemplazo de la EGAH, notándose que a mayor porcentaje de reemplazo de EGAH, el mecanismo de reacción de hidratación de la EGAH provocó que la cinética fuera más lenta, debido a la conversión de más cantidad de EGAH respecto al tiempo. Además la EGAH promovió la formación de la fase hidrotalcita, uno de sus posibles productos de hidratación. La formación de hidrotalcita fue más significativa a 28 días de curado para la pasta de CP reemplazada con 10%CV-45%EGAH-5%MK.

Otro de los efectos del reemplazo de EGAH fue que el pico principal de la curva de calor de hidratación de las pastas de CP con CV, EGAH y MK, el cual fue menor en comparación con la curva de calor de hidratación de las pastas de CP, siendo aún menor con altos reemplazos de EGAH. Este comportamiento se atribuyó a el proceso de hidratación del  $C_3S$  y el  $C_3A$  del cemento portland fue más exotérmico que el proceso de hidratación de la EGAH.

### *5.1.3 METACAOLIN*

La actividad puzolánica del MK benefició el desarrollo de RC a un día de curado, lo cual se observó en las pastas de CP reemplazadas con 15% de MK, en las pastas de CP reemplazadas con 10%CV-25%EGAH-15%MK y en las reemplazadas con 10%CV-35%EGAH-15%MK, fabricadas con los dos aditivos superplastificantes base policarboxilato. De acuerdo a los resultados de DRX, la actividad puzolánica del MK se notó por la disminución de la intensidad de reflexión del pico característico del CH en la posición angular  $2\theta$  de  $34.3^\circ$ , comportamiento que fue más significativo en las pastas de CP con 15% de MK y en las pastas de cemento compuesto con mayor porcentaje de reemplazo de MK a uno y 28 días de curado. Sin embargo, el desarrollo de RC a edades tardías no estuvo influenciado por el 15% de reemplazo de MK.

La reacción de hidratación del MK en las pastas de CP y en las pastas de cemento compuesto produjo las fases estratlingita y etringita. La intensidad de reflexión del pico característico de la estratlingita en la posición  $2\theta$  de  $31.08^\circ$  fue menor en las pastas de cemento compuesto reemplazadas con 5% de MK a uno y 28 días de curado, y la intensidad de reflexión del pico característico de la etringita fue más significativa a un día de curado en las pastas con 15% de reemplazo de MK. La formación de etringita se atribuyó la reacción preferencial del  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  reactiva del MK con los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  del CP, lo cual se hizo evidente en la microestructura de las pastas de cemento compuesto.

El efecto del MK en el desarrollo de calor de hidratación de las pastas de cemento compuesto se comparó con el efecto de reemplazarlo por HS. La curva de evolución de calor de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con 10%CV-35%EGAH-5%MK no dio información sobre la menor contribución de liberación de calor de la reacción del MK en las pastas de cemento compuesto en comparación con la pasta de CP reemplazada con 10%CV-35%EGAH-5%HS. También fue evidente la diferencia en las curvas de evolución del calor de hidratación entre estas pastas de cemento compuesto, puesto que el efecto de adicionar HS no produjo un pico adicional como en el caso de la pasta de cemento compuesto con MK, lo cual se atribuyó a que el mecanismo de reacción del HS en la pasta de cemento compuesto fue distinto al del MK, prolongando el período de desaceleración y reduciendo el calor de hidratación debido a los procesos de hidratación del HS, la EGAH y la CV. Esta diferencia se relaciona con el desarrollo de RC de estas pastas, existiendo mejores RC en la pasta de cemento compuesto con 5% de MK que en las pastas de cemento compuesto con 5% y 10% de HS a uno y 60 días de curado. El resultado esperado era que el HS mejorará la RC, sin embargo los resultados mostraron otro comportamiento, siendo posible que el HS no tuviera la actividad puzolánica óptima debido al aglomeramiento de sus partículas de tamaño más fino que el MK.

#### *5.1.4 HUMO DE SÍLICE*

La mayor actividad puzolánica del HS se observó en la pasta de CP reemplazada con 10%CV-30%EGAH-10%HS, debido a la disminución en la intensidad de reflexión de la fase CH en la posición angular  $2\theta$  de  $34.3^\circ$ , esto en comparación con la pasta de 10%CV-30%EGAH-10%MK, pues conforme se redujo el nivel de reemplazo de HS a 5%, la actividad puzolánica del MK tomaba ventaja.

El efecto del HS en la formación de productos de hidratación en las pastas de cemento compuesto fue evitar la formación de la fase etringita, además al adicionar 10% de HS sólo identificó la formación de hidrotalcita, debido a la hidratación de la EGAH, a un día de curado. La hidrotalcita también se presentó en la pasta de cemento compuesto reemplazada con 10%CV-35%EGAH-5%HS, a 28 días de curado.

El nivel de reemplazo de HS tuvo un efecto en el calor liberado por las pastas de cemento compuesto, siendo un proceso más exotérmico el de la pasta de 10%CV-35%EGAH-5%HS, sin embargo su mecanismo de reacción fue distinto al de la pasta de cemento compuesto con 10%CV-35%EGAH-5%MK. La evolución del calor de hidratación fue mayor para la pasta de CP reemplazada con 10%CV-35%EGAH-5%HS, en comparación con la pasta reemplazada con 10%CV-30%EGAH-10%HS.

## **5.2 EFECTO DE LOS ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES BASE POLICARBOXILATO**

### *5.2.1 ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE SP1*

La principal diferencia de este aditivo en comparación con el aditivo SP2, fue la presencia de una banda de absorción en la región de  $1200\text{cm}^{-1}$  del espectro

FTIR, la cual se atribuyó a las vibraciones por tensión del grupo funcional éter, C-O. Esto provocó un efecto distinto en el proceso de hidratación de la pasta de CP, aumentando la dispersión de las partículas de cemento y retrasando su proceso de hidratación, lo que dio lugar a que la disolución del  $C_3A$  y los iones  $SO_4^{-2}$  en la solución de poros promovieran la formación de la fase etringita, perdurando a edades tardías, tal como lo mostraron los resultados de DRX. Este comportamiento mejoró el desarrollo de RC a edades tempranas en comparación con la pasta de CP.

