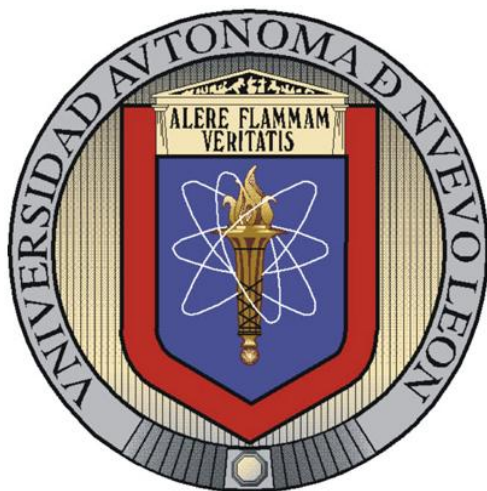


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE
CEMENTOS COMPUESTOS: EFECTO DE LA REACTIVIDAD DE
ADICIONES PUZOLÁNICAS E HIDRÁULICAS”**

P R E S E N T A:

CYNDY ARLENN IÑIGUEZ SÁNCHEZ

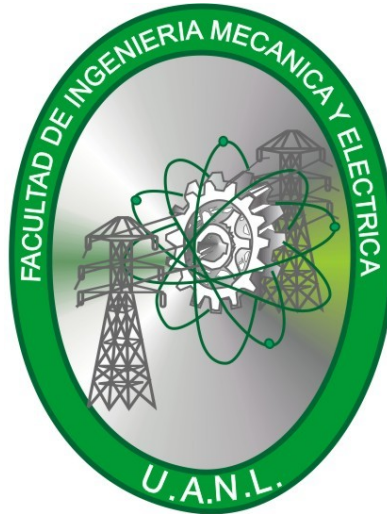
T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

Septiembre de 2012

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



**“MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE
CEMENTOS COMPUESTOS: EFECTO DE LA REACTIVIDAD DE
ADICIONES PUZOLÁNICAS E HIDRÁULICAS”**

P R E S E N T A:

CYNDY ARLENN IÑIGUEZ SÁNCHEZ

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

Septiembre de 2012

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

Los miembros del comité de evaluación recomendados para la tesis "MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS COMPUESTOS: EFECTO DE LA REACTIVIDAD DE ADICIONES PUZOLÁNICAS E HIDRÁULICAS", realizada por la alumna CYNDY ARLENN IÑIGUEZ SANCHEZ, matrícula 1100452, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano
Asesor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
Revisor

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dr. José Iván Escalante García
Revisor

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., Septiembre de 2012

DEDICATORIAS

Primero y antes que nada, quiero agradecer a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente, por todas las bendiciones que me ha dado en la vida, entre ellas una gran familia y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el tiempo de estudio.

*Este trabajo se lo dedico muy especialmente
a mi padre,
Dr. Pánfilo Iñiguez González, guía y ejemplo de mi caminar
a mi madre,
Lic. Ma. Luisa Sánchez Pérez, mejor amiga y luz de mi vida
a mi hermano,
Ing. José Eduardo Iñiguez Sánchez, por las mejores
experiencias de vida juntos,
al amor de mi vida,
Dr. Sascha Populoh, mi destino, fuerza y motivación.*

Con todo mi amor y cariño, no solo por la oportunidad de culminar un escalón más en mi vida, si no por todo el esfuerzo y dedicación que me han dado, por permitirme realizar mis objetivos, pero sobretodo mis anhelos y sueños, recibiendo siempre su apoyo y amor incondicional y que por supuesto son las personas que más he admirado y de las cuales he aprendido tanto.

A mis abuelitas Lichita y Palín, a mis tíos Jorge y Silvia, José y Osbelia, a mis primos Nubia y Adair, a mi sobrina Osebeli, a mi cuñada Adriana y a mi nueva familia Oma María, Papa Georg Populoh, Daniela y Kai Wittelmann.

A mis tíos Maricela Santos y Otilio Pérez, y a las familias Galindo Rodríguez, Iruega Rodríguez, Lerma Rodríguez, Rodríguez Elizondo y Jiménez Robledo, por ser parte de mi familia, por estar ahí cuando más se les necesita, pero sobre todo por el amor incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar este espacio para expresar mis agradecimientos a todas aquellas personas e instituciones que de alguna manera, forman parte importante de este logro tan significativo para mí.

Considero que esta tesis es fruto de un gran trabajo en equipo y que todas las personas con las que participé y conviví, ayudaron a la culminación y el alcance de las metas propuestas, tanto académicas como personales.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado y reconocer el importante trabajo que desempeñan en beneficio de la investigación en México.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y muy especialmente al Postgrado en Ingeniería de Materiales, por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios.

A la escuela de graduados de la Facultad de Ciencias Químicas, por el apoyo brindado con sus equipos e instalaciones.

A la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano, por su confianza, apoyo y paciencia durante la etapa del desarrollo de la tesis, por su supervisión y escritura, por compartir sus conocimientos, pero sobre todo por sus consejos durante la realización de este proyecto, así como también por impulsar mi desarrollo profesional y académico y por su amistad incondicional.

Al Dr. Alan G. Castillo Rodríguez por la oportunidad, apoyo y colaboración en la revisión de la tesis, así como la amistad brindada. Al Dr. José Iván Escalante García por su tiempo, consejos, pero sobre todo su valiosa colaboración en la revisión de este trabajo.

Al Dr. David Avellaneda Avellaneda y Juan Jacobo Ruiz Valdés por el tiempo y dedicación en la revisión de este trabajo.

A los laboratorios federales Suizos EMPA por el apoyo recibido durante la estancia en Suiza y por permitirme que se realizara en sus instalaciones parte de la experimentación de este trabajo, en especial a la Dra. Barbara Lothenbach y Dr. Frank Winnefeld por su confianza, amistad y sobre todo apoyo.

A todos los maestros del DIMAT por sus valiosas enseñanzas, amistad y apoyo recibido, especialmente a la Dra. Ana María Guzmán y su esposo por la amistad brindada y al Dr. Edgar García Sánchez, por la paciencia, apoyo y gran amistad.

A mi sobrina adoptiva Lauren Marián García Gómez, por el gran cariño que le tengo.

A mis amistades Blanca, Denisse y Mariana que de alguna u otra forma me dieron apoyo con palabras de aliento.

A mis primas Cynthia y Selene, por la motivación en los peores momentos y estar en los mejores momentos.

A mis compañeros Artabán, Elisa, Gris, Ivonne y Laura por su valiosa ayuda y apoyo en todo momento, pero sobretodo su sincera amistad.

No me puedo olvidar de todas las personas que he podido conocer a lo largo del tiempo de estancia en Suiza, especialmente a Ana y Oliver, Leyre y Daniel, Ana y Arnim, Magda y Andy, Wolfgang, Florian, Emilie, Angela, Alexandra y a los mejores amigos César, Edgar, Angel, Ile, Alan, Carlos, a todos ellos gracias por el apoyo en esos momentos de tristeza y soledad, de aventura y diversión, pero sobretodo cariño y amistad.

ÍNDICE GENERAL

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES.....	VII
RESUMEN	IX
OBJETIVO GENERAL	X
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2	6
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 EL CEMENTO PORTLAND	6
2.1.1 Composición del cemento	8
2.2 REACCIONES DE HIDRATACIÓN	10
2.3 MECANISMO DE HIDRATACIÓN.....	12
2.4. LOS COMPUESTOS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN.....	14
2.4.1 Silicato de calcio hidratado.....	14
2.4.2 Hidróxido de calcio	15
2.4.3 Etringita y Monosulfato	16
2.4.4 Gel de reacción álcali-sílice.....	17
2.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA	18
2.6 MATERIALES DE REEMPLAZO DEL CEMENTO PORTLAND	20
2.6.1.2 Tipos de materiales de reemplazo puzolánicos.....	25
2.7 EFECTO DE LOS MATERIALES DE REEMPLAZO EN CEMENTOS COMPUESTOS	31
2.8 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES DE IONES Y pH EN LA FASE ACUOSA.....	33
2.8.1 Metodología de extracción de solución de poros por compresión.	33
2.9 MODELACIÓN TERMODINÁMICA	35
2.9.1 Cálculos de equilibrio termodinámico.....	38
2.9.2 Bases de datos termodinámicos.....	40
2.9.3 Modelación de sistemas hidratados	41
CAPÍTULO 3	45
DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
3.1 INTRODUCCIÓN	45
3.2 MATERIA PRIMA	48
3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	52
3.3.1 ETAPA I (PROCESAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA)	52
3.3.1.1 Procesamiento de la EGAH y MK.....	52
3.3.1.2 Procesamiento de la CV	52
3.3.1.3 Procesamiento de la SG.....	54
3.3.1.4 Elaboración de una suspensión alcalina de la sílice geotérmica	55
3.3.2 ETAPA II (EXPERIMENTACIÓN).....	56
3.3.2.1 Variables experimentales	56
3.3.2.2 Preparación de muestras.....	58
3.3.3 ETAPA III (CARACTERIZACIÓN).....	60
3.3.3.1 Caracterización de la materia prima.....	60
3.3.3.2. Potencial “Z”	60

3.3.3.3 Ensayos de Resistencia a la Compresión	61
3.3.3.4 Difracción de rayos X	62
3.3.3.5 Análisis Térmico	64
3.3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis de Imágenes y Espectroscopía por Dispersión de Energía.	66
3.3.3.7 Análisis calorimétrico.....	68
3.3.3.8 Extracción de Fase Acuosa.....	69
3.3.3.9 Modelación Termodinámica GEMs	71
CAPÍTULO 4	75
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
4.1 INTRODUCCIÓN	75
4.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	76
4.2.1 Cemento Portland	76
4.2.2 Sílice geotérmica.....	78
4.2.3 Metacaolín.....	79
4.2.4 Escoria granulada de alto horno.....	81
4.2.5 Ceniza volante	84
4.3 POTENCIAL “Z”	86
4.4 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	88
4.5 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL	98
4.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	101
4.7 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA	103
4.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	108
4.8.1 EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL	109
4.8.1.1 Pastas de Cemento Portland	109
4.9 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	116
4.10 ANÁLISIS DE IMAGENES.....	122
4.11 ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN DE LOS POROS	128
4.11.1 Medición del pH en la fase acuosa.	128
4.11.2 Medición de la concentración de iones de la fase acuosa.....	130
4.12 MODELACIÓN TERMODINÁMICA GEMs	135
CAPÍTULO 5	153
DISCUSIÓN GENERAL	153
Efecto de los materiales de reemplazo.	154
Efecto de la temperatura.....	158
CAPÍTULO 6	161
CONCLUSIONES	161
REFERENCIAS.....	165

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. PROYECCIÓN GLOBAL DE LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO A NIVEL MUNDIAL	2
FIGURA 2. ESQUEMA SUSTENTABLE EN LA INDUSTRIA DE CEMENTO.....	3
FIGURA 3. DESARROLLO ESTRUCTURAL Y FORMACIÓN DE FASES EN LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO.....	11
FIGURA 4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO ¹⁷	13
FIGURA 5. MODELO ESQUEMÁTICO DE UNA PASTA DE CEMENTO HIDRATADO.....	16
FIGURA 6. MODELO ESTRUCTURAL DE LA ETRINGITA DE ACUERDO A NEUBAUER ²⁵ (AL(OH) ₆ ⁻³ OCTAEDROS (CELESTE), CA ⁺² (CAFÉ), H ₂ O (GRIS) Y SO ₄ ⁻² (AMARILLOS)).....	17
FIGURA 7. DIAGRAMA TERNARIO SÍLICE-CALCIA-ALÚMINA	22
FIGURA 8. MODELO IMPLEMENTADO PARA LA EXTRACCIÓN DE SOLUCIÓN DE POROS POR COMPRESIÓN.....	34
FIGURA 9. CARACTERIZACIÓN DE LOS DIFERENTES SISTEMAS EXPERIMENTALES.....	47
FIGURA 10. MATERIAS PRIMAS Y SU UBICACIÓN GEOGRÁFICA	48
FIGURA 11. PLATA GEOTÉRMICA DE CERRO PRIETO, BAJA CALIFORNIA.....	49
FIGURA 12. RESIDUO DE SÍLICE GEOTÉRMICA DE LA CFE (A) Y LAGUNA DE DONDE SE DEPOSITA LA SG (B,C,D).....	49
FIGURA 13. COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD UBICADA EN COAHUILA	50
FIGURA 14. PLANTA SIDERÚRGICA ARCELOR MITTAL UBICADA EN MICHOACÁN	50
FIGURA 15. ALTOS HORNOS DE MÉXICO, S.A. DE C.V, UBICADA EN COAHUILA.....	51
FIGURA 16. PLANTA PROCESADORA DE METACOLÍN UBICADA EN HIDALGO.....	51
FIGURA 17. PROCESAMIENTO DE LA EGAH Y EL MK.....	53
FIGURA 18. PROCESAMIENTO DE LA CV.....	53
FIGURA 19. PROCESAMIENTO DE LA SG.....	54
FIGURA 20. DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN LA SG.....	54
FIGURA 21. ELABORACIÓN DE SUSPENSIÓN ALCALINA DE LA SG.....	55
FIGURA 22. PRUEBAS PRELIMINARES DESARROLLADAS PARA OBTENER LA SUSPENSIÓN ALCALINA DE LA SG.	56
FIGURA 23. DIAGRAMA EXPERIMENTAL EMPLEADO EN LOS CC Y SISTEMAS DE REFERENCIA.....	57
FIGURA 24. PREPARACIÓN DE PROBETAS.....	59
FIGURA 25. MOLDES EMPLEADOS PARA EL VACIADO DE LAS MUESTRAS.....	59
FIGURA 26. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL POTENCIAL “Z” PARA MEDIR LA CARGA DE UNA PARTÍCULA.....	61
FIGURA 27. MÁQUINA DE ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.....	62
FIGURA 28. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE UN CP.....	64
FIGURA 29. IMAGEN POR ELECTRONES RETRODISPERSADOS DE UN MORTERO DE CEMENTO PORTLAND.....	66
FIGURA 30. HISTOGRAMA CORRESPONDIENTE AL ANÁLISIS DE IMÁGENES MEDIANTE CONTRASTES DE GRISES.....	68
FIGURA 31. MUESTRAS Y EQUIPO DE CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA POR CONDUCCIÓN.....	69
FIGURA 32. EXTRACCIÓN DE LA FA POR COMPRESIÓN.....	70
FIGURA 33. DISPOSITIVO UTILIZADO PARA LA TÉCNICA DE COMPRESIÓN.....	70
FIGURA 34. DILUCIONES PARA LA MEDICIÓN DEL PH Y LA FA.....	71
FIGURA 35. BASE METODOLÓGICA PARA EL DESARROLLO DE MODELACIONES TERMODINÁMICAS.....	73
FIGURA 36. ELEMENTOS CONSIDERADOS EN EL DESARROLLO DE LA MODELACIÓN.....	73
FIGURA 37. FASES DEL CP Y PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN PARA EL DESARROLLO DE LA MODELACIÓN.....	74
FIGURA 38. DIFRACTOGRAMA DEL CP.....	77
FIGURA 39. DIFRACTOGRAMA DE LA SG CON LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CLORUROS.....	79
FIGURA 40. MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR MET: DIGITAL (A) Y ANÁLOGA (B) DE LA SG (RANGO DE TAMAÑO DE PARTÍCULA: 10-50 NM).....	79
FIGURA 41. DIFRACTOGRAMA DEL MK.....	80
FIGURA 42. IMÁGENES DE MK OBTENIDAS MEDIANTE MEB.....	81
FIGURA 43. DIFERENTES TIPOS DE ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNA (AHMSA Y MITTAL).....	82
FIGURA 44. DIFRACTOGRAMA DE LAS DIFERENTES EGAH.....	82

FIGURA 45. IMÁGENES OBTENIDAS MEDIANTE MEB PARA AMBAS ESCORIAS EGAHA Y EGAHM	84
FIGURA 46. ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DE LAS ESCORIAS	84
FIGURA 47. IMÁGENES OBTENIDAS MEDIANTE MEB PARA LA CV.....	85
FIGURA 48. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA CV.....	86
FIGURA 49. MEDICIÓN DE POTENCIAL Z EN PARTÍCULAS DE SG	87
FIGURA 50. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DEL CP Y CC CON ADICIONES PUZOLÁNICAS, CURADOS A 20°C Y 50°C.	91
FIGURA 51. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE LOS SISTEMAS CON EGAH A TEMPERATURAS DE 20°C Y 50°C.....	93
FIGURA 52. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DEL CP Y LOS CC CURADOS A 20°C, USANDO LOS DOS TIPOS DE ESCORIA (EGAHA Y EGAHM)	96
FIGURA 53. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DEL CP Y DE LOS CC CURADOS A 50°C, USANDO LOS DOS TIPOS DE ESCORIA (EGAHA Y EGAHM)	97
FIGURA 54. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y DIFERENCIAL EN EL CP Y CC CON EGAHA A 28 Y 90 DÍAS DE CURADO, A 20 Y 50°C.	100
FIGURA 55. PATRONES DE DIFRACCIÓN DEL CP Y LOS CC CURADOS A 20° Y 50°C POR 28 DÍAS.	102
FIGURA 56. CURVAS DE EVOLUCIÓN DE CALOR DE HIDRATACIÓN Y DEL CALOR TOTAL LIBERADO DE LAS PASTAS DEL CP Y DE LOS CC CURADOS A 20°C.	106
FIGURA 57. CURVAS DE EVOLUCIÓN DE CALOR DE HIDRATACIÓN Y DEL CALOR TOTAL LIBERADO DE LAS PASTAS DEL CP Y DE LOS CC CURADOS A 50°C.	107
FIGURA 58. MICROGRAFÍAS A 500 Y 1000X DE CP CURADO A 20°C POR 28 DÍAS.....	110
FIGURA 59. MICROGRAFÍAS A 500 Y 1000X DE CP CURADO A 20°C POR 90 DÍAS.....	110
FIGURA 60. MICROGRAFÍAS A 500 Y 1000X DE CP CURADO A 50°C POR 90 DÍAS.....	111
FIGURA 61. MICROGRAFÍAS A 500 Y 1000X DEL CC 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK CURADO POR 28 DÍAS A 20°C	114
FIGURA 62. MICROGRAFÍAS A 500 Y 1000X DEL CC 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK CURADO POR 28 DÍAS A 20°C	114
FIGURA 63. MICROGRAFÍAS A 500 Y 1000X DEL CC 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK CURADO POR 28 DÍAS A 50°C	114
FIGURA 64. MICROGRAFÍAS A 500 Y 1000X DEL CC 50CP-30EGAHM-10SG-5CV-5MK CURADO POR 28 DÍAS A 20°C.	115
FIGURA 65. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ETRINGITA EN EL CC 50CP-30EGAHM-10SG-5CV-5MK CURADO POR 90 DÍAS A 20°C	115
FIGURA 66. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL GEL DE RAS EN EL CC 50CP-30EGAHM-10SG-5CV-5MK CURADO POR 28 DÍAS A 20°C.	115
FIGURA 67. GRÁFICO DE MICROANÁLISIS OBTENIDOS MEDIANTE MEB-EDS DE SI/CA VS. AL/CA DEL CP Y LOS CC CURADOS A 20 Y 50°C POR 28 Y 90 DÍAS.	120
FIGURA 68. GRÁFICO DE MICROANÁLISIS OBTENIDOS MEDIANTE MEB-EDS DE AL/CA VS. S/CA DEL CP Y LOS CC CURADOS A 20 Y 50°C POR 28 Y 90 DÍAS.	121
FIGURA 69. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE LA POROSIDAD MEDIANTE LA MICROESTRUCTURA DE CP, HIDRATADO DURANTE 28 Y 90 DÍAS A 20°C.....	123
FIGURA 70. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE LA POROSIDAD MEDIANTE LA MICROESTRUCTURA DEL SISTEMA 50CP- 30EGAHA-10SG-5CV-5MK, HIDRATADO DURANTE 28 Y 90 DÍAS A 20°C.	123
FIGURA 71. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE LA POROSIDAD MEDIANTE LA MICROESTRUCTURA DEL SISTEMA 70CP- 10EGAHA-10SG-5CV-5MK, HIDRATADO DURANTE 28 Y 90 DÍAS A 20°C.	124
FIGURA 72. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE LA POROSIDAD MEDIANTE LA MICROESTRUCTURA DE CEMENTO PURO HIDRATADO DURANTE 28 Y 90 DÍAS A 50°C.....	125
FIGURA 73. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE LA POROSIDAD MEDIANTE LA MICROESTRUCTURA DEL SISTEMA 50CP- 30EGAHA-10SG-5CV-5MK, HIDRATADO DURANTE 28 Y 90 DÍAS A 50°C.....	125
FIGURA 74. MEDICIÓN PROMEDIO DE LA POROSIDAD PRESENTE EN LAS DIFERENTES MUESTRAS CURADAS POR UN PERIODO DE 28 Y 90 DÍAS.	127
FIGURA 75. MEDICIÓN DE PH EN LA FA EN EL CP Y EN LOS CC CURADOS A 20° Y 50°C.	129
FIGURA 76. CONCENTRACIÓN IÓNICA EN LA FA DEL CP Y LOS CC CURADOS A 20° Y 50°C.	134
FIGURA 77. CANTIDADES DE ESTIMADAS DE SÓLIDOS Y FA A 360 DÍAS PARA EL CP	136
FIGURA 78. MODELACIÓN TERMODINÁMICA DEL CP CURADO HASTA POR 360 DÍAS A 20°C.....	138

FIGURA 79. RESULTADOS DE LA MODELACIÓN TERMODINÁMICA MOSTRANDO EL CONSUMO DE LAS FASES DEL CLÍNKER Y FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL CP CURADO A 20°C.	139
FIGURA 80. CANTIDADES DE ESTIMADAS DE SÓLIDOS Y FA A 360 DÍAS PARA EL SISTEMA 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK.	140
FIGURA 81. % REACCIONADO DE EGAH EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE HIDRATACIÓN, SUPONIENDO HASTA UN 30% DE REEMPLAZO	142
FIGURA 82. MODELACIÓN TERMODINÁMICA DEL CC CON EGAHA (NIVELES DE 0-30%) CURADO POR 360 DÍAS A 20 Y 50°C	142
FIGURA 83. % REACCIONADO DE CV EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE HIDRATACIÓN, SUPONIENDO HASTA UN 5% DE REEMPLAZO	143
FIGURA 84. MODELACIÓN TERMODINÁMICA DEL CC CON CV (NIVELES DE 0-5%) CURADO POR 360 DÍAS A 20 Y 50°C	144
FIGURA 85. % REACCIONADO DE MK EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE HIDRATACIÓN, SUPONIENDO HASTA UN 5% DE REEMPLAZO	145
FIGURA 86. MODELACIÓN TERMODINÁMICA DEL CC CON MK (NIVELES DE 0-5%) CURADO POR 360 DÍAS A 20 Y 50°C	145
FIGURA 87. % REACCIONADO DE SG EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE HIDRATACIÓN, SUPONIENDO HASTA UN 10% DE REEMPLAZO	147
FIGURA 88. MODELACIÓN TERMODINÁMICA DEL CC CON SG (NIVELES DE 0-10%) CURADO POR 360 DÍAS A 20 Y 50°C	147
FIGURA 89. COMPOSICIÓN DEL GEL C-S-H OBTENIDO MEDIANTE LA MODELACIÓN TERMODINÁMICA.	149
FIGURA 90. MODELACIÓN TERMODINÁMICA DEL CC CURADO HASTA POR 360 DÍAS A 20°C.	151
FIGURA 91. RESULTADOS DE LA MODELACIÓN TERMODINÁMICA MOSTRANDO EL CONSUMO DE LAS FASES DEL CLÍNKER, REACCIÓN DE LOS MATERIALES DE REEMPLAZO Y FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL CC CURADO A 20°C.	152
FIGURA 92. ANÁLISIS TÉRMICO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE CP Y CC, CURADOS A 20 Y 50°C DURANTE 28 DÍAS.	155
FIGURA 93. COMPARACIÓN MICROESTRUCTURA DEL CP Y 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK	156
FIGURA 94. COMPARACIÓN TERMODINÁMICA DEL CP Y EL 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK CON 50% DE REEMPLAZO.	157
FIGURA 95. CEMENTO COMPUESTO CON EGAHM CURADO POR 90 DÍAS	158

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PRODUCCIÓN DE CEMENTO A NIVEL MUNDIAL (MILLONES DE TONELADAS).....	1
TABLA 2. FASES PRESENTES EN LA COMPOSICIÓN DE UN CEMENTO PORTLAND ¹⁴	8
TABLA 3. INFLUENCIA Y CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO PORTLAND ¹¹	9
TABLA 4. TIPOS DE CEMENTOS COMPUESTOS DE ACUERDO A ASTM C 595-98.....	21
TABLA 5. NIVELES DE REEMPLAZO DE ACUERDO A NMX-C-414-1999 ONNCCE	21
TABLA 6. MUESTRAS ESTUDIADAS PARA LOS CC Y SISTEMAS DE REFERENCIA.	57
TABLA 7. BASE DE DATOS DEL PROGRAMA X'PERT HIGH SCORE PLUS DE LAS FASES DE HIDRATACIÓN DE UN CP	64
TABLA 8. SISTEMAS SELECCIONADOS PARA EL ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN DE POROS	69
TABLA 9. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS ESTÁNDAR DE CEMENTOS HIDRATADOS A 25°C.	72
TABLA 10. ANÁLISIS QUÍMICO DEL CEMENTO PORTLAND OBTENIDO POR FRX	76
TABLA 11. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS FASES DEL CP OBTENIDO MEDIANTE EL MÉTODO DE RIETVELD.	77
TABLA 12. COMPARATIVA DE LA CANTIDAD DE C ₃ A, FERRITA Y SULFATOS OBTENIDA MEDIANTE EXTRACCIÓN POR DE ÁCIDO SALICÍLICO Y RIETVELD.	77
TABLA 13. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA SG OBTENIDO POR FRX	78
TABLA 14. SG AL 10 Y 20 %P CLORUROS TOTALES	78
TABLA 15. ANÁLISIS QUÍMICO DEL MK OBTENIDO POR FRX.....	80
TABLA 16. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS EGAH OBTENIDO POR FRX	82
TABLA 17. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA CV OBTENIDO POR FRX.....	85
TABLA 18. SISTEMAS SELECCIONADOS PARA EL ANÁLISIS TÉRMICO	98
TABLA 19. PROMEDIO DE RELACIONES Ca/Si, Al/Ca Y S/Ca.	117
TABLA 20. PROMEDIO DE LAS RELACIONES Ca/Si+AL, CURADOS A 20°C Y 50°C DE HIDRATACIÓN	118
TABLA 21. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS FASES DEL CP MODIFICADO MEDIANTE GEMs.....	137

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

Materiales:

CP	Cemento Portland Ordinario
CC	Cemento Compuesto
SG	Sílice Geotérmica
EGAHA	Escoria Granulada de Alto Horno
EGAHA	Escoria Granulada de Alto Horno de AHMSA
EGAHM	Escoria Granulada de Alto Horno de MITTAL
CV	Ceniza Volante
MK	Metacaolín
HS	Humo de sílice
SP	Superplastificante
a/s	Relación agua/sólidos

Cemento:

C	CaO	Óxido de Calcio
S	SiO ₂	Óxido de Silicio(Sílice)
A	Al ₂ O ₃	Óxido de Aluminio (Alúmina)
F	Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro
H	H ₂ O	Agua
M	MgO	Óxido de Magnesio(Magnesia)
Ŝ	SO ₃ ²⁻	Ion Sulfato
Ĉ	CO ₂	Dióxido de Carbono

Fases del Cemento:

C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	Silicato Tricálcico (alita)
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	Silicato Dicálcico (belita)
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Aluminato Triálcico (aluminato)
C ₄ AF	Ca ₂ (Al,Fe)O ₅	Alumino ferrita Tetracálcica(fase ferrita)

Productos de Hidratación:

C-S-H	Silicato de calcio hidratado
CH	Portlandita (Hidróxido de Calcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$)
AFt	Trisulfato (Etringita: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
AFm	Monosulfato ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
Mc	Monocarbonato
SF	Sal de Friedel (Hidrocalumita: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
St	Stratlingita
Ht	Hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)
Bt	Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Experimentación:

RC	Resistencia a la Compresión
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
IERD	Imágenes obtenidas por electrones retrodispersados
EDS	Espectroscopía por Dispersión de Energía
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
DRX	Difracción de Rayos X
ATG	Análisis Termogravimétrico
ATD	Análisis Térmico Diferencial
CI	Concentración Iónica
AES	Espectroscopia de Emisión Atómica
FA	Fase Acuosa
LV	Lixiviación
PP	Presión de los Poros
ICP	Espectroscopia de masas por inducción de plasma

Otras abreviaturas:

FTE	Formación Tardía de Etringita
RAS	Reacción Álcali-Sílice

RESUMEN

Este trabajo de investigación se centró en el uso de adiciones puzolánicas e hidráulicas latentes como sustituto parcial del cemento Portland y el efecto que tiene la composición de este tipo de materiales en los productos de reacción de las pastas. Se presentan los resultados de un estudio experimental, dividido en dos etapas, de muestras de cemento puro y compuesto curadas a 20 y 50°C por 540 días. Se utilizaron reemplazos de 50, 40 y 30%p de escoria de alto horno, ceniza volante, metacaolín y sílice geotérmica y una relación agua/sólidos de 0.4.

En la primera etapa, las pastas de cemento puro y reemplazado se caracterizaron mediante ensayos de resistencia a la compresión. La reacción puzolánica e hidráulica latente fue evaluada estimando el consumo del hidróxido de calcio, utilizando análisis térmico y difracción de rayos X. Los productos de hidratación se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía. La cinética de reacción fue evaluada por calorimetría isotérmica y para obtener un mayor conocimiento sobre la relación existente entre la solución acuosa y el desarrollo de la microestructura final de los cementos compuestos, se llevó a cabo una extracción y análisis de la solución contenida en los poros. En la segunda etapa, se determinó la estabilidad termodinámica de los cementos compuestos con 50% de reemplazo modelando los productos de reacción formados en tiempo real. Mediante esta modelación se encontraron resultados similares entre las predicciones y las mediciones experimentales realizadas, considerando parámetros como grado de hidratación, fase acuosa y reactividad puzolánica e hidráulica. Los resultados indicaron un alto grado de reactividad de los materiales de reemplazo, especialmente en el caso de la sílice geotérmica y la escoria de alto horno; donde la primera reaccionó desde los primeros días de hidratación y interacción química de la segunda fue un poco más lenta. Además, el uso de altos niveles de reemplazo de materiales hidráulicos y puzolánicos, mejoró las propiedades mecánicas hasta en un 200% en comparación con el cemento puro, lo que impactó en la formación de una matriz más densa y por tanto en una reducción en la porosidad.

OBJETIVO GENERAL

- Evaluar las propiedades mecánicas, microestructurales y reacciones de hidratación de cementos compuestos utilizando: cemento Portland, escoria granulada de alto horno, ceniza volante, metacaolín y sílice geotérmica.

Objetivos particulares

- Evaluar la resistencia a la compresión de pastas de cemento puro y compuesto con diferentes niveles de reemplazo, de hasta 50% de una mezcla de escoria de alto horno, ceniza volante y metacaolín y sílice geotérmica con una relación de agua/sólidos de 0.4, curados a 20 y 50°C.
- Evaluar el efecto generado por dos tipos de escorias granuladas de alto horno con diferente porcentaje de fracción amorfa e índice hidráulico en la resistencia a la compresión.
- Determinar las modificaciones que introduce una suspensión alcalina de la sílice geotérmica en las reacciones de hidratación de cementos compuestos.
- Estudiar el efecto de la adición de las escorias de alto horno, sílice geotérmica, ceniza volante y metacaolín, sobre la cinética y formación de productos de hidratación y la microestructura mediante calorimetría isotérmica, difracción de rayos X, análisis térmico, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía por dispersión energía y análisis de la solución contenida en los poros.
- Estudiar mediante modelación termodinámica la formación de productos de hidratación y la reactividad de los materiales de reemplazo bajo diferentes condiciones de curado.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La industria del cemento Portland, ha experimentado una expansión considerable en los últimos años como consecuencia del crecimiento de la civilización y del proceso de desarrollo industrial y tecnológico.

El consumo de cemento Portland Ordinario (CP) ha aumentado de forma muy importante en los últimos años: en 1998 fue de cerca de 1.5 mil millones de toneladas¹, en el 2000 de 1.66 mil millones de toneladas² y en el 2011 de 3.4 mil millones de toneladas aproximadamente³. En la **Tabla 1**, se muestra la evolución en la producción de cemento a nivel mundial de 1990 a 2011^{3,4,5}. Si la producción mundial de cemento continúa con esta tendencia al incremento se estima que para el primer cuarto del siglo XXI las emisiones de CO₂ procedentes de esta industria, pudieran llegar a alcanzar los 3,000 millones de toneladas (ver Figura 1).

Tabla 1. Producción de cemento a nivel mundial (millones de toneladas).

PAÍSES	1990	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2010	2011
Alemania	37.7	36.6	28	31.4	33.5	30.6	29.9	33.6	33.4	29.9	33.6
Arabia Saudita	12	18.1	20.6	23.3	24.1	25.5	24.7	27.0	30.4	42.3	44
Brasil	25.8	39.5	39.5	38	34	34.2	35.9	39.5	46.4	59.1	62.6
China	209.7	583.4	626.5	720	963	964	1,012	1,236	1,354	1,880	2,000
USA	71.4	87.5	90.5	85.3	88.1	93.5	95.5	99.7	96.8	67.2	68.4
Egipto	14.1	15.6	24.5	28.5	29.1	31	31.5	36.2	38.4	48	45
España	28.1	38.1	40.5	42.4	44.7	45.5	46	54	57	23.5	20.7
India	45.7	102	100	114.6	121.4	129.6	139.5	160	170	210	210
Indonesia	13.8	22.8	31.1	30.7	30.7	32	33	35	36	22	22
Irán	13	23.9	26.7	29.5	31	34	35	33	35	50	52
Italia	39.9	39.6	39.8	41.4	43.5	44.8	45	47.8	47.5	36.3	35
Japón	84.4	81.1	76.6	76.4	73.8	70.5	57.3	69.9	67.6	51.5	47
México	23.8	33.9	30	31.7	30.4	33.7	35.1	40.3	40.7	34.5	35

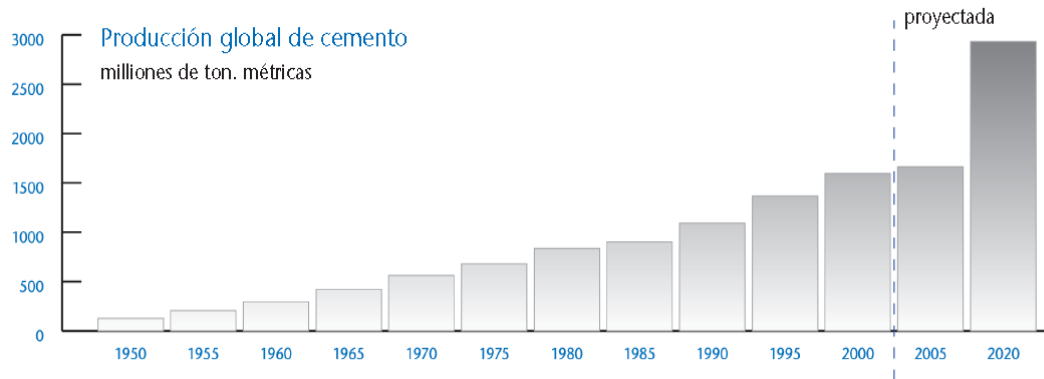


Figura 1. Proyección global de la producción de cemento a nivel mundial⁶

Estas emisiones de CO₂ contribuyen con alrededor del 7% de las emisiones globales, y se producen debido a:

- La combustión necesaria para alcanzar el calor requerido (1450°C) en la zona de clinkerización, representando el 35 % de las emisiones.
- La reacción de descarbonatación, es decir, la descomposición de la caliza para formar clínker, con emisiones de hasta un 65%.

Es importante señalar que no se pueden evitar las emisiones de CO₂ debidas a la descarbonatación de la materia prima, ya que es una de las etapas esenciales dentro de la fabricación del cemento, sin embargo, las emisiones se pueden reducir al utilizar *materiales de reemplazo* con propiedades cementantes como sustitutos parciales del cemento. Así, la combinación de cemento o sustitución del clínker por materiales de reemplazo, como las puzolanas o los materiales hidráulicos latentes, puede reducir de forma significativa las emisiones de CO₂ antropogénicas.

Hoy en día, la investigación de nuevas formas de reducir las cantidades de gases contaminantes generados por la producción de CP es una preocupación mundial, por lo que se busca desarrollar cementos que reduzcan el deterioro causado al medio ambiente. La industria cementera se ha enfocado en encontrar la

sustentabilidad en: prosperidad económica, responsabilidad social y cuidado medioambiental (ver Figura 2):

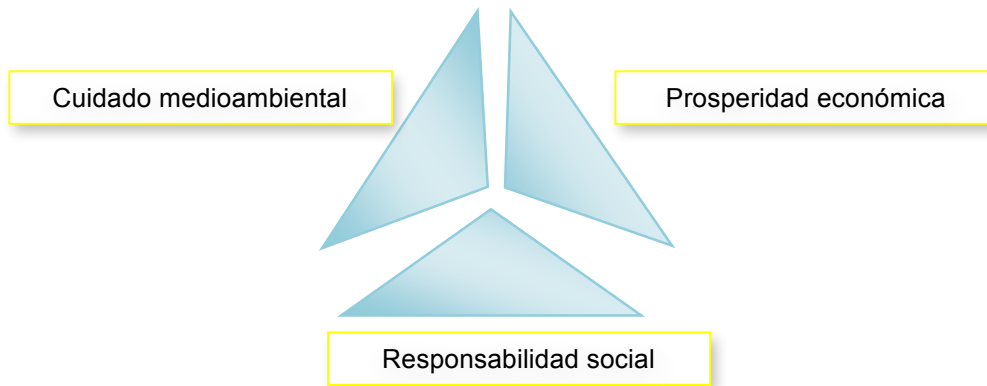


Figura 2. Esquema sustentable en la industria de cemento

Dentro del cuidado medioambiental, se recomienda conservar los recursos naturales disminuyendo los consumos energéticos junto con la valoración y el reciclado de residuos. El uso de estos residuos puede ser utilizado como:

- Sustitución de las materias primas
- Sustitución parcial de los combustibles convencionales
- Adiciones activas al cemento o clínker

El empleo de materiales alternativos en la industria cementera; entre los cuales se pueden mencionar materias primas silicoaluminosas, desechos provenientes de plantas metalúrgicas, residuos agrícolas y de plantas generadoras de energía ha demostrado ser un medio muy efectivo para alcanzar en gran parte su sustentabilidad.

Por otra parte, ya que existen diversas publicaciones e informes sobre el buen funcionamiento de las pastas, morteros y concretos mezclados con diversos materiales de reemplazo ricos en sílice, como humo de sílice, ceniza volante clase F o cáscara del arroz, se decidió trabajar con la sílice geotérmica debido a que

presenta propiedades y características similares a otros materiales puzolánicos y con un campo de investigación poco desarrollado.

Una de las principales ventajas que proporcionan este tipo de adiciones ricas en sílice al cemento Portland, es que además de su comportamiento puzolánico, es posible que las reacciones de hidratación inicial del cemento se aceleren, mejorando sus propiedades mecánicas⁷.

Cabe destacar que existe poca información respecto al uso del residuo de sílice geotérmica como material de reemplazo del cemento Portland y se estima⁸ que más del 80% de las plantas geotérmicas en el mundo presentan problemas por la generación y acumulación de desechos de este tipo. Además, este material posee un enorme potencial para ser utilizado como reemplazo de cementos Portland de acuerdo con trabajos precedentes a esta tesis, y no se utiliza actualmente de forma sistemática^{9,10}.

De esta manera, en base a resultados obtenidos, concernientes al desarrollo de cementos Portland substituidos con altos niveles de materiales puzolánicos e hidráulicos y curados a temperaturas moderadas y altas^{11,12}, se decidió enfocar este proyecto a evaluar el comportamiento y funcionamiento de dichos materiales, modificando los niveles de sustitución. Para ello se realizó la siguiente caracterización:

- Ensayos de resistencia a la compresión para evaluar las propiedades mecánicas.
- Análisis térmico y de difracción de rayos X para estimar el grado de hidratación y reacción puzolánica.
- Seguimiento de la cinética de reacción mediante calorimetría isotérmica.
- Microscopía electrónica de barrido obteniendo imágenes de electrones retrodispersados, para analizar la microestructura y los productos de reacción.

- Análisis de espectroscopía por dispersión de energía para evaluar la composición química de los diferentes productos de hidratación en las mezclas de cemento con y sin reemplazo.
- Extracción y análisis de la solución contenida en los poros, para evaluar la correlación existente entre la microestructura y la fase acuosa.
- Modelación termodinámica para evaluar las fases formadas en los cementos compuestos y compararlos con el cemento puro.

Cabe destacar las principales ventajas encontradas durante el desarrollo de este proyecto fueron:

1. Disminución parcial o total de subproductos industriales existentes a nivel mundial utilizando este tipo de materiales como substitutos parciales del cemento Portland, impactando en su reuso o reciclaje y generando materiales con excelentes características cementantes.
2. Conservación de los recursos naturales, ocasionando en la industria cementera una reducción en las emisiones de gases con efecto invernadero y en los costos.
3. Producción de una suspensión alcalina de la sílice geotérmica que mejoró las propiedades del cemento portland, incrementando la resistencia a la compresión hasta en un 200%, sin involucrar los costos que conlleva utilizar un aditivo de este tipo.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 EL CEMENTO PORTLAND

El cemento se ha empleado desde la antigüedad y algunos de sus primeros hallazgos datan del año 7000 a.C. Su significado proviene de diversas palabras, entre las que se pueden mencionar: (a) “Caementum” en latín, que se deriva de “caedere” y (b) “koimaein” en griego, que significa acostar o dormir, por su propiedad de endurecerse o “dormirse”, que es como se denomina al fraguado del cemento en algunas regiones¹³.

Sin embargo, actualmente en México el cemento Portland es definido por la norma NMX-C-414-ONNCCE-1999 como un material inorgánico finamente pulverizado, que al agregarle agua, ya sea solo o mezclado con arena, grava, asbesto u otros materiales similares, tiene la propiedad de fraguar y endurecer incluso bajo el agua, en virtud de sus reacciones químicas durante la hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y su estabilidad¹⁴.

El Cemento Portland (CP) se fabrica mediante el calentamiento de una mezcla de caliza y arcillas u otros materiales de composición similar y suficiente reactividad, hasta temperaturas cercanas a los 1450 °C. Se obtiene por la fusión parcial de los materiales ingresados al horno para producir nódulos de clínker. Este clínker se mezcla con bajas cantidades de sulfato de calcio mediante por un proceso de molienda hasta obtener el CP. El sulfato de calcio, que se conoce comúnmente como yeso, puede ser parcial o totalmente reemplazado por otras formas de sulfato de calcio como hemidrato o anhidrita. Algunas especificaciones permiten la adición de otros materiales durante la molienda. El clínker tiene típicamente una composición de alrededor de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ y 3% de otros componentes. Normalmente contiene cuatro fases principales llamadas alita, belita aluminato y ferrita. Otras fases tales como sulfatos alcalinos y óxido de calcio pueden estar presentes en cantidades menores¹⁵.

El endurecimiento del cemento se lleva a cabo mediante la reacción de las fases principales del mismo con el agua. De esta manera, la propiedad principal del CP es su actividad hidráulica. Para que un material sea considerado como ligante hidráulico, tiene que cumplir dos requisitos fundamentales: (a) debe reaccionar con el agua en una extensión y velocidad suficientes y (b) la reacción debe dar lugar a nuevos sólidos de muy baja solubilidad en agua y con una microestructura que sea capaz de originar una resistencia mecánica elevada, estabilidad volumétrica y durabilidad.

2.1.1 Composición del cemento

Las fases principales que están presentes en el clinker de cemento de Portland son: Alita (silicato tricálcico, C_3S), Belita (silicato dicálcico, C_2S), Aluminato (aluminato tricálcico, C_3A), y ferrita (aluminoferrita tetracálcica, C_4AF) en las proporciones mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Fases presentes en la composición de un Cemento Portland¹⁴

FASES	%
Alita, C_3S	50 – 70
Belita, C_2S	15 – 30
Aluminato, C_3A	5 – 10
Ferrita, C_4AF	5 – 15

A. Silicatos Cálcicos

El C_3S y β - C_2S son los dos tipos de silicatos de calcio del CP que dominan el endurecimiento de la pasta de cemento. Ambos pueden contener elementos en solución sólida como Mg, Al, Fe, K, Na y S y que a su vez dan lugar a las fases impuras de estos silicatos: alita y belita. Sus velocidades de reacción con el agua son diferentes, siendo mucho más rápida la hidratación de la alita, aunque sus mecanismos de hidratación son similares.