De acuerdo a los resultados de calorimetría isotérmica por conducción, el calor liberado por el proceso de hidratación de la pasta de CP con el aditivo SP1 fue menor que el de la pasta de CP con el aditivo SP2 y el de la pasta de CP. También la evolución del calor de hidratación de la pasta de CP con el aditivo SP1 fue menor, atribuyendo este comportamiento al mayor tiempo de retraso del proceso de aceleración, donde se lleva a cabo la nucleación y crecimiento del gel CSH.

El efecto del aditivo SP1 en la pasta de CP reemplazada con 45% de EGAH favoreció la formación de la fase hidrotalcita, tal como lo revelaron los resultados de DRX, al presentar mayor intensidad de reflexión del pico característico de la hidrotalcita en la posición angular  $2\theta$  de  $11.76^\circ$ .

El efecto del uso del aditivo SP1 en las pastas reemplazadas con 50% de CV, EGAH y MK a diferentes niveles de reemplazo fue mejorar la RC en aproximadamente un 10% en comparación con las mismas pastas de cemento compuesto fabricadas con el aditivo SP2. Además, el aditivo SP1 promovió la formación de hidrotalcita y estratlingita a uno y 28 días de curado en las pastas de CP reemplazadas en 50% con CV, EGAH y MK, y en las pastas con reemplazo de 60% de CV, EGAH y MK. En base a la mayor intensidad de reflexión de su pico característico, se identificó la etringita en las pastas de CP

con reemplazo del 50% con CV, EGAH y MK a un día de curado, y a 28 días de curado sólo se hizo presente en las pastas con mayor contenido de MK.

El análisis de calorimetría isotérmica por conducción de la pasta de CP reemplazada con 10%CV-35%EGAH-5%MK y la pasta de CP reemplazada con 10%CV-45%EGAH-5%MK, fabricadas con el aditivo SP1, mostraron que el uso del aditivo SP1 provocó que el calor liberado durante el proceso de hidratación de éstas pastas de cemento compuesto fuera mayor que el de las pastas de cemento compuesto fabricadas con el aditivo SP2, además de retrasar el proceso de hidratación.

También el aditivo SP1 mejoró la RC de la pasta de CP reemplazada con 10% de CV después de 14 días de curado, en comparación con la pasta de CP reemplazada con 10% de CV fabricada con el aditivo SP2.

### *5.2.2 ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE SP2*

La diferencia del aditivo SP2 en comparación con el aditivo SP1 fue la presencia de banda de absorción en la región de  $1575\text{cm}^{-1}$  y  $1402\text{cm}^{-1}$  del espectro FTIR, las cuales se atribuyeron a la presencia de enlaces C=O de sales de carboxilatos; esto causó que el aditivo SP2 usado en la fabricación de pastas de CP mejorará la resistencia a la compresión del CP y su efecto en el proceso de hidratación fue aumentar significativamente el calor liberado, y presentar una evolución de calor de hidratación mayor que las pastas de CP, y que las pastas de CP fabricadas con el aditivo SP1. Durante el proceso de hidratación de la pasta de CP con el aditivo SP2 se formó la fase etringita a un día de curado, sin embargo, a 28 días de curado la intensidad de reflexión del pico característico de ésta fase se hizo casi nula.

El aditivo SP2 benefició el desarrollo de RC en la pasta de CP reemplazada con 15% de MK después de 7 días de curado, mostrando RC por encima de la pasta de CP reemplazada con 15% de MK fabricada con el aditivo SP1.

La trabajabilidad y dispersión que el aditivo SP2 tuvo sobre el MK también se hizo evidente en los patrones de DRX, pues la intensidad de reflexión de la fase CH disminuyó en mayor proporción en las pasta de CP reemplazada con 15% de MK fabricada con el aditivo SP2, atribuyendo esto a la mayor actividad puzolánica del MK. Además el aditivo SP2 promovió la formación de la fase estratlingita, pues la intensidad de reflexión de su pico característico fue mayor en la pasta de CP con 15% de MK fabricada con este aditivo.

El aditivo SP2 también favoreció la formación de la fase estratlingita en las pastas de CP reemplazadas en un 50% por los materiales CV, EGAH y MK a un día de curado, y no la formación de hidrotalcita como para el caso de las pastas de cemento compuesto fabricadas con el aditivo SP1. A 28 días de curado la hidrotalcita se formó sólo en las pastas de menor nivel de reemplazo de MK, mostrándose también una reducción en la intensidad de reflexión del pico característico de la estratlingita. En las pastas de CP reemplazadas en un 60% con los materiales CV, EGAH y MK, el efecto del aditivo SP2 fue diferente, pues a un día de curado la fase hidrotalcita se hizo presente en el patrón de DRX de éstas pastas. A 28 días de curado el comportamiento fue similar al de las pastas de CP reemplazadas en un 50%.

Al comparar las curvas de evolución de calor de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con 10%CV-35%EGAH-5%MK y las reemplazadas con 10%CV-45%EGAH-5%MK fabricadas con el aditivo SP2, con las pastas fabricadas con el aditivo SP1 se observó que el pico principal de la curva de calor de hidratación de las pastas de cemento compuesto fabricadas con el aditivo SP2 era menor que el de las pastas de cemento compuesto fabricadas con el aditivo SP1.

Además el proceso de hidratación de las pastas de cemento compuesto fabricadas con el aditivo SP2 liberó menor cantidad de calor en comparación con las pastas de cemento compuesto fabricadas con el aditivo SP1 y que las pastas de CP fabricadas con el aditivo SP2. El calor liberado debido al proceso de hidratación del CP estuvo por encima del calor liberado por las pastas de cemento compuesto usando los dos aditivos superplastificantes.

# CAPITULO 6

## 6 CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se fabricaron pastas de cemento portland y pastas de cemento portland reemplazadas con ceniza volante, escoria granulada de alto horno con dos aditivos superplastificantes base policarboxilato diferentes, y fue evidente el efecto que produjo el nivel de reemplazo y el uso de aditivos superplastificantes en el proceso de hidratación del cemento portland.

En base al análisis de resultados de las diferentes técnicas de caracterización de materiales, se concluyó lo siguiente:

1.- La CV mejoró el desarrollo de RC en pastas de CP reemplazadas con 10% de CV, y fue más significativo en las pastas fabricadas con el aditivo SP1.

2.- El nivel de reemplazo óptimo de la EGAH en pastas de CP reemplazadas con CV, EGAH y MK, fue de 35% y 45%. Este porcentaje de reemplazo favoreció el desarrollo de RC a edades de 60 días de curado, siendo mayor en la pasta de CP reemplazada con 10%CV-35%EGAH-5%MK.

3.- El proceso de hidratación de la EGAH produjo la fase hidrotalcita, favoreciéndose en las pastas con mayor reemplazo de EGAH.

4.- El calor liberado por la hidratación de la EGAH en la pasta de CP reemplazada con 10%CV-35%EGAH-5%MK modificó la curva de evolución de calor de hidratación del CP, mostrando un pico adicional, que se prolongaba a mayor nivel de reemplazo de EGAH. Esto implicó un proceso de hidratación más exotérmico para la pasta fabricada con el aditivo SP1.

5.- La actividad puzolánica del MK se favoreció en las pastas de cemento con mayor nivel de reemplazo de MK a un día de curado, lo que favoreció el desarrollo de RC.

6.- La hidratación del MK y la reacción puzolánica con el CH de la hidratación del CP, favorecieron la formación de las fases estratlingita y etringita en las pastas de CP con 15% de MK y en las pastas de CP reemplazadas con CV, EGAH y MK.

7.- La actividad puzolánica del MK estuvo por encima de la actividad puzolánica del HS, presentando mayor RC la pasta de CP reemplazada con 10%CV-35%EGAH-5%MK a uno y 60 días de curado, pues a pesar de que el proceso de hidratación de la pasta de CP reemplazada con CV, EGAH y HS fue más exotérmico que el de la pasta de CP reemplazada con CV, EGAH y MK, el mecanismo de reacción de la hidratación del MK favoreció el desarrollo de RC.

8.- El aditivo SP1 y el aditivo SP2 resultaron ser una mezcla de polímeros de distinta composición química, sin embargo, la principal diferencia que se estableció entre ellos fue el enlace adicional de C-O del grupo funcional éter para el aditivo SP2, y el enlace adicional C=O de sales tipo carboxilato en el aditivo SP2.

9.- El aditivo SP1 dispersó en mayor proporción la pasta de CP, retrasando la nucleación y crecimiento del gel CSH, y promovió la formación de etringita a uno y 28 días de curado en la pasta de CP y en las pastas de CP reemplazadas con CV, EGAH y MK.

10.- El aditivo SP2 aumentó la liberación de calor en la hidratación del CP, siendo un proceso más exotérmico.

11.- El aditivo SP1 mejoró el proceso de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con CV, EGAH y MK, con reemplazos altos de EGAH y bajos de MK, mostrando mayor calor de hidratación en el pico principal de la curva de evolución de calor de hidratación.

12.- El aditivo SP1 promovió la hidratación de la EGAH, favoreciendo la formación de la fase hidrotalcita en la pasta de CP reemplazada con 45% de EGAH, y en las pastas de CP reemplazadas con CV, EGAH y MK.

13.- El aditivo SP2 promovió la hidratación del MK, favoreciendo la formación de la fase estratlingita a uno y 28 días de curado, siendo más significativo a mayor nivel de reemplazo de MK.

14.- El aditivo SP2 favoreció la formación de etringita en las pastas con reemplazo del 15% de MK a un día de curado, a 28 días de curado no se identificó ésta fase.



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Producción global de cemento y emisiones netas de CO <sub>2</sub> . .....	5
Figura 2.- Representación esquemática de la hidratación del cemento, (1) Período de pre-inducción, (2) Período de inducción, (3) Período de aceleración, (4) Período de desaceleración, (5) Difusión – reacciones controladas.....	14
Figura 3.- Reacciones de hidratación de las fases minerales del cemento portland. ....	17
Figura 4.- Desarrollo de la microestructura y formación de fases durante la hidratación del cemento portland hasta 90 días de curado.....	20
Figura 5.- Diagrama ternario sílice, calcio y alúmina que muestra la composición química aproximada del cemento portland y los materiales de reemplazo empleados en construcción. 24	
Figura 6. - Copolímeros de policarboxilato. ....	40
Figura 7.- Diagrama general de la metodología experimental planteada.....	46
Figura 8.- Procesamiento de la escoria granulada de alto horno. ....	48
Figura 9.- Procesamiento de la ceniza volante.....	49
Figura 10.- Procesamiento del Humo de Sílice. ....	50
Figura 11.- Fabricación de las probetas de pasta de cemento; (1) Preparación de los materiales, (2) Homogeneizado, (3) Mezclado, (4) Vaciado, (5) Vibrado, (6 y7) Probetas en condiciones de 100% humedad y temperatura ambiente.....	56
Figura 12.- Ensayo de resistencia a la compresión en cubos de pasta de cemento. ....	57
Figura 13.- Calorímetro Isotérmico; (1) Celdas exteriores, (2) Celda interior, (3) Dispositivo de adquisición de datos , (4) Fuente de poder, (5) Software, (6) Baños a temperatura constante..	59
Figura 14.- Celda exterior e interior; (1) Resistencia – Cobre, (2) Sensor, (3) Cable del sensor, (4 y 5) Cable resistencia - dispositivo adquisición de datos, (6) Manguera de entrada de agua.	60
Figura 15.- Patrón de difracción de rayos-X del cemento portland utilizado. ....	65
Figura 16.- Patrón de difracción de rayos-X de la escoria granulada de alto horno. ....	67
Figura 17.- EGAH después de la molienda de 40 minutos, en (a) MEB a 500X; (b) distribución de tamaño de partícula. ....	68
Figura 18.- Patrón de difracción de rayos-X de la CV. ....	69
Figura 19.- MEB de la ceniza volante, (a) a 250X y (b) a 2500X. ....	70