B. Aluminatos Cálcicos

Están compuestos principalmente por C_3A , y C_4AF , constituyendo las fases intersticiales. Estos compuestos, al igual que los silicatos, pueden contener Mg, K, Na y SiO_2 . La principal característica es su reactividad variable. La hidratación del C_3A se puede decir que es prácticamente inmediata, desprendiéndose una gran cantidad de calor y precipitando los aluminatos hidratados con la pérdida de consistencia y solidificación de la pasta. Sin embargo, el C_4AF tiene una velocidad de reacción variable y se pueden

encontrar cristales de ferrita sin reaccionar aún después de largos periodos de hidratación (un año o más).

Algunas características relevantes de las fases principales del clínker se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Influencia y características de los componentes del cemento Portland¹¹.

Componente	Características	Propiedad que afecta
C₃S C₃A	Controla fraguado normal Puede causar rigidez prematura	Fraguado
C₃S C₃A	-	Aumento de temperatura durante la hidratación
C₃S , C₂S C₃A , C₄AF	Principal contribución Efectos menores	Reducción de volumen
C₃S C₂S	Resistencia temprana Resistencia a largo plazo	Desarrollo de resistencia
C₃S C₃A	Lixiviación de Ca(OH) ₂ Ataque de sulfatos	Durabilidad

La cal libre, es decir, aquella que no se combina con la sílice o alúmina para formar las fases del clínker, puede también estar presente, debido a una inadecuada proporción de las materias primas o mal tratamiento térmico en el horno, y al igual que el MgO se hidrata lentamente y da lugar a una reacción expansiva y por lo tanto a un posible agrietamiento.

Durante el proceso de fabricación del cemento, el yeso es alimentado al molino junto con el clínker y las puzolanas. El añadir una pequeña cantidad de yeso permite regular el tiempo de fraguado del cemento, evitando el fraguado falso causado por la rápida reacción del C₃A.

2.2 REACCIONES DE HIDRATACIÓN

La hidratación del cemento está en función de las reacciones entre los minerales del clínker y el agua, así como, de la presencia del yeso y otros aditivos. Las reacciones más comunes que ocurren en la hidratación del cemento según Frohnsdorff y cols.¹⁶ son:

La alita (C_3S) reacciona con el agua (H) y se convierte en silicato de calcio hidratado, que es conocido como gel C-S-H, y en hidróxido de calcio (CH), como se muestra en la siguiente ecuación (en nomenclatura de cemento):



La belita (C_2S) al hidratarse también se convierte en C-S-H y en CH, éste último se produce en menor cantidad:



El C-S-H es producto principal de las reacciones de hidratación y es responsable de las propiedades de resistencia y durabilidad del cemento. El CH es el segundo producto más abundante en la pasta de cemento hidratado, su formación se asocia a regiones de baja densidad. Este producto puede reaccionar con las puzolanas para convertirse en C-S-H.

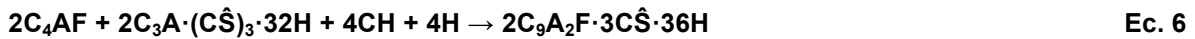
El aluminato (C_3A) al combinarse con yeso y agua produce etringita y/o monosulfato:



Además, una vez que se ha consumido la mayor parte de los sulfatos, la reacción de la etringita con el aluminato restante ocasiona la formación de una mayor cantidad de monosulfato:



La fase ferrita (C_4AF) reacciona de manera similar que el C_3A y conduce a la formación de AF_t/Fe :



En la Figura 3 se muestra un esquema general del tiempo en que se forman los diversos productos de hidratación externos, que crecen en los espacios ocupados por agua, y que aparecen como una red porosa de fibras de gel C-S-H, agujas de etringita, placas de monosulfatos y cristales hexagonales de hidróxido de calcio.

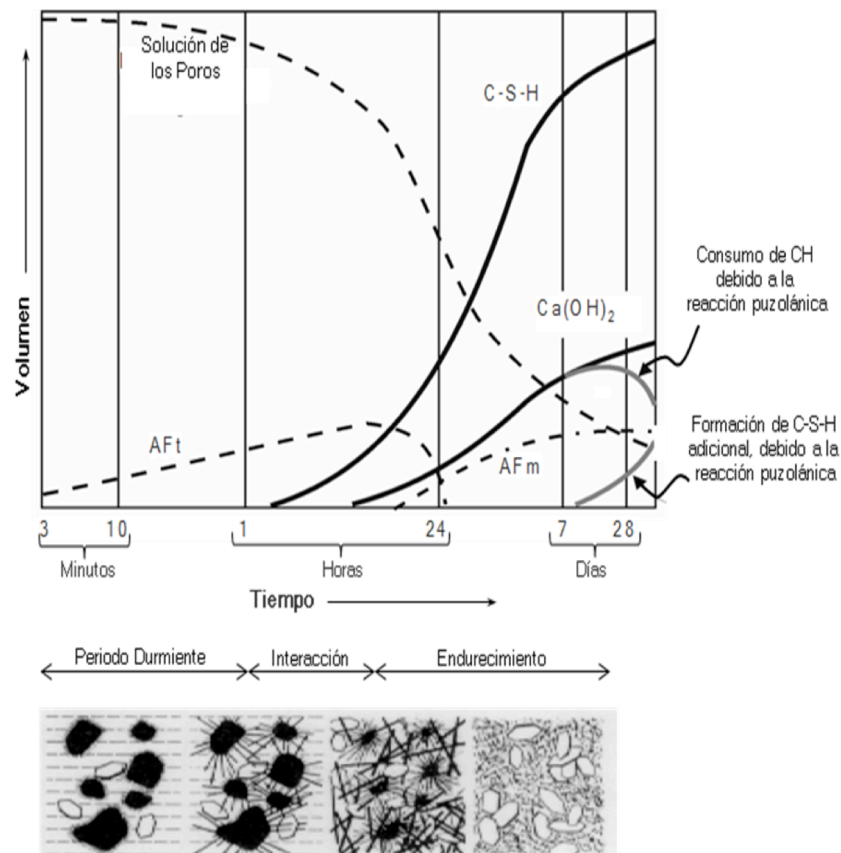


Figura 3. Desarrollo estructural y formación de fases en la hidratación del cemento.

2.3 MECANISMO DE HIDRATACIÓN

Químicamente, la hidratación es un proceso complejo de disolución-precipitación, en el cual las diversas reacciones se llevan a cabo a diferentes velocidades. La disolución de las fases anhidras hace posible la formación de compuestos, dando pie a la precipitación de hidratos coloidales y cristalinos que conforman la estructura de la pasta de cemento endurecida. Una manera de explicar las reacciones químicas en el proceso de hidratación del cemento es analizando las curvas de evolución de calor de hidratación. De acuerdo con Jawed y cols.¹⁷, en la Figura 4 se muestra la velocidad de liberación de calor en función del tiempo en cinco etapas.

2.3.1 Etapa 1. Periodo de Pre-inducción.

Es una hidratación inicial rápida que ocurre en los primeros minutos. Cuando las partículas de cemento son expuestas al agua ocurre un intercambio de iones entre las fases sólida y líquida. La alta solubilidad de algunos compuestos del clínker conduce a un rápido aumento en la concentración de iones de aluminio, calcio, sulfatos, álcalis e hidroxilos en la fase acuosa. Una gran cantidad de calor es liberada mientras se forman los primeros productos de hidratación.

2.3.2 Etapa 2. Periodo de Inducción.

La velocidad de hidratación disminuye significativamente por un periodo de unas cuantas horas debido al progreso lento de reacción de las fases restantes. En esta etapa, la concentración de CH en la fase líquida alcanza un máximo y luego disminuye. La concentración de SO_4^{2-} remanente permanece constante conforme la fracción consumida en la formación de AFt es reemplazada por la disolución de cantidades adicionales de sulfato de calcio. El final del periodo de inducción y el comienzo de la aceleración es probablemente causado por la nucleación de C-S-H de una segunda etapa^{15,18}.

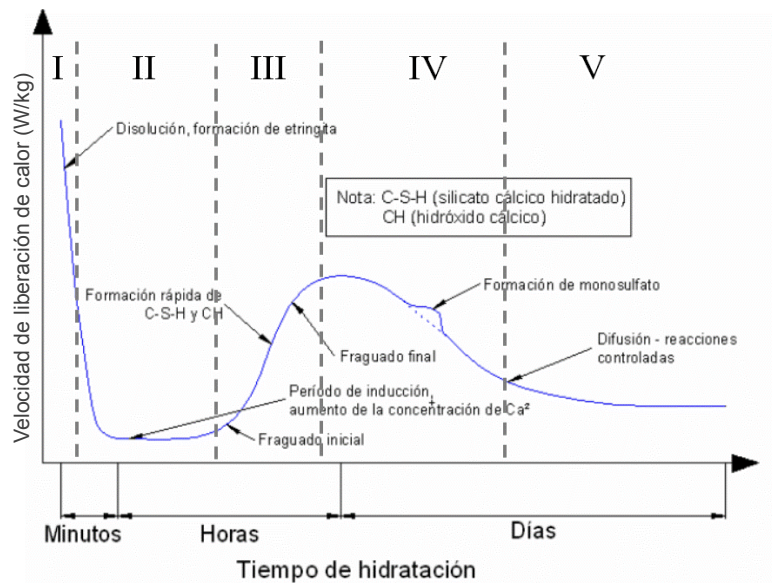


Figura 4. Representación esquemática de la hidratación del cemento¹⁷.

2.3.3 Etapa 3. Periodo de Aceleración.

El progreso de la hidratación se acelera nuevamente y es controlado por la nucleación y por el crecimiento de nuevos productos de hidratación resultantes. La velocidad de hidratación del C_3S se acelera y la formación de nuevo gel C-S-H comienza. Existe una notable hidratación del C_2S . El CH se precipita de la fase líquida y la concentración del Ca^{+2} en la fase líquida disminuye gradualmente. El sulfato de calcio es completamente disuelto y la concentración del ion SO_4^{-2} en la fase líquida comienza a disminuir debido a la formación de AFt y a la adsorción de SO_4^{-2} en la superficie del gel C-S-H formado.

2.3.4 Etapa 4. Periodo de Desaceleración.

La velocidad de hidratación decrece gradualmente conforme la cantidad de material que todavía no ha reaccionado disminuye y la velocidad de hidratación es controlada por la difusión. En este periodo, el gel C-S-H continúa formándose debido a la hidratación del C_3S y del C_2S . La contribución a los productos de

reacción del C_2S en este proceso se incrementa con el tiempo, y la velocidad con la cual el CH adicional es formado se reduce. Después de que el sulfato de calcio se ha agotado, la concentración de SO_4^{-2} en la fase líquida disminuye. Como consecuencia de esto, la AFt que ha sido formada en las etapas de hidratación iniciales, comienza a reaccionar con el C_3A y el C_4AF restantes para formar AFm.

2.3.5 Etapa 5. Difusión limitada.

En esta etapa, los granos de cemento se han cubierto por una capa de hidratos (anillos alrededor de los granos anhidros), conocida como productos internos, por lo que resulta difícil su reacción posterior a través de esta capa, especialmente cuando es muy densa. De esta manera, la velocidad de reacción disminuye ya que depende de la difusión de las moléculas de agua y solución acuosa a través de la capa de hidratos. Esta capa puede tener una porosidad variable dependiendo de las variables de procesamiento, como vaciado, fraguado y curado.

2.4. LOS COMPUESTOS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN

A continuación se presentan las características principales de los cuatro compuestos mayoritarios de los productos de hidratación en una pasta de cemento.

2.4.1 Silicato de calcio hidratado

El silicato de calcio hidratado se conoce como gel C-S-H 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 hidratada. 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. La morfología que presenta generalmente es de fibras, aunque

algunos autores lo han encontrado en formas más redondeadas y menos densas¹⁹.

De acuerdo con la literatura, la estructura del gel C-S-H no se ha definido completamente y se han propuesto varios modelos para definirla, aunque siguen existiendo muchas discrepancias entre autores. Sin embargo, generalmente se asume que tiene una estructura parecida a un mineral natural llamado tobermorita, por lo que en algunas ocasiones es llamado gel de tobermorita. Además, algunos investigadores han encontrado una gran diferencia en la composición entre los productos de hidratación internos y externos. Los productos internos (anillos alrededor de granos de cemento anhidro) son aparentemente gel C-S-H puro con un rango medio de relación C/S de 1.5²⁰, 1.7^{21,22}, 2.1²³ y 1.75²⁴. En los productos externos se han encontrado otros elementos como Al, K y S²⁰ y se ha reportado un rango de la relación C/S entre 1.60²⁰ y 2.70²³. Además, la relación C/S puede incrementar con la reducción en la relación agua/cemento²⁴. De esta forma, la variabilidad en la composición del gel C-S-H depende de¹³:

- Un equilibrio químico incompleto
- Sustitución de los lugares de Ca y Si, por diferentes cantidades de otros elementos, en la estructura del gel C-S-H hidratado.
- Una mezcla del gel C-S-H con otros productos de hidratación.
- Variación en la relación agua/cemento y temperatura de curado y fraguado
- Uso de aditivos y materiales de reemplazo

2.4.2 Hidróxido de calcio

Los cristales de hidróxido de calcio, también conocido como portlandita, constituyen del 20 al 25% del volumen del sólido de la pasta. En comparación con el gel C-S-H, el hidróxido de calcio es un compuesto con una estequiometría definida, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Su morfología característica es de cristales alargados con una

forma de prismas hexagonales¹⁹, como se muestra en la Figura 5, donde A es la representación de un cristal de gel C-S-H (partículas coloidales de 1 a 100 nm) y H representa productos de cristales hexagonales de hidróxido de calcio.

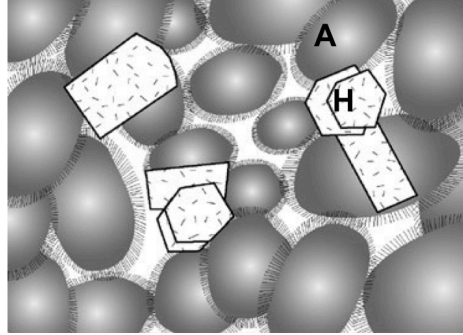


Figura 5. Modelo esquemático de una pasta de cemento hidratado.

2.4.3 Etringita y Monosulfato

La etringita es un producto de la hidratación inicial normal del cemento Portland, formado por la reacción química entre las fases aluminato, el agua y el sulfato de calcio. Puede llegar a ocupar un volumen de 15 a 20% del total de la pasta de cemento hidratada inicialmente. Su formación tiene gran influencia en las propiedades del concreto; la etringita formada al inicio de la hidratación provoca una expansión, lo que puede compensar la contracción del concreto durante el fraguado.

Se caracteriza por tener generalmente una morfología tipo cristales prismáticos hexagonales, observándose en algunas ocasiones como agujas, especialmente para tiempos de curado cortos. La Figura 6 muestra una representación esquemática de la estructura de la etringita, indicando que los cristales se forman de columnas de cationes de $[\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{+3}$, donde los octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ están enlazados con los poliedros de CaO^{-8} , lo que significa que cada Al^{+3} enlazado en el cristal está conectado a Ca^{+2} , compartidos con OH^- . Los canales formados contienen tetraedros de SO_4^{-2} y moléculas de H_2O . Las moléculas de H_2O tienen enlaces débiles, lo que facilita la pérdida de agua de la

etringita durante el secado o su descomposición a elevadas temperaturas. Esto propicia la existencia de etringita con diferentes contenidos de agua, según lo explican Stark y cols.²⁵.

Cuando se hace referencia a la *formación tardía de etringita* (FTE) se identifica como el proceso de formación de etringita en un material cementoso que inicia después del endurecido. La etringita puede ser detectada por difracción de rayos X, y sus reflexiones principales están localizadas a 9 y 17° 2θ. Por análisis térmico diferencial, esta fase puede ser identificada por un pico endotérmico a 120°C.

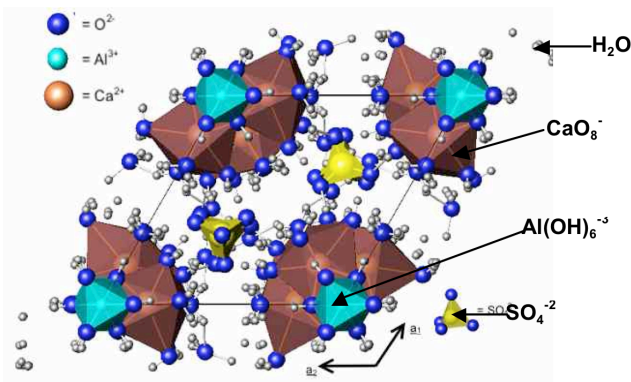


Figura 6. Modelo estructural de la etringita de acuerdo a Neubauer²⁵ ($\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ Octaedros (celestes), Ca^{+2} (café), H_2O (gris) y SO_4^{-2} (amarillos))

La morfología del monosulfato está conformada por placas de cristales hexagonales. La presencia de esta fase da al cemento la desventaja de hacerlo vulnerable al ataque a los sulfatos. Un punto importante a tomar en cuenta es que la etringita y el monosulfato pueden contener pequeñas cantidades de hierro, que pueden substituir a los iones de aluminio en la estructura cristalina.

2.4.4 Gel de reacción álcali-sílice.

La reacción álcali-sílice (RAS) es conocida como aquella reacción que ocurre en el concreto entre la sílice reactiva presente en agregados y los álcalis presentes en

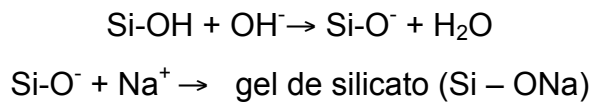
la solución de los poros del material cementoso. Esta reacción resulta en la formación de un gel expansivo²⁶, cuyo mecanismo se puede dividir en dos pasos:

1. Álcalis en la solución de los poros + sílice reactiva → Gel RAS
2. Gel RAS + humedad → **Expansión**

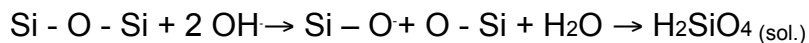
El mecanismo de formación de RAS se relaciona con las siguientes reacciones²⁷:

- *Reacción 1:* Reacción ácido-base, neutralización de los grupos silanol (Si-OH) por la solución alcalina con $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

El grupo silanol reacciona con el OH^- dando como producto Si-O^- , que al reaccionar con el ion Na^+ , produce un gel de silicato.



- *Reacción 2:* Ataque de los puentes de siloxano por la solución alcalina, lo que provoca una desintegración de la estructura y el paso de la sílice en solución (H_2SiO_4).



Para que ocurra la reacción álcali-sílice, es necesaria la presencia de sílice reactiva, álcalis y agua. Sin embargo, para que la reacción además produzca fisuración y expansión se requiere que las cantidades de sílice reactiva y de álcalis disponibles, sean significativas y que el agua provenga de una fuente externa²⁸.

2.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

2.5.1 En los productos de hidratación

El grado de hidratación del CP aumenta con el incremento de la temperatura, especialmente en los primeros días y posteriormente, con el paso del tiempo, este

efecto se revierte³⁴. Las fases C_3S y C_2S producen un gel C-S-H amorfo así como CH, esto sucede desde el punto de congelamiento hasta el punto de ebullición del agua.

La composición del gel C-S-H cuando es producido por encima de los 50°C presenta ligeros cambios en comparación con la temperatura ambiente, mientras que a temperaturas más elevadas la relación Ca/Si incrementa moderadamente y la relación H/S disminuye¹³.

Se ha reportado²⁹ que con el incremento de la temperatura: (a) el grado de hidratación inicial incrementa hasta los 14-28 días, (b) la porosidad aumenta y (c) la reacción de las fases anhidras del cemento en edades de curado prolongadas está limitada y es reducida, lo que puede ser debido al menor contenido de enlaces de H_2O en los hidratos.

Al investigar el efecto de la temperatura de curado en la reactividad de cada una de las fases del cemento, Copeland y Kantro³⁰ encontraron que la hidratación de la alita fue más rápida a 50°C, en comparación con aquella curada a temperatura ambiente y a 10°C. Estos mismos efectos en la reactividad de la alita y belita también fueron reportados por Asaga y cols.³¹ ocasionados por variaciones en la temperatura desde los 0 a los 50°C.

2.5.2 En la resistencia mecánica del cemento

De manera general es posible mencionar, que una temperatura elevada favorece la resistencia a la compresión inicial, pero a edades de curado prolongadas la afecta negativamente. Neville³² menciona que una temperatura elevada reduce el periodo de inducción, por lo que durante el fraguado se producen una alta resistencia mecánica. No obstante, un efecto microestructural de esto es la formación de productos de hidratación distribuidos heterogéneamente. Debido a que no se cuenta con el tiempo suficiente para la difusión y reacción adecuada de

los productos de hidratación, una capa densa de estos productos se deposita sobre los granos de cemento anhidros, aplazando la hidratación subsecuente y afectando la resistencia mecánica a largos periodos de hidratación. Es por esto que a elevadas temperaturas se observa una matriz estructural más porosa y productos de hidratación más densos alrededor de granos de cemento sin reaccionar^{33,34,35}. De acuerdo a Verbeck y Helmuth³⁶ a bajas temperaturas se cuenta con el tiempo suficiente para que los productos de hidratación difundan y precipiten de manera más uniforme a través de la matriz de cemento. Esto favorece la resistencia a la compresión a edades prolongadas, que en la mayoría de los casos está por encima de la reportada para materiales curados a altas temperaturas.

2.6 MATERIALES DE REEMPLAZO DEL CEMENTO PORTLAND

Taylor¹⁵ define a un cemento compuesto (CC) o sustituido como un cemento hidráulico formado por cemento Portland y uno o más materiales inorgánicos (llamados materiales de reemplazo o materiales cementantes suplementarios) que toman parte en las reacciones de hidratación, contribuyendo substancialmente en la formación de productos de hidratación. Los materiales de reemplazo se han utilizado tradicionalmente para mejorar las propiedades del cemento tanto fresco como endurecido, que conlleva además al ahorro de recursos económicos y energéticos.

En la Tabla 4 y en la Tabla 5 se muestran los tipos de cemento compuesto y rangos de reemplazo, de acuerdo a las normas ASTM C 595-98 y NMX-C-414-1999 ONNCCE³⁷ respectivamente.

Tabla 4. Tipos de Cementos compuestos de acuerdo a ASTM C 595-98

TIPO	MATERIALES DE REEMPLAZO
IP	15-40% en peso de puzolana (ceniza volante)
I(PM)	0-15% en peso de puzolana (ceniza volante)
P	15-40% en peso de puzolana (ceniza volante)
IS	25-70% en peso de escoria del alto horno alto
I(SM)	0-25% en peso de escoria del alto horno alto
S	70-100% en peso de escoria del alto horno alto

Tabla 5. Niveles de reemplazo de acuerdo a NMX-C-414-1999 ONNCCE

TIPO	Denominación	Componentes Principales ¹					Componentes minoritarios ²
		Cemento Portland	Escoria granulada de alto horno	Material Puzolánico ³	HS	CaCO ₃	
CP	Cemento Portland Ordinario	95 – 100	---	---	---	---	0 - 5
CPP	Cemento Portland Puzolánico	50 – 94	---	6 – 50	---	---	0 – 5
CPEG	Cemento Portland con Escoria granulada de alto horno	40 – 94	6 – 60	---	---	---	0 – 5
CPC	Cemento Portland Compuesto ⁴	50 – 94	6 – 29	6 – 29	---	6 – 35	0 – 5
CPS	Cemento Portland con SF	90 – 99	---	---	1 – 10	---	0 – 5
CEG	Cemento con Escoria granulada de alto horno	20 – 39	61 – 80	---	---	---	0 – 5

¹ Valores en base al porcentaje en peso.

² Los componentes minoritarios debe ser uno o más que los componentes principales, algunos ya incluidos en el cemento

³ Se incluyen puzolanas naturales y artificiales

⁴ El cemento de Portland compuesto debe tener por lo menos dos componentes principales, a excepción de la adición de CaCO₃

El uso de materiales de reemplazo se ha incrementado considerablemente en los últimos años, ya que mundialmente se producen más de 700 millones de toneladas de materiales que pueden emplearse como reemplazo del CP³⁸.

Los materiales de reemplazo pueden dividirse en dos categorías³⁸ de acuerdo a su composición química (Figura 7):

- Los **hidráulicos latentes**, que poseen propiedades cementantes, y pueden generar productos de hidratación similares a los del cemento, pero necesitan de activación para su reacción.
- Los **puzolánicos**, que son materiales naturales o subproductos industriales silíceos o silicoaluminosos, o una combinación de ambos, que carecen de propiedades hidráulicas y que casi no poseen valor cementante. Estos materiales no endurecen por si mismos cuando se mezclan con agua pero cuando están finamente molidos y en presencia de humedad, reaccionan con el CH para formar compuestos similares a los producidos por el cemento Portland.

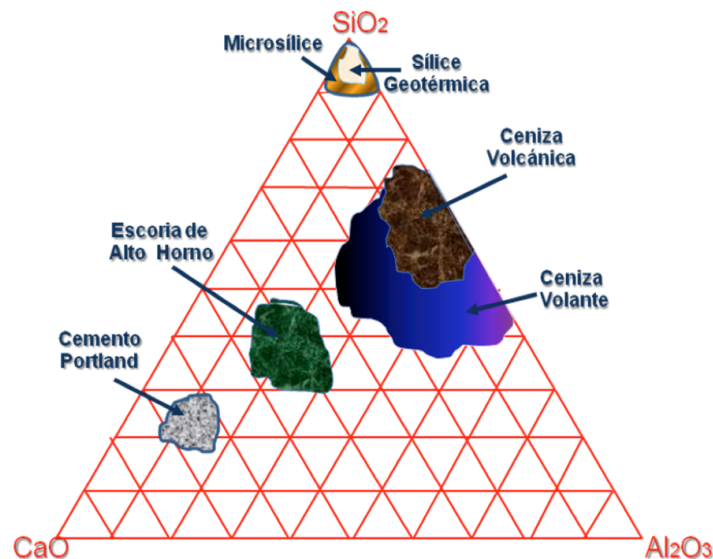


Figura 7. Diagrama ternario sílice-calca-alúmina

Algunos beneficios que ofrecen la utilización de materiales de reemplazo son:

- Mejorar la impermeabilidad y la trabajabilidad,
- Reducir el costo de producción del cemento,

- Incrementar la resistencia al ataque químico,
- Mitigar los efectos relacionados con la reacción álcali- sílice,
- Incrementar la resistencia mecánica a edades de curado prolongadas y en algunas ocasiones a edades tempranas,
- Incrementar la durabilidad en ciclos de congelamiento-descongelamiento.

2.6.1 Reacción Puzolánica

Como se mencionó anteriormente, la hidratación de los silicatos presentes en el cemento Portland resulta en la formación de gel C-S-H y CH. Durante la reacción puzolánica, la puzolana reacciona con el CH, producto de las reacciones de hidratación del cemento Portland, y cantidades de agua variables para formar gel C-S-H. El gel C-S-H producido en la reacción puzolánica generalmente posee una densidad menor a la del generado por la hidratación del cemento. Sin embargo, aunque la reacción es más lenta, los productos de la reacción puzolánica pueden llenar los espacios ocupados por agua y por el CH reduciendo la porosidad. De esta manera, los productos de hidratación resultantes incrementan la resistencia mecánica y al ataque químico, al reducir la porosidad y permeabilidad. La reacción puzolánica se puede representar mediante la Ec. 7:



El progreso de la reacción puzolánica es comúnmente evaluado en términos del consumo de CH en la matriz de cemento³⁹. La cantidad total de CH combinado con la puzolana depende de:

- La naturaleza de las fases activas,
- El contenido de SiO₂
- Cantidad de fase amorfa
- Área superficial
- Relación cemento/puzolana

- Relación agua/sólidos
- Temperatura de fraguado y curado
- Tiempo de curado

2.6.1.1 Efecto puzolánico

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 cuanto a su composición química, morfología y tamaño de partícula, lo que puede afectar los siguientes parámetros³⁹:

- Calor de hidratación
- Contenido de CH
- Agua combinada o agua no evaporable
- Grado de hidratación de la alita
- Fase acuosa

En general al reemplazar el cemento con materiales ricos en sílice, se mejoran las propiedades mecánicas y de resistencia al ataque químico del CP^{40,41,42} debido principalmente a la reducción de la porosidad, ocasionada por (a) la reacción puzolánica, (b) el efecto de “microrellenador” (microfiller) y (c) la aceleración de la hidratación del CP⁴³.

Cuando se emplean puzolanas con tamaño de partícula muy fino se aceleran las reacciones de hidratación en las primeras horas, debido a la capacidad de estas partículas de aportar sitios de nucleación adicionales para que se produzca la precipitación de productos de reacción del CP. Este efecto desaparece a medida que los granos de puzolana son disueltos durante la hidratación^{44,45,46}.

2.6.1.2 Tipos de materiales de reemplazo puzolánicos

1. **Humo de sílice.** Subproducto de la fabricación de silicio metálico y ferrosilicio mediante la reducción de cuarzo con electrodos de grafito en un horno de arco eléctrico. El SiO_2 en el humo de sílice (HS) es generalmente mayor al 80%. Debido a que es producido por una reacción gas–gas en aire, es amorfo casi en su totalidad, con partículas esféricas de tamaño promedio menor a $0.1\mu\text{m}$ ^{13, 47}.
2. **Ceniza volcánica.** Es un material silicoaluminoso natural producido por las erupciones volcánicas. Al combinarse con CP o cal en presencia de agua origina compuestos de baja solubilidad y de propiedades cementantes. Su estructura está compuesta por partículas vítreas silicoaluminosas con un contenido de sílice superior al 50%.
3. **Ceniza de Cáscara de Arroz.** La combustión de los residuos de la cascarilla de arroz a aproximadamente 700°C produce una ceniza rica en sílice amorfa, lo que le confiere sus propiedades puzolánicas. La ceniza reactiva es de gris oscura a blanca, dependiendo del carbón residual en ella, que no tiene efecto negativo si es menor al 10%. Para mejorar su reactividad, la ceniza es pulverizada en un molino de bolas por aproximadamente una hora, o más si contiene sílice cristalina. Se ha reportado que puede reemplazar hasta 30% del cemento^{15,48,49}.
4. **Ceniza Volante.** Es el subproducto derivado de la combustión de carbón en plantas de generación de energía eléctrica. Es un material puzolánico silicoaluminoso con una proporción de fracción amorfa mayor al 70%. Las características de la ceniza volante (CV) dependen del tipo de carbón y de la temperatura de combustión. A mayor temperatura de combustión, mayor será el contenido de fracción amorfa. Cuando la CV se expone a altas temperaturas contiene pequeñas cantidades de cuarzo y mulita; a bajas temperaturas se forman también hematita, magnetita y anhidrita³⁹.

La CV clase F tiene un bajo contenido de CaO y posee pocas o nulas propiedades cementantes. La reactividad puzolánica de la ceniza clase F está principalmente determinada por las características de los aluminosilicatos vítreos y por el tamaño de partícula del material. Se ha reportado que la fase vítrea de la ceniza volante posee una alta reactividad y propiedades cementantes^{50,51}.

La reacción de las fases individuales del cemento Portland con la ceniza volante puede proporcionar un indicio del mecanismo involucrado durante las reacciones de hidratación. La reacción inicial de hidratación en pastas de C₃S-CV es lenta debido al retraso de la nucleación de Ca(OH)₂ como un resultado de la quimisorción de iones Ca²⁺ en las partículas de CV. La hidratación del C₃S puede retardarse por la presencia de carbón no quemado. Este carbón también retarda la hidratación de pastas con C₃A y C₃A/C₄AF, debido a la formación de una película protectora consistente de una estructura hexagonal C₄AH_x estabilizada por la incorporación de sulfatos provenientes de la CV.

5. **Metacaolín:** Es un material relativamente complejo, el cual es generado a partir de la calcinación de la caolinita en un rango de temperatura de 500°- 800°C dependiendo de la pureza y cristalinidad del mineral⁵². La caolinita es un aluminosilicato mineral que contiene agua químicamente enlazada (2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O). Está formada por multicapas de átomos de silicio en coordinación tetraédrica (SiO₄) y átomos de aluminio en coordinación octaédrica (Al(OH)₆), combinados de tal manera que los vértices libres de los tetraedros están en uno de los planos de los octaedros. Cuando la caolinita es calcinada, la remoción del agua químicamente enlazada es promovida y se pierden grupos OH⁻ dando lugar a la deshidroxilación⁵³. Este proceso genera una estructura metaestable de alta energía interna, en la cual las capas de sílice y gibsita (Al(OH)₆) pierden su orden de largo alcance y el compuesto se vuelve amorfo.

El metacaolín puede utilizarse como material cementante suplementario y contribuye al desarrollo de la resistencia mecánica, reducción de la permeabilidad e incremento de la durabilidad^{54,55,56}. Su actividad puzolánica, especialmente a edades tempranas, puede ser comparable o superior a la del HS y CV. El porcentaje óptimo de reemplazo de cemento con MK está asociado con los cambios en la naturaleza y proporción de los diferentes productos de hidratación, temperatura y tiempo de reacción. La actividad puzolánica del MK depende de su tamaño de partícula, composición química y fracción amorfa; y los productos generados por la reacción del mismo, de la cantidad de CH disponible y de la temperatura de curado⁵⁷. En general, en el proceso de hidratación del MK se forma un gel C-S-H adicional al producido por el cemento Portland, junto con algunos aluminatos y silicoaluminatos de calcio hidratados (C_2ASH_8 , C_4AH_{13} y C_3AH_6).

6. **Sílice geotérmica.** Es un subproducto generado durante la producción de energía eléctrica en las centrales geotérmicas. Esta sílice geotérmica (SG) es amorfa y rica en SiO_2 , con un tamaño de partícula muy fino (10-50nm)⁵⁸, baja densidad y alta actividad puzolánica¹¹, lo que mejora sustancialmente la resistencia mecánica y la durabilidad del cemento hidratado. Estas podrían ser las razones principales por las cuales la SG, desde el punto de vista técnico-económico, y sobre todo ambiental, puede ser potencialmente usada como reemplazo parcial del CP. No obstante, no toda la SG sirve para estos fines, debido a los contaminantes presentes (cloruro de sodio y potasio), los cuales pueden producir reacciones químicas nocivas en el CP, generando efectos negativos en la estabilidad del mismo. Debido a esto, es necesario un tratamiento de lavado previo a ser utilizado. Cabe señalar que este material no se utiliza actualmente y existen grandes acumulaciones en los centros geotermoeléctricos. Estudios previos han arrojado excelentes resultados referentes a su actividad puzolánica y mejoramiento de las propiedades de pastas de CP¹¹, cuando a la SG se le ha realizado el tratamiento de lavado. El efecto de la cantidad de cloruros presente en la SG también ha sido reportada

previamente en morteros⁵⁹ y pastas^{9,10,11,60,61,62}. Sin embargo, este material continúa bajo investigación.

2.6.2 Materiales hidráulicos latentes

Similar a lo que ocurre durante la hidratación del cemento Portland, los materiales hidráulicos latentes reaccionan al contacto con el agua para desarrollar productos cementantes, sin embargo en la mayoría de las ocasiones necesitan de algún agente activador para acelerar dicha reacción:



Uno de estos activadores puede ser el mismo CP, ya que cuando estos materiales hidráulicos latentes son mezclados con CP y agua reaccionan con el CH. El producto principal de la reacción hidráulica latente es un gel C-S-H con composición y densidad diferente al producido por el CP; en algunas ocasiones puede estar combinado químicamente con aluminio y otros iones⁶³.

2.6.2.1 Escoria de Alto Horno

Es un residuo no metálico de la producción de arrabio a una temperatura de 1350 a 1550 °C. Cuando este material se enfría rápidamente se produce una escoria granulada (EGAH), la cual está conformada básicamente por óxidos de Si, Al, Ca y Mg, con una naturaleza vítrea⁶⁴; puede contener pequeñas cantidades de SO₃, FeO, MnO, K₂O y Na₂O. Algunas de las fases cristalinas que pueden estar presentes en la escoria son: melilita, que es una solución sólida de gehlenita (C₂AS) y akermanita (C₂MS₂); merwinita (C₃MS₂) y dioposido (CMS₂). Debido a sus propiedades hidráulicas se ha utilizado para la producción de cementos compuestos con excelentes cualidades.

De acuerdo con Siddique⁶⁵, el uso de la EGAH en el cemento y concreto puede ofrecer una serie de ventajas importantes, como: mejorar la compactación para el vaciado del concreto; incrementar la resistencia mecánica⁶³ y la durabilidad; reducir la permeabilidad; mejorar la resistencia a la penetración de cloruros, al ataque de iones sulfato y a la reacción álcali-sílice; reducir el calor de hidratación y mejorar su estabilidad química. Bicini y col.⁶⁶ investigaron el efecto de la finura de la EGAH en pastas de CP, indicando que a edades tempranas no se favoreció la resistencia mecánica, sino hasta edades tardías. De acuerdo a trabajos en pastas, la EGAH se activa con el CH y los álcalis de la solución de contenida en los poros de la matriz cementante^{67,68}.

2.6.2.1 Efecto hidráulico latente

La reactividad de la escoria puede ser determinada mediante la evaluación del contenido de fracción vítrea y por la composición química, la cual se representa por el módulo hidráulico o basicidad $((CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2)^{69}$.

Luke y col.⁷⁰ reportaron la reactividad de la escoria a diferentes temperaturas usando el método del EDTA para la disolución química. Ellos observaron, que la escoria reacciona en etapas semejantes a los periodos durmientes en la hidratación temprana del cemento. La hidratación de la escoria se vio favorecida por las altas temperaturas, pero después de 12 meses las proporciones de la escoria hidratada a 25 y a 40°C fueron virtualmente idénticas. Aproximadamente el 60% de la escoria había reaccionado después de 6 meses a 40 y 55°C y después de 12 meses a 25°C.

Battagin⁷¹ encontró que los cementos substituidos con escoria responden muy bien a las altas temperaturas de hidratación, comparados con el CP. Al aumentar la temperatura de curado se incrementó el grado de reacción de la escoria.

La resistencia mecánica del cemento es afectada por factores cualitativos como el tipo de hidratos producidos; las fuerzas adhesivas entre los hidratos y con el material anhidro; la forma, tamaño y distribución de los poros; y cuantitativamente por la cantidad de hidratos formados y la cantidad de porosidad. Los CC, como los que son reemplazados con EGAH, tienen la desventaja de poseer baja resistencia mecánica en el corto plazo comparados con el cemento Portland ordinario. Esta diferencia se incrementa con altos niveles de reemplazo. Sin embargo, se ha reportado que en el largo plazo, los cementos con EGAH tienen una resistencia mecánica superior⁷¹.

Además de que posiblemente la reacción de algunos materiales de reemplazo para comenzar la hidratación sea más lenta que la del CP, el incremento en la relación agua/sólidos cuando se usan materiales de reemplazo, tales como la EGAH, reduce la resistencia mecánica en etapas tempranas. Esto es apoyado por Battagin⁷¹, que como resultado de su experimentación, encontró que en etapas tempranas, a mayor cantidad de EGAH utilizada como material de reemplazo, menor era la resistencia a la compresión. Esto se debe a que la velocidad de hidratación de la EGAH es mucho menor que la del clínker. Sin embargo, los valores más altos se encontraron en las muestras con niveles de reemplazo de EGAH del 50% a 180 días.

Dubovoy⁷² reportó que la cantidad de EGAH que debe utilizarse para maximizar la resistencia mecánica final es de alrededor de 50%. Además, a temperatura ambiente, el punto al cual los valores de resistencia mecánica del CP y del CC con EGAH eran equivalentes, fue una función particular de la combinación EGAH-CP.

Los materiales hidráulicos afectan de manera significativa la cinética de reacción del cemento, generalmente a edades prolongadas de curado, debido a:

- Los niveles de reemplazo de material hidráulico con respecto al CP.
- El incremento en la temperatura

- La composición química y tamaño de partícula que este tipo de materiales presenten.

2.7 EFECTO DE LOS MATERIALES DE REEMPLAZO EN CEMENTOS COMPUESTOS

Thomas y cols.⁷³ estudiaron la durabilidad de concreto con mezclas ternarias de CP, HS y un amplio rango de CV. Ellos reportaron que las CV con alto contenido de CaO son generalmente menos efectivas en la inhibición de la reacción álcali sílice y al ataque por los sulfatos en comparación con la CV clase F. Además en este estudio se mostró que para niveles de reemplazo superiores al 60% se requiere controlar la expansión debido a la reacción álcali sílice. Sin embargo, adiciones de cantidades relativamente pequeñas de HS (3 a 6%) fueron efectivas en la reducción de la expansión debido a la reacción álcali sílice. Se demostró con este estudio que existe un efecto sinérgico entre la CV y el HS; la CV ayuda en los problemas de trabajabilidad asociados con altos contenidos de HS, mientras que el HS compensa la resistencia temprana relativamente baja de la CV. Los resultados indicaron que el concreto producido con mezclas ternarias cementantes tienen una muy alta resistencia a la penetración de los iones cloruro, característica especialmente importante debido a las condiciones ambientales a las que los concretos en servicio son sometidos.

Bijen⁷⁴ resalta el uso de la EGAH y la CV como reemplazo del CP, indicando que la mezcla de subproductos presenta mejores propiedades que usar sólo CP; mejorando el desempeño con respecto a la corrosión, a la reacción álcali sílice y a el ataque por sulfatos en estructuras reforzadas. Lo más importante fue la enorme reducción de la velocidad de penetración de los iones cloruro en el concreto.

Gesoglu y cols.⁷⁵ reportaron que un aumento en la cantidad de reemplazo de CV disminuyó la resistencia a la compresión de concretos auto-compactables con CC

con CV y EGAH, en cambio en los concretos auto-compactables con CC con EGAH y HS se mejoró la resistencia mecánica.

Gutteridge y col.⁷⁶, al igual que Taylor y col.⁷⁷ 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 de la EGAH benefició la hidratación del cemento Portland, debido al favorecimiento de la nucleación heterogénea de los productos de hidratación. Esto disminuyó la energía de activación y aceleró la reacción de todo el sistema.

Talero y col.^{78,79} 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 la fracción amorfa y con 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, esta aceleración fue dependiente del 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 .

Snelson y cols.⁸⁰ investigaron el efecto en la evolución de calor liberado en muestras de CP reemplazado con MK y CV. El proceso de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con CV cambió con el nivel de reemplazo, pues un incremento en el contenido de CV disminuyó el calor de hidratación. Los resultados en pastas de CP con MK sugirieron que el MK reducía la velocidad de hidratación inicial 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.

2.8 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES DE IONES Y pH EN LA FASE ACUOSA

En la actualidad, un tema de gran interés dentro de la investigación de la hidratación del CP, es el análisis de la solución de poros o fase acuosa (FA), ya que puede dar lugar al conocimiento de la compleja relación entre microestructura-propiedades-estabilidad.

Durante la hidratación existen reacciones que forman fases sólidas con ciertas especies solubles, lo que da como resultado la formación de una FA la cual se encuentra en los poros capilares e interlaminares. El conocimiento sobre la composición de esta fase es básico para el entendimiento de las reacciones de hidratación. De esta manera, el CH toma un papel de suma relevancia en la microestructura del cemento hidratado, ya que es considerado el compuesto de mayor solubilidad, lo que ayuda a determinar la estabilidad termodinámica del material, así como las reacciones provocadas por la penetración de los cloruros, álcalis, sulfatos, etc. Debido a esto, la extracción de iones como OH^- , Cl^- , K^+ y Ca^{+2} de las muestras de CP, es de gran importancia para conocer la relación entre la fase acuosa y el desarrollo de la microestructura final.

2.8.1 Metodología de extracción de solución de poros por compresión.

De acuerdo con Haque⁸¹ y Longuet y col.⁸², la mejor metodología para extraer la fase acuosa del cemento contenida en los poros es aquella en la que se aplica una carga de compresión o presión sobre la muestra, conocida también como “presión/compresión de los poros” (pore pressing, PP). Esta técnica ha sido implementada por diversos investigadores^{82,83,84,85,86,87}. Además, Arya⁸⁸ analizó diferentes concentraciones de cloruros en las muestras de cemento para realizar una evaluación de la técnica de compresión comparándola con la de lixiviación y evaluando diferentes variables, como el tiempo de permanencia, el tiempo de agitación y la temperatura. El autor concluyó que el método de compresión

proporciona los mejores resultados. Este método consiste en aplicar una presión de aproximadamente 70 toneladas a con un dispositivo especial⁸⁸ extrayendo la fase acuosa contenida en los poros (ver Figura 8). Sin embargo, algunas otras investigaciones indican que la concentración de iones en la fase acuosa extraída es la misma independientemente de la técnica que se aplica para obtenerlo⁸⁹.