Figura 20.- Patrón de difracción del metacaolín y del caolín.....	71
Figura 21.- Metacaolín, (a) MEB a 2000X y (b) la distribución de tamaño de partícula.....	72
Figura 22.- Patrón de difracción del humo de sílice.....	72
Figura 23.- MEB del humo de sílice, (a) a 5,000X y (b) a 85,000X.....	73
Figura 24.- Comparativa FT-IR entre los aditivos SP1 y SP2.....	74
Figura 25.- Resistencia a la compresión de las pastas de CP con aditivo y sin aditivo superplastificante.....	81
Figura 26.- Resistencia a la compresión de los sistemas binarios fabricados con el aditivo SP1 y SP2.....	82
Figura 27.- Resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland reemplazadas al 50% con CV, EGAH y MK usando el aditivo SP1 y SP2.....	84
Figura 28.- Resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland reemplazadas al 60% con EGAH, CV y MK usando el aditivo SP1 y SP2.....	85
Figura 29.- Resistencia a la compresión de pastas de CP reemplazadas en un 50% con CV, EGAH, MK y su comparativa con HS usando el aditivo SP1.....	86
Figura 30.- Sistemas que desarrollaron las mejores resistencias a la compresión a 60 días de curado.....	87
Figura 31.- Patrón de difracción de la pasta de CP, la pasta con el aditivo SP1 (CP-SP1) y la pasta con el aditivo SP2 (CP-SP2) a 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita.....	89
Figura 32.- Patrón de difracción de las pastas de CP reemplazadas con 10%CV, las de 15%MK y las de 45%EGAH a 28 días de curado, fabricadas con (a) aditivo SP1 y (b) aditivo SP2. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita, S Estratlingita, β Belita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.....	91
Figura 33.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 50% con CV, EGAH y MK, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.....	93
Figura 34.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 50% con EGAH, CV y MK, usando el aditivo SP2, (a) un día de curado y (b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.....	96
Figura 35.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 60% con EGAH, CV y MK, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita, S Estratlingita, α cuarzo, ● Hidrotalcita.....	98

Figura 36.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 60% con EGAH, CV y MK, usando el aditivo SP2, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita, S Estratlingita, $\alpha$ cuarzo, ● Hidrotalcita.....	99
Figura 37.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 30% de EGAH, 10% de CV, 10% de MK-HS, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita, S Estratlingita, $\alpha$ cuarzo, ● Hidrotalcita. ....	101
Figura 38.- Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 35% de EGAH, 10% de CV, 5% de MK-HS, usando el aditivo SP1, a) un día de curado y b) 28 días de curado. † Portlandita, C Calcita, ★ Alita, ▲ Etringita, S Estratlingita, $\alpha$ cuarzo, ● Hidrotalcita. ....	102
Figura 39.- Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de las pastas de CP sin aditivo y con los aditivos SP1 y SP2. ....	104
Figura 40.- Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de la pasta de CP sin aditivo, con SP1 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH y MK fabricadas con el aditivo SP1. ....	108
Figura 41.- Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado por la pasta de CP sin aditivo, con SP2 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH y MK fabricadas con el aditivo SP2. ....	110
Figura 42.- Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de la pasta de CP con SP1 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH, MK y HS fabricadas con el aditivo SP1. ....	111
Figura 43.- Micrografía por electrones retrodispersados de las pastas de CP con (a) aditivo SP1 y (b) aditivo SP2. ....	114
Figura 44.- Micrografía por electrones retrodispersados del sistema 10CV-35EGAH-5MK fabricado con (a) SP1 y (b) SP2. ....	115
Figura 45.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación de la EGAH por espectroscopia por dispersión de energía. ....	116
Figura 46.- Micrografía por electrones retrodispersados del sistema 10CV-35EGAH-5MK fabricado con (a) SP1 y (b) SP2. ....	117
Figura 47.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación de la CV por espectroscopia por dispersión de energía. ....	118
Figura 48.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación del sistema 10CV-35EGAH-5MK fabricado con SP1 por espectroscopia por dispersión de energía. ....	119
Figura 49.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación del sistema 10CV-45EGAH-5MK por espectroscopia por dispersión de energía. ....	119
Figura 50.- Micrografía por electrones retrodispersados de los sistemas 10CV-30EGAH-10MK (a) y 10CV-30EGAH-10HS (b) fabricados con SP1. ....	121

Figura 51.- Micrografía por electrones retrodispersados de los sistemas 10CV-35EGAH-5MK (a) y 10CV-35EGAH-5HS (b) fabricados con SP1. .... 122

Figura 52.- Análisis de composición atómica de las fases de hidratación del sistema 10CV-35EGAH-5HS por espectroscopia por dispersión de energía. .... 122

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Emisiones de CO <sub>2</sub> proyectadas para diferentes escenarios de demanda. ....	5
Tabla 2.- Composición común de óxidos y fases de un cemento portland, de acuerdo a Taylor. ....	10
Tabla 3.- Principales cementos producidos a nivel mundial.....	12
Tabla 4.- Naturaleza en composición de algunos materiales de reemplazo de cemento Portland. ....	25
Tabla 5.- Porcentaje de reemplazo de los materiales de reemplazo. ....	52
Tabla 6.- Matriz de pruebas para la dosificación de superplastificantes y relación a/c.....	54
Tabla 7.- Proporciones de los materiales para fabricar probetas de los sistemas de pastas de cemento compuesto a los tiempos de hidratación de 1 a 60 días, para una a/c = 0.4 y dosificación 0.3% de SP1 y SP2.....	54
Tabla 8.- Proporciones de los materiales para fabricar las probetas de los sistemas binarios a los tiempos de hidratación de 1 a 60 días, para una a/c = 0.4 y dosificación 0.3% de SP1 y SP2. ....	55
Tabla 9.- Composición elemental en porcentaje de óxidos de las materias primas.....	64
Tabla 10.- Análisis cualitativo y cuantitativo de las fases del CP. ....	66
Tabla 11.- Bandas de absorción del espectro FT-IR del aditivo SP1 y el aditivo SP2 de la Figura 10. ....	76
Tabla 12.- Nomenclatura de los sistemas de pasta de cemento con su respectivo porcentaje de reemplazo.....	77
Tabla 13.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de pastas de CP sin superplastificante, y de pastas de CP con SP1 y SP2. ....	78
Tabla 14.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de los sistemas binarios fabricados con SP1 y SP2. ....	78
Tabla 15.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland con 50 y 60% de reemplazo usando SP1.....	78
Tabla 16.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland con 50 y 60% de reemplazo usando SP2.....	78
Tabla 17.- Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de las pastas de cemento portland con 50% de reemplazo usando HS y fabricadas con SP1. ....	79

# REFERENCIAS

---

- <sup>1</sup> Global Cement Database on CO<sub>2</sub> and Energy Information; World Business Council for Sustainable Development, Cement Sustainability Initiative; [www.wbcscement.org](http://www.wbcscement.org).
- <sup>2</sup> Global Technology Roadmap for CCS in industry; Sectoral Assessment: Cement; August 2010; Mott MacDonald; United Kingdom.
- <sup>3</sup> Javier L. Vargas, Lauren Y. Gómez; "Estudio de cementos compósitos parcialmente reemplazados con ceniza volante, escoria granulada de alto horno y desecho geotérmico"; Tesis de Grado en Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica en Materiales; 2009.
- <sup>4</sup> H.F.W. Taylor; "The chemistry of Portland cement manufacture"; Cement chemistry; Editorial Thomas Telford; Second Edition; 1997.
- <sup>5</sup> Peter C. Hewlett; "Portland cement: Classification and Manufacture"; Lea's Chemistry of Cement and Concrete; Elsevier Science & Technology Books; Fourth Edition; January 2004.
- <sup>6</sup> ASTM C219-07a; "Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement".
- <sup>7</sup> John Newman, Ban Seng Choo; "Advanced Concrete Technology Part I, Constituent Materials"; Elsevier Science & Technology Books, 2003.
- <sup>8</sup> Nelson E. B.; Well Cementing, 1990; Schlumberger Educational Services; Houston, TX.
- <sup>9</sup> Carmel Jolicoeur & Marc-André Simard; "Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts"; Cement and Concrete Composites No. 20, (1998); pp. 87-101.
- <sup>10</sup> Christoph Hesse, Friedlinde Goetz-Neunhoeffler, Jürgen Neubauer; "A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions"; Cement and Concrete Research Vol. 41, (2011); pp. 123-128.
- <sup>11</sup> O. Labahn, B. Kohlhass; Prontuario del cemento; Editorial Reverté; España, 1985.
- <sup>12</sup> P. Khumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro; "Concrete: Microstructure, Properties and Materials", Third Edition, Mc. Graw-Hill.
- <sup>13</sup> I.G. Richardson; "The calcium silicate hydrates"; Cement and Concrete Research, Vol. 38, (2008); pp. 137-158.
- <sup>14</sup> I. G. Richardson, G. W. Groves; "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes"; Cement and Concrete Research Vol. 22, (1992); pp. 1001-1010.
- <sup>15</sup> S. A. Rodger, G. W. Groves; "Electron microscopy study of ordinary Portland cement pulverised fuel ash blended pastes"; Journal of the American Ceramic Society No. 72, 1989; pp. 1037-1039.
- <sup>16</sup> D. L. Rayment, A. J. Majumdar; "The composition of the C-S-H phase in Portland cement pastes"; Cement and Concrete Research No. 12, 1982; pp. 753-764.

- 
- <sup>17</sup> D. L. Rayment, E. E. Lachowski; "The analysis of OPC pastes: a comparison between analytical electron microscopy and electron probe microanalysis"; *Cement and Concrete Research* Vol. 14, 1984; pp. 43-48.
- <sup>18</sup> G. Renaudin, Y. Filinchuk, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler; "A comparative structural study of wet and dried ettringite"; *Cement and Concrete Research* Vol. 40, (2010); pp. 370-375.
- <sup>19</sup> H.J.H. Brouwers; "Composición de la pasta de cemento portland (pate II)"; Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería Tecnológica, Universidad de Twente, Holanda, Septiembre 2007; pp. 6-42.
- <sup>20</sup> J. I. Escalante García; "Materiales alternativos al cemento Portland"; *Avance y Perspectiva* Vol. 21; Marzo-Abril 2002; pp 79-88.
- <sup>21</sup> F. Massazza; "Pozzolana and pozzolanic cements"; *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Edited by Hewlett, P. C., 1998; pp. 471-639.
- <sup>22</sup> M. Ahmaruzzaman; "A review on the utilization of fly ash"; *Progress in Energy and Combustion Science*; No. 36, (2010); pp. 327-363.
- <sup>23</sup> ASTM C618-08a Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- <sup>24</sup> Prinya Chindapasirt; "Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste"; *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, (2005); pp. 425-428.
- <sup>25</sup> M. K. Golapan; "Nucleation and pozzolanic factors in strength development of class F fly ash concrete"; *ACI Materials Journal*, 1993; 90M12:117-21.
- <sup>26</sup> Isaia G. C., Gastaldini A.L.G., Morales R.; "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high performance concrete"; *Cement and Concrete Composites* Vol. 25, 2003; pp. 69-76.
- <sup>27</sup> Slanicka S.; "The influence of fly ash fineness on the strength of concrete"; *Cement and Concrete Research*; Vol. 21, 1999; pp. 285-96.
- <sup>28</sup> A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado; "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement a descriptive model"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2004; pp. 1204-1209.
- <sup>29</sup> Bouzoubaa N., Zhang M. H., Bilodeau A., and Malhotra V. M.; "The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker"; *Cement and Concrete Research*, No. 27, 1997; pp. 1861-1874.
- <sup>30</sup> Mongkhon Narmluk, Toyoharu Nawa; "Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, (2011); pp. 579-589.
- <sup>31</sup> Etsuo Sakai, Shigeyoshi Miyahara, Shigenari Ohsawa, Seung-Heun Lee, Masaki Daimon; "Hydration of fly ash cement"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, (2005); pp. 1135-1140.