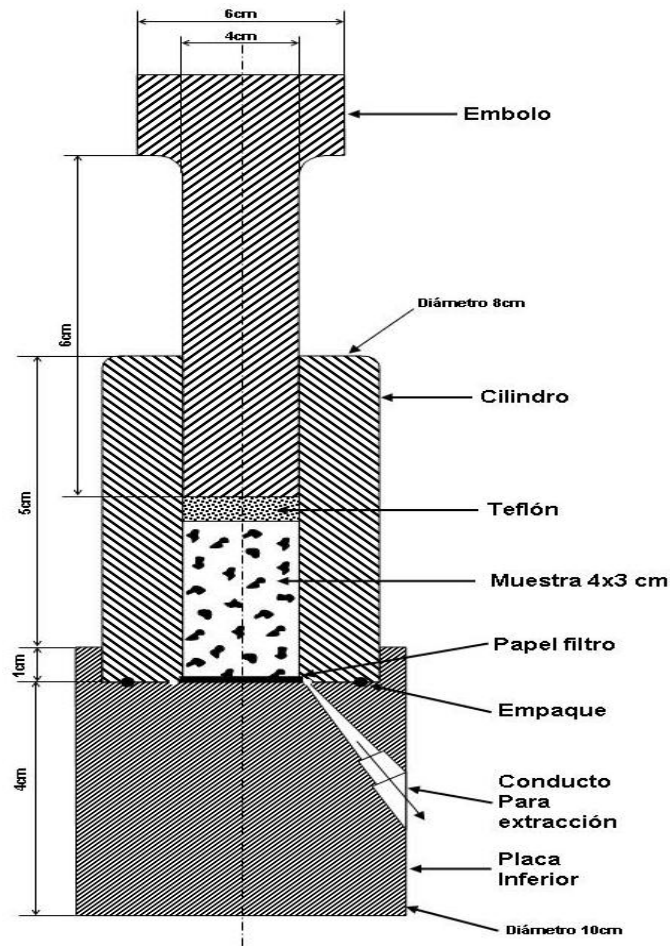


Figura 8. Modelo implementado para la extracción de solución de poros por compresión

2.9 MODELACIÓN TERMODINÁMICA

El desarrollo de modelaciones termodinámicas para el estudio de la hidratación de materiales cementantes hasta hace algunos años era gran enigma. En un inicio se experimentaba con sistemas base agua-cemento, el cual era considerado como un sistema demasiado complejo, ya que ocurren reacciones metaestables, como la formación del gel C-S-H. Sin embargo, después de extensos estudios^{90,91,92}, se ha demostrado que la hidratación del cemento sigue los principios básicos de la minimización de la energía libre de un sistema isoquímico. Todos estos estudios y análisis demostraron el interés de los modelos de equilibrio termodinámico en la hidratación de los materiales cementantes.

Desde los 90's este tipo de modelación se ha empleado para calcular la composición de los cementos hidratados y predecir la composición de la solución en equilibrio^{93,94}. Los cálculos termodinámicos también pueden ayudar a predecir que fases no se formarán y cuales son potencialmente estables. El conocimiento detallado de la composición de la solución de los poros puede ser usado para predecir los sólidos estables y para verificar la modelación termodinámica.

Estos modelos han permitido predecir la composición de los hidratos bajo diferentes condiciones y extrapolar los resultados a tiempos de curado largos, reduciendo la experimentación y los costos que ésta implica. Los cálculos termodinámicos en equilibrio predicen que sólidos son estables bajo ciertas condiciones experimentales, basados en el conocimiento de datos genéricos termodinámicos, que se han compilado en diferentes códigos, como MINEQL⁹⁵, EQ3/6⁹⁶, CHESS⁹⁷, o GEMS^{98,99}. En estos modelos, las interacciones químicas involucradas en los sólidos, soluciones sólidas, fase gaseosa y electrolitos acuosos se consideran de manera simultánea. La modelación termodinámica puede usarse en los sistemas cementantes para calcular que fases son estables para modelar la hidratación^{91,100,101,102} basada en la composición inicial y de la

solución^{100,103,104,105}. Cuando se combinan con modelos de transporte¹⁰⁶ se puede además calcular la interacción del medio ambiente.

Aún cuando este tipo de modelación no ha tenido cambios fundamentales, actualmente se han hecho progresos significativos al emplear software más sofisticado, tomando en cuenta la formación de soluciones sólidas en los procesos de reacción y usando bases de datos más adecuadas que consideren una mayor cantidad de minerales y productos de hidratación. Esto último ha ayudado a proporcionar resultados más confiables.

Sin embargo, el éxito y la exactitud de estas predicciones están estrechamente vinculados a una base de datos termodinámicos confiables, incluyendo las propiedades estándar del estado de la FA y los hidratos. El mecanismo de hidratación de los sistemas cementantes implica la interacción microestructura-FA, es decir la relación que existe entre las especies en la reacción en estado sólido y líquido. Las propiedades tanto físicas como químicas de los diferentes materiales dependen directamente de la reactividad de cada uno de estos en contacto con el agua y con los productos de reacción. La temperatura de curado también es otro factor a considerar en el proceso de hidratación¹⁰⁷.

La modelación se basa principalmente en parámetros termodinámicos de los diferentes productos de reacción en función del tiempo (refiriéndose a tiempo, a aquel que cambia de forma significativa la composición de la solución de los poros y esto a su vez las diferentes fases presentes). Varios modelos termodinámicos han sido desarrollados y aplicados con el fin de predecir el comportamiento desde las primeras edades como aquellas a largo plazo, así como ofrecer la ventaja de predecir la actividad y reactividad de materiales de reemplazo con el CP.

Rothstein y cols.¹⁰³, desarrollaron una modelación termodinámica para obtener una mejor comprensión de los cambios en los sistemas de cemento fresco, comparando la composición de la fase sólida y de la FA, considerando los índices

de saturación de los diferentes sólidos. Es importante destacar que un valor más alto de pH podrían influir en la solubilidad y la absorción de aniones de los materiales cementantes.

Cabe señalar que la modelación termodinámica en cementos compuestos (con más de tres materiales) *es algo que todavía no se ha reportado*.

La modelación que se empleó en este proyecto consiste en el cálculo de la cantidad o concentración de los componentes químicos en todas las fases presentes en el estado de equilibrio, desde la composición total inicial del sistema, con ayuda de los datos termodinámicos de los componentes. En el método GEM (Minimización de la energía libre de Gibbs) y el código GEMS-PSI (<http://gems.web.psi.ch/thermodata/index.html>) la energía total del sistema es minimizada a una temperatura y presión dada, además para cada componente debe proporcionarse la energía estándar a la temperatura de interés. Este programa posee un modulo que resuelve el equilibrio químico de los diferentes componentes usando una base de datos termodinámica interna que puede incorporar datos nuevos.

Para las especies acuosas, el set de datos está basado en la ecuación HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers), que puede usarse para realizar correcciones de presión y temperatura hasta 1000°C y 5 kbar. Los parámetros necesarios para las especies acuosas de cementos ya han sido reportados previamente^{108,109} (disponible en <http://affinity.berkeley.edu>). Además, los coeficientes de capacidad calorífica de los minerales, necesarios para la corrección de temperatura están en la base de datos del GEMS^{110,111}.

En el modelo termodinámico GEMs se calculan los índices de saturación en los materiales cementantes, iniciando el desarrollo del trabajo con la incorporación de un modelo simple, bajo el cual sucede una interacción a las primeras edades entre los diversos iones y la solución alcalina, hasta la evolución de la fase sólida en

conjunto con la FA. Posteriormente se determinan de manera experimental los datos obtenidos durante las primeras horas de la hidratación de los materiales cementantes.

2.9.1 Cálculos de equilibrio termodinámico

Para los códigos de la modelación termodinámica se considera lo siguiente¹¹⁶:

- (1) Solución las ecuaciones de la ley de masas (LAM), o
- (2) Minimización de la energía libre de Gibbs en el sistema.

El primer enfoque es muy común y es el que se utiliza en diferentes códigos como PHREEQC, MINEQL, EQ3/6 o CHESS y se describe de forma extensiva en muchos libros¹¹². Requiere el valor del log K para materiales complejos acuosos, sólidos o gaseosos, a la temperatura y presión de interés. En estos códigos se utiliza el método de iteraciones Newton–Raphson para calcular la composición de los productos de reacción.

De esta manera, para el caso de la solubilidad del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se puede especificar lo siguiente:

$$\begin{aligned} K_{s0} &= \frac{\{\text{SO}_4^{2-}\}\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{H}_2\text{O}\}^2}{\{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}} \\ &= \{\text{SO}_4^{2-}\}\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{H}_2\text{O}\}^2 \end{aligned}$$

Donde K es la constante de equilibrio y {} denota la actividad de las especies. La actividad de una especie sólida pura es 1 (ej. yeso). La actividad de las especies disueltas está relacionada con la concentración molar [] (in mol/kg H_2O), el coeficiente de la actividad es:

$$\gamma : \{\text{Ca}^{2+}\} = \gamma_i \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+0}]}, \quad [\text{Ca}^{2+0}]$$

La concentración molar en el estado de equilibrio es 1 mol/kg H₂O. Además, la reactividad de los iones en una solución se reduce debido a la formación de complejos acuosos, como CaOH⁺, CaSO₄⁰. Para el caso del yeso, la constante de estabilidad es:

$$K_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{\{\text{CaSO}_4^0\}}{\{\text{SO}_4^{2-}\}\{\text{Ca}^{2+}\}}$$

Por otra parte, el enfoque de la minimización de la energía libre de Gibbs se emplea en la modelación de GEMs. El equilibrio termodinámico en un sistema se obtiene cuando ya no existe una tendencia a cambio espontánea, por tanto la energía libre de Gibbs está en el valor mínimo posible. Esta energía libre de Gibbs de un sistema es definida por

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Donde n_i es el número de moles del componente respectivo y μ_i es la energía libre de Gibbs parcial molar. Este enfoque se basa en un balance de masa y carga en el sistema. La composición en equilibrio se calcula de las fases estequiométricamente posibles. Los coeficientes de actividad se calculan para cada fase por separado, se deben considerar muchas soluciones sólidas y/o líquidas. La energía libre de Gibbs de reacción está dada por:

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G^0 = -RT \ln K$$

Donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de reacción, $\Delta_f G^0$ es la energía de formación de un compuesto individual, R es la constante universal de los gases (R = 8.31451 J/mol/K) y T la temperatura (en K). En las referencias^{112,113,114} se detallan las modelaciones termodinámicas de sistemas acuosos.

Los coeficientes de actividad de las especies se calculan utilizando la ecuación de Debye-Hückel, considerando presión y temperaturas constantes:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu$$

Ambos enfoques proporcionan resultados comparables¹¹⁵. Sin embargo, el que emplea la minimización de la energía libre de Gibbs, tiene la ventaja de que no se hacen suposiciones “a priori” de las fases presentes, la composición de las soluciones sólidas y pH, ya que estos parámetros se obtienen como resultados de la modelación.

Cabe mencionar, que las fases termodinámicas estables no se forman espontáneamente y que algunas pueden tardar mucho tiempo. La presencia de estas últimas, como hydrogarnet y thaumasita generalmente es ignorada en la mayoría de las modelaciones para que éstas vayan de acuerdo con lo observado experimentalmente. La incorporación de estas fases en el resultado de la modelación requiere del conocimiento de la persona que la esté llevando a cabo, lo que introduce un elemento “empírico”, limitando este tipo de modelación.

Algunos modelos han intentado realizar aproximaciones utilizando también la cinética de las reacciones; sin embargo, todavía faltan muchos estudios por realizar para considerar todos los productos que pudieran formarse.

2.9.2 Bases de datos termodinámicos

Este tipo de modelación está basada en el conocimiento de los datos termodinámicos (p.ej. solubilidad de los productos de reacción) de todas las especies (sólidas, líquidas y gaseosas). Por tanto, la calidad de los resultados depende de que tan completas están dicha bases. Las constantes de solubilidad reportadas para los principales productos de reacción del cemento Portland se presentan en la siguiente tabla¹¹⁶:

Mineral	log K_{S0}	Dissolution reactions used to calculate solubility products log K_{S0}
Ettringite	-44.9	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Tricarboaluminate	-46.5	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Fe-ettringite	-44.0	$\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Thaumasite	-49.4	$\text{Ca}_6(\text{SiO}_3)_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2\cdot 30\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
C_3AH_6	-20.84	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
Siliceous hydrogarnet	-29.87	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.8\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.2\text{OH}^- - 2.4\text{H}_2\text{O}$
C_3FH_6	-25.16	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
C_4AH_{13}	-25.40	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
C_2AH_8	-13.56	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Monosulfoaluminate	-29.26	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Monocarboaluminate	-31.47	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Hemicarboaluminate	-29.13	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13}\cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 5.5\text{H}_2\text{O}$
Strätlingite	-19.70	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 1\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
C_4FH_{13}	-29.4*	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14}\cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
C_2FH_8	-17.6*	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Fe-monosulfate	-33.2	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Fe-monocarbonate	-35.5*	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Fe-hemicarbonate	-33.1*	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13}\cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 5.5\text{H}_2\text{O}$
Fe-strätlingite	-23.7*	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 1\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
CAH_{10}	-7.5	$\text{CaAl}_2(\text{OH})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{H}_2\text{O}$
M_4AH_{10}	-56.02*	$\text{M}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{M}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_9$	-51.14*	$\text{M}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
M_4FH_{10}	-60.0*	$\text{M}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Jennite-type C-S-H	-13.17	$(\text{CaO})_{1.6667}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{2.1} \leftrightarrow 1.6667\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 2.3333\text{OH}^- - 0.5667\text{H}_2\text{O}$
Tobermorite-type C-S-H	-8.0	$(\text{CaO})_{0.8333}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.3333} \leftrightarrow 0.8333\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 0.6667\text{OH}^- - 0.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{SiO}_{2,\text{am}}$	1.476	$\text{SiO}_{2,\text{am}} \leftrightarrow \text{SiO}(\text{OH})_3^- - 1\text{OH}^- - 1\text{H}_2\text{O}$
Syngenite	-7.2	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{K}^+ + 1\text{Ca}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 1\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{am}}$	0.24	$\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{am}} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- - 1\text{OH}^-$
$\text{Fe}(\text{OH})_{3,\text{mic}}$	-4.60	$\text{Fe}(\text{OH})_{3,\text{am}} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- - 1\text{OH}^-$

2.9.3 Modelación de sistemas hidratados

El uso de cálculos termodinámicos permite la variación rápida y fácil de parámetros de curado; por ejemplo, para estudiar el efecto de la temperatura en los productos de reacción. Algunas observaciones que se han encontrado usando la modelación de cemento Portland se pueden resumir de la siguiente manera¹¹⁶:

- En presencia de calcita, los productos de reacción incluyen C-S-H, portlandita, ettringita, hidrotalcita y monocarbonato. Hasta un 5% de calcita reduce la porosidad

e incrementa la resistencia a la compresión. Cantidades superiores estabilizan el monocarbonato y en algunas ocasiones la etringita en lugar del monosulfato

- En el rango de temperatura de 0–47°C, en presencia de calcita se encontró que los productos de reacción incluían C-S-H, portlandita, monocarbonato y etringita. Arriba de 48°C, la etringita y el monocarbonato son menos estables que el monosulfato. Estas observaciones están en línea con lo encontrado experimentalmente.

- La thaumasita se puede formar a bajas concentraciones de sulfatos disueltos, pero únicamente una vez que el aluminio disponible precipitó para formar etringita. Con la ausencia de CH y presencia de C-S-H con baja relación C/S se puede prevenir la formación de thaumasita. Esto también concuerda con lo obtenido experimentalmente.

La modelación termodinámica también puede ser usada para predecir cuantitativamente la cantidad de los hidratos formados durante la hidratación del cemento Portland. Las velocidades de disolución de las fases del clínker pueden ser usadas para determinar la cantidad de Ca, Si, Fe, Al y OH en solución y dar seguimiento a la precipitación del C-S-H, etringita y otros hidratos. Mediante la combinación de la disolución de las fases del clínker como función del tiempo con la modelación termodinámica, que asume el equilibrio entre la solución y los hidratos, se puede describir en función del tiempo la cantidad de hidratos formada¹⁰⁵. Los cambios en la porosidad capilar, composición de las fases líquida y sólida como función del tiempo, humedad relativa, relación a/s y temperatura se calculan en base:

- (i) composición de la pasta de cemento
- (ii) grado de disolución de las fases del clínker
- (iii) cálculos termodinámicos usando las bases de datos adecuadas

Se ha reportado que los cambios en la composición de los sólidos, en la entalpía, en la porosidad y en la cantidad de fase acuosa concuerdan con los datos experimentales obtenidos como función del tiempo de curado. Esto indica que la modelación llevada a cabo usando GEMS es válida para pastas de cemento Portland.

El tipo de sólidos que precipitan de acuerdo a la modelación termodinámica depende de la composición inicial y de la base de datos empleada. Por tanto, el refinamiento de estas bases ayudará a que cada vez se obtengan resultados más precisos. Cabe destacar que es de gran importancia que las bases de datos consideren la modelación de los álcalis presentes en la solución de poros, ya que rigen el pH y por tanto la precipitación de los productos de reacción, como C-S-H y CH. En muchos casos, se utilizan relaciones empíricas entre los álcalis y dichos productos, para estimar la cantidad que se incorpora al C-S-H.

La modelación termodinámica también puede ayudar a visualizar los cambios que ocurren en la hidratación del cemento y su efecto en el volumen de los sólidos formados durante la misma.

2.9.3 Ventajas y desventajas de la aplicación de modelos termodinámicos en cementos

Algunas limitantes principales de esta modelación incluyen¹¹⁶:

- (a) La modelación termodinámica no puede reemplazar la parte experimental. Se debe considerar que todavía faltan datos termodinámicos y cinéticos para esta clase de modelación, especialmente en sistemas parcialmente reemplazados. Por tanto, se debe validar con datos experimentales.
- (b) Ya que es en equilibrio, no se considera la formación de fases metaestables, p. ej, el C-S-H amorfo es termodinámicamente metaestable

con respecto a aquel cristalino, el monosulfato es metaestable con respecto al hydrogarnet en presencia de silicatos. El efecto de los iones que se incorporan al C-S-H no está totalmente considerado en la modelación.

- (c) Los cálculos termodinámicos no incluyen el efecto de diferentes parámetros en conjunto, como presión y temperatura, sino que uno de ellos debe permanecer constante.
- (d) No se consideran algunos factores que pueden influenciar la cinética de precipitación de los productos de reacción, como defectos microestructurales e impurezas.
- (e) Faltan datos termodinámicos para productos de reacción en sistemas parcial y totalmente reemplazados

La modelación termodinámica que se describe en esta sección se puede aplicar tanto para cementos puros como para sustituidos o sistemas cementantes basados en escorias. Sin embargo, el uso de diferentes materiales de reemplazo en este tipo de modelación no se ha reportado hasta ahora. Por tanto, el uso de este tipo de modelación, en conjunto con resultados experimentales, ayudará al desarrollo de nuevos materiales cementantes de forma significativa en un futuro próximo. Estos modelos termodinámicos ayudan a profundizar nuestro entendimiento en el proceso de reacción de los sistemas cementantes, a interpretar las observaciones experimentales y a interpolar los resultados obtenidos a diferentes condiciones de curado. Por ejemplo, cuando se consideran humedades relativas bajas (relaciones a/s menores a 0.3), experimentalmente es difícil evaluar las fases presentes, sin embargo, mediante la modelación termodinámica es posible hacerlo con un alto grado de confiabilidad.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se concentran los detalles de la experimentación realizada. Como punto de inicio se realizaron pruebas preliminares, con la finalidad de determinar los parámetros a utilizar. En base a esto fueron seleccionadas las variables empleadas, entre ellas los niveles de reemplazo para cada uno de los materiales, la temperatura y los periodos de hidratación.

La metodología experimental (ver diagrama de la Figura 9) involucró los siguientes pasos:

1. Selección y caracterización de las materias primas
2. Preparación de las pruebas preliminares
3. Seguimiento de las propiedades mecánicas
4. Análisis de fases mediante difracción de rayos X^{117,118}.
5. Caracterización de la microestructura usando imágenes por electrones retrodispersados en microscopía electrónica de barrido.
6. Análisis de imágenes para evaluar la porosidad^{118,119}.
7. Estudio de la cinética de reacción mediante calorimetría isotérmica.
8. Evaluación de la reacción puzolánica mediante el seguimiento en el contenido de hidróxido de calcio utilizando análisis térmico y difracción de rayos X.
9. Análisis de la fase acuosa del cemento Portland y de los cementos compuestos.
10. Modelación termodinámica considerando los parámetros de los sistemas primarios hasta llegar a la modelación de los sistemas más complejos.

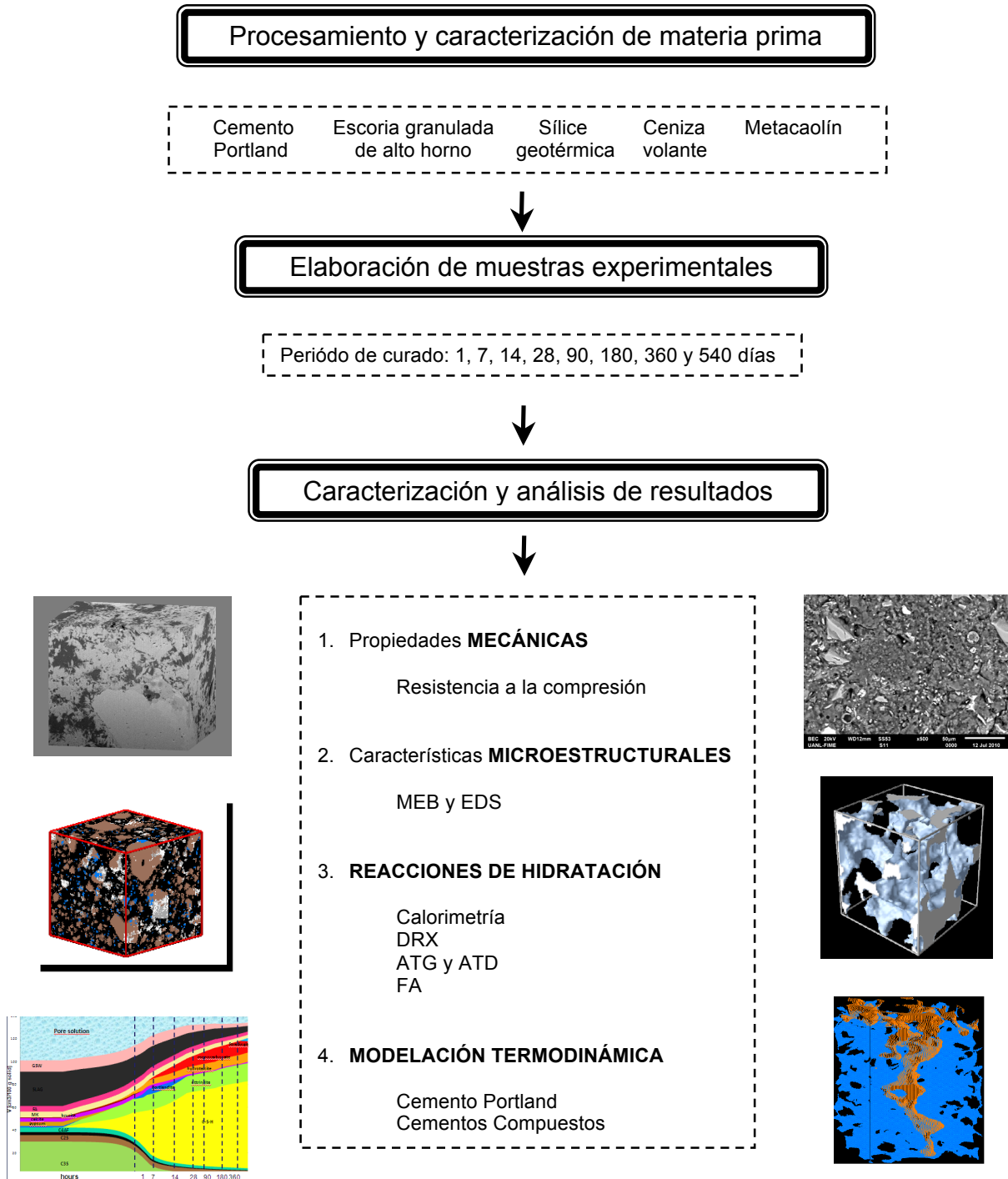


Figura 9. Caracterización de los diferentes sistemas experimentales

3.2 MATERIA PRIMA

Como se mencionó anteriormente, para que un material funcione adecuadamente como reemplazo parcial del cemento Portland debe cumplir con una serie de requisitos, entre los que destacan: composición química rica en Si, Al y/o Ca y poseer un alto contenido de fracción amorfa. Una distribución adecuada de partícula es también deseable.

De esta manera, los materiales de reemplazo empleados fueron: metacaolín, ceniza volante, dos escorias granuladas de alto horno y sílice geotérmica (ver Figura 10); todos de origen mexicano.

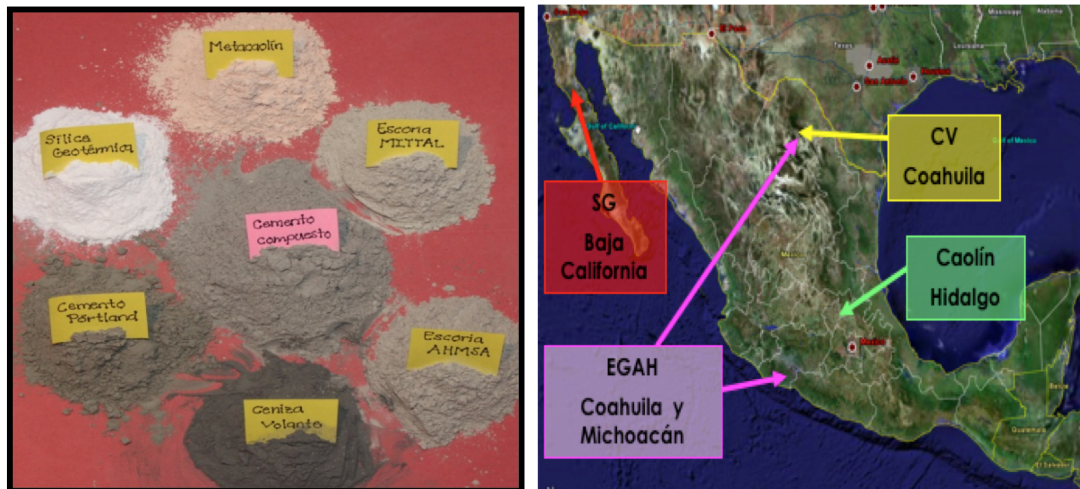


Figura 10. Materias primas y su ubicación geográfica

1. Cemento (CP), se utilizó un cemento Portland comercial marca CEMEX, tipo CPC 40R³⁷. De acuerdo a las especificaciones del proveedor, el cemento fue elaborado principalmente con clínker, yeso, puzolanas naturales y caliza.
2. Sílice geotérmica (SG), procedente de la Comisión Federal de Electricidad de la Planta Geotermoeléctrica de Cerro Prieto, localizada en la planicie aluvial del Valle de Mexicali en Baja California (ver Figura 11).



Figura 11. Plata geotérmica de Cerro Prieto, Baja California.

Esta sílice se extrae junto con el agua residual y se deposita en todo el sistema de conducción de agua, formando un producto sólido, como se observa en la Figura 12a. Para la remoción de la sílice se han construido actualmente estanques de sedimentación para cada pozo de la planta y se han implementado diversos tratamientos químicos. Esta sílice es depositada en lagunas (Figura 12c) y no tiene utilidad actualmente. Sin embargo, el almacenamiento y confinamiento de este residuo es un gran problema en este tipo de plantas, lo que ha impedido la proliferación de las mismas en otras regiones del mundo.

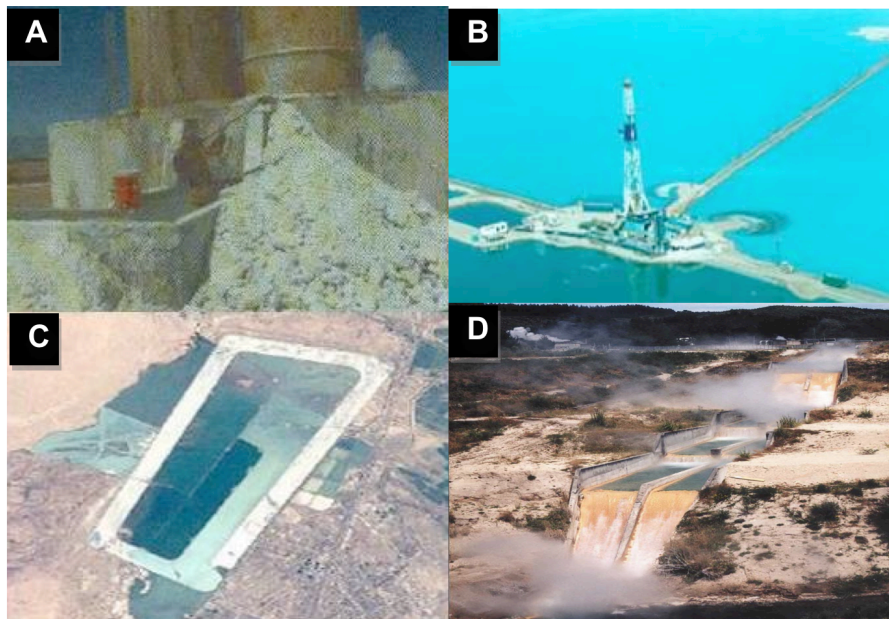


Figura 12. Residuo de sílice geotérmica de la CFE (A) y laguna de donde se deposita la SG (B,C,D).

3. Ceniza Volante (CV), subproducto de la Central Termoeléctrica Río Escondido de la Comisión Federal de Electricidad (CFE), ubicada en Nava, Coahuila (ver Figura 13). La ceniza volante empleada es clase F, debido a su bajo contenido de CaO de acuerdo con lo descrito por la norma ASTM C618-89¹²⁰.



Figura 13. Comisión Federal de Electricidad ubicada en Coahuila

4. Escoria de Alto Horno (EGAH), se emplearon escorias procedentes de dos regiones diferentes de México. Ambas escorias son sub-productos de la industria siderúrgica. La selección de éstas fue hecha en base a su diferencia en el grado de cristalinidad y en el índice hidráulico. Una de las escorias fue proporcionada por la empresa siderúrgica Arcelor Mittal (EGAHM), situada en Lázaro Cárdenas, Michoacán, como se muestra en la Figura 14. La otra fue proporcionada por Altos Hornos de México (EGAHA), la cual está ubicada en la ciudad de Monclova, Coahuila (ver Figura 15).

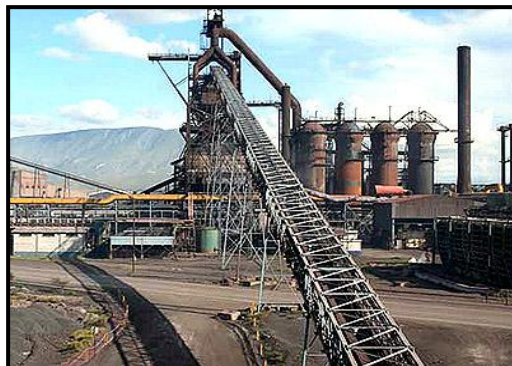


Figura 14. Planta Siderúrgica Arcelor Mittal ubicada en Michoacán



Figura 15. Altos Hornos de México, S.A. de C.V, ubicada en Coahuila.

5. Metacaolín (MK), se obtuvo tratando térmicamente un caolín del estado de Hidalgo (Figura 16). Este tratamiento fue llevado a cabo para pasar al material a un estado metaestable e incrementar su reactividad. El rango de humedad inicial del caolín fue 10 a 18%.

Cabe señalar que todos los materiales de remplazo utilizados requirieron un pre-tratamiento previo a su uso, el cual será detallado más adelante.



Figura 16. Planta procesadora de metacolín ubicada en Hidalgo

6. Agua bi-distilada, utilizada con el objetivo de evitar la interacción de iones externos con la fase acuosa contenida en los poros de la pasta de cemento.
7. Superplastificante (SP): se empleó una solución acuosa de policarboxilato-éter, con nombre comercial Glenium, marca Degussa, para evitar la aglomeración de las partículas de SG debido a su tamaño nanométrico.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La parte experimental constó de tres etapas: la primera involucró un procesamiento específico a cada uno de los materiales de partida, la segunda constó de un estudio preliminar y el desarrollo de muestras experimentales de pastas de cemento y sistemas con diversas proporciones de materiales de reemplazo, y finalmente en la tercera se llevó a cabo una caracterización intensiva de los mismos.

3.3.1 ETAPA I (PROCESAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA)

3.3.1.1 Procesamiento de la EGAH y MK

La escoria de alto horno y el caolín fueron acondicionados de forma similar debido a que presentaron tamaño de partícula muy grande para ser empleados como sustitutos del CP y al alto contenido de humedad ocasionado por el enfriamiento de la escoria y por el proceso de extracción del caolín en las minas.

En base a esto, el procesamiento involucró: (a) secado durante 24 horas a 180°C con el fin de eliminar la humedad, (b) trituración, (c) pulverizado, (d) molienda durante 30 minutos en un molino de bolas vibratorio con capacidad de 5kg y cribado a un tamaño de partícula menor a 88 micras. Este proceso puede observarse en la Figura 17. Una vez terminada la molienda el material fue (e) homogenizado, tomando una muestra representativa para su posterior caracterización, y para el MK se requirió un (f) tratamiento térmico a 700°C por 6 horas.

3.3.1.2 Procesamiento de la CV

Para el caso del acondicionamiento de la ceniza volante, inicialmente se requirió homogenizarla, para posteriormente secarla durante 24 horas a 180°C, cribarla a

un tamaño menor a 88 micras (correspondiente a aproximadamente el 60% del total), homogenizarla nuevamente y finalmente tomar una muestra representativa para su caracterización posterior (ver Figura 18).

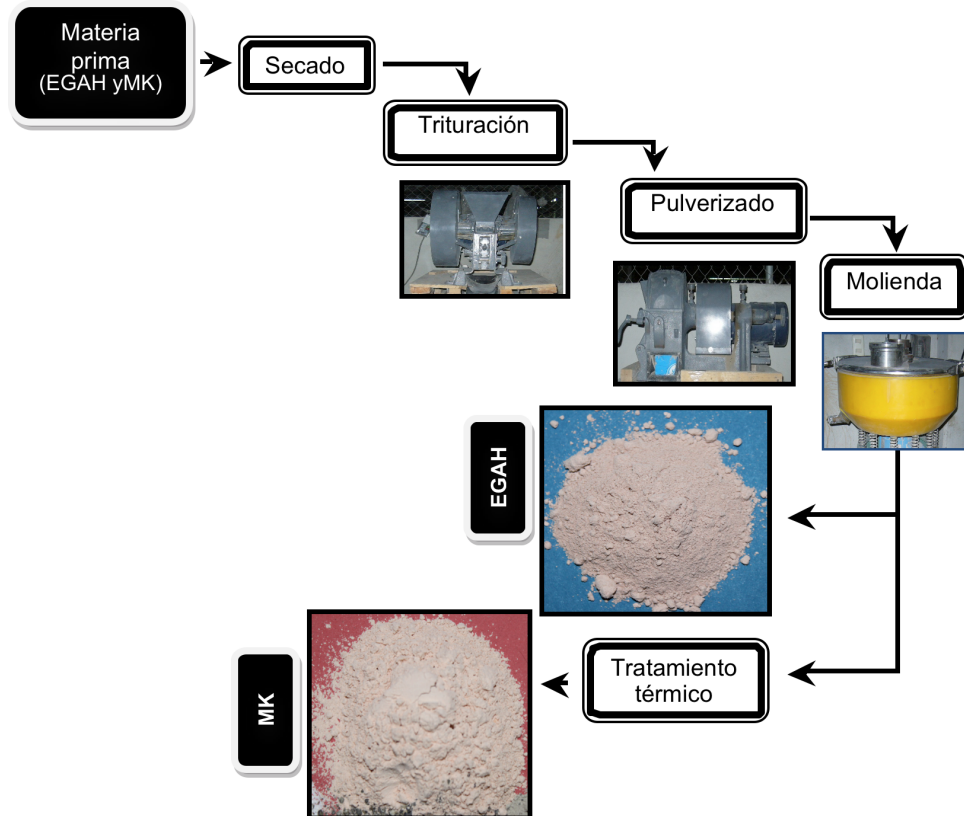


Figura 17. Procesamiento de la EGAH y el MK.

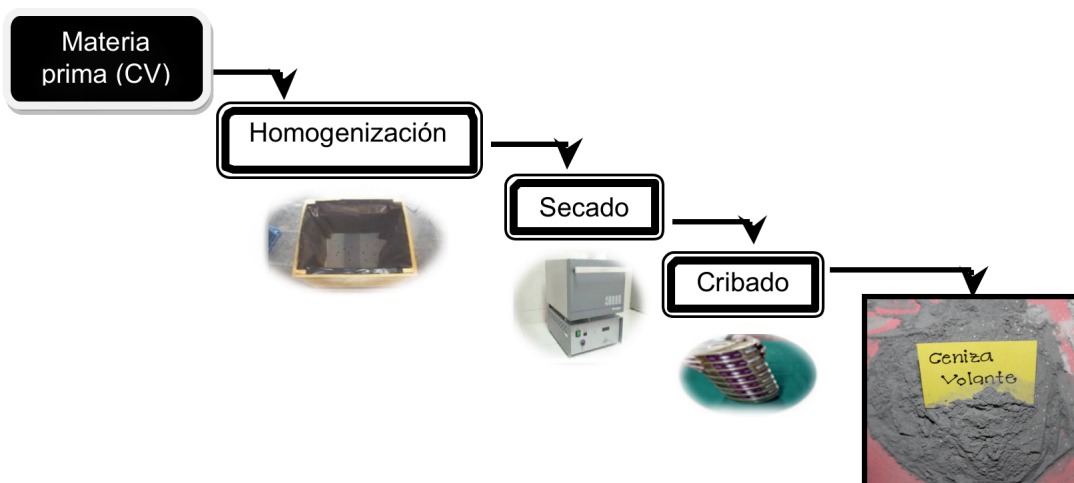


Figura 18. Procesamiento de la CV.

3.3.1.3 Procesamiento de la SG

La metodología empleada para el procesamiento de la SG (Figura 19) constó de los siguientes pasos: (1) homogenización y obtención de muestra representativa para el análisis del contenido de cloruros inicial. (2) Purificación para reducir el contenido de cloruros, realizando tres lavados con agua bidestilada a 90°C seguidos de un filtrado en caliente empleando una bomba de vacío. (3) Determinación mediante titulación volumétrica¹²¹ con AgNO_3 0.05N (antes de ser lavado) y con AgNO_3 0.01N (después de ser lavado) del contenido de cloruros (Figura 20). (4) Secado a 180°C durante 24 horas y finalmente (5) cribado con la finalidad de desaglomerar la SG.

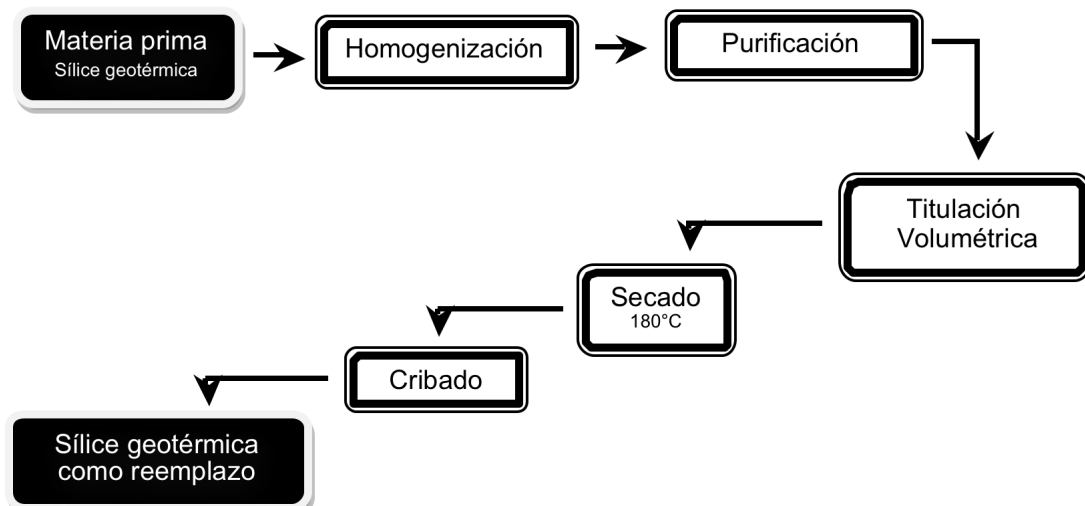


Figura 19. Procesamiento de la SG

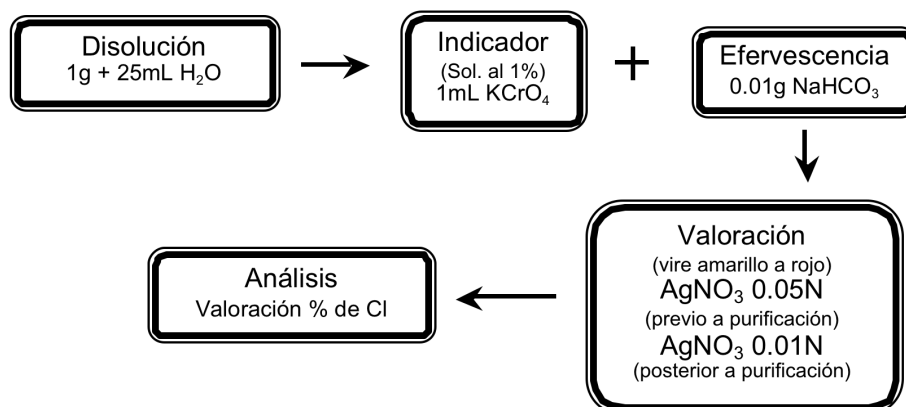


Figura 20. Determinación de cloruros en la SG.

3.3.1.4 Elaboración de una suspensión alcalina de la sílice geotérmica

Debido a la aglomeración de la SG ocasionada por su tamaño de partícula nanométrico, fue necesario preparar una suspensión alcalina empleando H_2O + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (éste último además de dispersar, funge como agente activador). Posteriormente se disolvió e incorporó NaOH (obteniendo un pH de 13) y el SP para contrarrestar la aglomeración de la SG. Para finalizar se adicionaron las cantidades de SG correspondientes para cada sistema, con agitación constante durante 1 minuto. La metodología llevada a cabo se presenta en la Figura 21.

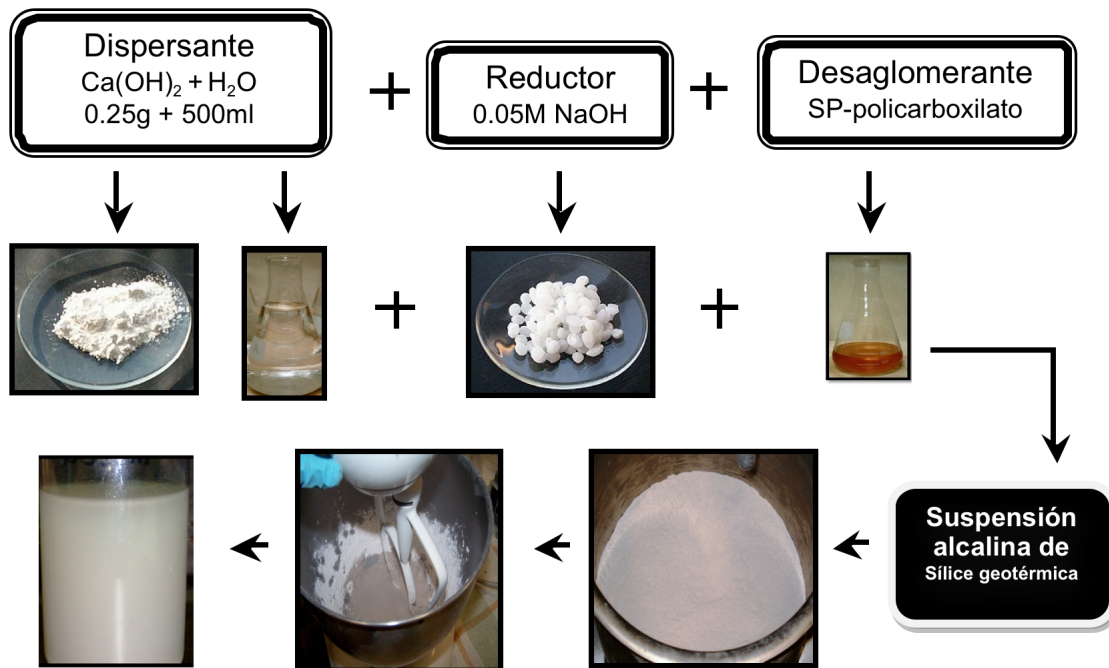


Figura 21. Elaboración de suspensión alcalina de la SG

Para obtener esta dispersión se llevaron a cabo una serie de pruebas preliminares con la finalidad de observar la cantidad máxima de material que es posible adicionar a la solución obteniendo una dispersión en equilibrio o estable. Esto es, (a) donde no exista sedimentación de manera instantánea o en tiempos menores a una hora y (b) que no se observe una interacción química al agregar a la solución el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En la Figura 22 se muestran cuatro de los diferentes surfactantes

estudiados: ácido cítrico, tamol, dodecyl sulfato de sodio y finalmente el $\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH}$.