- 
- <sup>32</sup> A. Durán-Herrera, C. A. Juárez, P. Valdez; "Evaluation of Sustainable High-Volume Fly Ash Concretes"; Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., México 2010.
- <sup>33</sup> Janeth Torres Agredo, Ruby Mejía de Gutiérrez; "Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con MK"; *Dyna*, Noviembre 2007; Vol. 4; No. 153; Universidad Autónoma de Colombia; pp. 61-67.
- <sup>34</sup> R. Siddique; *Waste Materials and By-Products in Concrete*; Chapter 2: Metakaolin; Springer 2008.
- <sup>35</sup> M. A. Caldarone, K. A. Gruber, R.G. Burg; "High-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture"; *Concrete International: design and construction*, 1994; pp. 37-40.
- <sup>36</sup> S. Wild, J.M. Khatib, A. Jones; "Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, 1996; pp. 1537-1544.
- <sup>37</sup> Ahlem Chakchouk, Lotfi Trifi, Basma Samet, Samir Bouaziz; "Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity"; *Construction and Building Materials* Vol. 23, (2009); pp. 1365-1373.
- <sup>38</sup> Juan Camilo Restrepo G. et al. (2006); "Efectos de la adición de metacaolín en el cemento Pórtland"; *Dyna*; Vol. 73; No.150; Noviembre 2006; pp. 131-141.
- <sup>39</sup> J. Yajun and J.H. Cahyadi; "Simulation of silica fume blended cement hydration", *Materials and Structures*, Vol. 37, July 2004; pp. 397-404.
- <sup>40</sup> Elisa E. Hekal; "Effect of some admixtures on the hydration of silica fume and hydrated lime"; *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 16, No.4, 2000; pp 375-378.
- <sup>41</sup> R. Siddique; *Waste Materials and By-Products in Concrete*; Chapter 1: Ground Granulated Blastfurnace Slag; Springer, 2008.
- <sup>42</sup> Hanifi Binici, Hüseyin Temiz, Mehmet M. Köse; "The effect of fineness on the properties of the blended cements incorporating ground granulated blast furnace slag and ground basaltic pumice"; *Construction and Building Materials*, Vol. 21, (2007); pp. 1122-1128.
- <sup>43</sup> Ivan Odler; *Special Inorganic Cements – Modern Concrete Technology Series* (E. & F.N. Spon); Taylor & Francis Routledge; 2000; ISBN 9780203302118.
- <sup>44</sup> M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach; "Influence of activator on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, (2011); pp. 301-310.
- <sup>45</sup> M. Moranville-Regourd, *Cements made from blast furnace slag*, in: P.C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998, pp. 633–674.
- <sup>46</sup> Xiao-Yong Wang, Han-Seung Lee, Ki-Bong Park, Jae-Jun Kim, Jay S. Golden; "A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends"; *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, (2010); pp. 468-477.

- 
- <sup>47</sup> A. Bougara, J. Khatib, H. Khellafi; "Some parameters affecting the heat of hydration of blast-furnace slag cement"; 1<sup>st</sup> International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries, October 2009; pp. 9-16.
- <sup>48</sup> S. K. Antiohos, V. G. Papadakis, E. Chaniotakis, S. Tsimas; "Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes"; Cement and Concrete Research, Vol. 37, (2007); pp. 877-885.
- <sup>49</sup> M. I. Khan, C. J. Lynsdale, P. Waldron; "Porosity and strength of PFA/SF/OPC ternary blended paste"; Cement and Concrete Research, Vol. 30, (2000); pp. 1225-1229.
- <sup>50</sup> Mehmet Gesoglu, Erhan Guneyisi, Erdogan Özbay; "Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume"; Construction and Building Materials, Vol. 23, (2009); pp. 1847-1854.
- <sup>51</sup> Hanifi Binici, Ismail H. Cagatay, Tahir Shah, Selim Kapur; "Mineralogy of plain Portland and blended cement pastes"; Building and Environment No. 43, (2008); pp. 1318-1325.
- <sup>52</sup> I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayová, C. Varga; "Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties"; Construction and Building Materials, Vol. 24, (2010); pp. 791-802.
- <sup>53</sup> J. I. Escalante García: The effect of temperature on the hydration of Portland cement and composite cement pastes; Ph.D. Thesis, University of Sheffield, September 1996.
- <sup>54</sup> P. Pipilikaki, M. Katsioti; "Study of the hydration process of quaternary blended cements and durability of the produced mortars and concretes"; Construction and Building Materials, Vol. 23, (2009); pp. 2246-2250.
- <sup>55</sup> W. A. Gutteridge, J. A. Dalziel; "The effect of a secondary component on the hydration of Portland cement, Part II: Fine hydraulic binders"; Cement and Concrete Research, Vol. 20, (1990); pp. 853-861.
- <sup>56</sup> H. F. Taylor, K. Mohan; "Analytical study of pure and extended Portland cement pastes: II fly ash and slag-cement pastes"; Journal of the American Ceramic Society No. 68, December 1985; pp. 685-695.
- <sup>57</sup> I. G. Richardson; "The nature of C-S-H in hardened cements"; Cement and Concrete Research, Vol.29, (1999); pp. 1131-1147.
- <sup>58</sup> Ivindra Pane, Will Hansen; "Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis"; Cement and Concrete Research No. 35, (2005), pp. 1155-1164.
- <sup>59</sup> R. Talero, V. Rahhal; "Calorimetric comparison of portland cements containing silica fume and metakaolin"; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 96, (2009); pp. 383-393.
- <sup>60</sup> V. Rahhal, R. Talero; "Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions"; Construction and Building Materials Vol. 23, (2009); pp. 3367-3374.
- <sup>61</sup> B. W. Langan, K. Weng, M. A. Ward; "Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement"; Cement and Concrete research, Vol. 32; (2002); pp. 1045-1051.