Figura 22. Pruebas preliminares desarrolladas para obtener la suspensión alcalina de la SG.

3.3.2 ETAPA II (EXPERIMENTACIÓN)

3.3.2.1 Variables experimentales

Las variables involucradas en el trabajo experimental fueron:

- Niveles de reemplazo
- Tipos de materiales hidráulicos (EGAHA y EGAHM)
- Tipos de materiales puzolánicos (CV, MK y SG)
- Relación agua/cemento
- Temperatura de curado
- Tiempos de hidratación

Estas variables fueron establecidas mediante un estudio preliminar en el cual se observó la trabajabilidad y las resistencias a la compresión hasta 14 días para sistemas selectos. En la Figura 23 y Tabla 6 se presenta el diagrama y las muestras realizadas de cada sistema.

El criterio seguido para la elección de los porcentajes de los materiales de reemplazo CC tomó en consideración las especificaciones de la norma mexicana NMX-C-414-1999 ONNCCE³⁷.

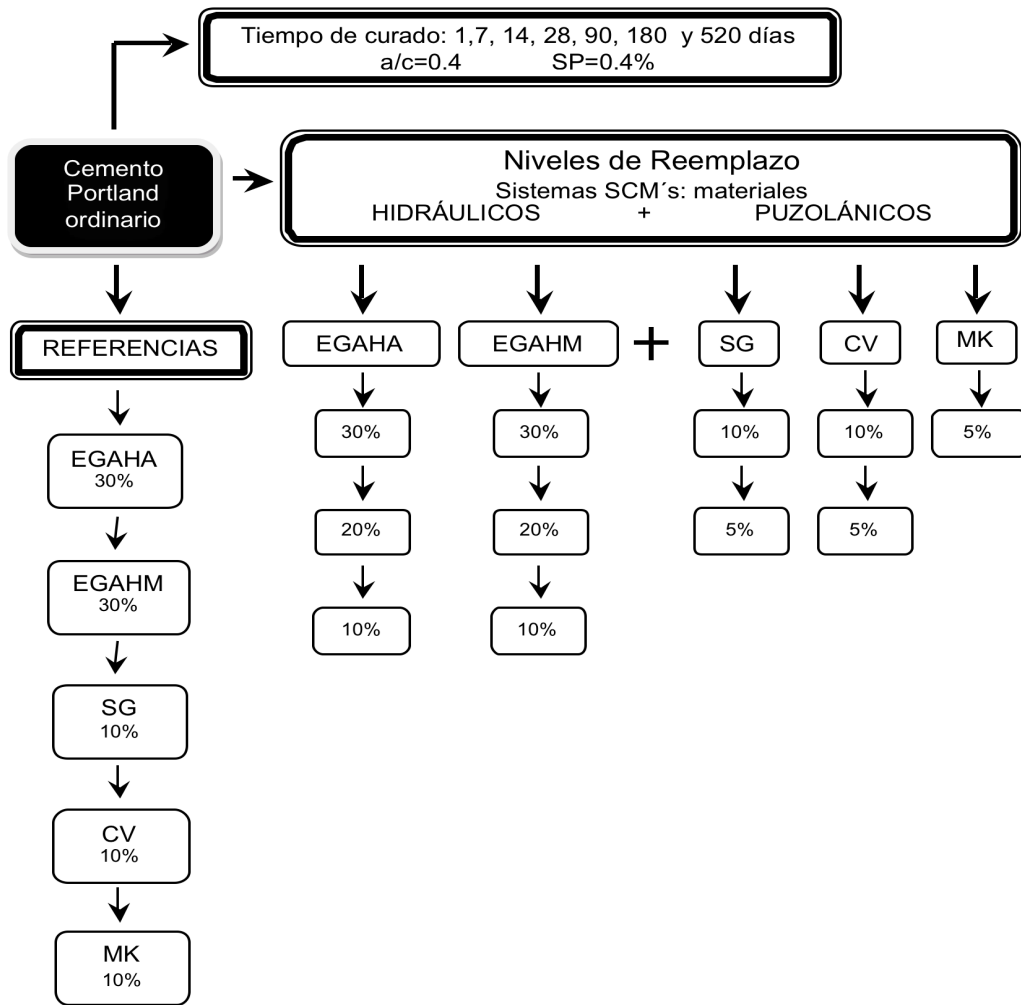


Figura 23. Diagrama experimental empleado en los CC y sistemas de referencia.

Tabla 6. Muestras estudiadas para los CC y sistemas de referencia.

Niveles de reemplazo (%)						Temperatura
CP	EGAHA	EGAHM	SG	CV	MK	
100	30	30	10	10	10	20°C y 50°C
70	10	10	10	5	5	
60	20	20	10	5	5	
50	30	30	10	5	5	
70	10	10	5	10	5	
60	20	20	5	10	5	
50	30	30	5	10	5	

3.3.2.2 Preparación de muestras

Debido a que se fabricaron muestras con diferentes tipos y cantidades de materiales de remplazo, el proceso de preparación de las probetas no fue el mismo en todos los casos, sin embargo, en general se puede describir de la siguiente manera (Figura 24):

1. Inicialmente se preparó la suspensión alcalina de la SG utilizando porcentajes de remplazo de 5 y 10%p, manteniéndose en agitación constante.
2. En una mezcladora de paletas con movimiento planetario marca Blazer, modelo B20C, con una capacidad de 20 litros se incorporó de manera homogénea a la suspensión alcalina el resto de los materiales de partida (CP+EGAH+CV+MK), mezclando durante tres minutos a velocidad media junto con la mitad del agua y del SP. El proceso de mezclado se detuvo durante un minuto para despegar el material adherido a las paredes del contenedor y finalmente se añadió el resto del agua y se mezcló durante tres minutos más a velocidad media.
3. La mezcla se vació en moldes cúbicos de 5cm, como se muestra en la Figura 25, siguiendo los criterios establecidos en la norma ASTM C305¹²².
4. A continuación, los moldes se vibraron durante un minuto en una mesa marca Controls, con la finalidad de eliminar todo el aire atrapado.
5. Las muestras fueron cubiertas con una película de plástico y paños húmedos, con el fin de reducir la pérdida de agua por evaporación durante el fraguado, el cual fue llevado a cabo durante 24 horas a 20 y 50°C en cámaras isotérmicas a una humedad relativa superior al 95%.
6. Después del fraguado, las muestras se desmoldaron y se sumergieron en agua saturada con Ca(OH)_2 en contenedores de plástico herméticos. Las muestras fueron curadas en cámaras isotérmicas a 20 y 50°C hasta por 540 días.

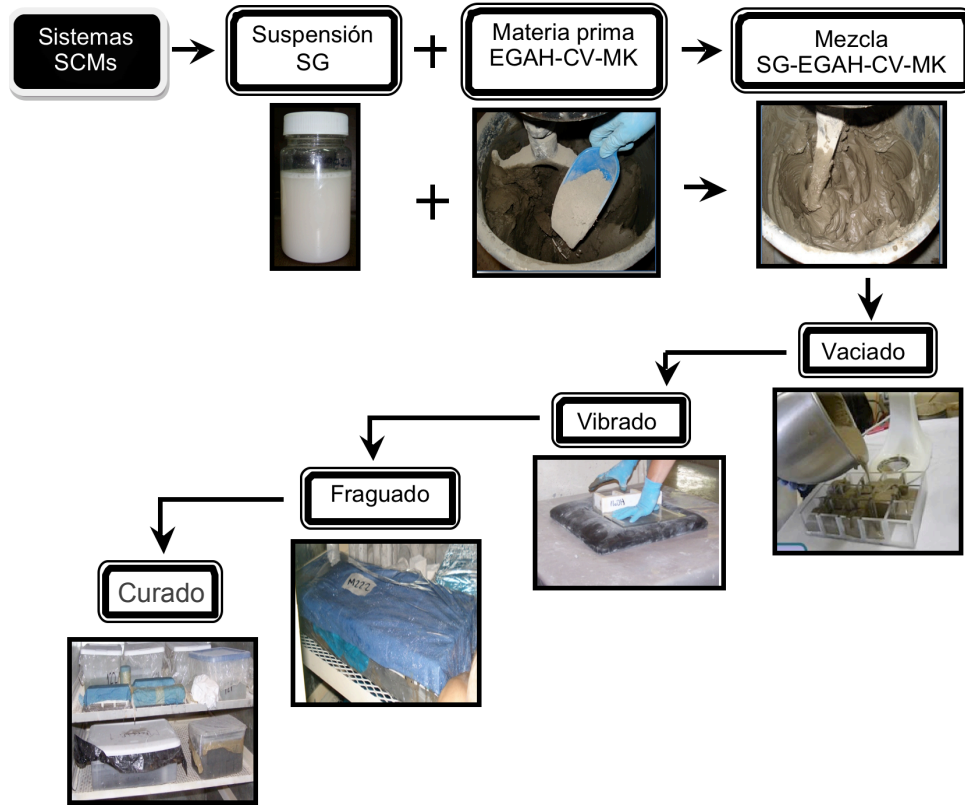


Figura 24. Preparación de probetas.

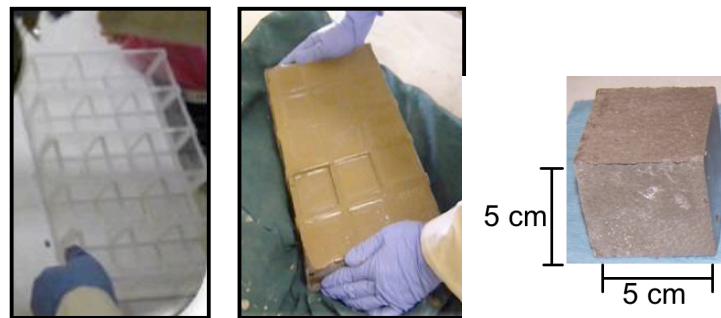


Figura 25. Moldes empleados para el vaciado de las muestras.

3.3.3 ETAPA III (CARACTERIZACIÓN)

3.3.3.1 Caracterización de la materia prima

La caracterización de los materiales de partida consistió en: (a) análisis químico utilizando Fluorescencia de Rayos X (FRX); (b) determinación de las fases mineralógicas mediante Difracción de Rayos X (DRX); (c) distribución granulométrica; (d) análisis de la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión para el caso de la SG (estimación del tamaño de partícula mediante la medición de 20 campos) y (e) medición del potencial “Z” de la suspensión acuosa elaborada para la SG.

El análisis químico cuantitativo fue llevado a cabo utilizando un espectrómetro de FRX de dispersión por longitud de onda (WDXRF) S4 Pioneer marca Bruker AXS. Para ello se utilizaron pastillas sinterizadas a 1300°C por 20 minutos utilizando 1g de muestra (previamente calcinada a 950°C)¹²³.

Para conocer la distribución granulométrica del MK y la EGAH se empleó el equipo de análisis de tamaño de partícula Mastersizer 2000E marca Malvern, y para la CV se utilizó la malla ASTM No. 200.

3.3.3.2. Potencial “Z”

El potencial zeta (PZ) es una técnica utilizada para entender y controlar las cargas superficiales de las partículas. Esta técnica es necesaria ya que como no se puede medir la carga de la partícula, se mide la diferencia de potencial que hay entre la zona de separación de la capa fija y de la capa difusa, y el punto de neutralidad entre ambas (Figura 26).

En este trabajo, el PZ permitió evaluar, a través de la movilidad de las partículas de SG, la estabilidad de la suspensión coloidal. Todas las partículas de SG en la suspensión alcalina presentaron una carga superficial. La solución de Ca(OH)_2 +

NaOH + SP que rodea a las partículas de SG contiene iones de carga opuesta para mantener la neutralidad del sistema. Cuando las partículas tienen un valor grande de PZ, positivo o negativo, tenderán a repelerse y la suspensión será estable. Si el valor de PZ es mínimo, se incrementa la preferencia a la floculación. Si la carga neta de las partículas es cero, donde es considerado el punto isoeléctrico, la suspensión es altamente inestable dificultándose su depositación electroforética.

Las mediciones de PZ fueron realizadas utilizando un equipo Zetaprobe (Colloidal Dynamics) en suspensiones de 1, 5 y 10% de SG, 300ml de H₂O, viscosidad de 0.89cP y constante dieléctrica de 78. El ajuste del pH se realizó con adiciones de soluciones acuosas (1 M HCl y 1 M NaOH). La suspensión fue mantenida en agitación constante durante los experimentos. Todos los experimentos fueron realizados a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, kappa de 0.08nm^{-1} a 0.71nm^{-1} . Los ensayos de depositación electroforética fueron realizados usando Ca(OH)₂ + NaOH + SP como medio de dispersión de la SG y voltaje de -7.1mV a 15mV.

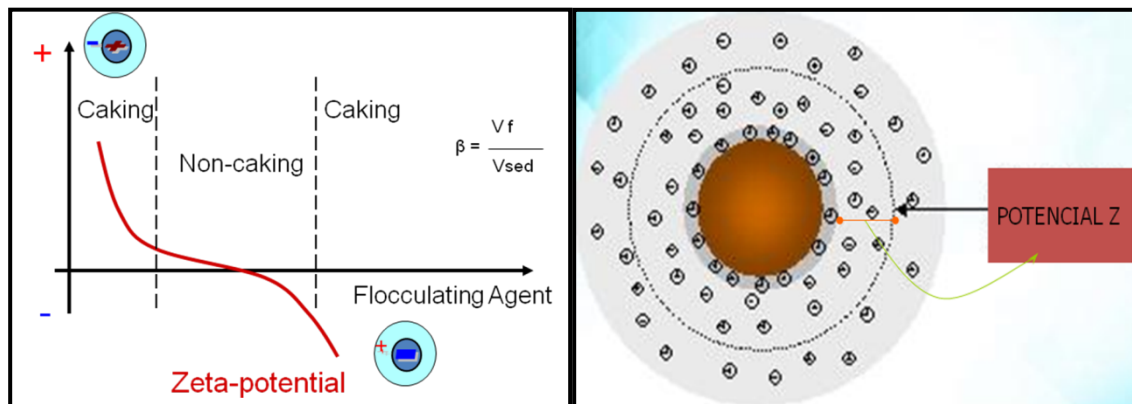


Figura 26. Representación esquemática del potencial "Z" para medir la carga de una partícula.

3.3.3.3 Ensayos de Resistencia a la Compresión

Una parte fundamental en el desarrollo de nuevos sistemas cementantes, es el seguimiento de las propiedades mecánicas. Esto se llevó a cabo mediante

ensayos de resistencia a la compresión (RC) utilizando una prensa hidráulica marca Controls con capacidad de carga máxima de 2000 KN (Figura 27). Los ensayos se realizaron después de cada uno de los diferentes periodos de hidratación, empleando una velocidad de carga de 500 N/s. Para determinar la RC se tomó del promedio de cinco cubos ensayados, de acuerdo a la norma ASTM C109¹²⁴. Después de este procedimiento se seleccionaron pequeños trozos que fueron sumergidos en acetona y secados en un horno de vacío a 50°C durante 24 horas; las muestras se almacenaron para su análisis posterior.



Figura 27. Máquina de ensayos de resistencia a la compresión.

3.3.3.4 Difracción de rayos X

La caracterización mediante difracción de rayos X (método de análisis de polvo cristalino) de la materia prima permitió estimar el contenido de fracción cristalina y por diferencia la fracción amorfa de las EGAH y la CV. Las fases presentes en el CP fueron analizadas cuantitativamente utilizando el método de Rietveld del programa X'Pert. Para el MK se corroboró la descomposición de la caolinita y en el caso de la SG la eliminación de los cloruros. En los sistemas cementantes se analizaron cualitativamente las fases anhidras e hidratadas presentes a diferentes periodos de curado.

El difractor utilizado fue marca Siemens D-5000 con radiación monocromática CuK_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Este equipo cuenta con un acoplamiento de un ordenador el

cual tiene un programa que incorpora el sistema de control y una base de datos dentro de las cuales se incluyen patrones de referencia experimental.

La estimación de la proporción cristalina de la EGAH y la CV se realizó mediante el método propuesto por Guttridge¹²⁵, utilizando un software desarrollado por la British Cement Association que emplea rutilo (TiO_2) como estándar interno. La metodología que se siguió para la preparación y análisis de la muestra fue la siguiente:

- En un molino de zirconia de alto impacto se mezclaron por 6 minutos 5 g del material a analizar y 1 g de rutilo, utilizando 5 ml de ciclohexano como agente de molienda.
- Enseguida se eliminó el ciclohexano excedente con aire frío, dejando reposar el material durante un minuto.
- El material seco se caracterizó mediante DRX utilizando los parámetros:
 - Intervalo angular: $24-39^\circ 2\theta$
 - Tamaño de paso: 0.05
 - Tiempo de medición: 20 s/paso
- Los datos fueron ingresados en el software que ajusta mediante mínimos cuadrados dos patrones de la siguiente manera:
 - a. Se corre un patrón de rayos X de la muestra a analizar con un estándar interno.
 - b. Se simula otro patrón que añade un conjunto de estándares pre-cargados que existen en el cemento Portland y en los materiales de reemplazo más comunes (llamados estándares primarios y desarrollados en el laboratorio por Guttridge) en el software hasta ajustar el patrón analizado.

Para la identificación cualitativa las muestras fueron montadas sobre un soporte de aluminio. Se utilizó un intervalo angular de 5° a $90^\circ 2\theta$, con un tiempo de paso de 0.05s y un tiempo de acumulación de 2s.

Las fases presentes en las pastas de CP y en los CC fueron analizadas utilizando el programa X'pert High Score Plus de PANalytical; algunos ejemplos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Base de datos del programa X'pert High Score Plus de las fases de hidratación de un CP

	Fases hidratadas	Fórmula	Sistema cristalográfico	Código ICSD	Referencia
Hidrato del cemento	Portlandita	CH	Hexagonal P	15471	Petch, 1961
	Etringita	$C_3A(C\dot{S})_3H_{32}$	Hexagonal P	16045	Moore et al, 1970 Getz-Neuhoeffer, 2006
	Monocarboaluminato de calcio	C_4ACH_{11}	Triclinico P	59327	Francois et al., 1998
	Monosulfoaluminato de calcio	$C_4A\dot{S}H_{12}$	Hexagonal	100138	Allmann, 1997
	Hemicarboaluminato de calcio	$C_4AC_{0.5}H_{11.5}$	Romboédrico	041-0221	Pöllman et al., 1989 Fischer et al., 1982
	Silicato de calcio	C-S-H	Desconocido	033-0306	Mohan et al., 1980
	Hidratos	$Ca_{1.5}SiO_{3.5}xH_2O$			

3.3.3.5 Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) se llevó a cabo calentando muestras representativas desde temperatura ambiente hasta 980°C e identificando los cambios en las fases presentes en el CP y en los CC a diferentes periodos de hidratación. Para ello se utilizó un analizador Termogravimétrico/Diferencial marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e de alta temperatura. Se utilizó una velocidad de calentamiento constante a 20°C/minuto en una atmósfera de N₂. El peso inicial de la muestra fue de aproximadamente 30 mg.

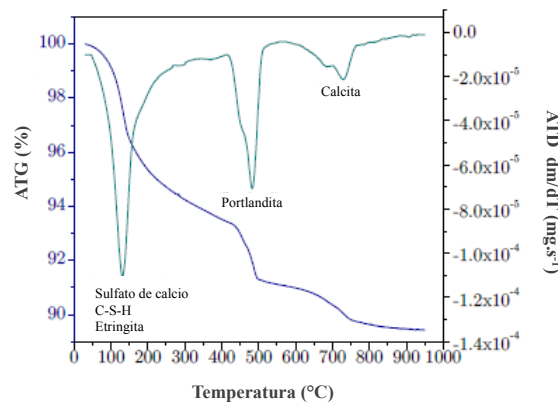


Figura 28. Curvas de descomposición térmica de un CP.

En la Figura 28 se presenta una representación esquemática de las curvas de ambos tipos de análisis térmico (ATD) para un CP curado por 28 días; de manera general puede observarse lo siguiente:

- I. De 25 a 415°C: agua evaporable, agua interlaminar del C-S-H; descomposición de los compuestos de sulfato de calcio, monosulfato, etringita y monocarbonato (120 a 300°C).
- II. De 420 a 550°C: deshidratación del CH
- III. De 600 a 780°C: descarbonatación

Estos últimos resultados se utilizan para hacer una corrección a los contenidos portlandita, eliminando los carbonatos presentes. Sin embargo, es importante señalar que también el C-S-H puede carbonatarse. Para calcular el contenido total de CH, se consideró la siguiente ecuación¹²⁶:

$$CH_{\text{Total}} = \Delta CH \times M_{\text{Ca(OH)}_2} / M_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta C\hat{C} \times M_{\text{Ca(OH)}_2} / M_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

ΔCH : pérdida en peso debida a la deshidratación del Ca(OH)_2

$\Delta C\hat{C}$: pérdida en peso debida a la descarbonatación de la calcita;

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$: peso molecular de la portlandita ($74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$M_{\text{H}_2\text{O}}$: peso molecular del agua ($18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

M_{CO_2} : peso molecular del dióxido de carbono ($44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Sin embargo, hay que señalar que la segunda sección de la ecuación, la cual se relaciona a la carbonatación, sólo es utilizada si la pérdida de peso debido a la carbonatación se presenta en la curva de ATG. Los cálculos se reportaron con respecto al peso calcinado de la muestra.

3.3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis de Imágenes y Espectroscopía por Dispersión de Energía.

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es la técnica más utilizada para investigar la microestructura de los materiales, así como para los estudios cualitativos y cuantitativos de la evolución microestructural durante diferentes periodos de hidratación en pastas de CP y CC^{127,128,129,130}. Sin embargo su análisis es muy complejo debido a la heterogeneidad de los sistemas causada por las fases sólidas y los poros.

El detector de electrones retrodispersados es utilizado para distinguir fases anhidras e hidratadas mediante la diferencia en tonalidades de grises, observando el contraste entre áreas con diferente composición química, especialmente cuando el promedio en número atómico muestra una diferencia importante (Figura 29¹¹⁹). El espectro de energía y la profundidad de los electrones retrodispersados se relacionan directamente con el número atómico de los componentes del material y su microporosidad.

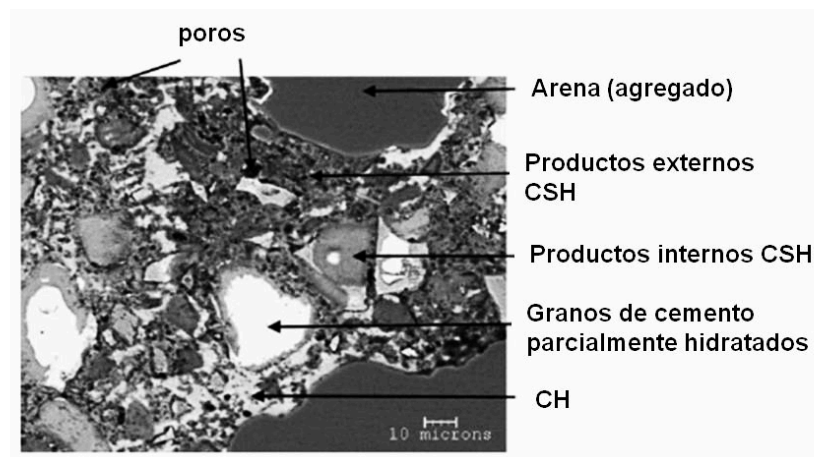


Figura 29. Imagen por electrones retrodispersados de un mortero de cemento Portland.

Esta técnica también se empleó para analizar la morfología de las materias primas. Para el caso de la EGAH y la CV se colocaron sobre una cinta de grafito adherida a un porta-muestras de aluminio y finalmente se recubrieron con oro. Sin embargo, debido a la alta aglomeración de las partículas de MK, fue necesaria su

dispersión en una solución de metanol y ácido clorhídrico a pH de 3, agitando durante 2 minutos en ultrasonido. Posteriormente esta dispersión se colocó sobre un porta-muestras de aluminio, se secó y se recubrió con una película de oro.

Con la finalidad de observar la microestructura de muestras representativas de los diferentes sistemas estudiados se prepararon mediante la siguiente metodología:

- Se montaron (desbastando previamente la superficie de las probetas) en resina epóxica de fraguado lento (aproximadamente 24 horas) para evitar una alta generación de calor durante la polimerización del material.
- Se desbastaron con lijas de carburo de silicio de grados abrasivos de 80, 120, 320, 600, 800, 1200 y 2400.
- Se pulieron con pasta de diamante con tamaño de partícula de 6, 3, 1 y $\frac{1}{2}$ μm utilizando alcohol etílico como lubricante.
- Finalmente se recubrieron con una capa de oro.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV, obteniendo imágenes por electrones retrodispersados (IERD) 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 llevó a cabo un microanálisis semi-cuantitativo de la composición elemental de diferentes zonas hidratadas y anhidras mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS), tomando por lo menos 50 microanálisis en cada zona.

El análisis de imágenes se llevó a cabo mediante el procedimiento desarrollado por Scrivener^{119,131}, basado en el desarrollo de histogramas de niveles de gris correspondientes a la microestructura de la muestra (Figura 30). La porosidad se representa por el negro, el C-S-H por un gris oscuro, el CH por un gris más claro y las fases sin hidratar en la escala de gris brillante a casi blanco. En este trabajo únicamente se analizó la porosidad; utilizando diez imágenes para cada sistema, manteniendo constante el brillo, el contraste y el umbral en el software GIMP¹⁹⁴.

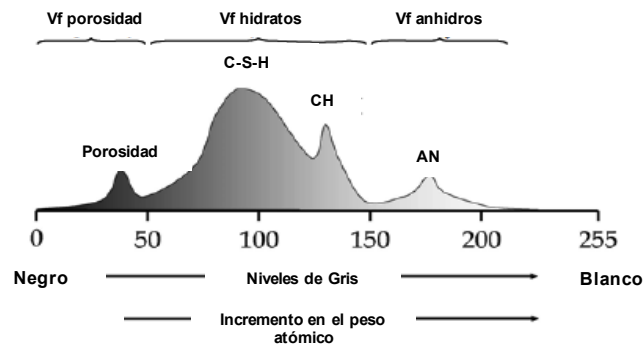


Figura 30. Histograma correspondiente al análisis de imágenes mediante contrastes de grises.

3.3.3.7 Análisis calorimétrico

La técnica de calorimetría fue utilizada para estudiar la cinética de hidratación y el calor liberado de las pastas de CP y CC. Una de las principales ventajas de esta técnica es que el proceso de hidratación puede ser medido de manera continua, sin requerir algún proceso de secado o tratamiento posterior. Esta parte de la experimentación se llevó a cabo en EMPA Suiza (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology).

Se utilizó un calorímetro isotérmico por conducción Thermometric TAM Air (Figura 31). Éste se compone de celdas interiores, donde se coloca la muestra a analizar y un dispositivo de adquisición de datos que registra la diferencia de temperatura con respecto al tiempo, a través de una señal de voltaje (mV) detectada por el sensor ubicado en el soporte de la celda interior. Además está equipado con una fuente de poder, con la cual se aplica una potencia constante a la muestra, un software que permite dar de alta las condiciones de operación del equipo y la obtención de datos, y dos baños isotérmicos para mantener constante la temperatura de la prueba. El equipo consta de 8 canales independientes conectados de forma doble tipo paralelo a una temperatura constante: uno de ellos a la muestra experimental y el otro a la muestra de referencia. Ésta última es necesaria para reducir el ruido y corregir la medición de temperatura presente en

la interfaz del equipo. Se utilizaron crisoles de vidrio de 20ml tanto para la muestra como para la referencia.

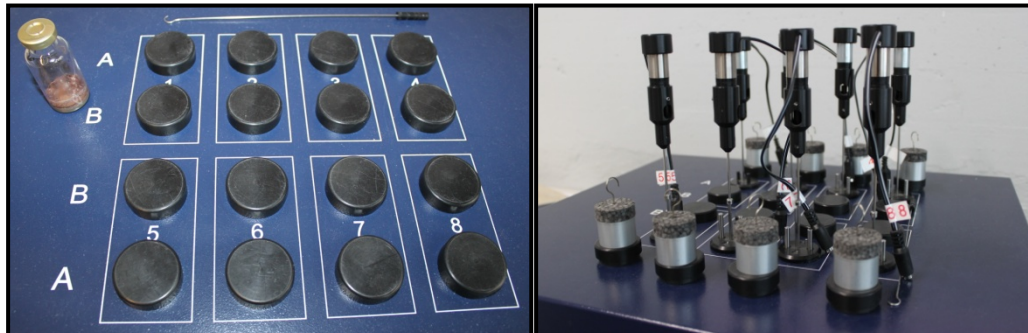


Figura 31. Muestras y equipo de calorimetría isotérmica por conducción

3.3.3.8 Extracción de Fase Acuosa

El procedimiento empleado para la fabricación de las probetas para extracción de solución de poros fue similar al descrito en la sección 3.3.2.2, la diferencia fue que se utilizaron moldes cilíndricos. Las muestras analizadas se presentan en la Tabla 8, en donde se consideró el porcentaje de adición puzolánica fijo, dos niveles de reemplazo de CP (superior e inferior) y las dos temperaturas de curado.

Tabla 8. Sistemas seleccionados para el análisis de la solución de poros

Niveles de reemplazo (%)					Temperatura
CP	EGAH	SG	CV	MK	
100					20°C
50	30	10	5	5	
70	10	10	5	5	
100					50°C
50	30	10	5	5	

La metodología seguida para la extracción de la solución acuosa se presenta en la Figura 32. Se utilizó un dispositivo de extracción especialmente diseñado para este análisis (Figura 33), en el cual se colocaron 300g de muestra. Este dispositivo fue sometido a una carga constante (la cual es dependiente del tipo de sistema)

en una prensa hidráulica por unos minutos, hasta que la solución se extrajo completamente mediante una jeringa conectada en el tubo de drenaje.

Posteriormente la solución se colocó en contenedores herméticos para analizar los diversos iones y el pH. Durante este tipo de ensayos es importante tomar en cuenta la obtención de un volumen adecuado de fase acuosa para poder efectuar los análisis correspondientes. Este tipo de dispositivo no se encuentra disponible en el mercado, por lo cual tiene que ser diseñado y construido para cada caso en particular. Por lo tanto, estos factores restringen el empleo de la técnica casi con exclusividad a tareas de investigación.

Inmediatamente después de la extracción de la FA se realizó la medición de pH (Figura 34), con un pHímetro Eutech Instrument pH 1500. Finalmente se analizó la FA original y en diluciones de 1:5 y 1:10 mediante ICP.

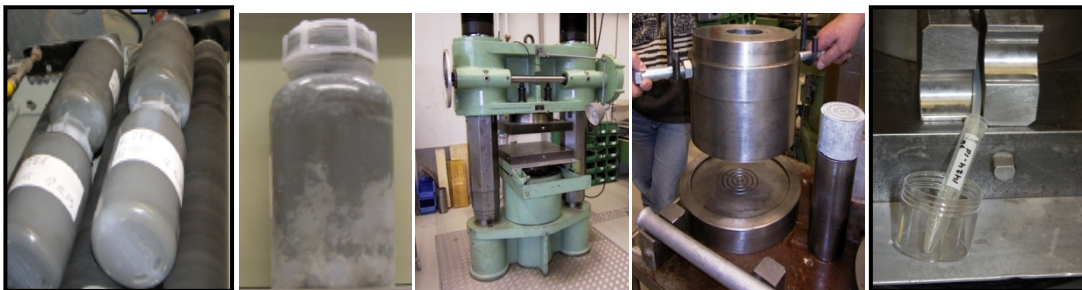


Figura 32. Extracción de la FA por compresión.

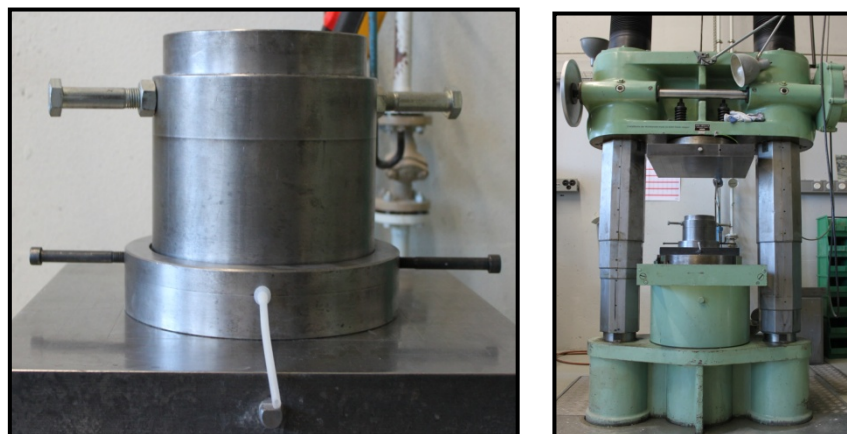


Figura 33. Dispositivo utilizado para la técnica de compresión

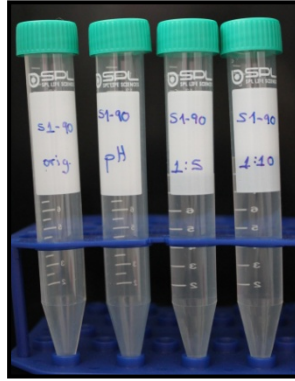


Figura 34. Diluciones para la medición del pH y la FA

3.3.3.9 Modelación Termodinámica GEMs

La modelación termodinámica que se utilizó se basó en el modelo GEMs (Gibbs free energy minimization), el cual consiste en calcular la parte química de la masa total (es decir, cantidades o concentraciones de componentes químicos en todas las fases presentes en estado de equilibrio) en base a la composición de los diferentes materiales del sistema (ver Figura 35). Para llevar a cabo esta modelación, se inicia con un modelo simple, bajo el cual ocurre una primera interacción a edades tempranas entre los diversos iones y la solución alcalina, hasta la evolución de la fase sólida en conjunto con la solución de los poros.

Posteriormente se determinan de manera experimental los datos obtenidos durante las primeras horas de la hidratación de los materiales cementantes. Es importante destacar que un valor más alto de pH influye en la solubilidad y la absorción de aniones de los materiales cementantes, por lo que los resultados del análisis de la solución acuosa deben considerarse en la modelación. Se empleó el código y base de datos GEMS-PSI (Paul Scherrer Institute)^{132,133}, considerando la información reportada y encontrada experimentalmente referente a los productos de reacción obtenidos en los CP y CC, así como datos termodinámicos conocidos (Tabla 9) como la solubilidad de los productos, constantes complejas y las especies presentes en la fase sólida y en la fase acuosa (Figura 36 y Figura 37).

Tabla 9. Propiedades termodinámicas estándar de cementos hidratados a 25°C.

Phase	log K_{50}	$\Delta_f G^0$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	S^0 [J/(mol·K)]	a_0 [J/(mol·K)]	a_1 [J/(mol·K ²)]	a_2 [J·K/mol]	a_3 [J/(mol·K ^{0.5})]	V^0 ^{II} [cm ³ /mol]
hydrogarnet									
C ₃ AH ₆	-20.84	-5010.1	-5540	419	292 ^I	0.561 ^I	0	0	150
C ₃ AS _{0.8} H _{4.4}	-29.87	-5368.0	-5855	369	109	0.631	-1.95e+06	2560	143
AFt									
C ₆ AsH ₃₂	-44.90	-15205.9	-17535	1900	1939 ^I	0.789 ^I	0	0	707
C ₆ AcH ₃₂	-46.50	-14565.7	-16792	1858	2042	0.558	-7.78e+06	0	650
AFm									
C ₄ AsH ₁₂	-29.26	-7778.5	-8750	821	594 ^I	1.168 ^I	0	0	309
C ₄ AcH ₁₁	-31.47	-7337.5	-8250	657	618	0.982	-2.59e+06	0	262
C ₄ Ac _{0.5} H ₁₂	-29.13	-7336.0	-8270	713	664	1.014	-1.30e+06	-800	285
C ₄ AH ₁₃	-25.40	-7326.6	-8300	708	711	1.047	0	-1600	274
C ₂ AH ₈	-13.56	-4812.8	-5433	438	392	0.714	0	-800	184
C ₂ ASH ₈	-19.70	-5705.1	-6360	546	438	0.749	-1.13e+06	-800	216
C-S-H									
jennite-type (C _{1.67} SH _{2.1})	-13.17	-2480.8	-2723	140	210	0.120	-3.07e+06	0	78 ^{III}
tobermorite - type (C _{0.83} SH _{1.3})	-8.0	-1744.4	-1916	80	85	0.160	0	0	59 ^{III}
supplementary data									
water (H ₂ O)		-237.2	-286	70	75	0	0	0	18
CAH ₁₀	-7.50	-4622.4	-5320	501	151	1.113	0	3200	194
SiO ₂ (amorph)		-848.9	-903	41	47	0.034	-1.13e+06	0	29 ^{IV}
gypsum (CaSO ₄ ·2H ₂ O)		-1797.8	-2023	194	91	0.318	0	0	75 ^{IV}
anhydrite (CaSO ₄)		-1322.1	-1435	107	70	0.099	0	0	46 ^{IV}
portlandite (Ca(OH) ₂)		-897.0	-985	83	187	-0.022	0	-1600	33 ^{IV}
lime (CaO)		-604.0	-635	39	49	0.004	-6.53e+05	0	17 ^{IV}
calcite (CaCO ₃)		-1129.2	-1207	93	105	0.022	-2.59e+06	0	37 ^{IV}
gibbsite (Al(OH) ₃)		-1151.0	-1289	70	36	0.191	0	0	32 ^{IV}
clinker phases									
C ₃ S		-2784.3	-2931	169	209	0.036	-4.25e+06	0	73
β-C ₂ S		-2193.2	-2308	128	152	0.037	-3.03e+06	0	52
C ₃ A		-3382.3	-3561	205	261	0.019	-5.06e+06	0	89
C ₄ AF		-4786.5	-5080	326	374	0.073	0	0	130

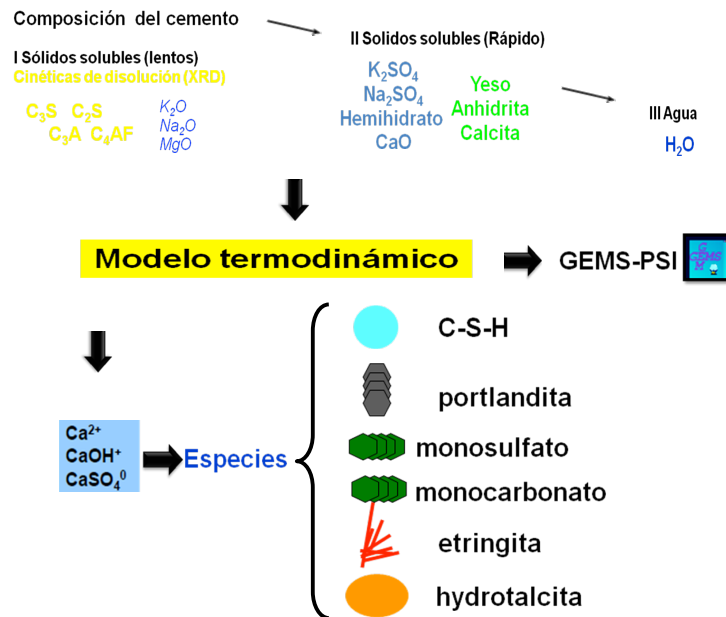


Figura 35. Base metodológica para el desarrollo de modelaciones termodinámicas

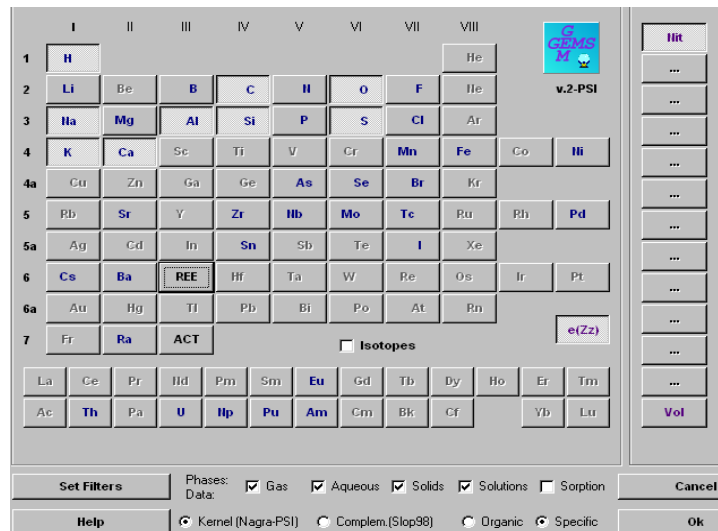


Figura 36. Elementos considerados en el desarrollo de la modelación

GEM-Selektor v2.2.0-PSI (Win32) : Single Thermodynamic System in Project example2

Record Data Calc View Print Help

example2.G:C3A:0:0:1:25:0:

Input: System Definition Results: Equilibrium State

Phase/species name	L	Type	On/off	UC	Add to BC	UG	G0 corr.
System							
aq_gen	45	a	+	✓	✓	J	0
gas_gen	6	g	+	✓	✓	J	0
Tob_SiO2_ss	2	s	+	✓	✓	J	0
Tob_jen_ss	2	s	+	✓	✓	J	0
OH_SO4_AFM	2	s	+	✓	✓	J	0
SO4_OH_AFM	2	s	+	✓	✓	J	0
CO3_SO4_AFM	2	s	+	✓	✓	J	0
SO4_CO3_AFM	2	s	+	✓	✓	J	0
Al(OH)3am	1	s	+	✓	✓	J	0
Gibbsite	1	s	+	✓	✓	J	0
Graphite	1	s	+	✓	✓	J	0
Belite	1	s	+	✓	✓	J	0
Aluminate	1	s	+	✓	✓	J	0
Alite	1	s	+	✓	✓	J	0
C2AH8	1	s	+	✓	✓	J	0
C3AH6	1	s	+	✓	✓	J	0
C4AH13	1	s	+	✓	✓	J	0
CAH10	1	s	+	✓	✓	J	0
C4AsH12	1	s	+	✓	✓	J	0
C2ASH8	1	s	+	✓	✓	J	0
S-Hydrogarnet	1	s	+	✓	✓	J	0
C4Ac0.5H12	1	s	+	✓	✓	J	0
C4AcH11	1	s	+	✓	✓	J	0
ettringite	1	s	+	✓	✓	J	0
Aragonite	1	s	+	✓	✓	J	0
Calcite	1	s	+	✓	✓	J	0
lime	1	s	+	✓	✓	J	0
Portlandite	1	s	+	✓	✓	J	0
Anhydrite	1	s	+	✓	✓	J	0
Gypsum	1	s	+	✓	✓	J	0
hemihydrate	1	s	+	✓	✓	J	0

System: T = 298.15 K; P = 1.00 bar; V = 0 L; Aqueous: built-in EDH(K); pH = 0.000; pe = 0.000; I5 = 0.000 m

Se incluyen en la simulación todos los hidratos presentes en el CP y en los CC

Figura 37. Fases del CP y productos de hidratación para el desarrollo de la modelación

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

En esta sección se presentan los resultados de:

- Caracterización de la materia prima
- Resistencia a la compresión
- Análisis térmico
- Difracción de rayos X
- Calorimetría
- Extracción y análisis de la solución acuosa
- Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía
- Modelación termodinámica

4.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

4.2.1 Cemento Portland

La composición química del cemento Portland obtenida por XRF se muestra en Tabla 10; cumpliendo con las especificaciones indicadas en la norma NMX-C-414-ONNCCE³⁷.

Tabla 10. Análisis químico del cemento Portland obtenido por FRX

Óxidos	%peso	Min	Max
Na₂O	0.27	0.15	0.47
MgO	1.78	1.38	2.64
Al₂O₃	4.73	3.3	5.76
SiO₂	18.69	18.93	23.15
P₂O₅	0.13	0	0
SO₃	4.21	2.97	3.04
K₂O	0.67	1.15	1.71
CaO	63.45	60.8	64.64
TiO₂	0.21	0	0.15
Mn₂O₃	0.07	0	0.06
Fe₂O₃	2.17	2.08	3.85

Se estimó además la composición de fases mediante análisis cuantitativo por difracción de Rayos X (sección 3.3.3.4), utilizando el método de Rietveld (ver Tabla 11). En la Figura 38 se observa el patrón de DRX obtenido para el CP en donde se presentan las reflexiones características de las fases mineralógicas que constituyen a un clínker, además de anhidrita, hemidrato y caliza.

Para estimar las cantidades de las fases de C₃A, ferrita y sulfatos, fue necesario realizar un estudio de extracción por ácido salicílico (AS). En la Tabla 12 se presenta una comparativa de esta extracción con el método de Rietveld, obteniéndose el mismo valor para ambos análisis.

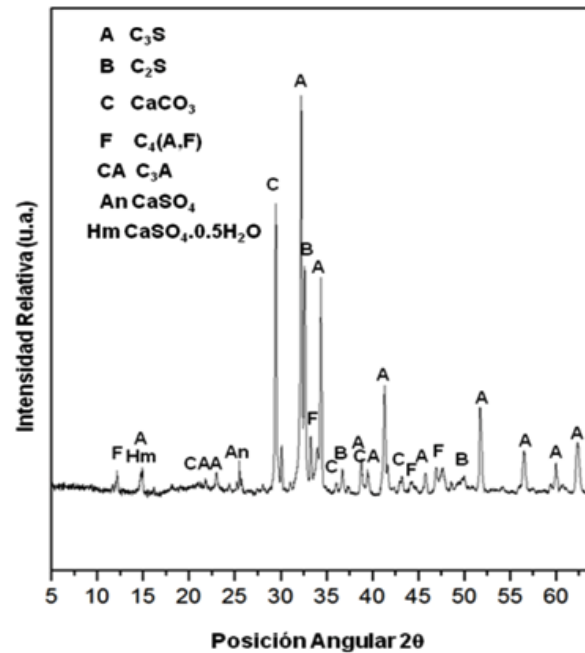


Figura 38. Difractograma del CP.

Tabla 11. Análisis cualitativo y cuantitativo de las fases del CP obtenido mediante el método de Rietveld.

Fases	Fórmula	Sistema Cristalino	%p	Desviación estándar
Silicato Tricálcico (Alita)	C_3S	Monoclínico	61.0	2.3
Silicato Dicálcico (Belita)	C_2S	Monoclínico	11.6	1.4
Aluminato Tricálcico (Aluminato)	C_3A	Cúbico	5.4	0.8
Ferroaluminato Cálcico (Ferrita)	C_4AF	Ortorrómico	8.3	1.0
Periclasa	MgO		0.9	
Calcita	$CaCO_3$	Romboédrico	6.5	
Cuarzo	SiO_2		0.3	
Hemi-hidrato	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	Monoclínico	3.2	
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ortorrómico	0.4	
Arcanita	K_2SO_4		0.5	
Aftitalita	$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$		0.7	
Singenita	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$		1.2	

Tabla 12. Comparativa de la cantidad de C_3A , ferrita y sulfatos obtenida mediante extracción por ácido salicílico y Rietveld.

CP	%p
Después de extracción AS	27.4
Análisis de Rietveld	27.4

4.2.2 Sílice geotérmica

Debido a que la sílice geotérmica está compuesta primordialmente por sílice amorfa y cloruros como impurezas, fue necesario someterla a un tratamiento para la remoción de los mismos. El análisis químico de la SG se presenta en la Tabla 13. Los cloruros totales fueron estimados mediante valoración potenciométrica con electrodo de ion selectivo (ver Tabla 14).

Tabla 13. Análisis químico de la SG obtenido por FRX

Óxidos %p	PPI*	SiO ₂	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	Total
	4.96	94.76	0.005	0.296	0.220	0.193	0.039	0.418	0.046	99.99

*PPI: Pérdida de peso por ignición

Tabla 14. SG al 10 y 20 %p cloruros totales

	%p
10%p Cl ⁻	10.016
20%p Cl ⁻	20.023

Los resultados de DRX (ver Figura 39) permitieron identificar claramente un halo amorfo (entre 15 – 30°2θ) característico de los compuestos ricos en silicatos, así como las reflexiones características de los cloruros de sodio y potasio, con un incremento en su intensidad dependiendo del tipo de SG analizada.

Al analizar el tamaño de partícula mediante difracción láser, De León-Malacara⁵⁹ reportó que la SG presenta una gran aglomeración. Debido a esto fue necesario hacer un análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, obteniendo un tamaño de partícula entre 10-50nm, como se muestra en las imágenes de la Figura 40.

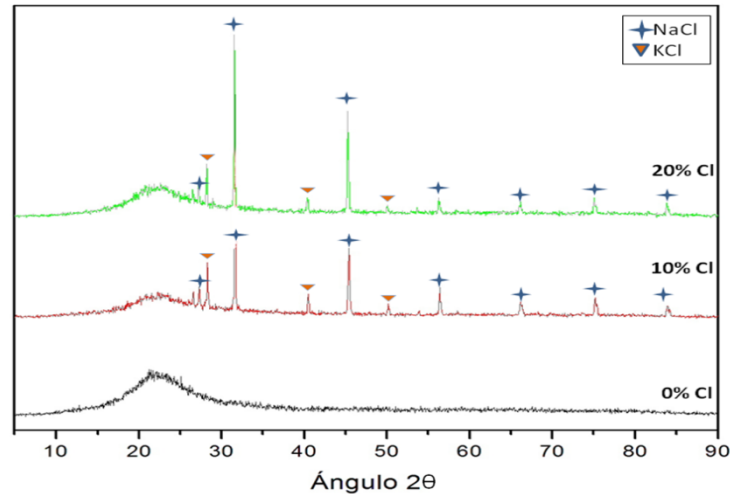


Figura 39. Difractograma de la SG con las diferentes concentraciones de cloruros

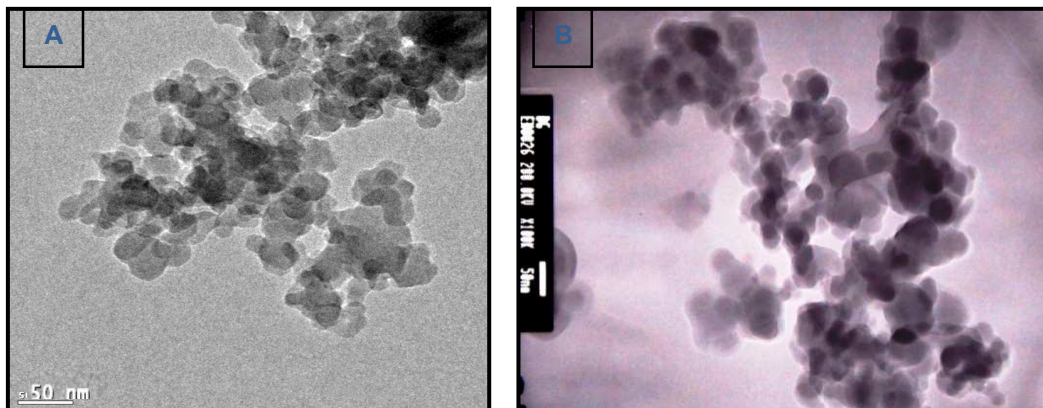


Figura 40. Micrografías obtenidas por MET: digital (A) y análoga (B) de la SG (rango de tamaño de partícula: 10-50 nm).

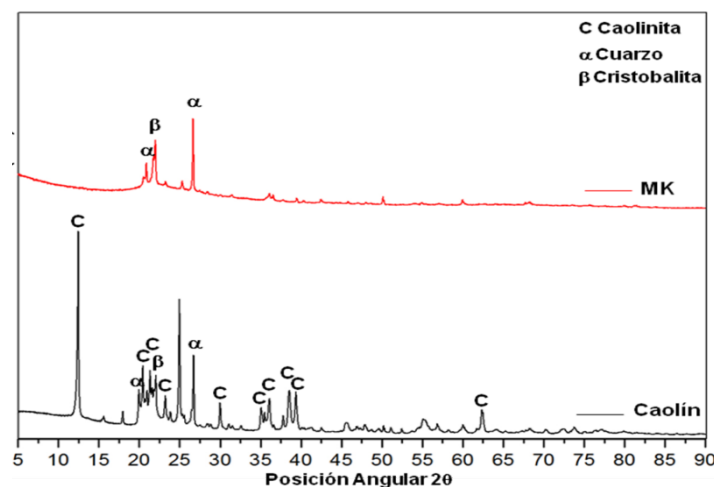
4.2.3 Metacaolín

El MK se obtuvo a partir de la activación térmica del caolín a 700°C. Algunos estudios^{134,135} han analizado curvas termogravimétricas de diversos 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 actividad puzolánica del MK como remplazo en pastas de CP. El análisis químico del MK se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15. Análisis químico del MK obtenido por FRX

AQ/ MK %wt	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Ti ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Total
	58.71	0.81	0.58	0.36	23.54	1.86	7.18	0.14	0.5	1.68	99.95

En la Figura 41, se observa el patrón de DRX de las reflexiones características de las fases cristalinas presentes en el caolín: caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), cristobalita ($\beta\text{-SiO}_2$) y cuarzo ($\alpha\text{-SiO}_2$). Una vez realizada la activación térmica del caolín, la intensidad de reflexión de la caolinita se redujo considerablemente y las intensidades de la β -cristobalita y el cuarzo prevalecieron en el patrón de DRX.

**Figura 41.** Difractograma del MK.

El tamaño de partícula del MK fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido, observando partículas finas de forma irregular aglomeradas (Figura 42). Así mismo, se ha reportado¹³⁶ que cuando el MK presenta tamaños de partícula finos se mejora la resistencia a la compresión de pastas de CP, ya que una mayor área superficial favorece la reacción puzolánica, sin embargo, en algunas ocasiones puede tener un efecto dañino en la trabajabilidad de las mismas, debido a que por su morfología irregular puede demandar una gran cantidad de agua.

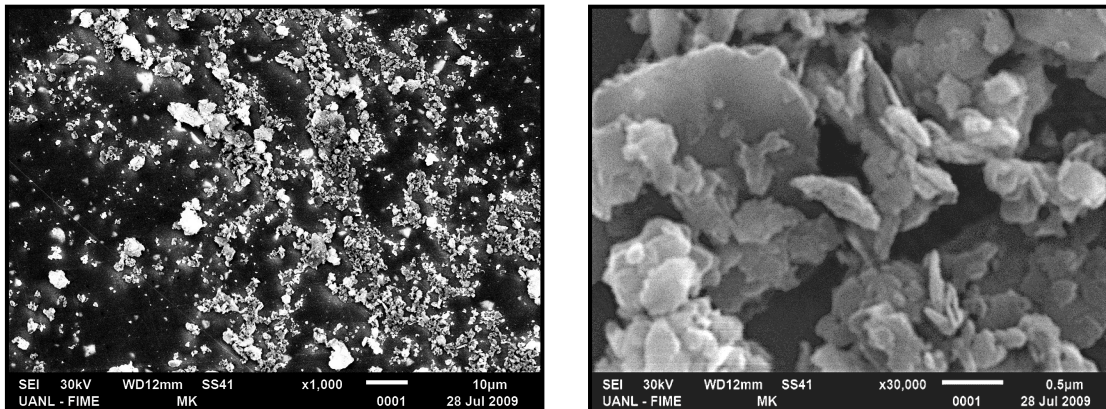


Figura 42. Imágenes de MK obtenidas mediante MEB.

4.2.4 Escoria granulada de alto horno

Las EGAH empleadas poseen la composición química típica de las escorias de alto horno previamente reportada^{15,137}, con altos porcentajes de SiO_2 , CaO y MgO , como se observa en la Tabla 16. Es importante destacar que la reactividad de la EGAH, que favorece la reacción hidráulica latente para formar C-S-H, está directamente relacionada con la composición química y por tanto con el índice hidráulico:

Índice de hidraulicidad Daube y Bakker¹³⁸:

$$I_h = \frac{\text{CaO} + 1.4\text{MgO} + 0.56\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

$$\text{EGAHA} = 1.54$$

$$\text{EGAHM} = 1.93$$

Si el índice es mayor a uno entonces se clasifica a la EGAH como reactiva¹³⁹. Sin embargo, una evaluación de la reactividad de la escoria sólo en base a su composición química no es suficiente. Aunque no existe un estándar que defina de manera clara los parámetros o relaciones de composición química bajo los cuales se pueda establecer este índice hidráulico, el analizar el factor antes indicado puede proporcionar una estimación de que este material puede ser utilizado como reemplazo del CP.

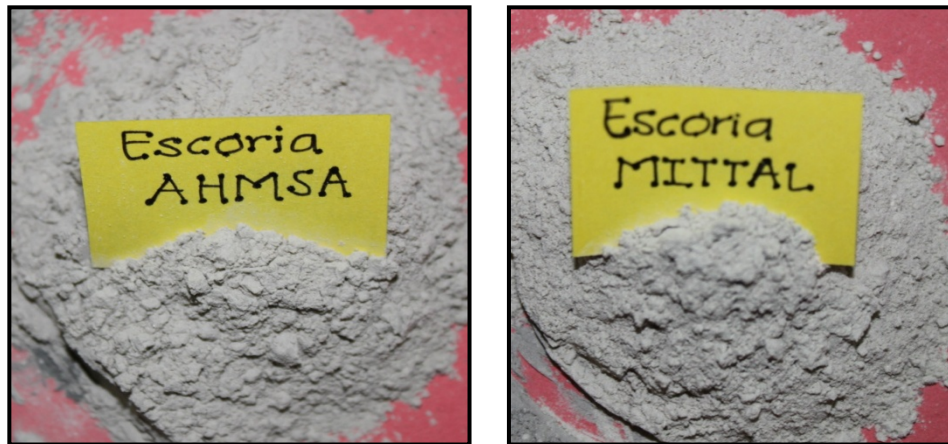


Figura 43. Diferentes tipos de escoria granulada de alto horna (AHMSA y MITTAL)

Tabla 16. Análisis químico de las EGAH obtenido por FRX

AQ %wt	EGAH AHMSA	EGAH MITTAL
SiO ₂	35.55	31.49
Al ₂ O ₃	9.978	9.41
Fe ₂ O ₃	1.065	0.51
CaO	38.84	43.45
MgO	7.869	8.786
TiO ₂	2.38	1.42
Na ₂ O	0.426	0.325
K ₂ O	0.571	0.442
MnO	0.897	1.26
SO ₃	2.41	2.89
TOTAL	99.95	99.98

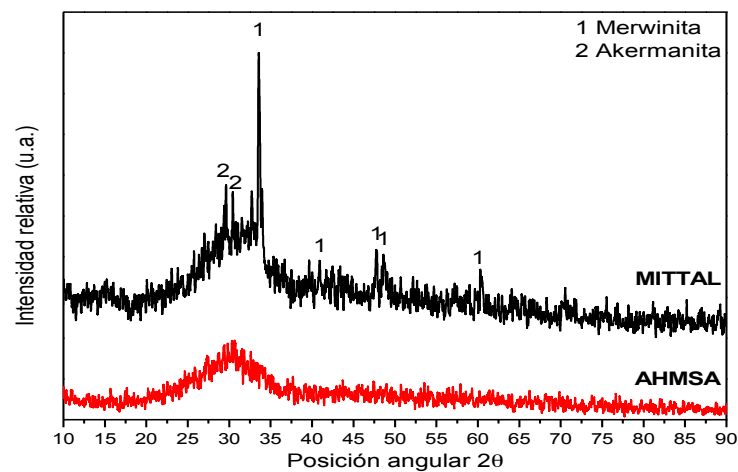


Figura 44. Difractograma de las diferentes EGAH.

En la Figura 44 se presentan los patrones de difracción de la EGAHA y EGAHM, donde se observa un halo amorfo en el intervalo de 20 y 40° en la posición angular 2θ. De acuerdo con Odler¹³⁹, uno de los factores principales que influyen en la reactividad de la escoria es su fracción amorfa.

En los patrones de DRX se observaron algunas reflexiones de akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) y merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$); con mayor intensidad en la EGAHM en comparación de la EGAHA. De acuerdo con Smolczyk¹⁴⁰, es posible encontrar ambas fases en las escorias granuladas. Se ha reportado¹³⁸ también que una pequeña proporción de fracción cristalina, de alrededor del 3 al 5%, tiene una influencia positiva sobre la reactividad de la escoria, lo que puede observarse en la EGAHA. Esto es debido a que produce esfuerzos mecánicos y origina zonas inestables energéticamente que pueden reaccionar fácilmente¹⁵.

% de fracción amorfa

AHMSA	97%	MITTAL	82%
--------------	------------	---------------	------------

La Figura 45 presenta las micrografías obtenidas por MEB de ambas escorias. Las dos escorias presentaron una morfología irregular de bordes agudos. La finura de la EGAH es un parámetro muy importante a considerar, ya que está directamente relacionado con su influencia en las propiedades mecánicas¹⁴¹. La distribución del tamaño de partículas de ambos materiales, presentada en la Figura 46, indicó que más del 95% poseía un tamaño de partícula menor a 75 μm. Puede observarse también una ligera diferencia en la distribución granulométrica de ambas escorias, siendo la EGAHM un poco más fina que la EGAHA, ya que a partir de la malla 140 es mayor el porcentaje de la misma que pasa.

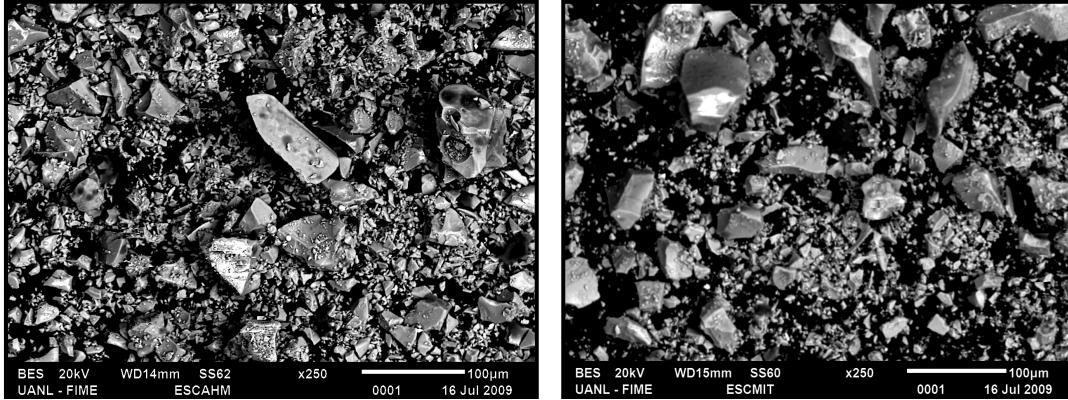


Figura 45. Imágenes obtenidas mediante MEB para ambas escorias EGAHA y EGAHM

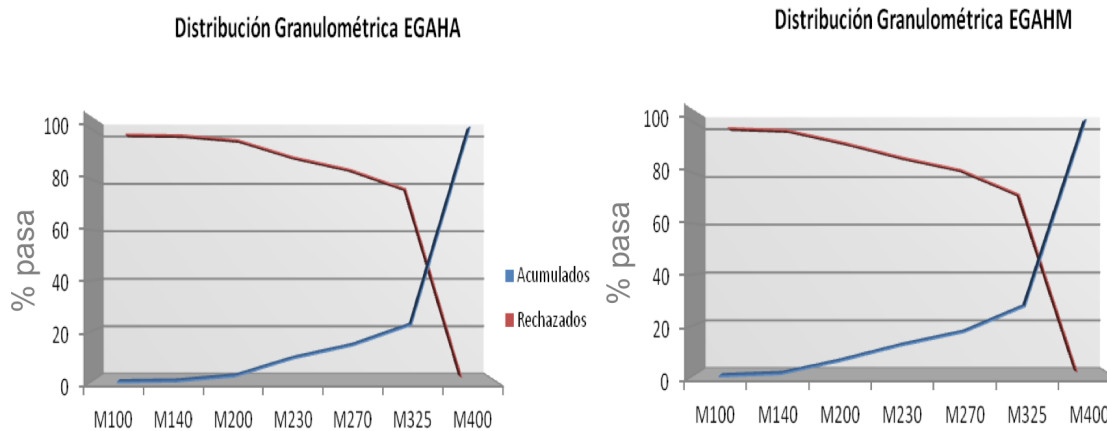


Figura 46. Análisis de distribución granulométrica de las escorias

4.2.5 Ceniza volante

De acuerdo a la composición química de la CV, que se muestra en la Tabla 17, es Clase F, ya que contiene alrededor de 2.7% de CaO. Mediante MEB (Figura 47) se observó una amplia distribución de tamaño de partícula, siendo todas menores a 75µm, con una forma esférica o semiesférica. Algunas de estas esferas estaban huecas, lo que se denomina como “cenosferas”, que a su vez pueden estar rellenas de esferas más pequeñas, llamadas “plenosferas”.

En el patrón de DRX de la Figura 48 se puede apreciar un halo amorfo a alrededor de 22° en la posición angular 2θ, así como las reflexiones características de mulita

y cuarzo. El porcentaje de *fracción cristalina* calculado en la CV fue del 40%⁶⁰, el resto es la fracción amorfa.

Tabla 17. Análisis químico de la CV obtenido por FRX

Óxidos	%p
SiO ₂	60.67
Al ₂ O ₃	26.08
Fe ₂ O ₃	5.473
CaO	2.689
MgO	0.749
TiO ₂	1.23
Na ₂ O	0.729
K ₂ O	1.8
SO ₃	0.532
TOTAL	99.95

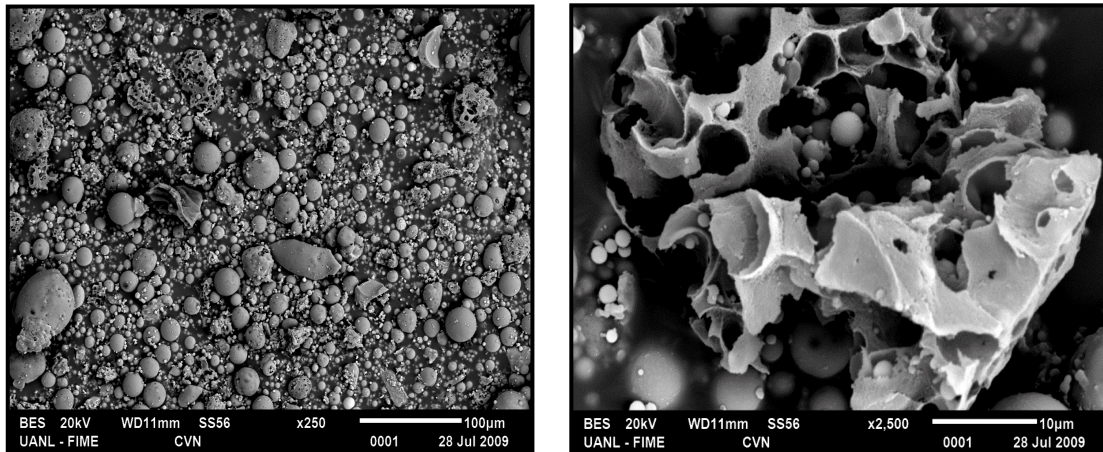


Figura 47. Imágenes obtenidas mediante MEB para la CV

De acuerdo con Lorenzo García y col.¹⁴², las CV contienen aproximadamente 50-90% de fracción amorfa, 10 a 40% de compuestos cristalinos y entre un 10 y 16% de carbón quemado. Chancey y cols.¹⁴³ reportaron que para una CV clase F las fases cristalinas presentes eran cuarzo, mulita, maghemita, periclusa y rutilo, reportando una fracción amorfa de 77.3%. Sin embargo su composición puede variar fuertemente dependiendo de la materia prima empleada y del procesamiento de la misma. De acuerdo a estudios anteriores^{15,60} el contenido de fracción amorfa para la ceniza clase F debe ser al menos del 60% para presentar actividad puzolánica.

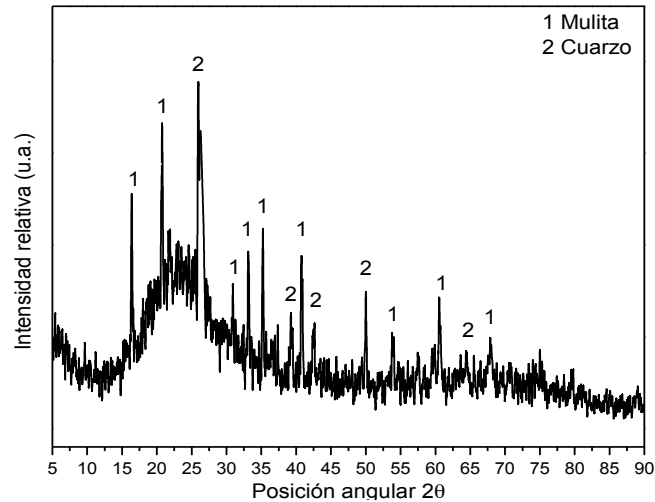


Figura 48. Patrón de difracción de la CV

4.3 POTENCIAL “Z”

El análisis se llevó a cabo con la finalidad de evaluar a las partículas de SG inmersas en los diferentes medios de dispersión, determinando el porcentaje de las concentraciones de SG y la influencia de los niveles de concentración máximos de la misma. En este estudio, se encontró que el potencial “Z” de las partículas de SG es muy pequeño y el medio de dispersión generó diferentes características como disminución del pH, baja alcalinidad, precipitados, asentamiento o aglomeración del mismo material. Además, para su uso como material cementante, es necesario que el medio de dispersión de la SG tenga alta alcalinidad y no se observe algún precipitado de la misma.

De acuerdo a los resultados de la Figura 49 se puede observar que la suspensión alcalina puede considerarse como estable (ver valores de potencial positivo y negativo). Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una capa rígida alrededor de la superficie del mismo, induciendo la solución a un potencial más negativo, con valores menores de -10mV.

El coloide cargado negativamente (SG) y su atmósfera cargada positivamente (Solución SP+NaOH+Ca(OH)₂) produjeron un potencial eléctrico relativo a la solución en donde las partículas dispersas de SG se caracterizan por llegar a un punto estable a un pH alcalino. A cualquier distancia de la superficie la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando se alcanza un equilibrio de cargas en la suspensión alcalina de la SG.

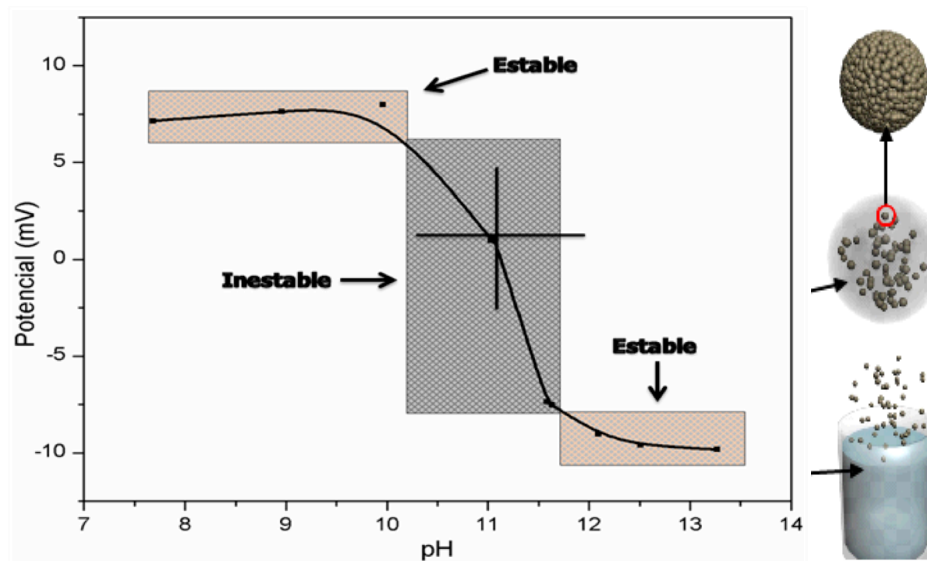


Figura 49. Medición de potencial Z en partículas de SG

4.4 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Los resultados de resistencia a la compresión (RC) que se presentan en esta sección fueron obtenidos en pastas de CP y CC con 30, 40 y 50%p de materiales de reemplazo, empleando temperaturas de fraguado y curado de 20 y 50°C. Dichos resultados se estimaron a partir del promedio de 5 cubos ensayados en periodos de hidratación de 1 a 540 días. Así mismo, se evaluó la resistencia a la compresión en probetas empleadas como referencia (testigo) de cada uno de los materiales, substituyendo la cantidad más alta empleada de los diferentes sistemas.

a) Resistencia a la compresión en sistemas de referencia puzolánica.

En la Figura 50 se presentan los resultados de RC de las muestras con un solo material de reemplazo (en ese caso puzolánico), empleando SG, CV y MK, curadas a 20 y 50°C.

En los sistemas con 10% SG, se observa que las pastas desarrollaron una RC de 55 MPa en comparación con el CP de 35MPa a edades tempranas (60% de incremento con respecto al CP). De igual manera, a periodos de hidratación de 540 días se obtuvieron resultados de RC de 78MPa para los sistemas reemplazados y 52MPa para el CP un aumento en la resistencia del 50%.

La Figura 50 muestra además, que los CC con 10% de MK y CV desarrollan mejores propiedades mecánicas que el CP, presentando un incremento de aproximadamente 28% a los 28 días, sin generar un cambio relevante a partir de esa fecha y hasta los 540 días de curado, manteniendo una diferencia de alrededor del 5% con respecto al CP.

Como se ha mencionado anteriormente, el comportamiento puzolánico de los diferentes materiales de reemplazo depende de una gran cantidad de factores,

entre los que se puede mencionar el tamaño y la morfología de las partículas^{54,55,144,145,146}, ya que contribuyen a mejorar la reactividad, produciendo una matriz más densa. Además, las partículas muy finas pueden funcionar como sitios de nucleación, acelerando las reacciones de hidratación y como microrellenadores de poros, densificando la matriz y mejorando la RC. Sin embargo, debe tomarse en cuenta el efecto sobre la trabajabilidad que tienen las partículas muy finas.

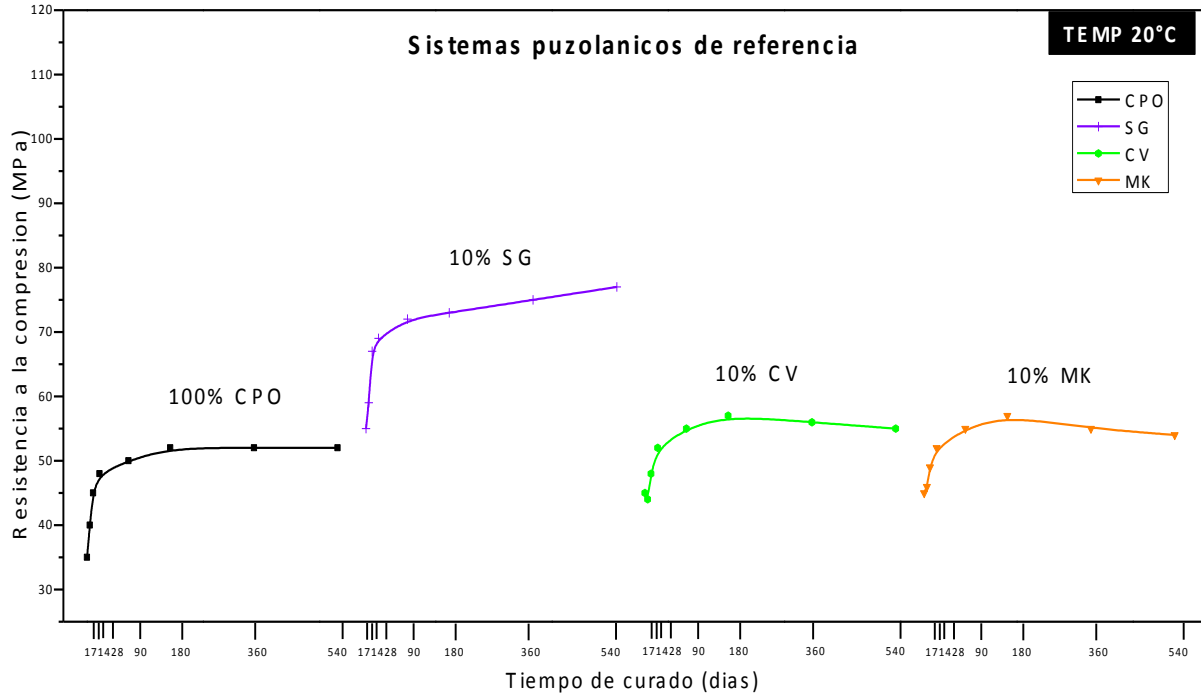
Iñiguez-Sánchez¹⁰, realizó estudios de reemplazos de cemento con sílice geotérmica en pastas con niveles del 10 y 20% a temperaturas de 10, 20 y 60°C y concentraciones de cloruros de 0, 10 y 20%. En dicho estudio se evaluaron las propiedades mecánicas de los CC un incremento del 30% en la RC en aquellos cementos con niveles de reemplazo del 10% sin cloruros y curados a temperatura ambiente con respecto al material de referencia. Los resultados obtenidos en esta investigación concordaron con los reportados por De León Malacara⁵⁹ y Gómez-Zamorano y col.⁹.

Así mismo, se han realizado estudios del MK^{54,55,147} como material de reemplazo del CP, obteniendo una contribución favorable en el desarrollo de las propiedades mecánicas a edades tempranas. Esto debido a su tamaño de partícula y a su fuerte actividad puzolánica. En la Figura 50 es posible observar que las muestras con MK curadas por 28 días a 20°C obtuvieron RC cercanas a los 50MPa lo que está en línea con lo reportado.

Un comportamiento similar fue observado para los CC con CV, alcanzando valores de RC en el mismo rango que el MK. De acuerdo a diversos autores^{39,148,149}, la adición de 10 y 15% de CV en pastas de cemento mejora las propiedades mecánicas debido a que el tamaño y morfología de las partículas y su actividad puzolánica, favorecen la densificación de la matriz y por ende el incremento en la RC.

En la Figura 50 también se analizan los resultados para las muestras de CP y CC con adiciones puzolánicas curadas a 50°C, en donde se observa un incremento del 36% en las resistencias obtenidas para los cementos con SG en el primer día de curado, en comparación con el CP. Sin embargo al emplear un 10% de MK y CV, estas resistencias se mantienen en aproximadamente 45MPa igualando al cemento.

No obstante, la máxima reactividad de estos materiales se observó a los 28 días de curado obteniendo un promedio de 65MPa para los sistemas con SG. En todos los casos se observó una disminución de la RC a edades prolongadas. Cabe señalar que debido a las bajas cantidades de materiales puzolánicos empleados y al relativamente poco efecto de estos materiales que fue observado a temperatura ambiente, es de esperarse que su comportamiento sea gobernado por la cinética de reacción del CP y no tanto por los materiales de reemplazo. De acuerdo a Verbeck y col.³⁶, al curar pastas de CP a altas temperaturas, la RC experimenta un incremento significativo a edades tempranas, sin embargo este efecto se invierte conforme transcurre el tiempo de curado. Este efecto también fue reportado por Scrivener y col.¹⁵⁰ y por Kjellsen y cols.³⁴, donde comparan la resistencia de diferentes muestras que fueron curadas a 5°C y 50°C. Verbeck y Helmuth³⁶ señalaron que el aumento de la temperatura da como resultado una distribución no uniforme de los productos de hidratación y por lo tanto una matriz más porosa. Mientras que a bajas temperaturas se cuenta con el tiempo suficiente para la difusión y precipitación de los productos de hidratación, formando una matriz más uniforme.



b) Resistencia a la compresión en sistemas de referencia hidráulica.

En la Figura 51 se presentan los resultados de RC de los cementos reemplazados con los dos tipos de EGAH curados a 20 y 50°C.

Se ha reportado¹⁵¹ que los CC con altos contenidos de EGAH reaccionan más lentamente durante los primeros días de curado que el CP. Este comportamiento puede observarse en la Figura 51, donde los CC con EGAHA curados a 20°C mostraron una RC aproximadamente 17% menor a la del CP a un día de hidratación, obteniendo RC de 30MPa a 20°C y 40MPa a 50°C para las EGAHA en comparación del CP el cual mostró RC de 35 y 45 MPa, respectivamente. Sin embargo, a partir de los 90 días se obtuvo un incremento en la RC en ambas escorias del 68% en relación al CP y para los 540 días la RC fue mayor en un 80%. Un comportamiento similar con respecto al tiempo de curado ha sido reportado anteriormente¹⁵² para CC con EGAH.

Los CC con EGAHM presentaron un ligero aumento (~5%) en la RC a un día de curado, y ya a partir de los 90 días mostraron un incremento del 40%. Sin llegar a los valores obtenidos para la EGAHA. Haciendo una comparativa de ambas escorias se puede mencionar lo siguiente: (a) las partículas con tamaños más pequeños de la EGAHM mejoraron la RC en los primeros días de curado, actuando como relleno de huecos y sitios de nucleación; sin embargo, (b) para periodos de hidratación prolongados, la diferencia en la fracción amorfa, 97% para la EGAHA y 82% para la EGAHM favoreció la RC. Aún cuando la EGAHM posee un mayor índice hidráulico, el mayor contenido de fracción amorfa de la EGAHA tuvo un efecto superior en las propiedades mecánicas finales. Resultados similares fueron encontrados por Escalante-García y cols.⁴³, donde una EGAH con un mayor índice hidráulico y menor fracción amorfa presentó bajos valores de RC. Así mismo, de acuerdo a los resultados encontrados mediante DRX y MEB (que se presentan más adelante), se confirmó que la presencia de EGAHM ocasionó reacciones tardías nocivas en la microestructura, reduciendo la RC con el paso del

tiempo. Este efecto fue más notorio en las muestras curadas a 50°C a partir de los 90 días.

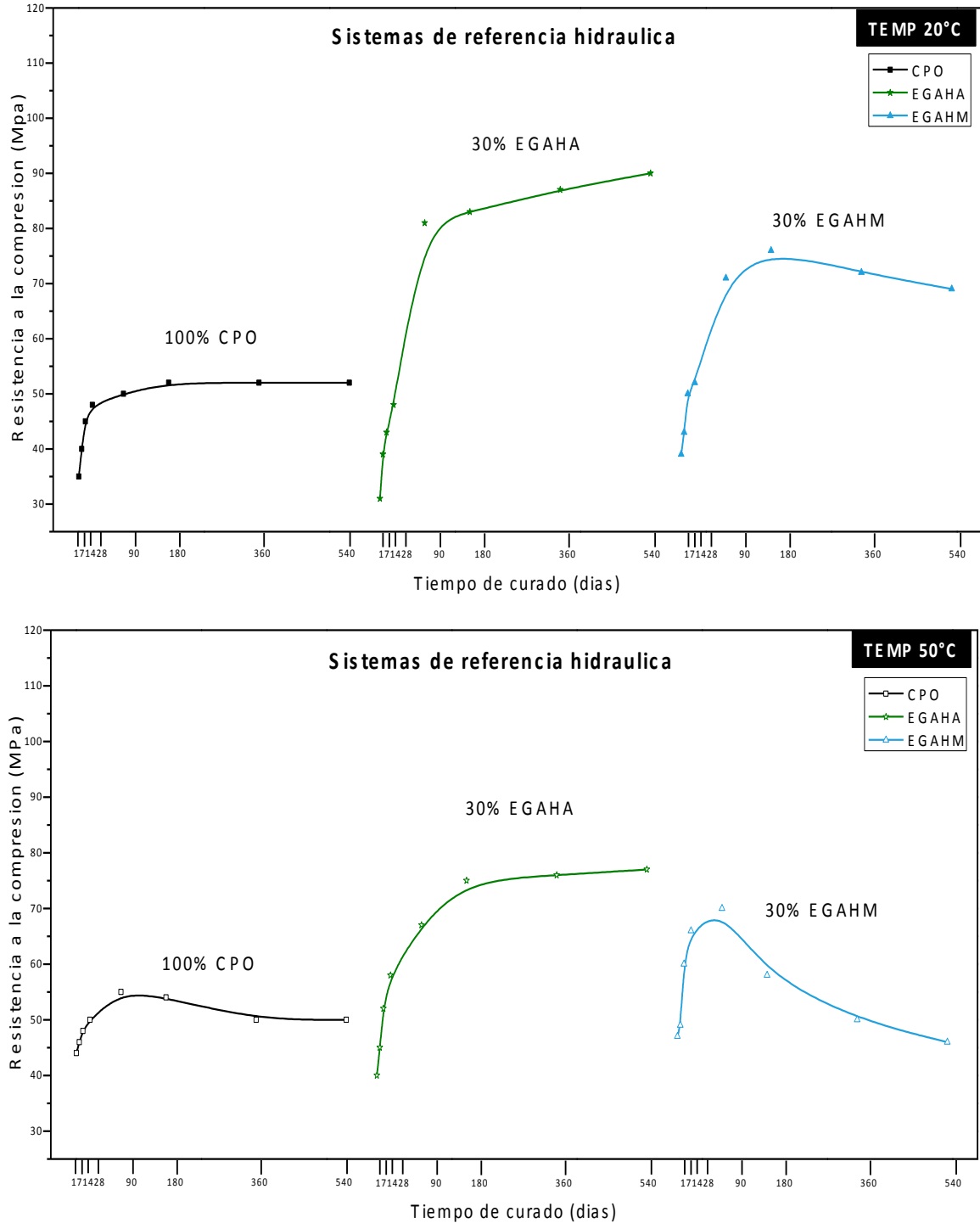


Figura 51. Resistencia a la compresión de los sistemas con EGAH a temperaturas de 20°C y 50°C.

c) Resistencia a la compresión de los CC curados a 20°C.

En la Figura 52 se muestran los resultados de RC de los CC con niveles de reemplazo de 30, 20 y 10% de EGAH (considerando ambas escorias AHMSA y MITTAL), 10 y 5% de SG, 10 y 5% de CV y 5% de MK, curadas a 20°C por periodos de hidratación de hasta 540 días. Con fines comparativos se añadieron los resultados del CP.

De acuerdo con los resultados, para todos los casos es posible mencionar, que con el incremento en el % EGAH se favoreció la RC. Las tendencias observadas fueron similares a las descritas para los CC usando únicamente EGAH, donde la RC inicial fue más alta con el uso de EGAHM, sin embargo, a partir de los 28-90 días, los valores mayores fueron para los cementos con EGAHA. Esto se relaciona con el efecto de la fracción amorfa e índice hidráulico descrito anteriormente.

El sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK desarrolló la mejor RC, obteniendo 78MPa a 28 días de curado. Estos resultados pueden compararse con los obtenidos por Gesoglu y Özbay¹⁵³, quienes analizaron pastas de cemento con reemplazo de CV, EGAH y HS, estos últimos en niveles del 30 y 10%, obteniendo una RC de 87MPa. De esta manera, a 540 días de curado los sistemas con las mejores propiedades fueron aquellos con EGAHA y la máxima concentración de SG, con un incremento de ~120% en comparación del CP.

Cuando se comparan los resultados de RC de ambos tipos de escoria para los sistemas con 5% SG con aquellos que contienen 10% se observa un aumento en la RC a edades tempranas, en comparación con el resto de los materiales puzolánicos y con el CP. Esto es debido su la fuerte actividad puzolánica y tamaño de partícula, lo que redujo la porosidad de las pastas y formó una matriz de productos de hidratación más densa. Además, en presencia de la suspensión alcalina de la SG se aumentó la reactividad del CP y de la EGAH, ya que las partículas de SG actuaron como sitios de nucleación para la formación de nuevos

productos de hidratación, lo cual fue verificado mediante MEB. Lozano Vargas⁶⁰ reportó que la RC se incrementó en CC reemplazados con CV, EGAH y SG en comparación con el CP. Esto fue atribuido a que las partículas de la SG actuaron como sitios de nucleación, para la formación de una mayor cantidad de gel C-S-H, lo que condujo a una densificación de la matriz.

d) Resistencia a la compresión del CP y CC curados a 50°C.

En la Figura 53 se analizan los resultados de RC para las muestras curadas a 50°C empleando ambos tipos de escorias.

Uno de los principales puntos a observar es un decremento en las resistencias obtenidas para los cementos con EGAHM, a partir de los 90 días de hidratación. Esto puede estar relacionado con la formación de etringita tardía, lo que fue corroborado mediante análisis por DRX y MEB.

Además, la RC también disminuyó aproximadamente el 10% en presencia de la SG en comparación con el uso de la CV, lo cual puede observarse claramente en la EGAHA a edades prolongadas. Resultados similares con el incremento en el % SG y el aumento en la temperatura han sido reportados previamente¹¹.

En la Figura 53 se puede observar para la EGAHA un efecto similar con respecto al aumento en la temperatura detallado para la Figura 50, ya que la RC es más alta a los primeros días de curado, sin embargo con el tiempo es superada por las muestras curadas a 20°C. Esto se relaciona con lo descrito por Verbeck y Helmuth³⁶ respecto a la distribución no uniforme de productos de hidratación con el aumento en la temperatura, generando una matriz más porosa. A bajas temperaturas se cuenta con el tiempo suficiente para precipitación de los productos de hidratación, dando como resultado una matriz más uniforme.