- 
- <sup>62</sup> C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Y. L. Wong, R. Wong; "Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high performance-cement cement pastes"; *Cement and Concrete Research*, Vol.31, (2000); pp. 1301-1306.
- <sup>63</sup> David G. Snelson, Stan Wild, Martin O'Farrel; Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, (2008); pp. 832-840.
- <sup>64</sup> V.S. Ramachandran; *Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science, and Technology*; Notes Publication, II Edition.
- <sup>65</sup> R. Rixom, N. Mailvaganam; *Chemical Admixtures for Concrete*; E & FN Spon Publication, III Edition.
- <sup>66</sup> A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka; "Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers"; 5th CANMET/ACI, 1997; pp. 359-378.
- <sup>67</sup> D. Hamada, T. Sato, F. Yamato y T. Mizunuma; "Development of new superplasticizers and its application to self-compacting concrete"; 6<sup>th</sup> CANMET/ACI, 2000; pp. 269-290.
- <sup>68</sup> G. Ferrari, T. Cerulli, P. Clemente, M. Dragoni, M. Gamba y F. Surico; "Influence of carboxylic acid-carboxylic ester ratio of carboxylic acid ester superplasticiser on characteristics of cement mixtures"; 6<sup>th</sup> CANMET/ACI, 2000; pp. 505-519.
- <sup>69</sup> R. Magarotto, I. Torresan, N. Zeminian; "Influence of the molecular weight of polycarboxilate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete"; XI ICCO, Durban, 2003; pp. 514-526.
- <sup>70</sup> M. M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, A. G. de la Torre y M. A. G. Aranda; "Influencia de la estructura de aditivos basados en policarboxilato sobre el comportamiento reológico de pastas de cemento"; *Materiales de Construcción* Vol. 57, abril- junio 2007; pp. 65-81.
- <sup>71</sup> F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz; "Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems"; *Cement and Concrete Composites* Vol. 29, (2007); pp. 251-262.
- <sup>72</sup> Robert J. Flatt; "Dispersion forces in cement suspensions"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, (2004); pp. 399-408.
- <sup>73</sup> H. Uchikawa; "Function of organic admixture supporting high performance concrete"; in: J. G. Cabrera, R. Rivera Villarreal (Eds.), *Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, RILEM Publications, Cachan, France, 1999; pp. 69-96.
- <sup>74</sup> H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki; "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, (1997); pp. 37-50.
- <sup>75</sup> M. Collepardi, M. Valente; "Recent Developments in Superplasticizers"; 8th CANMET/ACI, International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete; pp. 1-5.
- <sup>76</sup> M. Y. A. Mollah, W. J. Adams, R. Schennach, D. L. Coker; "A review of cement-superplasticizer interactions and their models"; *Advances in Cement Research* No. 4; 2000; pp. 153-161.

- 
- <sup>77</sup> A. M. Betioli, P. J. P. Gleize, D. A. Silva, V. M. John, R. G. Pileggi. Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, (2009); pp. 440-445.
- <sup>78</sup> F. Puertas, T. Vázquez; “Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes”; *Materiales de Construcción*, Vol. 51, No. 262, 2001, pp. 53-61.
- <sup>79</sup> B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi; “The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement”; Empa, Dübendorf, Switzerland, 2007.
- <sup>80</sup> Chiara F. Ferraris, Karthik H. Obla, Russell Hill; “The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete”; *Cement and Concrete Research*, Vol. 31; (2001); pp. 245-255.
- <sup>81</sup> Sabria Malika Mansour, Mohamed Tahar Abadlia, Karim Bekkour; “Improvement of Rheological Behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin”; *European Journal of Scientific Research* No. 3, Vol. 42, (2010); pp. 428-438.
- <sup>82</sup> Luís Pedro Esteves, P. B. Cachim, V. M. Ferreira; “Effect of fine aggregate on the rheology properties of high performance cement-silica systems”; *Construction and Building Materials*, Vol. 24, (2010); pp. 640-649.
- <sup>83</sup> F. Lange, N. Mörtel, V. Rudert, “Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, (1997); pp. 1481-1488.
- <sup>84</sup> NMX-C414-ONNCCE, “Industria de la construcción – cementos hidráulicos – especificaciones y métodos de prueba”.
- <sup>85</sup> Lila López; “Procedimiento para el análisis químico por FRX (Flourescencia de Rayos X); CIM, CEMEX, VPTC.
- <sup>86</sup> ASTM C 109/C 109 M-05; Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50mm] Cube Specimens).
- <sup>87</sup> Lars Wadso; “Operational issues in isothermal calorimetry”; *Cement and Concrete Research* No. 40, (2010); pp. 1129-1137.
- <sup>88</sup> J. Daube, R. Bakker; “Portland Blast-Furnace Slag Cement: A review”; *Blended Cement*, ASTM STP 897; G. Frohnsdorff Edition; American Society for Testing and Materials; Philadelphia; 1986; pp. 5 - 14
- <sup>89</sup> H.G. Smolczyk; “Slag Structure and Identification Slags”; 7<sup>th</sup> International Congress on the chemistry of cement, Vol. 1; Principal Reports, Sub-theme III-1, 1980.
- <sup>90</sup> Huiwen Wan, Zhonghe Shui, Zongshou Lin; “Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences of cement properties”; *Cement and Concrete Research*, No. 34, (2004); pp. 133-137.

- 
- <sup>91</sup> Ryan T. Chancey, Paul Strutzman, Maria C. G. Juenger, David W. Fowler; "Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash"; Cement and Concrete Research No. 40, 2010; pp. 146-156.
- <sup>92</sup> A. Shvarzman, K. Kovler, G.S Grader; "The effect of Dehydroxylation/Amorphization Degree on Pozzolanic Activity of Kaolinite"; Concrete and Cement Research, Vol. 33, 2003.
- <sup>93</sup> H. Justines; "Hydraulic binders based on condensed silica fume and slaked lime"; Proceedings 9th ICCR, New Delhi, Vol. 3; pp. 284-290.
- <sup>94</sup> H. Justines; "A <sup>29</sup>SiMAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di- and tricalcium silicate"; Advances in Cement Research No. 3; pp. 111-116.
- <sup>95</sup> M.I. Sanches de Rojas, J. Rivera, and M. Frías; "Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate"; Cement and Concrete Research No. 29; pp. 945-949.
- <sup>96</sup> Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David Kiemle; Spectrometric Identification of Organic Compounds; Seventh Edition, 2007.
- <sup>97</sup> Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz and James R. Vyvyan; "Introduction to Spectroscopy"; Department of Chemistry Western Washington University; Bellingham Washington, BROOKS/COLE; Fourth Edition; pp. 26 – 86 and Appendix 1.
- <sup>98</sup> William H. Brown; "Introduction to the Organic Chemistry"; Editorial Patria, Second Edition, 2009; pp. 210 and 314.
- <sup>99</sup> E. Ista, A. Verhasselt; "Chemical characterization of Plasticizer and Superplasticizer"; Proceedings Third International Conference on Superplasticizers and other Chemical admixtures in concrete; Ottawa, 1989, ACI SP-119; Editor Malhotra; pp. 99-116.
- <sup>100</sup> M. K. Golapan; "Nucleation and pozzolanic factors in strength development of class F fly ash concrete"; ACI Mater J, 1993; 90M12:117-21.
- <sup>101</sup> Isaia G. C., Gastaldini A.L.G., Morales R.; "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high performance concrete"; Cement and Concrete Composites Vol. 25, 2003; pp. 69-76.
- <sup>102</sup> Slanicka S.; "The influence of fly ash fineness on the strength of concrete"; Cement and Concrete Research; Vol. 21, 1999; pp. 285-96.
- <sup>103</sup> M. A. Caldarone, K. A. Gruber, R.G. Burg; "High-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture"; Concrete International: design and construction, 1994; pp. 37-40.
- <sup>104</sup> S. Wild, J.M. Khatib, A. Jones; "Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete"; Cement and Concrete Research 26, 1996; pp. 1537-1544.
- <sup>105</sup> J. M. Khatib, B. B. Sabir y S. Wild; "Pore size distribution of metakaolin paste"; Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 10, 1996; pp. 1545-1553.