En base a los resultados obtenidos mediante RC, se caracterizaron muestras selectas mediante análisis térmico, difracción de rayos X, calorimetría, extracción de solución acuosa y microscopía electrónica de barrido.

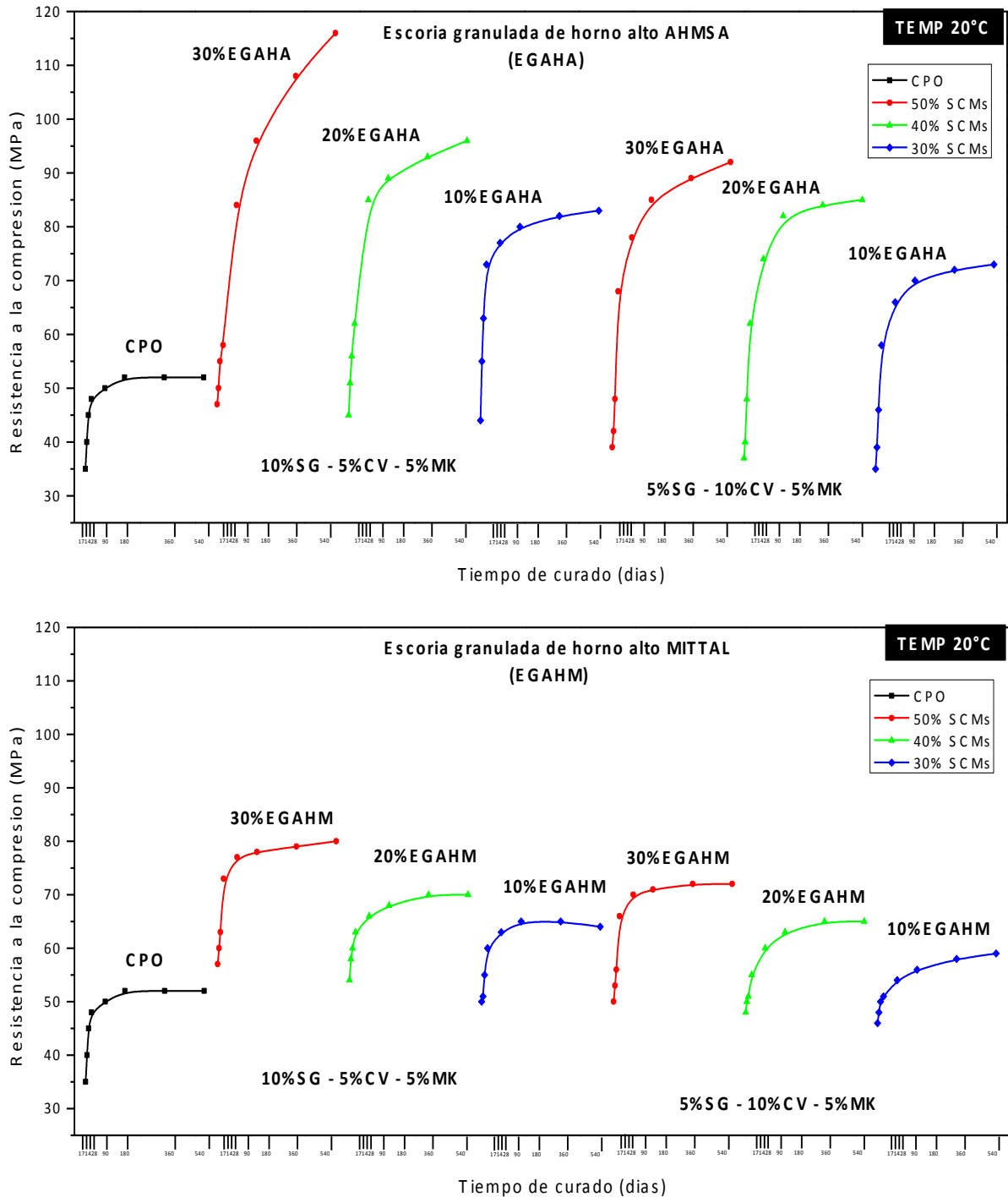


Figura 52. Resultados de resistencia a la compresión del CP y los CC curados a 20°C, usando los dos tipos de escoria (EGAHA y EGAHM)

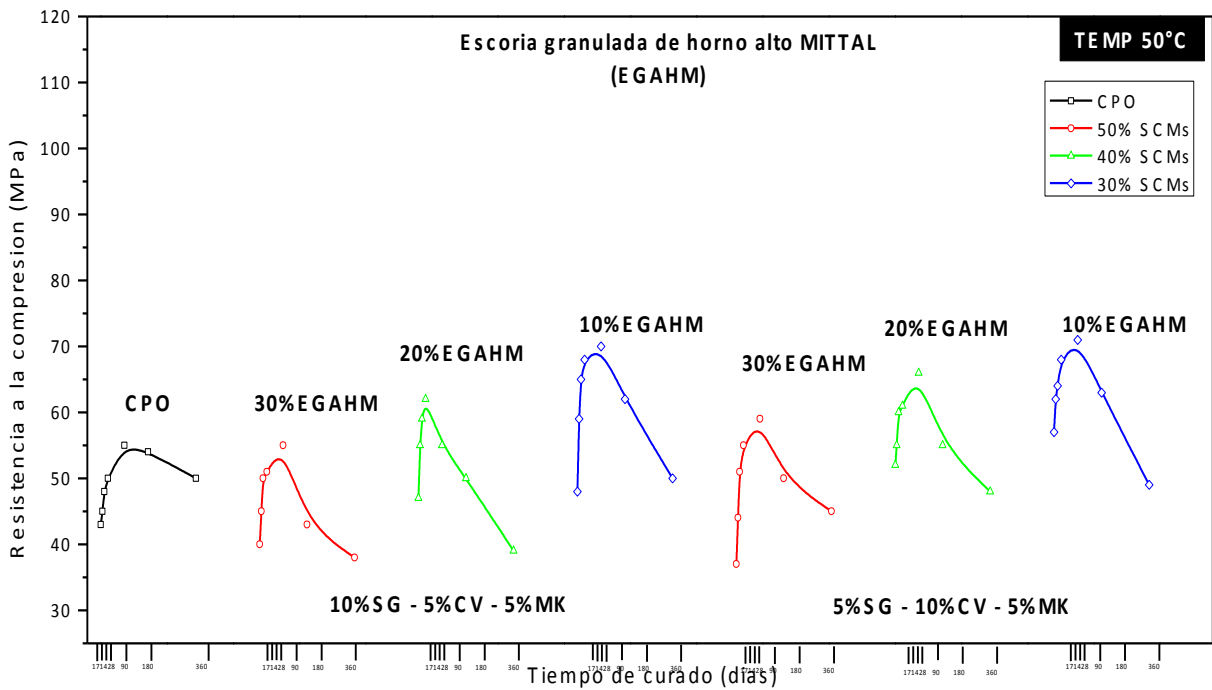
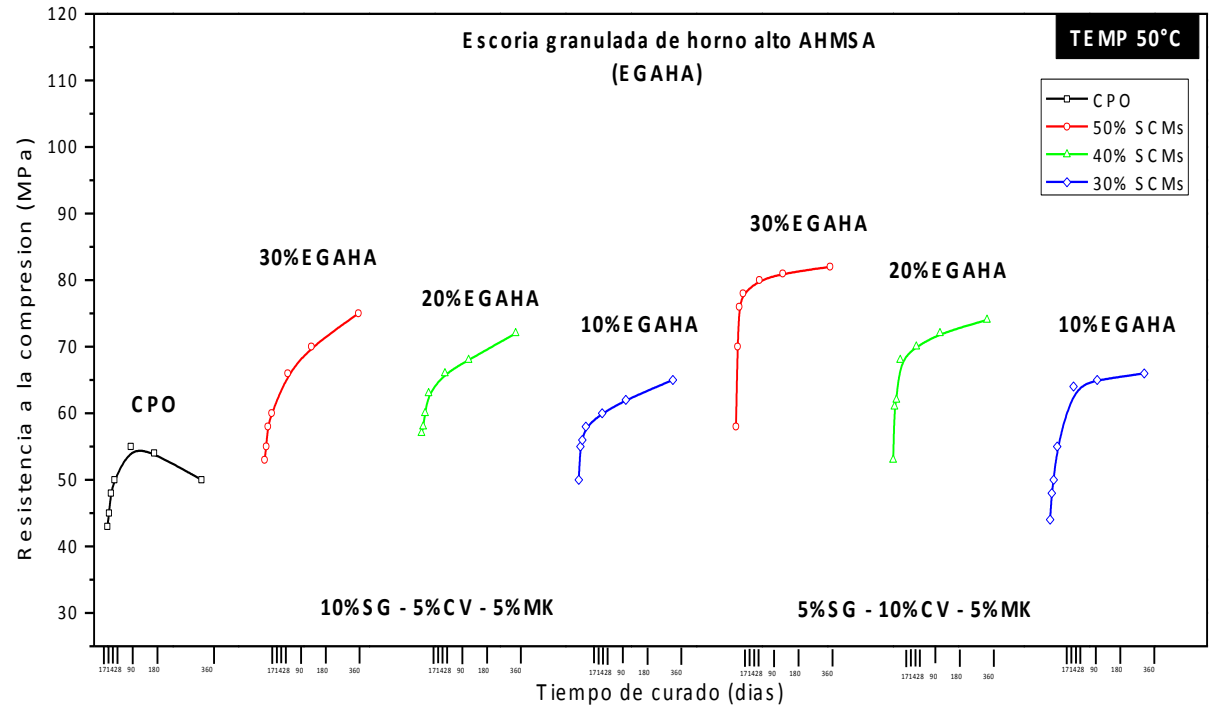


Figura 53. Resultados de resistencia a la compresión del CP y de los CC curados a 50°C, usando los dos tipos de escoria (EGAHA y EGAHM)

4.5 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL

En esta sección se discuten los resultados obtenidos mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (ATG). En el ATD se identificaron los intervalos correspondientes a la descomposición de las diferentes fases presentes en los sistemas, mientras que por ATG se observó la pérdida en peso debida a la descomposición de dichas fases¹⁵⁴.

En la Figura 54 se presentan las curvas de análisis térmico para los sistemas con los mejores resultados de RC, haciendo una comparativa del incremento en la temperatura (20 y 50°C), 10 y 30% EGAHA (mínimo y máximo usados) y valores fijos de 10% SG, 5% CV y 5% MK, por periodos de hidratación de 28 y 90 días. Se analizaron los resultados del CP con fines comparativos (ver Tabla 18).

Tabla 18. Sistemas seleccionados para el análisis térmico

COMPARATIVA	°C	CP	EGAHA	SG	CV	MK
Temperatura	20°	100	-	-	-	-
	50°	100	-	-	-	-
	50°	50	30	10	5	5
Nivel de reemplazo	20°	50	30	10	5	5
		70	10	10	5	5

En los resultados de ATD se puede observar la presencia de gel C-S-H (en el intervalo de 100-200°C), etringita (100°C), monocarbonato (150°C), monosulfato (200°C) e hidróxido de calcio (450-550°C)¹⁵. Adicionalmente, los datos indicaron la descarbonatación de la calcita a alrededor de 750°C. Se encontró la formación de monocarbonatos en todos los cementos con reemplazo en comparación con el CP.

Kuzel y cols.¹⁵⁵ reportaron la formación de monocarboaluminatos en presencia de carbonatos, lo que limitó la formación de monosulfoaluminato, como se observó en el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK curado a 50°C durante 90 días. Esto se observó también mediante DRX.

La parte referente a la descomposición del CH, en el intervalo de 450-550°C (para los resultados de ATD y ATG), ayuda a dar seguimiento a la reacción puzolánica e hidráulica latente de los CC^{156,157}. Estos resultados serán comparados más adelante con los obtenidos mediante DRX.

De esta manera, es evidente el consumo del CH en todos los CC, especialmente aquellos con 50% de reemplazo (30EGAHA10SG-5CV-5MK). Este comportamiento está relacionado con la fuerte actividad puzolánica e hidráulica de los materiales utilizados. La reactividad de los materiales de reemplazo incrementó con la temperatura, observándose el consumo total del CH en el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK curado a 50°C por 90 días. Este comportamiento es debido a que la reacción puzolánica se acelera con el incremento en la temperatura¹³. Como puede observarse en la Figura 54, todos los cementos parcialmente reemplazados contienen menores cantidades de CH, independientemente del tipo y de la cantidad de material de reemplazo y de la temperatura de curado, lo que pone en evidencia la fuerte reacción puzolánica en los primeros días de curado y la reacción hidráulica latente a edades posteriores, efecto descrito para los resultados de RC.

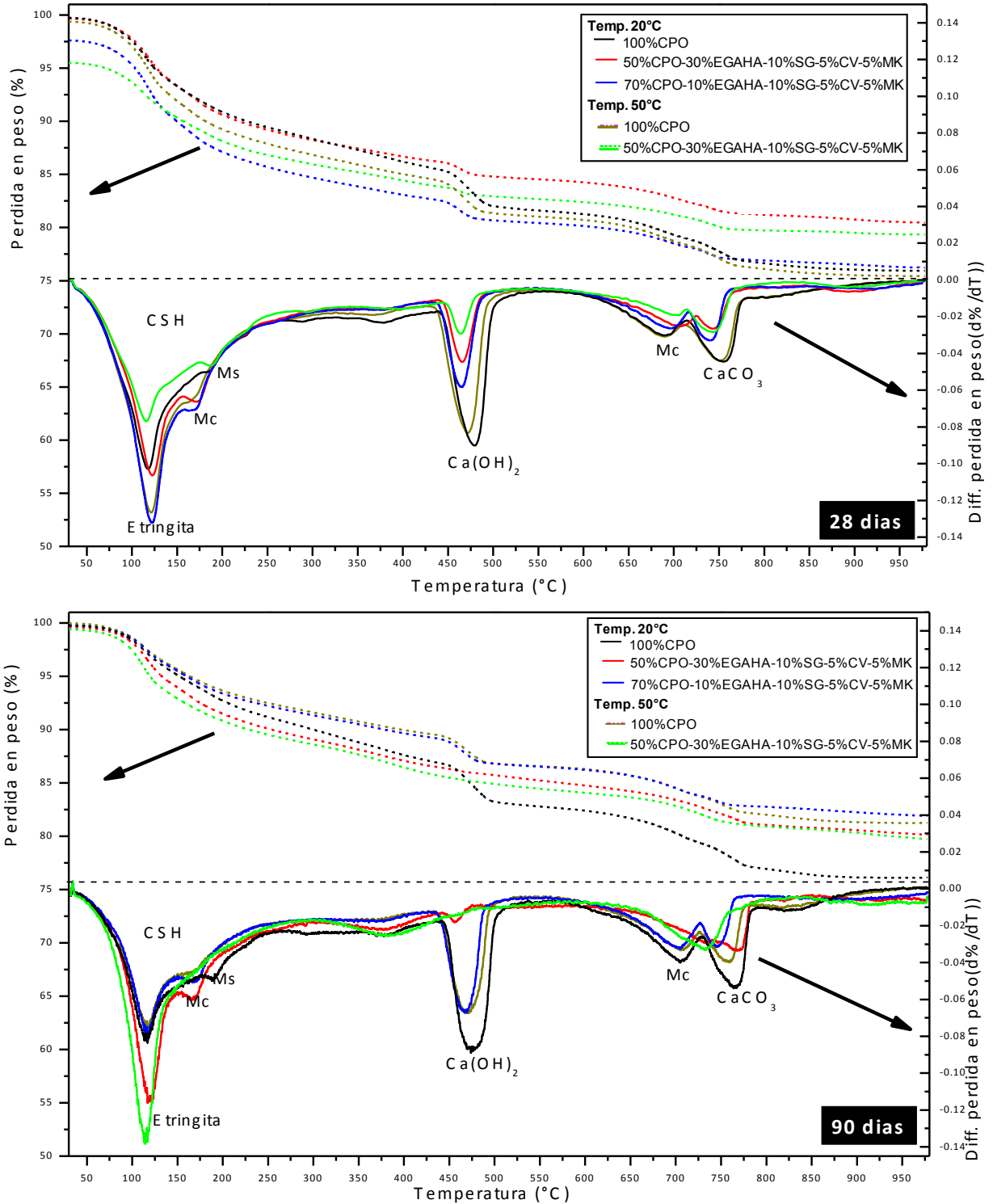


Figura 54. Análisis termogravimétrico y diferencial en el CP y CC con EGAHA a 28 y 90 días de curado, a 20 y 50°C.

4.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X para las muestras que se indican en la Tabla 18, que incluyeron dos niveles de reemplazo de escoria de 10 y 30%, EGAHA valores fijos de 10% SG, 5% CV y 5% MK, curados por 28 días, se analizó también el CP con fines comparativos.

En la Figura 55 es posible observar que los productos hidratación formados, que presentan reflexiones, son similares en todas las muestras. Algunas de las fases encontradas en las pastas fueron: hidróxido de calcio (P), calcita (C), etringita (E), monocarbonato (Mc), monosulfato (Ms), alita (A), cuarzo (Q) e hidrotalcita (H).

La principal diferencia que entre el CP y los CC se observó al analizar la reflexiones de 17 y $27^\circ 2\theta$ del CH, en donde se presenta una disminución en los CC independientemente del nivel de reemplazo y temperatura de curado. Este comportamiento pone en evidencia la fuerte reacción puzolánica en los primeros días de hidratación y la reacción hidráulica latente a edades prolongadas, tal como ha sido previamente publicado^{46,158}.

Los resultados de DRX, al igual que los de análisis térmico, también indicaron que la reacción puzolánica se ve favorecida con el incremento en la temperatura^{61,159}. Esto puede observarse claramente al comparar la intensidad de las reflexiones de CH para el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK, curado a ambas temperaturas.

En todos los sistemas se observó la presencia de etringita y monosulfato, que puede estar relacionada con dos factores¹⁶⁰: (a) reacciones de hidratación del cemento y (b) reacción puzolánica, que con el consumo del CH modifica la composición de la solución acuosa promoviendo en algunas ocasiones la precipitación de etringita (OH-AFm/SO₄-AFm/CO₃-AFm) o incluso monocarbonato.

Además puede estar relacionada con la interacción de los componentes de la escoria y el CP, involucrando la reactividad entre los sulfatos y aluminatos de dichos materiales⁶⁰. Sin embargo, para cementos activados alcalinamente^{161,162,163}, se ha reportado que debido a la capacidad de la etringita de incrementar su volumen hasta un 160% es posible que ocurra un efecto benéfico, ya que densifica la matriz incrementando la RC; esto únicamente sucede cuando la etringita no se descompone con el tiempo.

Los patrones de DRX también mostraron la presencia de hidrotalcita que está relacionada directamente con la reactividad del magnesio en la EG AH^{164,165}. Las fases encontradas mediante las técnicas de DRX y ATG/ATD fueron corroboradas mediante MEB y GEMs.

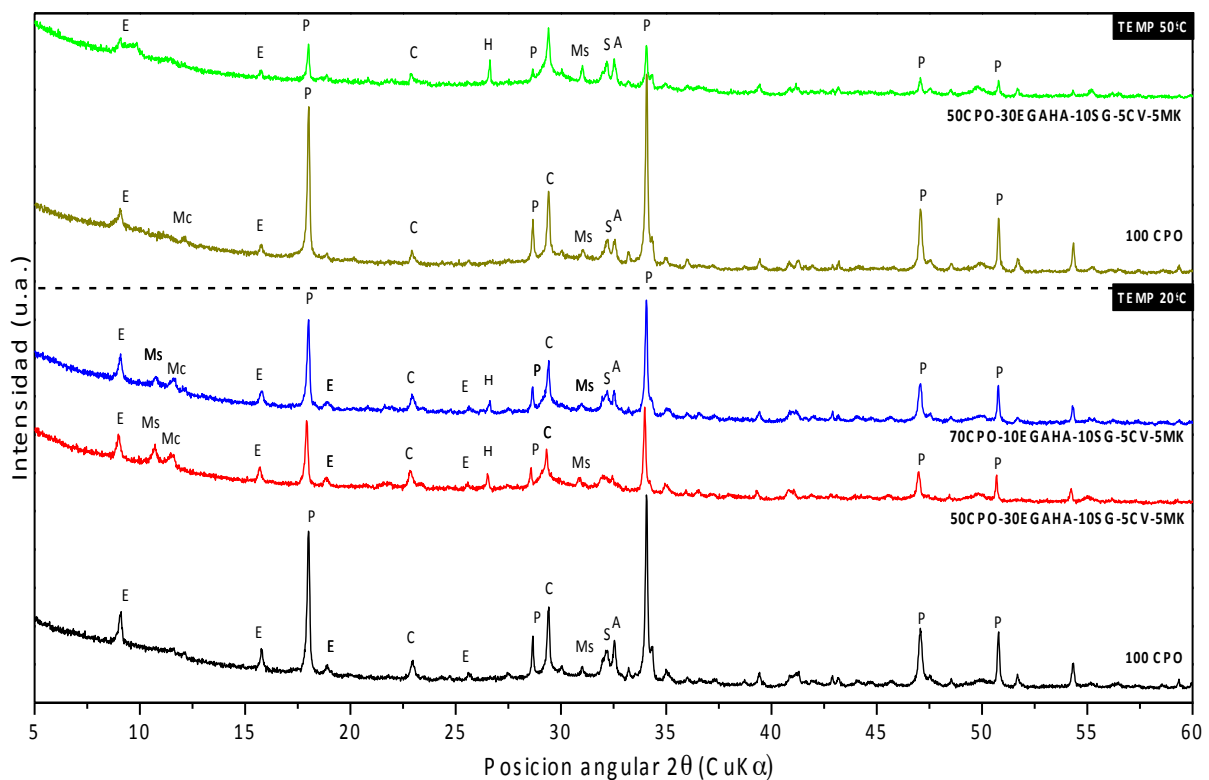


Figura 55. Patrones de difracción del CP y los CC curados a 20° y 50°C por 28 días.

4.7 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

Para el estudio de la cinética de hidratación y el calor total liberado se realizó un análisis mediante calorimetría isotérmica. La Figura 56 y Figura 57 muestran los resultados del análisis por calorimetría isotérmica de los sistemas de 100CP, 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK y 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK curados a 20° y 50°C, respectivamente (Tabla 18).

En los sistemas cementantes, el calor generado durante las reacciones de hidratación es rápido durante el fraguado y parte del endurecimiento, de manera que, en los primeros 3 días de hidratación se genera del 50 al 80% del calor de reacción¹⁶⁶. Este calor disminuye progresivamente al hacerse la hidratación más lenta y es dependiente de la proporción de los diversos componentes del sistema, especialmente cuando contiene materiales de reemplazo.

Cuando el cemento entra en interacción con el H₂O, se produce una fase acuosa sobresaturada de CH. La concentración de los iones SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺ y K⁺ es incrementa desde los primeros minutos de hidratación, a partir de la cual, se generan nuevos productos de hidratación como CH, etringita y C-S-H. Posteriormente, la formación de una capa de C-S-H sobre los granos de cemento, retarda la hidratación. Este periodo se caracteriza por tener una relativa inactividad, con una duración de una a dos horas aproximadamente, en donde la pasta de cemento permanece plástica y trabajable. De acuerdo a diversas investigaciones^{167,168,169}, durante el tiempo de inducción ocurre una rápida formación de una capa delgada metaestable de C-S-H, la cual pasiva la superficie de los granos de cemento anhidros restringiendo el acceso de agua y la difusión de los iones. Posteriormente la concentración de Ca⁺² de la fase líquida alcanza la sobresaturación ocasionando el inicio de la nucleación y el crecimiento del C-S-H¹⁷⁰ y dando origen al periodo de aceleración.

En ambas figuras, lo primero a observar es el inicio del periodo de inducción. El final del periodo durmiente y el inicio del fraguado se atribuyen a la ruptura de la capa de C-S-H que permite que continúe el proceso de hidratación. Como el volumen de los productos de hidratación es más del doble del volumen del cemento anhidro, con el progreso de la hidratación, los compuestos formados llenan progresivamente los espacios entre los granos de cemento y los puntos de contacto que se crean causan la rigidez de la pasta (inicio del fraguado).

El término del periodo de inducción en las pastas de CP (Figura 56) ocurrió a las 2.5h de curado, mientras que para el sistema 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK a las 3.5h y para 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK a las 5h. El pico principal de la curva de evolución de calor debido a la reacción exotérmica de la hidratación del C_3S , correspondió a las primeras 12h de hidratación; la pendiente ascendente se presentó en las primeras 8h. El flujo de calor observado en el pico principal mostró el siguiente comportamiento:

- 1) CP (3.88mW g^{-1})
- 2) 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK (1.82mW g^{-1})
- 3) 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK (1.2mW g^{-1})

Diversos autores^{78,171} han indicado que la evolución del calor de hidratación de pastas de cemento reemplazadas con EGAH, CV y MK es menor que para el CP. Esto está relacionado la reactividad de los materiales de reemplazo que requieren la formación inicial del CH; así como con la dilución del sistema, lo que disminuye el calor de hidratación total al menos para las primeras horas de curado. Sin embargo, se ha reportado^{10,11} que la reacción puzolánica puede comenzar a partir de los 7-14 días de curado, una vez que existe una cantidad suficiente de CH para que ésta ocurra. En algunos casos la reacción hidráulica de la EGAH ocurre a tiempos posteriores, que incluso pueden ser superiores a los 28 días¹⁵. De acuerdo a Hwang y col.¹⁷² el incremento en la cantidad de EGAH reduce el calor de hidratación producido por el C_3S y C_3A . Bougara y cols.²¹⁴ 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. Pipilikaki y col.¹⁷³ investigaron el efecto de diferentes niveles de reemplazo de CV, puzolana natural y caliza sobre los procesos de hidratación de pastas de cemento compuesto; en sus resultados mostraron que en los cementos compuestos los periodos de inducción y de aceleración son más largos que los del CP. Langan y cols.¹⁷¹ 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 CSH y CH. Ambos efectos, puzolánico e hidráulico, con respecto a la evolución de calor de hidratación, son similares a los encontrados en los sistemas aquí estudiados.

Además, se observó un pico adicional en la curva de hidratación, el cual correspondió al intervalo entre 15 a 20h (relacionado con la presencia de Al) para todos los sistemas de la Figura 56. Talero y col.⁷⁸, realizaron estudios a pastas de CP reemplazadas con 20% MK, encontrando un pico en las curvas de evolución de calor de hidratación, asociado con la actividad puzolánica y reactividad del Al_2O_3 . Escalante¹⁰⁷ también reportó la aparición un pico adicional 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.

La Figura 57 muestra los resultados del análisis por calorimetría isotérmica de las pastas de cemento puro y de 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK, curadas a 50°C, por un periodo de 30h. Para ambos sistemas se puede observar que el periodo de aceleración inició prácticamente durante la primera hora y el pico principal se presentó a alrededor de 2.5h. La evolución de calor en esa zona fue de 21.5 mW g^{-1} para el CP y 5 mW g^{-1} para el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK. Además se encontró el pico adicional, descrito también para la temperatura ambiente, a 3h para el CP y a 4.5h para la muestra 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK.

Al hacer una comparativa de ambas figuras (Figura 56 y Figura 57), se puede observar que la evolución de calor aumenta con el incremento en la temperatura. Esto es debido a la aceleración tanto de las reacciones de hidratación inicial del cemento, especialmente de las fases intersticiales^{11,107}, como de las reacciones puzolánica e hidráulica. Sin embargo, la diferencia es mucho más grande en el CP, ya que como se mencionó anteriormente, las reacciones de los materiales de reemplazo no comienzan durante las primeras horas de hidratación. Este efecto está relacionado con el incremento en los valores de RC inicial (hasta 7-14 días) de las muestras curadas a alta temperatura (Figura 53), en comparación con aquellas curadas a temperatura ambiente (Figura 52). El efecto de la temperatura en la cinética de reacción de cada una de las fases del CP ha sido ampliamente discutido^{11,13,15,107}.

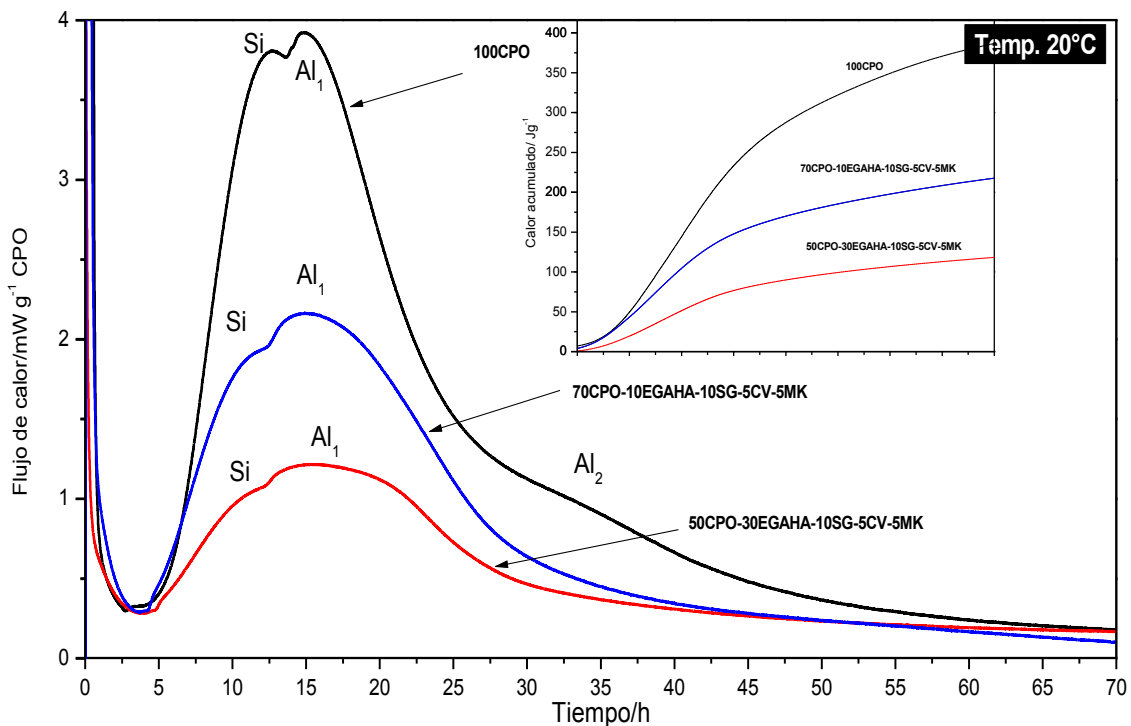


Figura 56. Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de las pastas del CP y de los CC curados a 20°C.

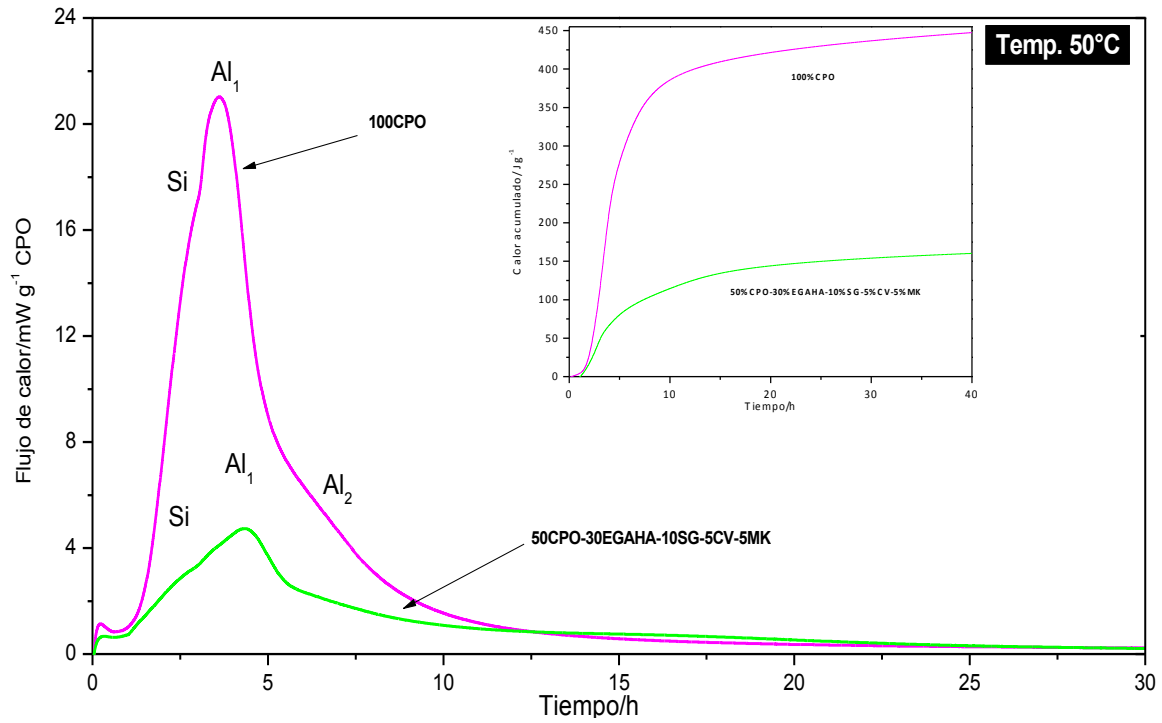


Figura 57. Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de las pastas del CP y de los CC curados a 50°C.

4.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido se dividieron en tres secciones:

1) Observación de la microestructura mediante imágenes por electrones retrodispersados (IERD), en donde se seleccionaron muestras que fueron curadas durante 28 y 90 días:

- CP a 20°C y 50°C
- 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK a 20°C y 50°C
- 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK a 20°C
- 50CP-30EGAHM-10SG-5CV-5MK a 20°C

Las IERD facilitan la identificación de fases en materiales cementantes, ya que proporcionan un contraste composicional, de tal forma que se pueden observar en orden descendiente de brillantez los siguientes componentes: cemento anhidro (CA), hidróxido de calcio (P), carbonato de calcio (CC), sílice geotérmica (SG), escoria granulada de alto horno (EGAH), metacaolín (MK), ceniza volante (CV), productos de hidratación internos (PI) y externos (PE) y poros (P).

2) Evaluación de la composición química en los productos de reacción del CP y los CC mediante análisis semi-cuantitativo por espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.

3) Análisis de imágenes de los sistemas antes mencionados para medir el porcentaje de porosidad.

4.8.1 EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL

4.8.1.1 Pastas de Cemento Portland

La Figura 58, Figura 59 y Figura 60 presentan las microestructuras de pastas de CP curadas por 28 y 90 días a 20 y 50°C. En todas las microestructuras se observan las características más comunes de una pasta de CP hidratada con una relación $a/s=0.4$. Se puede destacar la porosidad dispersa en la microestructura, granos de cemento parcialmente hidratados (con anillos de productos de reacción, conocidos como productos internos), granos totalmente hidratados, cantidades variables de productos de reacción externos y algunos cristales de CH^{35} .

Las observaciones generales realizadas en estas pastas pueden dividirse de la siguiente forma:

- a) **Efecto de la temperatura.** Las muestras curadas a 50°C durante 90 días, presentaron una matriz de productos de hidratación más porosa que la formada a 20°C. Al curar a temperaturas elevadas después de 28 días existe un mayor número de granos de cemento parcialmente reaccionados y se observa además un anillo de reacción de los productos internos más denso (más claros y donde se ven claramente definidos los bordes) y de una tonalidad diferente al presentado por el cemento curado a 20°C. Esto es causado debido a que a temperaturas elevadas la hidratación se ve restringida a tiempos de curado largos por la formación de un anillo de reacción denso (alrededor de los granos parcialmente hidratados) que limita la transferencia de iones desde los granos anhidros hacia el exterior. Esto hace que la composición y el nivel de porosidad presente en estos sistemas sea distinto al que se genera a menores temperaturas de curado (comparar Figura 59 y Figura 60). De esta manera, el aumento en la temperatura da como resultado una distribución no uniforme de los productos de hidratación y por lo tanto una matriz más porosa; mientras que a bajas temperaturas se cuenta con el

tiempo suficiente para la difusión y precipitación de los productos de hidratación, generando una matriz más uniforme³⁶.

- b) **Efecto del tiempo de curado.** Al comparar la Figura 58 y Figura 59 pueden observarse pequeñas diferencias en la porosidad y la cantidad de granos hidratados. Los resultados de RC indicaron un aumento en la misma con el tiempo de curado, lo que está directamente relacionado con la disminución en la porosidad y el aumento la cantidad de granos de cemento reaccionados y por tanto la formación de una mayor cantidad de productos de hidratación⁵⁹.

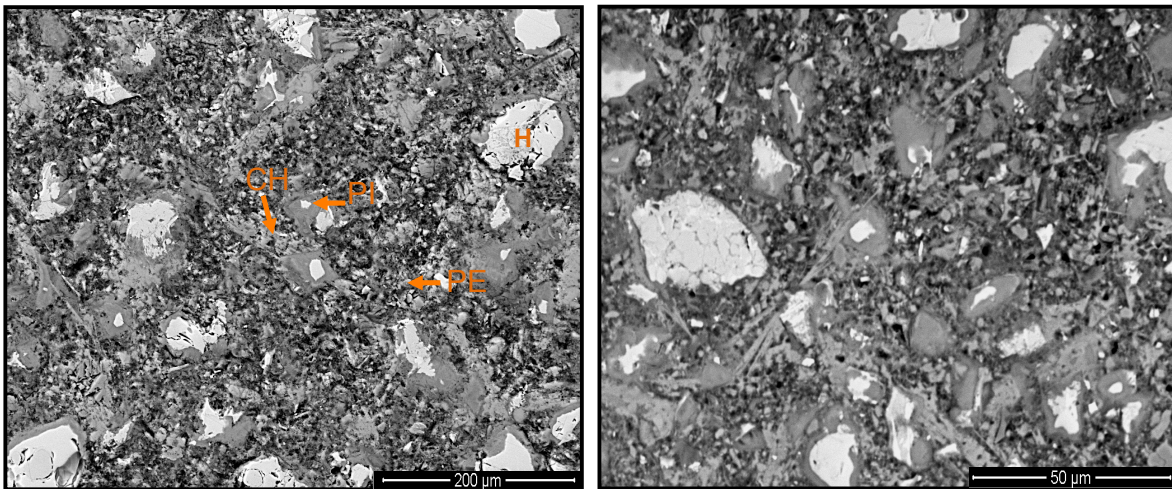


Figura 58. Micrografías a 500 y 1000X de CP curado a 20°C por 28 días.

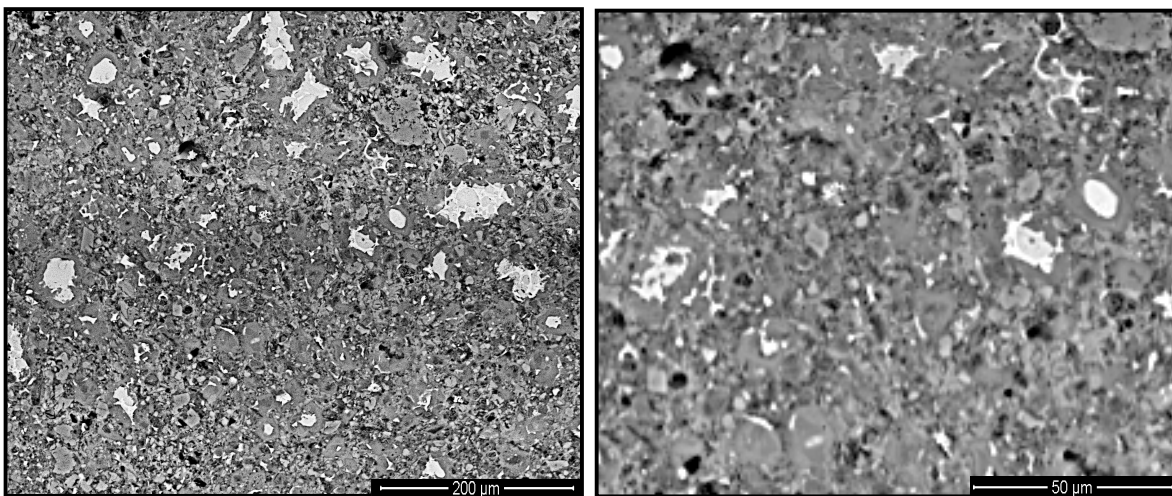


Figura 59. Micrografías a 500 y 1000X de CP curado a 20°C por 90 días.

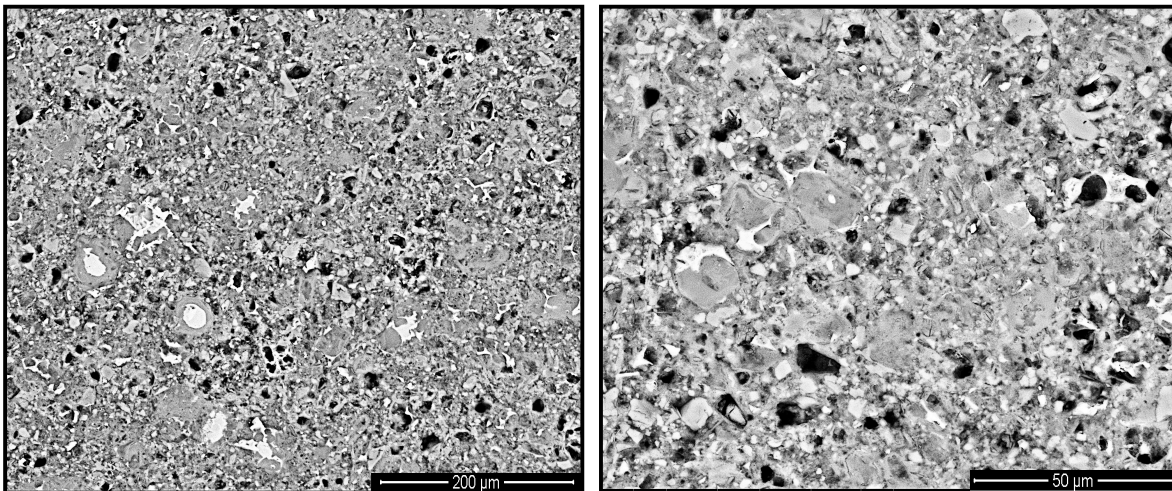


Figura 60. Micrografías a 500 y 1000X de CP curado a 50°C por 90 días.

4.8.1.2 Pastas de cemento reemplazadas con EGAH, SG, CV y MK

De la Figura 61 a la Figura 64 se presentan las microestructuras de los CC curados por 28 días. En general se observó que todas las microestructuras presentaron las características comúnmente reportadas para los CP, como granos de CP anhidros, parcial y totalmente hidratados, productos de reacción externos y poros. Se observó también la presencia de granos de EGAH, MK y CV, algunos de ellos parcialmente reaccionados^{107,174}. A 500 y 1000X no fue posible distinguir las partículas de SG. En todos los CC se originó una matriz más densa y por ende con menor porosidad en relación al CP. Al igual que en el caso del CP el incremento en la temperatura, aumentó la porosidad en todos los CC. Además, es claramente visible la reducción del contenido de granos de CP anhidros (comparar Figura 58b y Figura 61b), del CH y la aparición de etringita en la matriz. Estos datos concuerdan con los encontrados mediante DRX y con el incremento en la RC. Las características más importantes de las micrografías pueden resumirse de la siguiente manera:

- a) **Reactividad de los materiales de reemplazo.** La reacción puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo y el tamaño de partícula

nanométrico de la SG ayudó a densificar la matriz de los CC y a reducir la porosidad de los mismos con respecto al CP¹³⁷. Esta densificación está relacionada con lo siguiente: (a) formación de nuevos productos de hidratación, tipo C-S-H, mediante el consumo de CH debido a las reacciones puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo, (b) aceleración de las reacciones de hidratación iniciales del CP ya que algunas de las partículas de los materiales de reemplazo actuaron como sitios de nucleación, y (c) el consumo de CH propició una mayor reactividad del CP. La matriz más compacta fue observada para el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK (Figura 61), lo que concuerda con los resultados de RC. Se observaron anillos alrededor de algunos de los granos de EGAH con una tonalidad de gris más oscura, lo que indica la generación de productos de hidratación por un mecanismo en estado sólido a edades tardías¹⁷⁵. Debido a el agua enlazada en los productos de reacción tipo C-S-H, esta capa se presenta de un gris ligeramente más oscuro que los granos de EGAH anhidros. Ben Haha y cols.¹⁷⁶ realizaron un estudio sobre el desarrollo de la hidratación y microestructura de EGAH activadas alcalinamente, donde encontraron que los productos de hidratación de EGAH fueron C-S-H e hidrotalcita entremezclada. Los granos de CV también presentaron anillos de reacción, sin embargo su tonalidad fue más clara que la CV anhidra causada por la incorporación de Ca^{+2} para formar C-S-H.

- b) **Hidróxido de calcio.** El consumo de CH en los CC fue más evidente en el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK (Figura 61 y Figura 63). Como se mencionó anteriormente, esto se debe a la reacción puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo. De igual manera el incremento en la temperatura de curado^{164,177} favorece el consumo de CH y como consecuencia a la formación de gel C-S-H adicional⁶¹.
- c) **Porosidad.** Se observó también una disminución en la porosidad en la matriz de los CC en comparación con el CP curado a la misma temperatura,

obteniéndose una matriz más compacta. Sin embargo, la porosidad incrementó en las muestras curadas a 50°C (ver Figura 63), en comparación de aquellas curadas a 20°C (Figura 61). Estas observaciones son compatibles con los resultados de RC, los cuales incrementaron considerablemente a largos periodos de hidratación en los CC curados a 20°C, en comparación con el CP y aquellos curados a 50°C. Estos datos fueron corroborados mediante el análisis de imágenes que será presentado más adelante.

- d) **Tipo de escoria.** Al comparar la Figura 61 con la Figura 64 se pueden observar características similares, especialmente con respecto a la reactividad de los materiales de reemplazo y a la reducción en la porosidad relativa al CP. Sin embargo, en el CC con EGAHM se observó la presencia de etringita y la morfología típica¹⁷⁸ del gel de reacción álcali sílice, formado a partir de algunos aglomerados de SG y su interacción con iones de Na^+ y $\text{K}^{+179,180}$ provenientes de la materia prima. La composición obtenida mediante EDS de estas fases se muestra en la Figura 65 y Figura 66. La presencia de estas fases puede relacionarse con la disminución en la RC observada en los CC con EGAHM (Figura 51, Figura 52 y Figura 53). El mecanismo por el cual se forman estas fases ha sido reportado previamente para cementos reemplazados con SG^{7,10,11}.

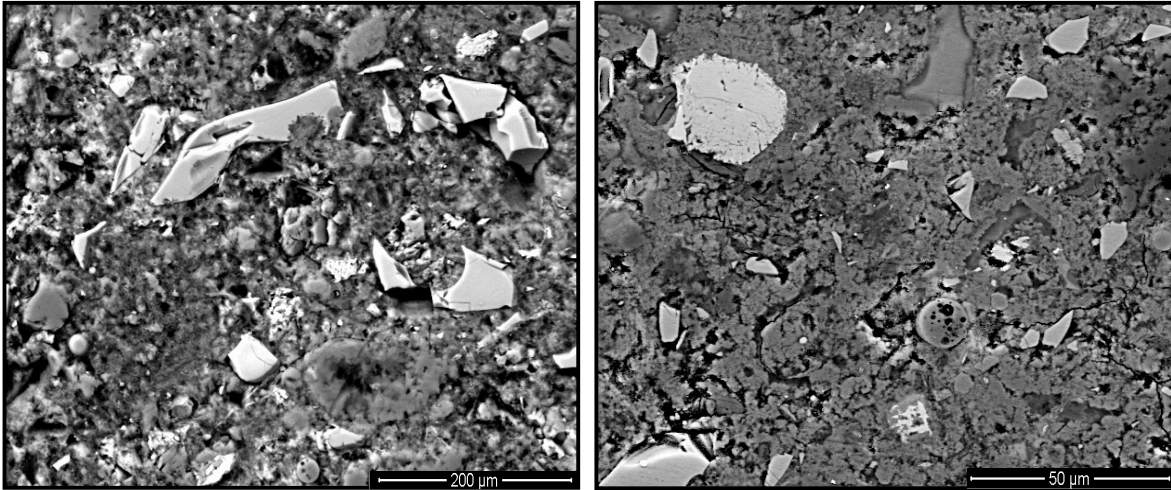


Figura 61. Micrografías a 500 y 1000X del CC 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK curado por 28 días a 20°C

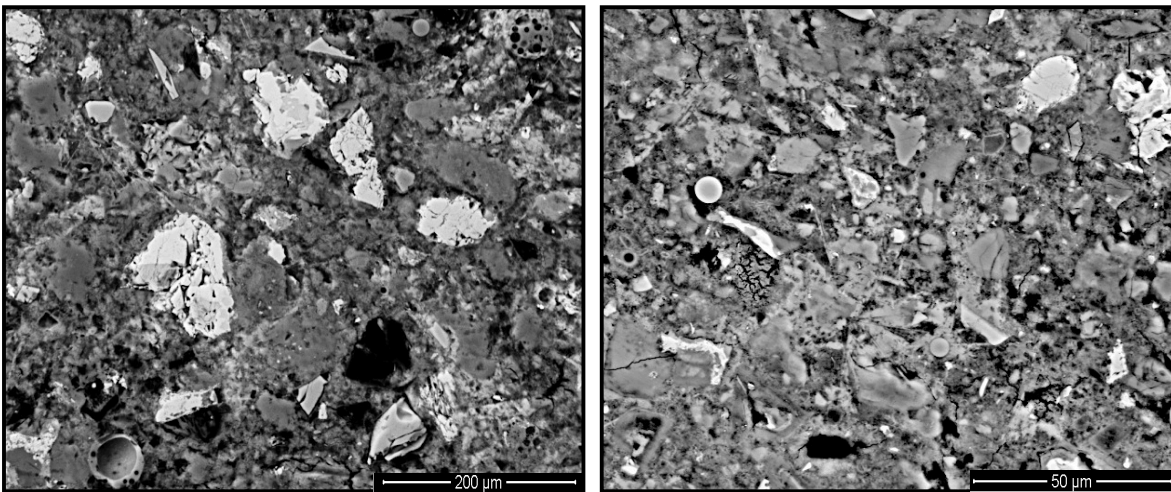


Figura 62. Micrografías a 500 y 1000X del CC 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK curado por 28 días a 20°C

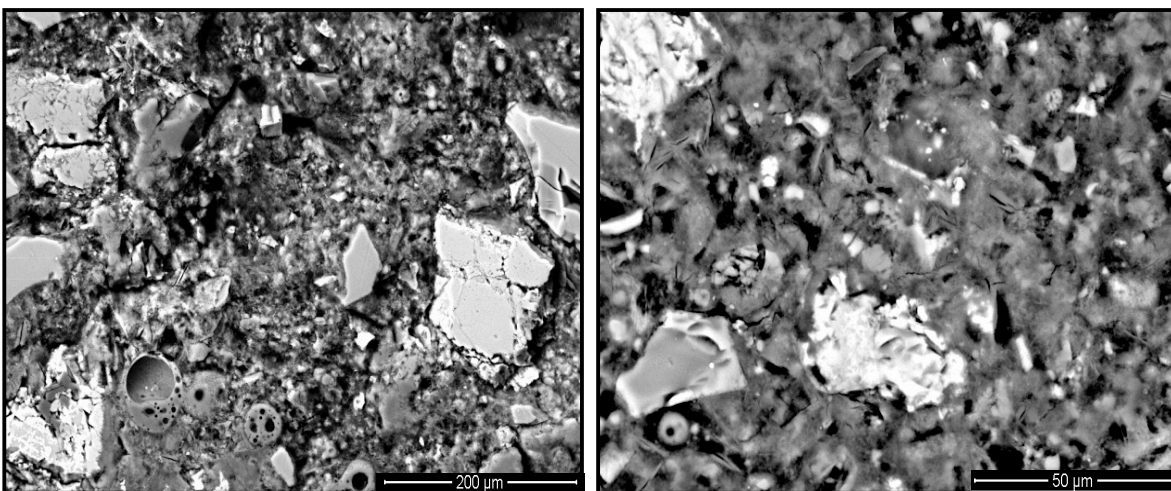


Figura 63. Micrografías a 500 y 1000X del CC 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK curado por 28 días a 50°C

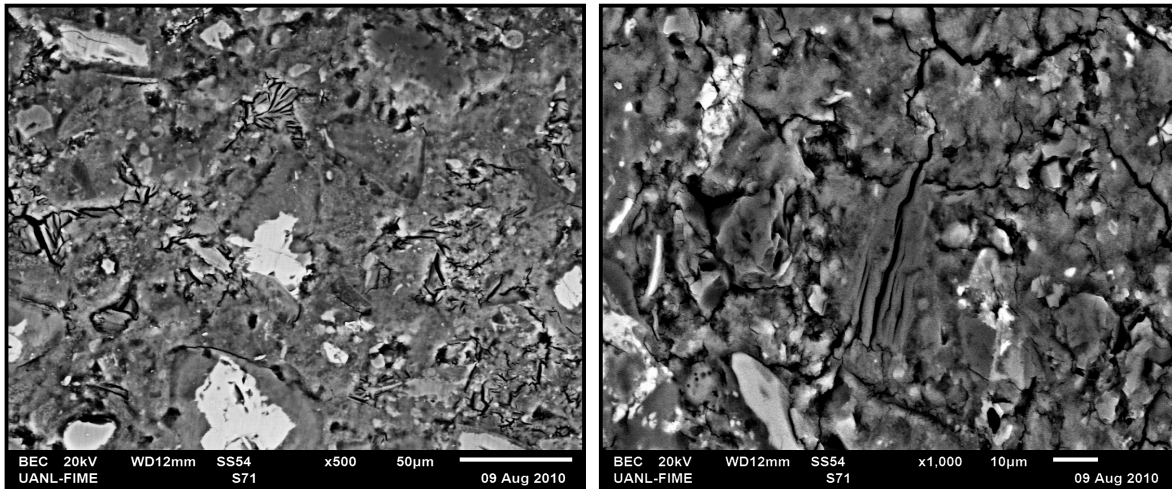


Figura 64. Micrografías a 500 y 1000X del CC 50CP-30EGAHM-10SG-5CV-5MK curado por 28 días a 20°C.

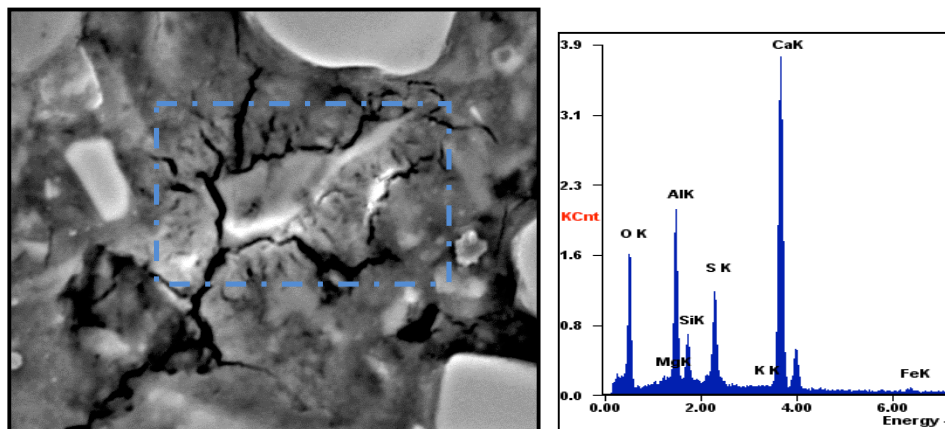


Figura 65. Morfología y composición química de etringita en el CC 50CP-30EGAHM-10SG-5CV-5MK curado por 90 días a 20°C

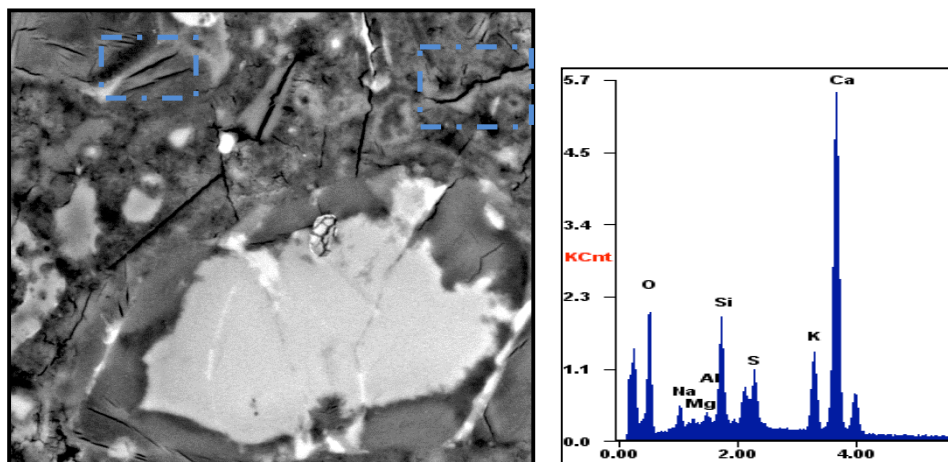


Figura 66. Morfología y composición química del gel de RAS en el CC 50CP-30EGAHM-10SG-5CV-5MK curado por 28 días a 20°C.

4.9 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Con la finalidad de investigar el efecto de la temperatura y de los diferentes materiales de reemplazo en la composición de los productos de hidratación, se llevó a cabo de forma sistemática una serie de microanálisis por EDS de muestras curadas a 20 y 50°C por 28 y 90 días. Se emplearon las imágenes por electrones retrodispersados para seleccionar los puntos de análisis en las pastas. Para cada muestra se tomaron 50 microanálisis, de los cuales 25 correspondieron a productos internos (PI) y 25 a externos (PE); el tiempo de análisis fue de 50 segundos. Los análisis de los PI fueron tomados en granos de cemento total y parcialmente hidratados, en zonas mayores a 2 μ m. Este criterio fue tomado para evitar zonas no hidratadas, ya que el volumen excitado por el haz puede incluir fases anhidras. Los porcentajes promedios se tomaron tratando de evitar partículas de AFm y CH, ya que tienen una composición conocida.

En la Tabla 19 se presentan los valores promedio obtenidos para todas las muestras de los porcentajes atómicos de Al, Si, S y Ca y las relaciones atómicas de Ca/Si, Al/Ca y S/Ca. En la Figura 67 y Figura 68 se presentan los gráficos de las relaciones atómicas Si/Ca, Al/Ca y S/Ca del CP y los CC curados a 20 y 50°C por 28 y 90 días. Cada punto representa un microanálisis. La composición teórica del CH, AFm y AFt se incluyen en las gráficas.

Diversos investigadores^{11,181,182,183,184} han observado que el gel C-S-H en CC empleando EGAH, CV o SG presenta relaciones Ca/Si menores a las de un CP, lo cual fue consistente con los resultados de la Tabla 19. De acuerdo a estos valores, entre mayor fue el porcentaje de reemplazo, menor la relación Ca/Si, independientemente del periodo o de la temperatura de curado. Esta reducción ocurre por un incremento en el contenido de Si-OH y por la presencia de enlaces Si-O-Si entre las capas de la estructura de gel C-S-H¹⁵, disminuyendo la carga negativa, la cual es balanceada por el Ca⁺². También se ha reportado una disminución en el contenido de Ca (descalcificación) en el CSH¹¹ en CC,

disminuyendo la relación Ca/Si, similar a lo que ocurre en los resultados de la Tabla 19. Cabe señalar que con el aumento en el porcentaje de reemplazo se redujo la cantidad de Ca y se incrementó la cantidad de Si. De acuerdo con Taylor¹⁵, el Si liberado de los materiales puzolánicos es parcialmente usado para: (a) disminuir la relación Ca/Si del C-S-H formado en el CP y (b) para formar C-S-H adicional. El incremento en la relación Si/Ca se presenta para todos los CC de la Figura 67.

Tabla 19. Promedio de relaciones Ca/Si, Al/Ca y S/Ca.

28 días									
Muestra	Temp	Al	Si	S	Ca	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca	Ca/Si
100CP	20°C	2.46	11.66	2.23	31.26	0.37	0.08	0.07	2.68
50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK		8.34	18.73	1.56	30.45	0.61	0.27	0.05	1.63
70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK		6.50	16.59	1.89	27.48	0.60	0.24	0.07	1.66
100CP	50°C	2.35	10.90	2.16	28.04	0.39	0.08	0.08	2.57
50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK		4.72	19.38	1.76	28.15	0.69	0.17	0.06	1.45
90 días									
Muestra	Temp	Al	Si	S	Ca	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca	Ca/Si
100CP	20°C	2.32	14.89	2.45	53.16	0.28	0.04	0.05	3.57
50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK		5.40	16.36	2.73	28.22	0.58	0.19	0.10	1.73
70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK		2.78	13.37	1.18	30.92	0.43	0.09	0.04	2.31
100CP	50°C	2.41	11.48	2.11	30.94	0.37	0.08	0.07	2.70
50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK		4.10	13.47	1.73	17.62	0.76	0.23	0.10	1.31

Investigaciones previas^{185,186} han indicado que la relación Ca/Si del C-S-H incrementa con el aumento en la temperatura de curado, sin embargo Escalante-García y col.¹⁸⁷, observaron un efecto a la inversa, lo que fue compatible con los resultados obtenidos en este trabajo. Los resultados de la Tabla 19 muestran que a 90 días de curado el CP presentó una reducción de 3.57 a 2.7 y el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK de 1.73 a 1.31 con el aumento en la temperatura de 20 a 50°C. Uchikawa¹⁸⁸ obtuvo relaciones Ca/Si de 2.03 a 20°C y 1.9 a 45°C, respectivamente. La Figura 67 muestra el incremento en la relación Si/Ca con el aumento en la temperatura.

La composición del gel C-S-H en el CP y en los CC se puede analizar también mediante la relación $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$, como se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20. Promedio de las relaciones $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$, curados a 20°C y 50°C de hidratación

$\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$	Temp	28 días	90 días
100CP		2.21	3.09
50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK	20°C	1.13	1.30
70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK		1.19	1.91
100CP	50°C	2.12	2.23
50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK		1.17	1.00

Es importante destacar que los sistemas 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK y 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK, desarrollaron una disminución de porcentaje atómico de $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ de 1.91 y 1.30 respectivamente, en comparación del CP, la cual fue de 3.09. Este efecto está relacionado con la reacción de los materiales de reemplazo y la incorporación de Al en el C-S-H, para formar productos tipo C-A-S-H, lo que se ha encontrado para escorias activadas¹⁸⁹. De la misma forma, el incremento en la relación Al/Ca a mayor porcentaje de reemplazo está directamente relacionado con esta reactividad, sugiriendo la formación de este tipo de productos de hidratación. En los resultados de la Figura 67, Figura 68 y Tabla 19 se observa claramente un incremento en la relación Al/Ca y en el %at del Al con el aumento en el nivel de reemplazo, especialmente para el caso de las muestras curadas a 90 días. Esto indica que el tiempo de curado también tiene un fuerte impacto en la incorporación de Al en la estructura de los productos de reacción. Se observa también que muchos de los microanálisis de los CC caen en las líneas de composición de AFt y AFm (Figura 67). Además la relación Al/Ca presentó un ligero incremento con la temperatura para las muestras curadas a 90 días; los valores de aquellas curadas a 28 días fueron muy similares. Tendencias similares han sido publicadas con anterioridad¹⁵.

Además, en general no se observó una gran diferencia en la relación S/Ca con aumento en la temperatura y/o el porcentaje de reemplazo sino que se obtuvieron valores similares para todos los CC independientemente del tiempo de curado. Sin

embargo, el %at S mostró una disminución con el incremento en el nivel de reemplazo; el aumento en la temperatura no generó una gran diferencia en el mismo. Esto puede indicar que el S que no fue incorporado al C-S-H, sino que formó AFm y AFt, tal y como se muestra en las tendencias hacia esas composiciones en la Figura 67.

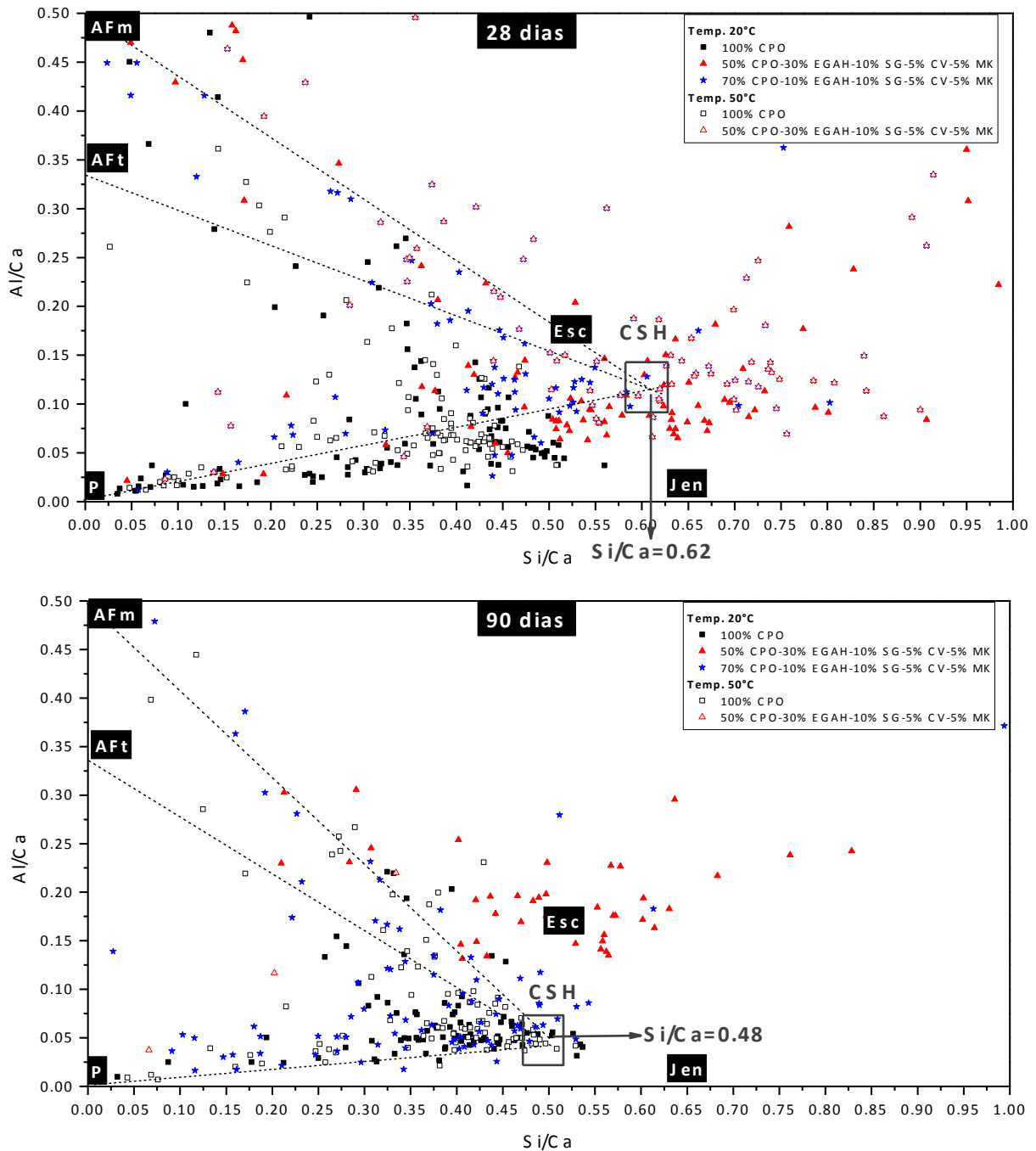


Figura 67. Gráfico de microanálisis obtenidos mediante MEB-EDS de Si/Ca vs. Al/Ca del CP y los CC curados a 20 y 50°C por 28 y 90 días.

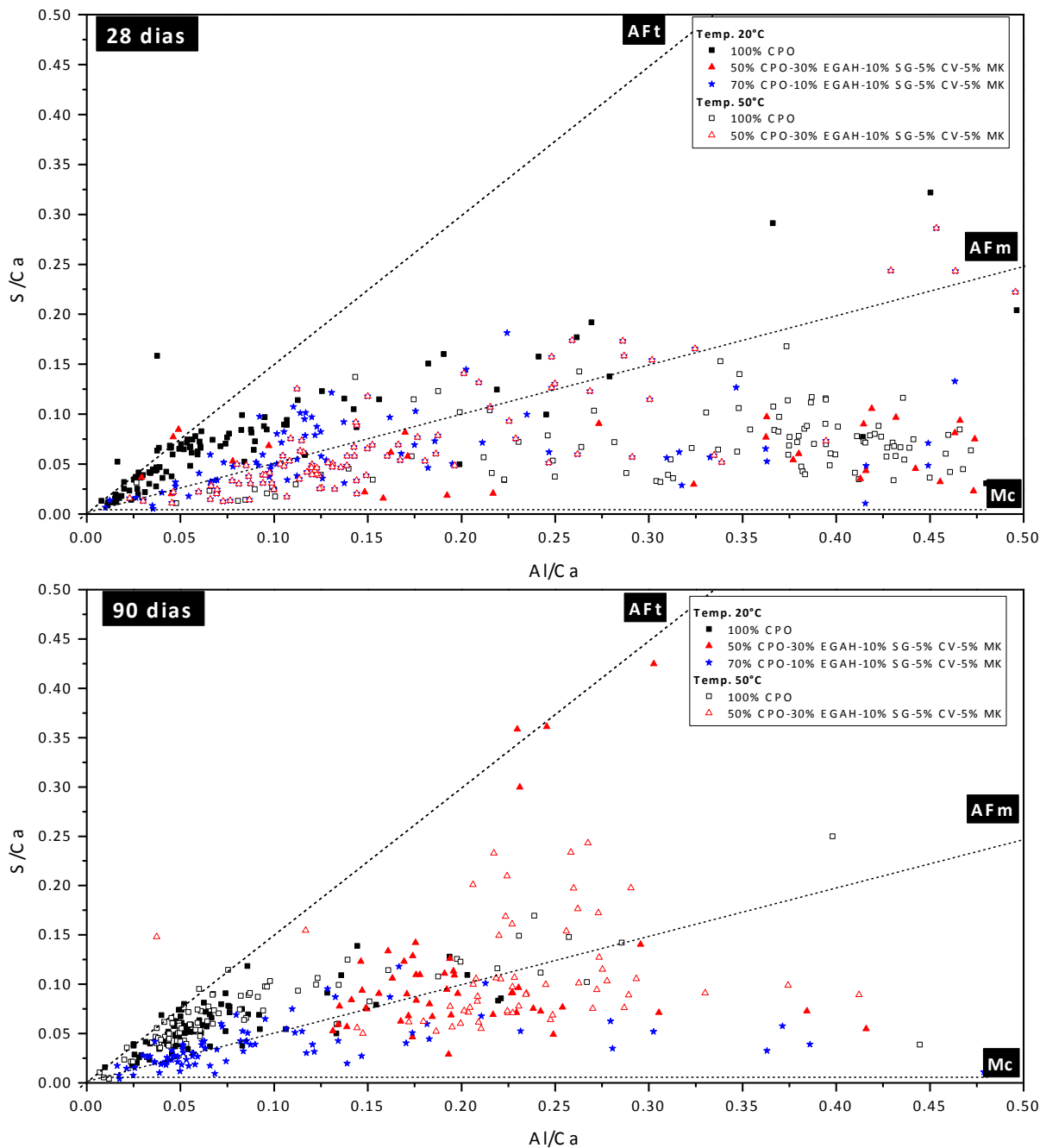


Figura 68. Gráfico de microanálisis obtenidos mediante MEB-EDS de Al/Ca vs. S/Ca del CP y los CC curados a 20 y 50°C por 28 y 90 días.

4.10 ANÁLISIS DE IMAGENES.

El análisis de imágenes ha sido ampliamente utilizado para analizar el contenido de espacio poroso en muestras de pasta de cemento¹⁹⁰, cuantificando y relacionando la porosidad con el número de píxeles más oscuros¹⁹¹. Scrivener y col.¹⁹² analizaron la distribución de las fases presentes en la microestructura, entre ellas granos de cemento anhidros, hidróxido de calcio, C-S-H y porosidad, mediante la diferencia en la tonalidad de gris. Es importante considerar en cada muestra el umbral que existe entre los productos de hidratación y la porosidad. Zhao y col.¹⁹³ describieron un método estadístico para realizar análisis de imágenes (usando 10 micrografías tomadas mediante IERD) de CP y CC con HS con el objetivo de determinar el porcentaje de porosidad.

Para llevar a cabo este análisis se siguió el procedimiento descrito por Scrivener^{119,131}; realizando un estudio comparativo de porosidad entre el CP y los CC, evaluando el efecto de la temperatura de curado. El software utilizado (The Gimp, version 1.2.5 para Linux¹⁹⁴) se basó en la detección de parámetros de niveles de grises de 0 a 255. El brillo, el contraste y el umbral permanecieron constantes para cada imagen. Las condiciones de operación del equipo fueron las mismas para todos los sistemas.

De la Figura 69 a la Figura 73, se muestra el patrón bajo el cual se calculó la porosidad de las muestras, basado en la sumatoria del área total de los poros (tono negro) entre área total de la imagen seleccionada. Se analizaron 10 micrografías a 500X del CP y los CC curados a 20 y 50°C durante 28 y 90 días. El promedio de la porosidad del CP y los CC, para ambas temperaturas y periodos de hidratación se muestra en la Figura 74.

Los resultados de porosidad de la Figura 74 indican que con el aumento en el nivel de reemplazo y en la temperatura se incrementó la porosidad para todos los sistemas. Además, la porosidad se redujo para todos los sistemas curados a 90

días, en comparación de aquellos curados a 28 días, independientemente de la temperatura.

En base a esto, los valores de porosidad más altos fueron alcanzados por el cemento puro, con 10.3% y 8.7% a 28 y 90 días respectivamente, para las muestras curadas a 20°C.

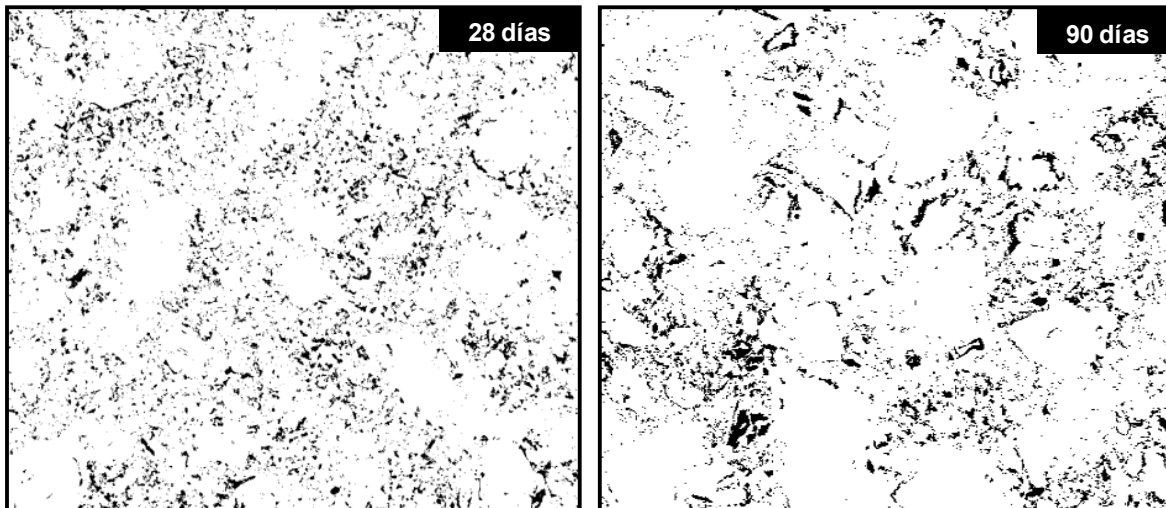


Figura 69. Patrones de distribución de la porosidad mediante la microestructura de CP, hidratado durante 28 y 90 días a 20°C.

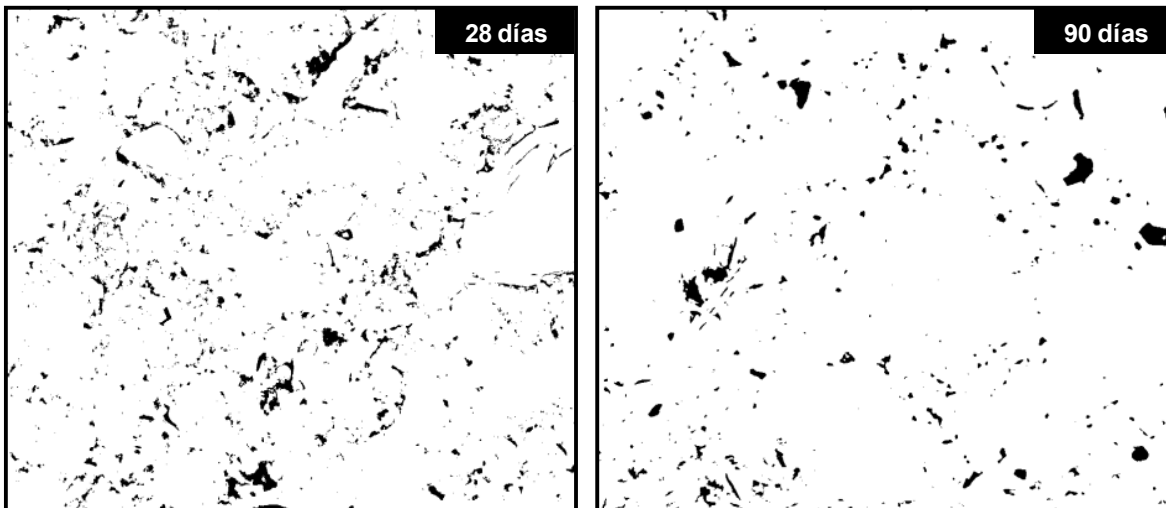


Figura 70. Patrones de distribución de la porosidad mediante la microestructura del sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK, hidratado durante 28 y 90 días a 20°C.

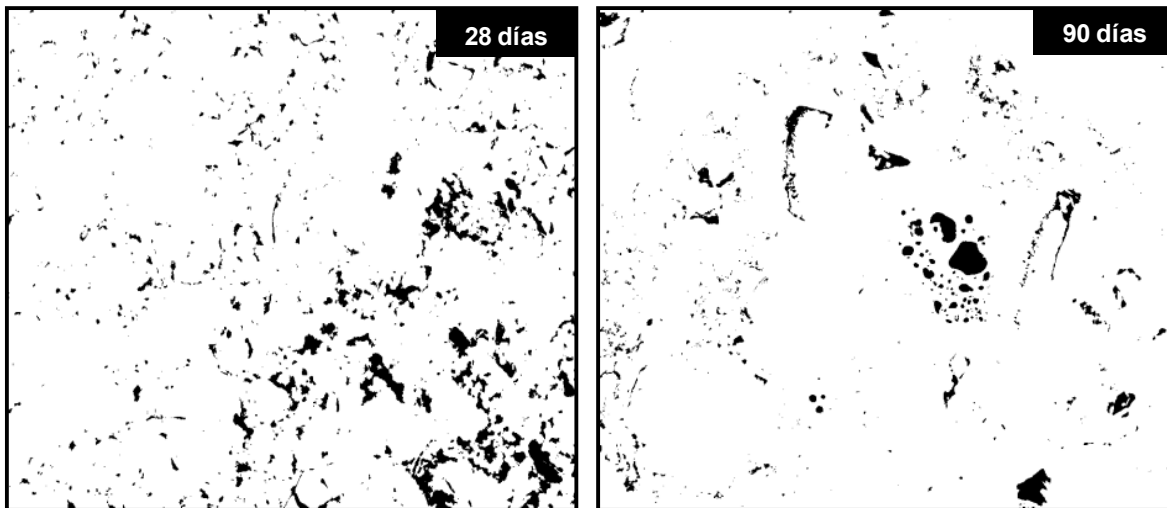


Figura 71. Patrones de distribución de la porosidad mediante la microestructura del sistema 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK, hidratado durante 28 y 90 días a 20°C.

El sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK, curado a 20°C por 28 días mostró una reducción en la porosidad de alrededor de un 50% con respecto al CP. A los 90 días, la reducción fue de aproximadamente 65%. Además, para el sistema 70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK la disminución en el porcentaje de porosidad fue de 38 y 42% a 28 y 90 días, respectivamente.

Esto concuerda con lo descrito por Blanco Varela¹⁹⁵, quien sostiene que en las primeras edades de hidratación, la porosidad de CC con adiciones puzolánicas, es más elevada que la que presenta una pasta de CP; sin embargo, a partir de 14-28 días, la porosidad de los CC fue inferior a la del CP. De acuerdo con Molina Bas y cols.¹⁹⁶ la adición de CV a una pasta de cemento reduce la permeabilidad y diámetro medio del tamaño del poro, generando un concreto más compacto. También se ha reportado¹⁹⁷ que el uso de EGAH como reemplazo del cemento incrementa la porosidad a edades tempranas; sin embargo, este efecto se revierte en periodos de hidratación mayores a 28 días, lo que conduce a la formación de una matriz de productos de hidratación más densa en comparación con el CP.

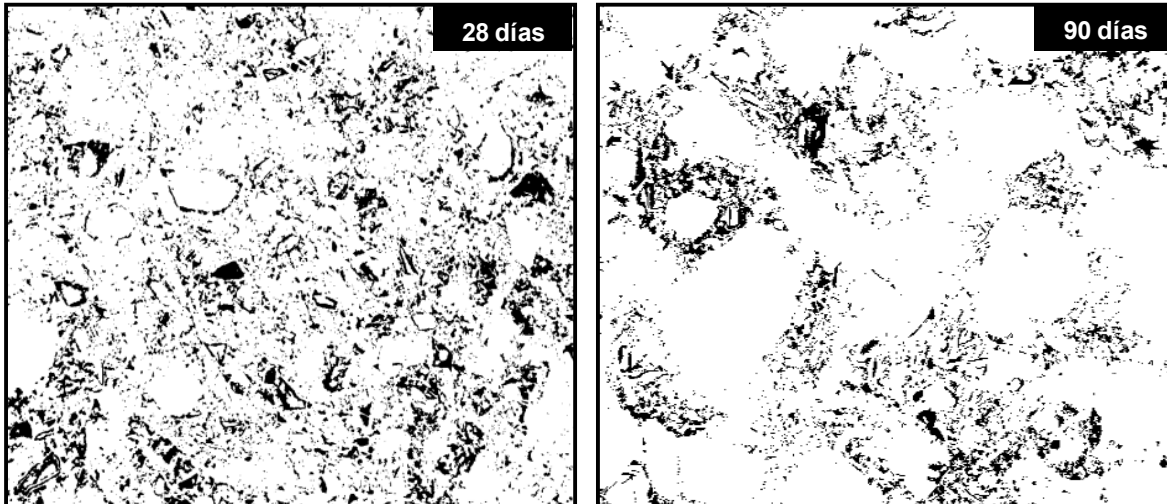


Figura 72. Patrones de distribución de la porosidad mediante la microestructura de cemento puro hidratado durante 28 y 90 días a 50°C.

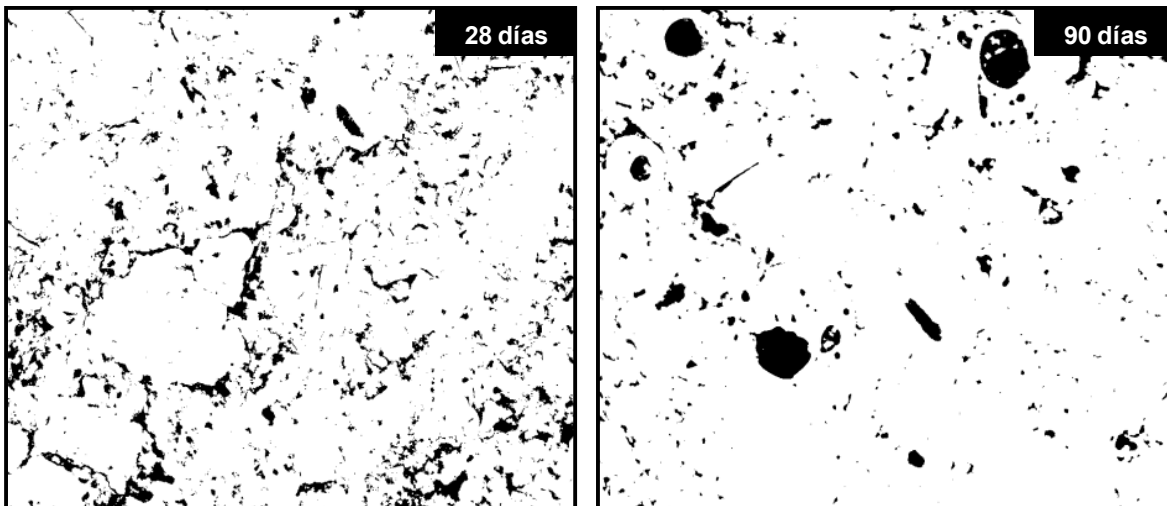


Figura 73. Patrones de distribución de la porosidad mediante la microestructura del sistema 50CP-30EGAH-10SG-5CV-5MK, hidratado durante 28 y 90 días a 50°C.

La temperatura también afectó la porosidad; el CP mostró un incremento del 14% con el aumento en la temperatura a los 28 días, mientras que para los 90 días, el aumento fue del 12%. El sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK presentó un comportamiento similar, a 28 días se incrementó en un 62% y a 90 días en un 54%. Esta disminución en la porosidad de los CC con el tiempo de curado, aún a elevadas temperaturas, está directamente relacionada con el comportamiento puzolánico e hidráulico latente de los materiales de reemplazo, ya que su reacción se acelera con la temperatura. Esto favorece la disminución en la porosidad, sin

embargo, al menos el 50% de su comportamiento está dictado por el efecto del CP. El aumento en la porosidad con el incremento en la temperatura está asociado con la formación de una matriz más heterogénea de productos de hidratación, y la formación de un anillo más denso de PI sobre los granos de cemento anhidros, limitando la difusión entre la solución de los poros y la fase sólida^{30,33,35,198}.

La reducción en la porosidad de los CC se debe a:

- a) Efecto de microrellenado de las puzolanas
- b) Reacción puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo, para formar una mayor cantidad de productos de hidratación tipo C-S-H. Estas reacciones no ocurren inicialmente, sin embargo su efecto es visible en las propiedades mecánicas a partir de los 14-28 días.
- c) Aceleración de las reacciones de hidratación del CP, ya que los materiales puzolánicos con partículas finas (especialmente la SG) pueden actuar como sitios de nucleación. La reducción en la cantidad de CH (consumido por los materiales de reemplazo) también favorece la reactividad de los granos de CP anhidro.

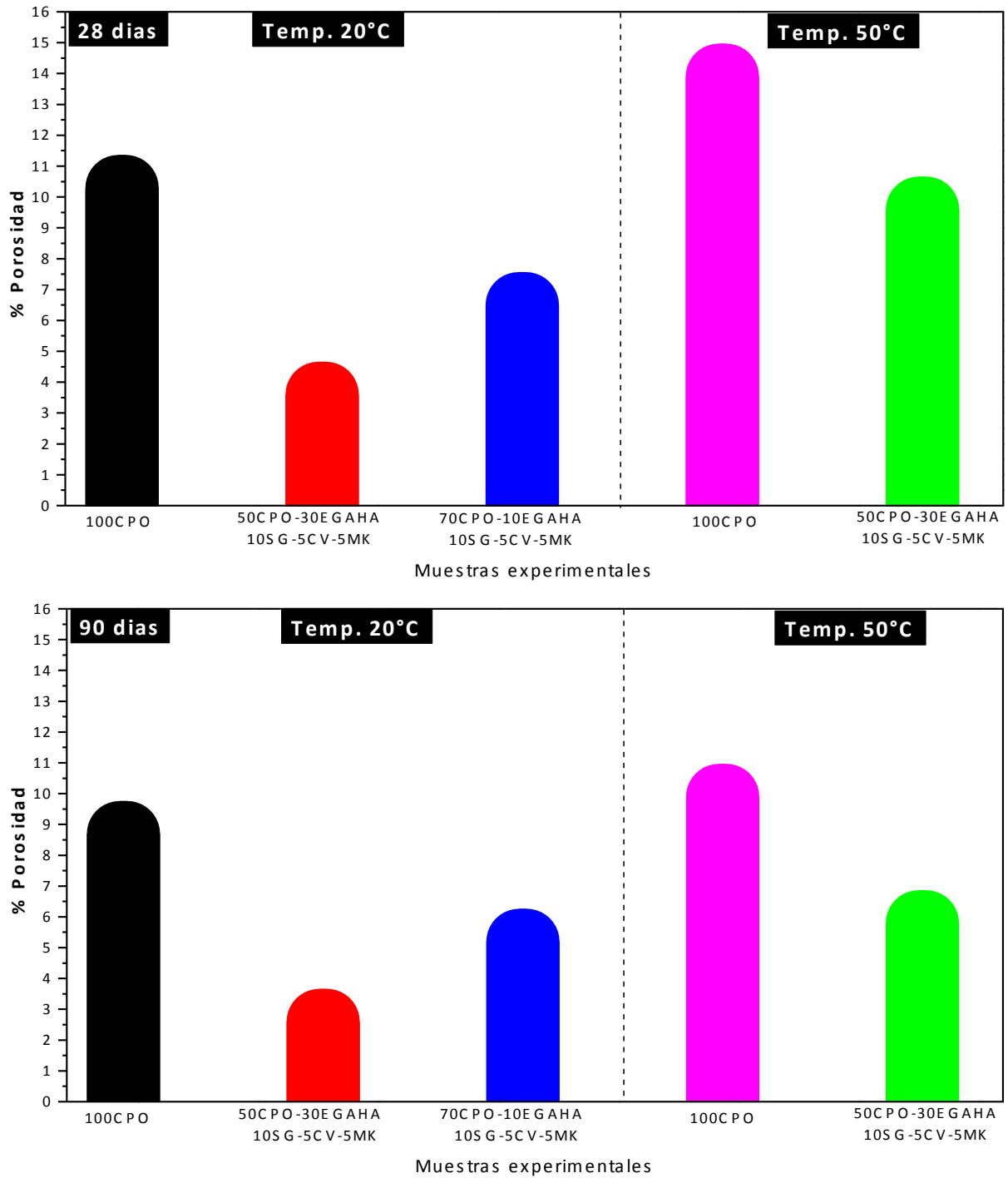


Figura 74. Medición promedio de la porosidad presente en las diferentes muestras curadas por un periodo de 28 y 90 días.