- 
- <sup>106</sup> D. M. Roy, P. Arjunan, M. R. Silsbee; "Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete"; *Cement and Concrete Research* No. 31, 2001; pp. 1809-1813.
- <sup>107</sup> Mehmet Gesoglu, Erdogan Özbay; "Effects of mineral admixtures on fresh and hardened properties of self-compacting concretes: binary, ternary and quaternary systems"; *Materials and Structures*, No. 40, 2003; pp. 923-937.
- <sup>108</sup> Meredith P. Donald A.M. Meller N., Hall C.; "Tricalcium aluminate hydration: microstructural observations by in-situ electron microscopy"; *Journal of Materials Science* 39 (2004); pp. 997-1005.
- <sup>109</sup> J. Plank, Dai Z., Andres P.R.; "Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides"; *Mater. Lett.* 60 (2006); pp. 3614-3617.
- <sup>110</sup> Johann Plank, Dai Zhimin, Helena Keller, Friedrich v. Hössle, Wolfgang Seidl; "Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 40 (2010); pp. 45-57.
- <sup>111</sup> I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayová, C. Varga; "Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties"; *Construction and Building Materials*, No. 24 (2010); pp. 791-802.
- <sup>112</sup> Ma. Juana Martínez Alvarado; Tesis: Estudio de la hidratación de la escoria granulada de alto horno (EGAH) a diferentes temperaturas; Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica; Escuela Superior de Ingenierías e Industrias Extractivas; Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.; Agosto 2009.
- <sup>113</sup> Rafael Talero; "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences"; *Cement and Concrete Research* No. 35, (2005); pp. 1269-1284.
- <sup>114</sup> M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach; "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast furnace slags"; *Cement and Concrete Research* No. 41, 2011; pp. 301-310.
- <sup>115</sup> H. N. Stein, J. M. Stevels; "Influence of silica on the hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ "; *Journal of Applied Chemistry* No. 14, 1964; pp. 338-346.
- <sup>116</sup> H. M. Jennings, P. L. Pratt; "An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period"; *Cement and Concrete Research* No.9, 1979; pp. 501-506.
- <sup>117</sup> E. M. Gartner, J. M. Gaidis; Hydration mechanisms I, in: J. Skalny (Ed); *Materials Science of Concrete*, Vol. 1, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989; pp. 95-125.
- <sup>118</sup> E. M. Gartner, H. M. Jennings; "Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions"; *Journal of American Ceramic Society* 80, October 1987; pp. 743-749.

- 
- <sup>119</sup> M. Y. A. Mollah, W. J. Adams, R. Schennach, D. L. Cocke; "A review of cement – superplasticizers interactions and their models"; *Advances in Cement Research* 12, April 2000; pp. 153-161.
- <sup>120</sup> C. L. Hwang, D. H. Shen; "The effects of Blastfurnace slag and fly ash on the hydration of Portland cement"; *Cement and Concrete Research* No. 21, 1991; pp. 410-425.
- <sup>121</sup> A. Bougara, J. Khatib, H. Khellafi; "Some parameters affecting the heat of hydration of blast-furnace slag cement"; 1<sup>st</sup> International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries ENSET Oran (Algeria), October 12-14, 2009.
- <sup>122</sup> Goodhew P. J., Humphreys F. J.; "Electron microscopy and analysis"; Taylor & Francis, 1992.
- <sup>123</sup> Sidney Diamond; "The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer"; *Cement and Concrete Composites* Vol. 26, (2004); pp. 919-933.
- <sup>124</sup> Karen L. Srivener; "Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification"; *Cement and Concrete Composites* Vol 26, (2004); pp. 935-945.
- <sup>125</sup> Shao-Dong Wang and Karen L. Srivener; "Hydrations products of alkali activated slag cement"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, (1995); pp. 561-571.
- <sup>126</sup> M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld; "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – Part I: Effect of MgO"; *Cement and Concrete Research*, article in press, (2011).
- <sup>127</sup> M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach; "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, (2011); pp. 301-310.
- <sup>128</sup> R. Arellano Aguilar, O. Burciaga Díaz, J.I. Escalante García; "Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates"; *Construction and Building Materials*, Vol. 24, (2010); pp. 1166-1175.
- <sup>129</sup> Rodger S.A., Groves G.W.; "Electron microscopy study of ordinary Portland cement – pulverized fuel ash blended pastas"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, 1989; pp. 1037-1039.
- <sup>130</sup> Frank Winnefeld, Andreas Leemann, Martin Lucuk, Pavel Svoboda, Markus Neuroth; "Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials"; *Construction and Building Materials*, Vol. 24, (2010); pp. 1086-1093.
- <sup>131</sup> A.V. Girao, I.G. Richardson, R. Taylor, R.M.D. Brydson; "Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55°C"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, (2010); pp. 1350-1359.

---

<sup>132</sup> Karen Luke and Eric Lachowski; "Internal Composition of 20-Year-Old Fly Ash and Slag-Blended Ordinary Portland Cement Pastes"; *Journal of American Ceramic Society*, 2008; pp. 1-9.

<sup>133</sup> Shi C. and Day R.L.; "Pozzolanic reactions in the presence of chemical activators – Part II: Reaction mechanism"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, (2000); pp. 607-613.

<sup>134</sup> Lee C.Y., Lee H.K. and Lee K.M.; "Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash-cement systems"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, (2003); pp. 425-431.