4.11 ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN DE LOS POROS

Para desarrollar un mejor análisis de la compleja relación que existe entre la microestructura, las propiedades y la estabilidad de los diferentes sistemas, fue necesario analizar la solución acuosa presente en los poros de la matriz cementante, en donde toma lugar el intercambio iónico entre la parte sólida y la líquida. La composición de la solución de los poros varía con el tiempo de hidratación; inicialmente, durante el periodo de aceleración la cantidad de la solución disminuye de manera brusca debido a la formación de fases hidratadas¹⁹⁹. Este cambio de volumen de la fase acuosa (FA) influye en las diferentes concentraciones de las especies iónicas, las cuales afectan los procesos de disolución y precipitación de las fases hidratadas.

En la Tabla 8 se presentan las muestras en las que fue analizada la FA hasta por 90 días para ambas temperaturas de curado. Se midió el pH y las concentraciones de los iones de Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{-2} , Si^{+4} y Al^{+3} .

4.11.1 Medición del pH en la fase acuosa.

El pH de la solución tiene un rol muy importante en la formación de los productos de hidratación del CP y de los CC, así como en la formación de fases nocivas, como el gel de RAS.

La Figura 75 presenta los valores de pH analizados en la solución acuosa extraída del CP y los CC curados a 20 y 50°C hasta 90 días. Los resultados indicaron que el pH de las muestras analizadas disminuye con la incremento en el nivel de reemplazo independientemente de la temperatura. El pH de la FA del sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK curado a 20°C inicialmente fue de 13.35; mostrando un ligero incremento a los 90 días de alrededor del 10% (pH=13.5). La reducción del pH en los CC puede relacionarse con la actividad puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo, contribuyendo a la formación de C-S-H

adicional. Esto disminuye la porosidad de los CC y por ende la permeabilidad y la movilidad de los iones en la matriz del material cementoso. Escalante y cols.⁶², indicaron que la SG presenta actividad puzolánica a partir del primer día de hidratación. Este fuerte consumo puzolánico ocasiona una disminución en el pH, lo cual es compatible con los resultados encontrados. Además, los álcalis provenientes de los materiales de reemplazo, especialmente de la SG reducen el pH de la FA²⁰⁰. También, la disminución de la cantidad total de CP en los sistemas con materiales de reemplazo, reduce los valores de pH. Cabe mencionar, que aún con esta reducción en el pH en los CC, la RAS puede llevarse a cabo, ya que se ha encontrado para valores superiores a 13.

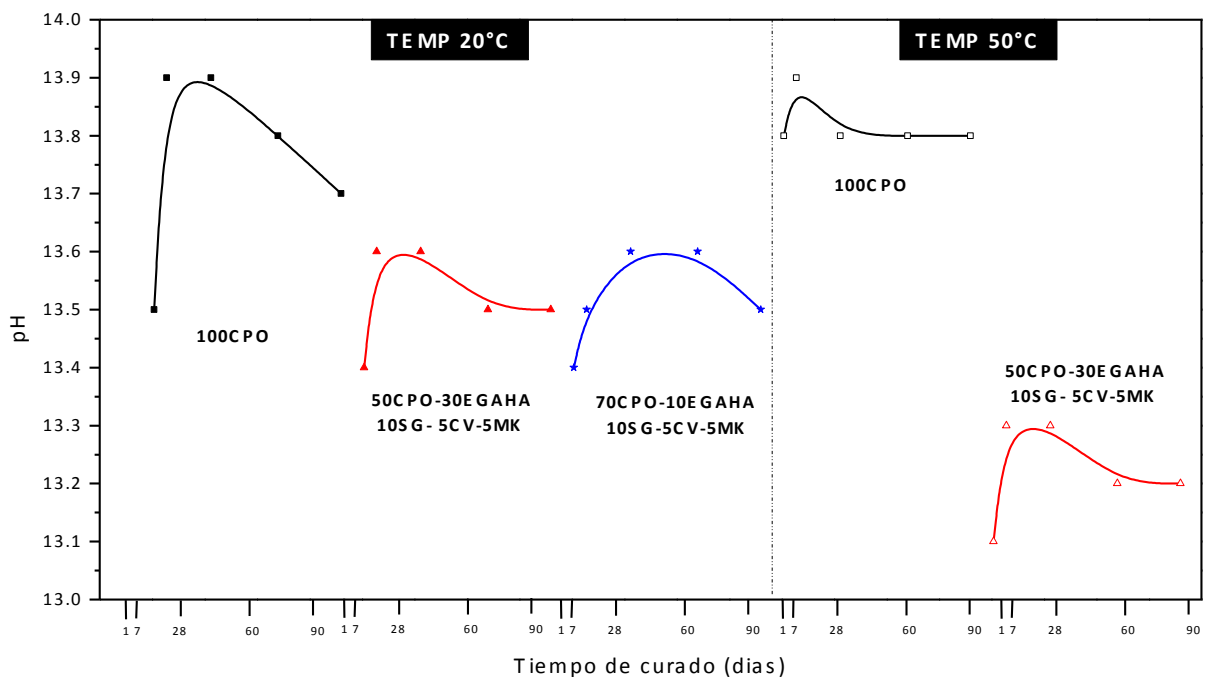


Figura 75. Medición de pH en la FA en el CP y en los CC curados a 20° y 50°C.

Así mismo, se puede observar que los valores máximos de pH de la solución de los poros de las muestras curadas a 20°C se obtuvieron a 28 días de hidratación; mientras que para los curados a 50°C se presentaron a los 7 días.

Cuando el CP y el CC fueron curados a 50°C, el pH se estabilizó sin cambios significativos a partir de los 28 días. Esto puede ser debido a que las reacciones

ocurren de manera acelerada durante los primeros periodos de hidratación (mecanismo que se explicó anteriormente en los resultados de RC), lo que genera una diferencia en la composición de la FA. Sin embargo, a partir de los 28 días de hidratación, la solución queda inmobilizada en los poros capilares ya que se crea una capa impermeable alrededor de las fases anhidras, limitando reacciones posteriores^{30,198}. Debido a esto, se genera una estabilización en el pH y un menor dinamismo de los iones sin cambios significativos. Este patrón fue observado en los dos cementos estudiados, donde se presentó un incremento del pH en las primeras edades y posteriormente se mantuvo relativamente estable.

Además, al incrementar la temperatura de curado en el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK los valores de pH disminuyeron a todos los tiempos de hidratación, debido a que las reacciones puzolánica e hidráulica se favorecen con el aumento en la temperatura.

4.11.2 Medición de la concentración de iones de la fase acuosa

La composición de la FA determina qué productos de hidratación son estables y por lo tanto pueden precipitar. En muchos casos para un modelo termodinámico es necesario tener el conocimiento y los cambios relevantes que se generan en la concentración de los iones de la FA durante el proceso de hidratación.

En la Figura 76 se muestran las concentraciones en la FA de los iones Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{-2} , Si^{+4} y Al^{+3} del CP y los CC. Es importante señalar que debido a su baja concentración, en comparación con el resto de los iones, el Si y Al se colocan en una gráfica independiente.

Ca^{2+} ; en general no presentó un cambio significativo, manteniéndose en concentraciones menores a los 5 mMol para todos los cementos. La formación de los principales productos de hidratación del CP (CH y CSH) está relacionada con la baja concentración de Ca^{+2} en la solución acuosa. Por lo que se adjudica que

las reacciones de formación de gel, se llevan a cabo conforme transcurre el tiempo, ya que no se observa ningún aumento abrupto de Ca a los diferentes periodos de hidratación. Las reacciones de los materiales de reemplazo también reducen la cantidad de Ca^{+2} en la solución acuosa

Na^+ y K^+ ; la solución acuosa saturada con iones Ca^{2+} , se enriquece con iones Na^+ y K^+ , como se observa en la Figura 76. El CP presenta concentraciones de Na^+ de 282.1mM y K^+ de 314.3mM a 1 día de curado, obteniendo su máxima concentración a los 60 días de Na^+ de 443.6mM y K^+ de 531.4mM.

Los sistemas 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK y 70CP-10EGAHA-10SG-CV-5MK presentaron una disminución de Na^+ y K^+ de alrededor del 55 y 26%, con respecto al CP a los 28 días. Normalmente los iones Na^+ y K^+ se disuelven rápidamente, pero con el incremento en el tiempo de hidratación, se produce una adsorción parcial de ellos sobre la superficie del C-S-H, llegando incluso a incorporarse irreversiblemente en la estructura del gel consiguiendo el equilibrio a edades prolongadas e incluso disminución a 90 días^{142,200}. Además, diversas investigaciones^{201,202,203} de CP con adiciones de CV, MK y SF afirman que al substituir el cemento se reduce el pH y la concentración de álcalis en la solución acuosa, similar a los resultados observados en la Figura 75 y Figura 76.

Con el incremento en la temperatura y el tiempo de curado, el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK presentó concentraciones relativamente estables hasta los 28 días de curado, de Na^+ de 85.6mM y K^+ de 65.3mM y su valor disminuyó a 81.73 y 33.98mM a 90 días de hidratación. Ramlochan y cols.²⁰⁴ encontraron este mismo efecto en morteros curados a 95°C, con una tendencia a la disminución en la concentración de Na^+ y K^+ en la FA.

SO_4^{2-} ; presentó un incremento en su concentración a partir de los 28 días a 20°C de curado para todos los sistemas, mostrando concentraciones de 43.64Mmol

(CP), y 5.07Mmol (70CP-10EGAHA-10SG-5CV-5MK) y 1.85Mmol (50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK).

La literatura indica que el C-S-H absorbe iones sulfato; este proceso es reversible y puede favorecerse con la temperatura²⁰⁵. La liberación de estos iones sulfato del C-S-H ocasiona una disminución en el pH, lo que se observa en la Figura 75. Además, el incremento en la concentración de SO_4^{2-} coincide con la disminución en la concentración de Na^+ y K^+ . Ramlochan y cols.²⁰⁴ reportaron que la presencia de álcalis en la solución de los poros tiene una fuerte influencia en la solubilidad de la fase AFt y en algunas ocasiones aún más que la presencia de los sulfatos en el CP. De esta manera, el alto contenido de sulfatos en la FA a partir de los 28 días puede estar relacionado con el incremento en la solubilidad de la etringita^{206,207}.

Además, para el sistema con 50CP, se observa que la concentración de SO_4^{2-} a un día de curado tiene valores similares a la del CP y luego disminuye, para finalmente incrementar a partir de los 28 días. Este efecto también se presenta en los CC con 70CP, pero en una escala menor. Esto sugiere que la EGAH libera iones sulfato inicialmente, que posteriormente serán absorbidos en los productos de hidratación. La adición de EGAH redujo el pH de la FA, no solo por la reducción en la cantidad de CP y formación de C-S-H; sino también por las elevadas concentraciones de carga negativa de los sulfatos en la solución ya que reducen de manera significativa la concentración de los iones OH^{164} . Además, los resultados de EDS (ver Figura 67) mostraron una gran formación de fases tipo AFm y AFt, a 28 días de curado, coincidiendo con estos valores bajos de iones sulfato. Sin embargo los espectros mostraron una clara reducción de estas fases a 90 días.

Si^{+4} y Al^{+3} ; las concentraciones de Si y Al en la FA generalmente son bajas en comparación con las de Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y SO_4^{2-} , como puede observarse en la Figura 76. En general, los CC presentaron una mayor concentración de ambos iones, la que incrementó con el aumento en el nivel de reemplazo, para ambas temperaturas. Esto indica que los materiales de reemplazo liberaron estos iones

de su estructura a la FA desde los primeros días de hidratación. La disminución de la concentración de ambos iones indica la fuerte actividad puzolánica en las primeras edades de curado, e hidráulica a partir de aproximadamente 28 días, donde se observa una fuerte disminución de ambos iones.

Al comparar la Figura 76 y la Figura 75 es posible notar que el sistema con 70CP el pH se estabiliza entre 28 y 60 días y luego disminuye; en el caso de las concentraciones de Si^{+4} y Al^{+3} se observa un comportamiento similar de estabilización y disminución para las mismas fechas. Para el sistema con 50CP, este fenómeno se observa entre 7 y 28 días. Esto sugiere que la reacción de la EGAH se puede acelerar o retardar dependiendo del tipo de mezcla.

Además, la reducción en la concentración del Al^{+3} indica su interacción con el gel C-S-H originando la formación de un gel tipo C-A-S-H^{208,209,210}, descrito en los resultados de EDS.

Con el incremento en la temperatura durante los procesos de hidratación no solo se ve afectada la cinética de hidratación, sino también la composición de la solución de los poros^{198,211,212}, debido a la aceleración de las reacciones y a la incorporación de más iones en la parte sólida. La aceleración de la reacción puzolánica con la temperatura puede observarse al comparar la concentración inicial de Si^{+4} en el CC curado a ambas temperaturas, la que muestra una clara disminución en el día uno; este efecto no fue tan evidente a partir de los 7 días.

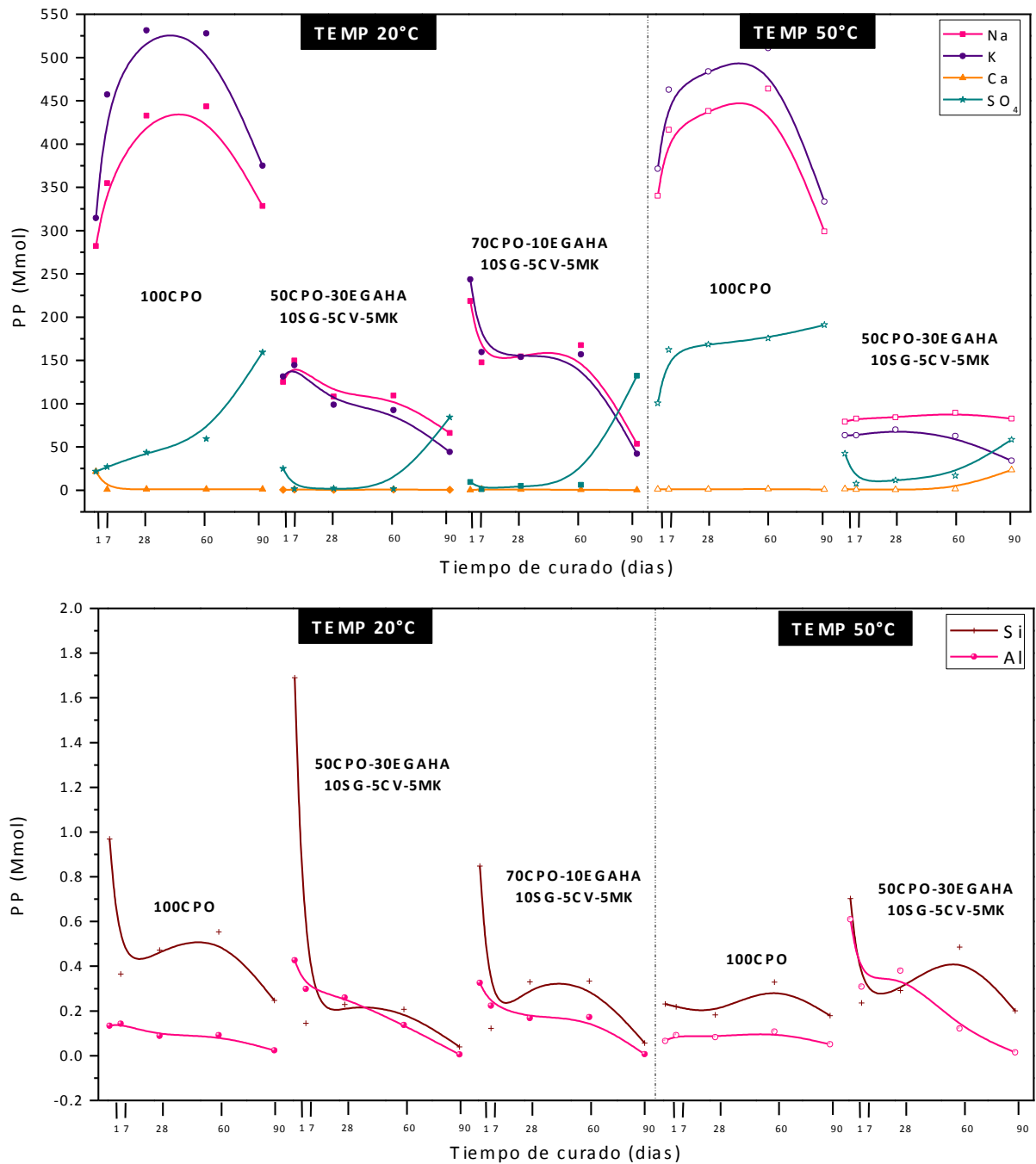


Figura 76. Concentración iónica en la FA del CP y los CC curados a 20° y 50°C.

4.12 MODELACIÓN TERMODINÁMICA GEMs

Es importante destacar que al combinar los resultados obtenidos de manera experimental y en función de bases de datos empíricos, estableciendo las ecuaciones termodinámicas y físicoquímicas que se encuentran detrás del proceso de hidratación del cemento, se pueden obtener los parámetros para el desarrollo de la modelación mediante GEMs-PSI, determinando el equilibrio de fases/masas.

La modelación termodinámica se utiliza para predecir los diferentes cambios durante la hidratación en cementos Portland y el efecto que tienen diversas variables como temperatura, relación agua/sólidos y contenido de materiales de reemplazo en la formación de los productos de reacción como C-S-H, portlandita, etringita, monosulfato y monocarbonato.

De esta manera, se analizó a través del tiempo la formación de los diferentes productos de hidratación en el CP y la interacción de estos con los materiales de reemplazo empleados. Se evaluó la fase líquida y sólida para el cemento Portland y para el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK, analizando el efecto de cada material de forma individual. Las modelaciones que se presentan a continuación se realizaron para una temperatura de 20°C y hasta 360 días de curado; en algunos casos se presentan los resultados a 50°C con fines comparativos.

- **Cemento Portland**

En la Figura 77 se observan los resultados de las cantidades estimadas de sólidos y líquidos mediante la modelación termodinámica para el CP curado a 360 días. Los cálculos se realizaron considerando una mezcla de 140g, de los cuales 100g fueron de cemento y 40g de agua. Los resultados de la modelación indicaron una fracción sólida de 127g, una líquida de 0, FA 0.26 y un pH de 14.

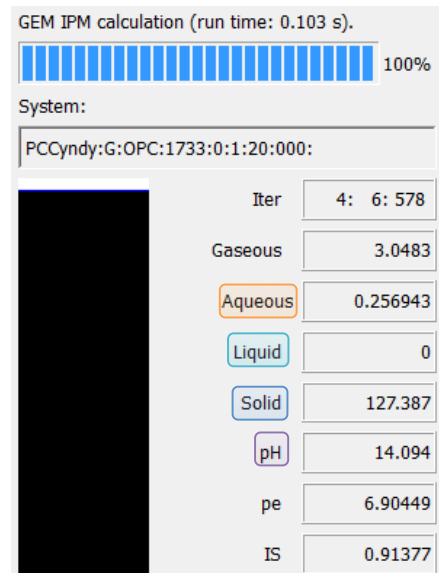


Figura 77. Cantidades de estimadas de sólidos y FA a 360 días para el CP

El primer sistema en el que se utilizó la modelación termodinámica, y que se utilizó como referencia, fue el CP. Los resultados obtenidos para la misma muestra de 140g, se presentan en la Figura 78, en periodos de hidratación desde las primeras horas hasta 360 días. Los resultados del análisis mediante Rietveld de las fases del CP presentados en la Tabla 11 fueron modificados por el programa GEMs-PSI para asegurar un correcto balance de masa de los sulfatos y de los álcalis¹³³. El porcentaje de fases modificado se presenta en la Tabla 21 .

Durante los primeros minutos ocurre la hidratación inicial del cemento con la agua, llevándose a cabo una disolución rápida de las especies iónicas en la FA, dando inicio a la formación de los productos de hidratación y aumentando la concentración de K^+ , Na^+ y SO_4^{2-} .

En el periodo correspondiente a las primeras 24 horas cerca de un 25% de las fases del cemento han desaparecido, dando lugar a la formación de los compuestos hidratados. Además, la concentración de SO_4^{2-} en la FA decrecen en un 2% dando pie a la formación de etringita en un 4%. Esta fase es de suma importancia durante las edades tempranas²¹³.

Entre 7 y 14 días de curado la cantidad de etringita incrementa en un 12%, relacionada con el consumo total del yeso y del remanente de C₃A. Entre los 14 y 28 días de hidratación se consume el total de la brucita y se forma un 5% de hidrotalcita y un 7% de monocarbonato.

Tabla 21. Análisis cuantitativo de las fases del CP modificado mediante GEMs.

GEMS- Fases	Fórmula	%p
Alita	C ₃ S	59.9
Belita	β-C ₂ S	11.4
Aluminato	C ₃ A cúbica	5.3
Ferrita	C ₄ AF	8.2
Periclasa	MgO	0.9
Calcita	CaCO ₃	6.4
Cuarzo	SiO ₂	0.3
Anhidrita	CaSO ₄	2.2
Hemihidrato	CaSO ₄ .0.5H ₂ O	3.1
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	0.4
Thenardita	Na ₂ SO ₄	0.1
Singenita	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ .H ₂ O	1.2

Cabe destacar que de acuerdo a la modelación, a partir de los 100 días no existen cambios relevantes en la formación de fases y más del 90% de los componentes del clínker han reaccionado. Los resultados arrojaron que a los 360 días de curado, la matriz de CP contiene alrededor de 43% de C-S-H y 21% de CH (Figura 79). Se observa la presencia de etringita aún a 360 días de curado, lo que también fue encontrado en los resultados de DRX (Figura 55). Sin embargo, es importante destacar que al utilizar una alta cantidad de sulfatos en la modelación (7%) puede dar pie a una estimación relativamente superior a la real. El grado de reacción de las fases del clínker y el % CH obtenido en la modelación es similar a lo reportado por otros autores¹⁵. Los resultados cualitativos de DRX (Figura 55) son similares a los generados por la modelación a excepción de la hidrotalcita y el monocarbonato que mediante DRX no fue posible detectarlas debido a su bajo contenido.

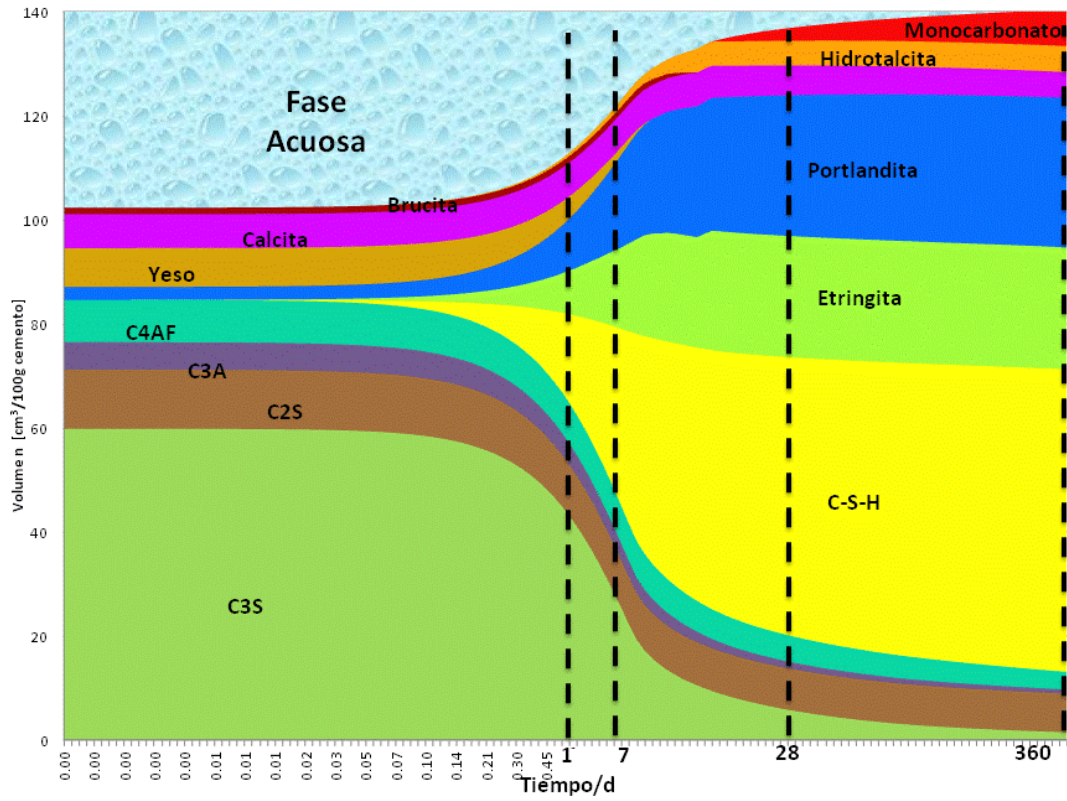


Figura 78. Modelación termodinámica del CP curado hasta por 360 días a 20°C.

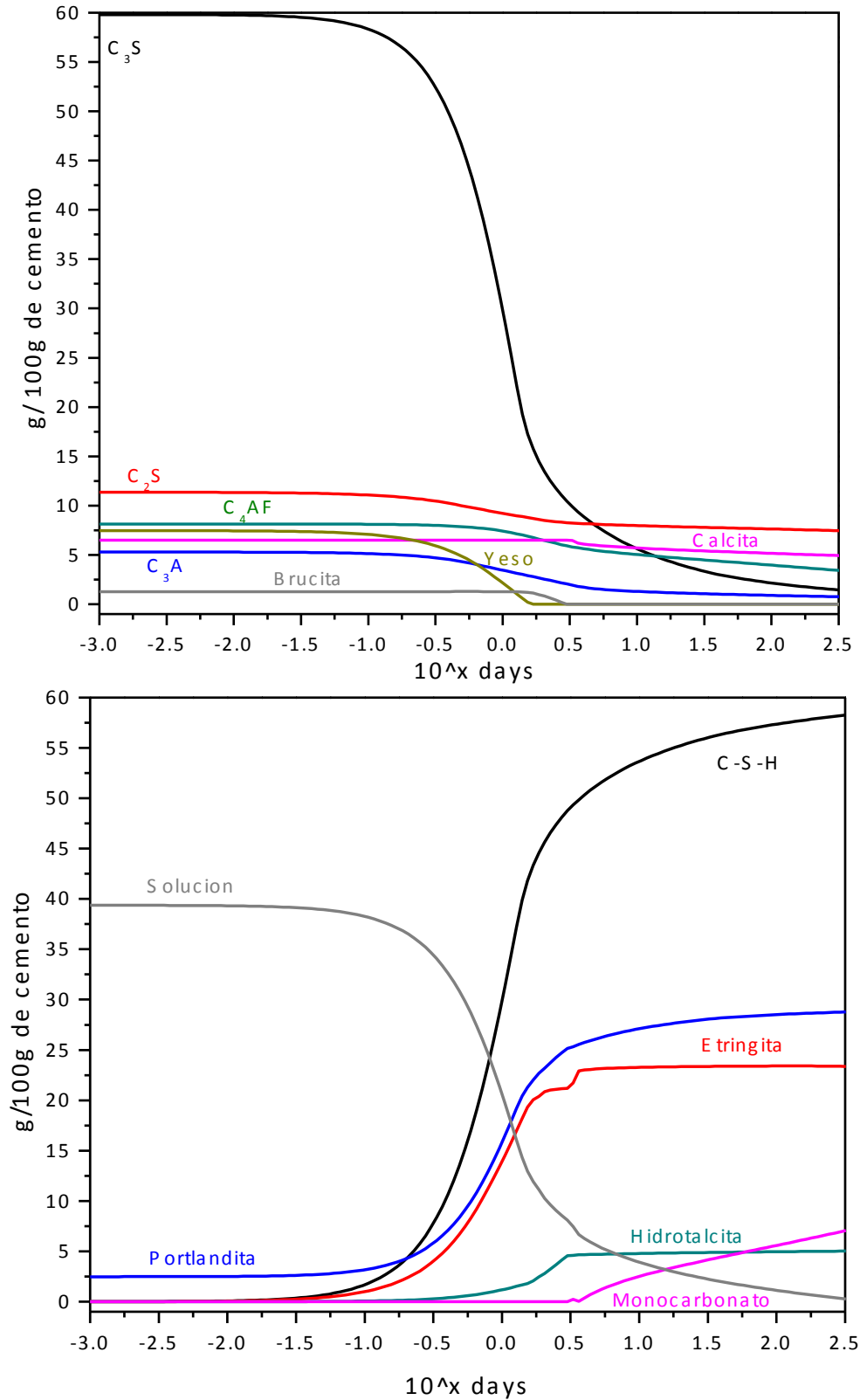


Figura 79. Resultados de la modelación termodinámica mostrando el consumo de las fases del clínker y formación de productos de hidratación del CP curado a 20°C.

- **Cemento Compuesto 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK**

La hidratación del CP es compleja y al remplazarlo de manera parcial con materiales como la SG, EGAH, MK y CV, es aún más difícil de entender, ya que cada uno pueden reaccionar de forma individual o entre sí. Debido a esto, existe muy poca información en CC binarios y es nula en sistemas con más de tres componentes.

Al igual que en el CP, lo primero a estudiar fue la interacción de la FA con respecto a los diferentes materiales de reemplazo y al CP. En la Figura 80 se observa el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK en donde se considera también una mezcla de 140g, de los cuales 100 g fueron de cemento y 40g de agua. La modelación indicó que toda el agua disponible reaccionó, formando una fracción sólida de 116g, FA de 5.28g y pH de 13.7.

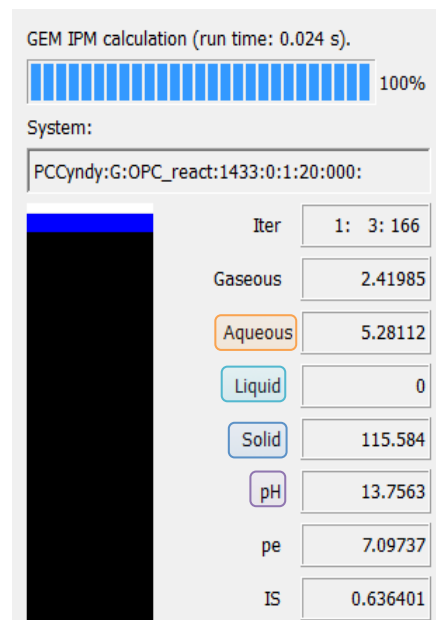


Figura 80. Cantidades de estimadas de sólidos y FA a 360 días para el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK.

Para analizar el efecto de los diferentes materiales de reemplazo en el CC, se realizó una modelación termodinámica de cada uno de los materiales de forma individual.

Efecto de la escoria

Bougara y cols.²¹⁴ reportaron que a temperaturas de 20°C el calor de hidratación de pastas de CP con 50% de EGAH fue menor que el desarrollado por una pasta de cemento puro, pero al curar la pasta con EGAH a 60°C, el calor de hidratación fue mayor que el de la pasta de cemento puro a 20°C; evidenciando la relación directa de la activación de la EGAH con la temperatura. También se ha reportado²¹⁵ que al emplear EGAH como sustituto parcial del CP se genera un retardo en las reacciones de hidratación. Palacios y cols.²¹⁶, realizaron experimentos en muestras de CP substituidos con EGAH en niveles de 0 a 75%, observando un aumento en la fluidez con el contenido de escoria. Este efecto lo atribuyeron principalmente a una disminución en la cantidad de C₃A disponible para las reacciones.

La modelación termodinámica de la EGAH se realizó con niveles de reemplazo máximos del 30% a temperaturas de 20° y 50°C. El modelo predice el efecto de la sustitución gradual de la EGAH con respecto al CP, donde se puede estimar el impacto del nivel de reemplazo de la EGAH en la formación de los productos de hidratación. La Figura 81, presenta los resultados del cálculo realizado para predecir la cantidad de EGAH reaccionada, suponiendo un nivel de reemplazo máximo del 30%. Para estimación el programa emplea la ecuación de Avrami. En la figura se observa que a 28 días de hidratación la EGAH sólo ha reaccionado ~48% (línea punteada); mientras que para 280 días ha reaccionado en un ~85% en donde se estabiliza la reacción. Estos datos se utilizan para generar el modelo termodinámico.

En modelo de la Figura 82 (realizado para 360 días) se observa que conforme incrementa el %EGA, la cantidad del C-S-H y de la hidrotalcita aumentan; y la EGAH sin reaccionar y la portlandita disminuyen, para ambas temperaturas. Además en proporciones superiores al 15%, independientemente de la temperatura, se genera hemicarbonato. La caliza se consume para dar pie a la

formación de monocarbonato. Con el incremento en la temperatura y porcentajes de reemplazo de hasta 12% se forma monosulfato, a niveles superiores sólo se observa etringita; para el sistema curado a 20°C, únicamente está presente la etringita en todo el rango de composición. La presencia de etringita, hidrotalcita y C-S-H en CC con EGAH ha sido reportada previamente¹³.

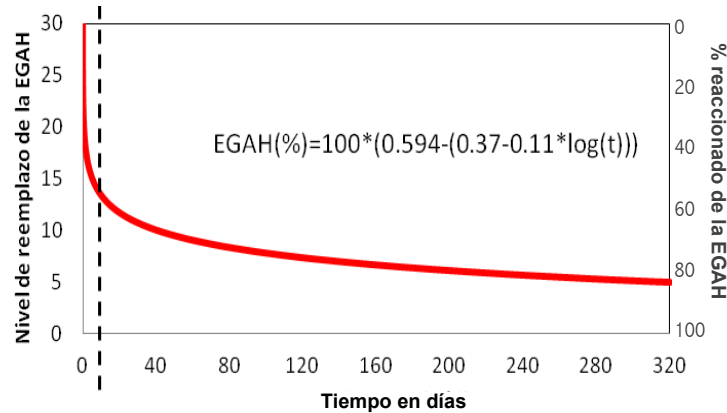


Figura 81. % reaccionado de EGAH en función del tiempo de hidratación, suponiendo hasta un 30% de reemplazo

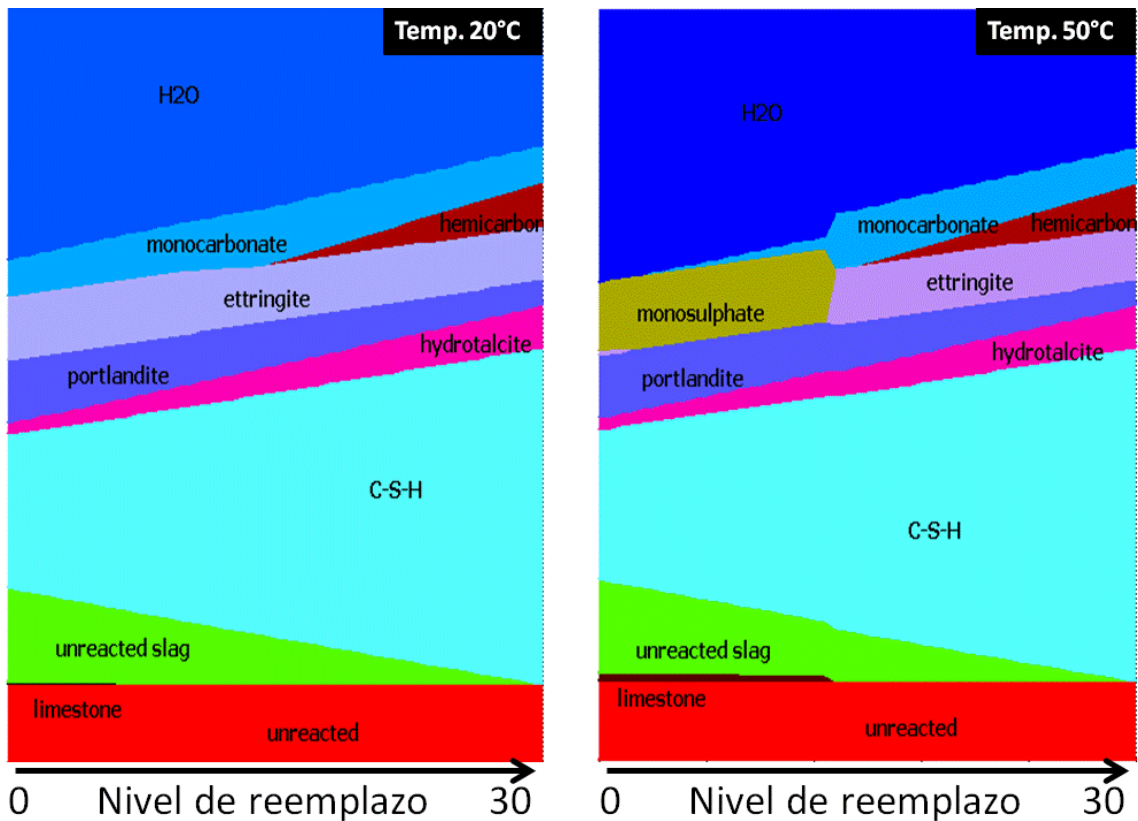


Figura 82. Modelación termodinámica del CC con EGAHA (niveles de 0-30%) curado por 360 días a 20 y 50°C

Efecto de la Ceniza Volante.

Varios autores^{39,144,148} han reportado un incremento en la RC en pastas reemplazadas con 10 y 15% de CV, debido a alta actividad puzolánica del material, relacionada con su fracción amorfa y al tamaño y morfología de las partículas. Langan y cols.²¹⁷ 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 C-S-H y CH.

Al igual que en la EGAH, en la Figura 83 se calculó el efecto de la sustitución de la CV con respecto al CP utilizando niveles de reemplazo de hasta 5%. En base a esto, se estimó que la reacción de la CV alcanza un máximo de 30% a los 28 días de hidratación. Este parámetro fue empleado en la modelación termodinámica.

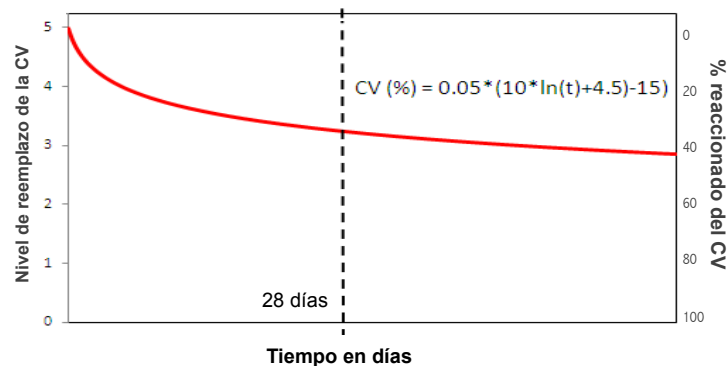


Figura 83. % reaccionado de CV en función del tiempo de hidratación, suponiendo hasta un 5% de reemplazo

La Figura 84 presenta la modelación correspondiente a la CV en niveles de reemplazo máximos de 5% a de 20° y 50°C. Para ambas temperaturas se observó la presencia de C-S-H, portlandita, hidrotalcita y moncarbonato. La CV estabilizó la etringita a 20°C y el monosulfato a 50°C. A 20°C la caliza se consumió completamente y aumentó la cantidad de hemicarbonato a mayores %CV. Esto incrementó el volumen de los productos de hidratación (comparar cantidad de H₂O a ambas temperaturas), lo que dar lugar a una disminución en la porosidad y un

posterior aumento de resistencia a la compresión. La presencia de etringita y el aumento en la RC fueron confirmados de manera experimental.

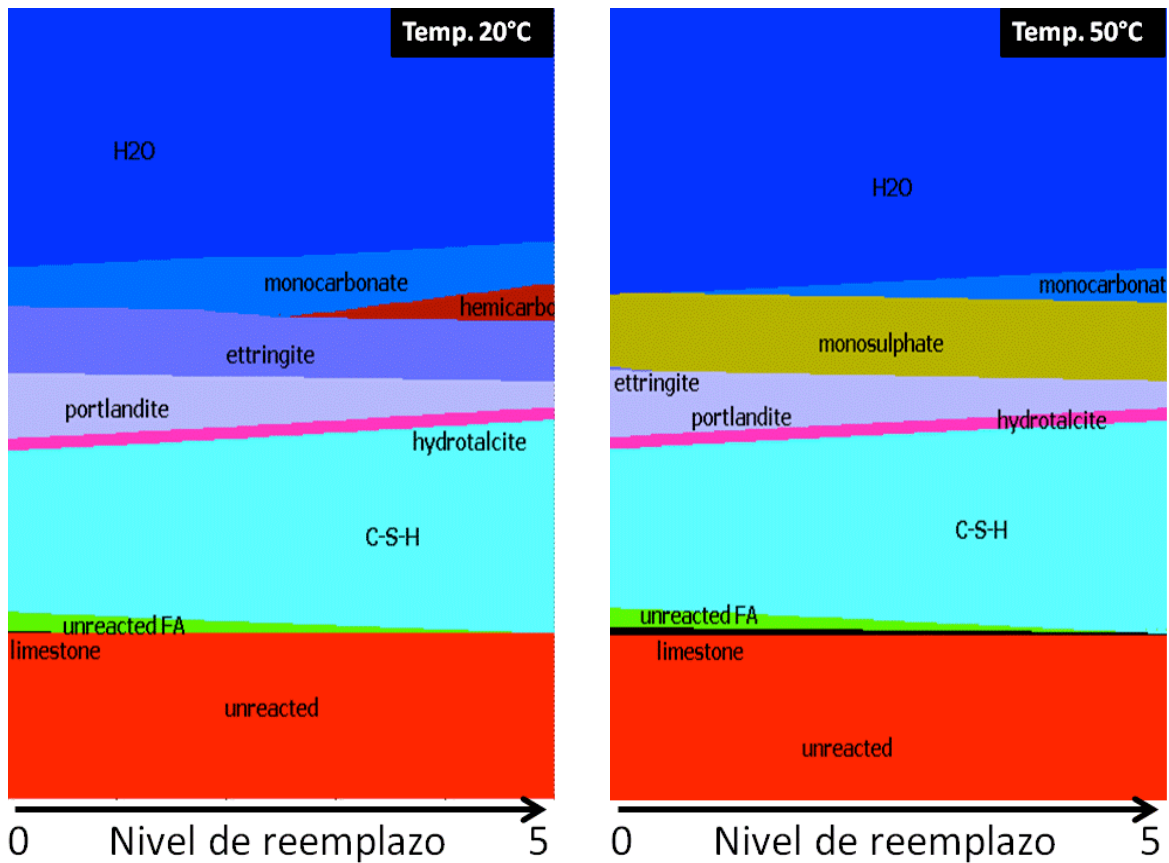


Figura 84. Modelación termodinámica del CC con CV (niveles de 0-5%) curado por 360 días a 20 y 50°C

Efecto del Metacaolín

De acuerdo con Janotka y cols.¹⁴⁷, la RC en CC con MK en niveles del 10 al 40% disminuyó con el porcentaje de reemplazo. Además, Khatib y cols.²¹⁸ reportaron que la RC en pastas con 10% de MK alcanzó su valor máximo a 14 días de curado, por lo que concluyeron que la actividad puzolánica de su MK alcanza su punto máximo en este periodo.

En la Figura 85 muestra que la reactividad calculada del MK usando un reemplazo máximo del 5% fue del 30% a 28 días. Esta información fue alimentada en el modelo termodinámico.

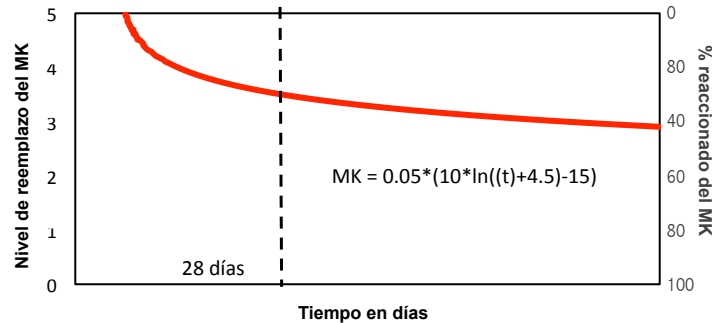


Figura 85. % reaccionado de MK en función del tiempo de hidratación, suponiendo hasta un 5% de reemplazo

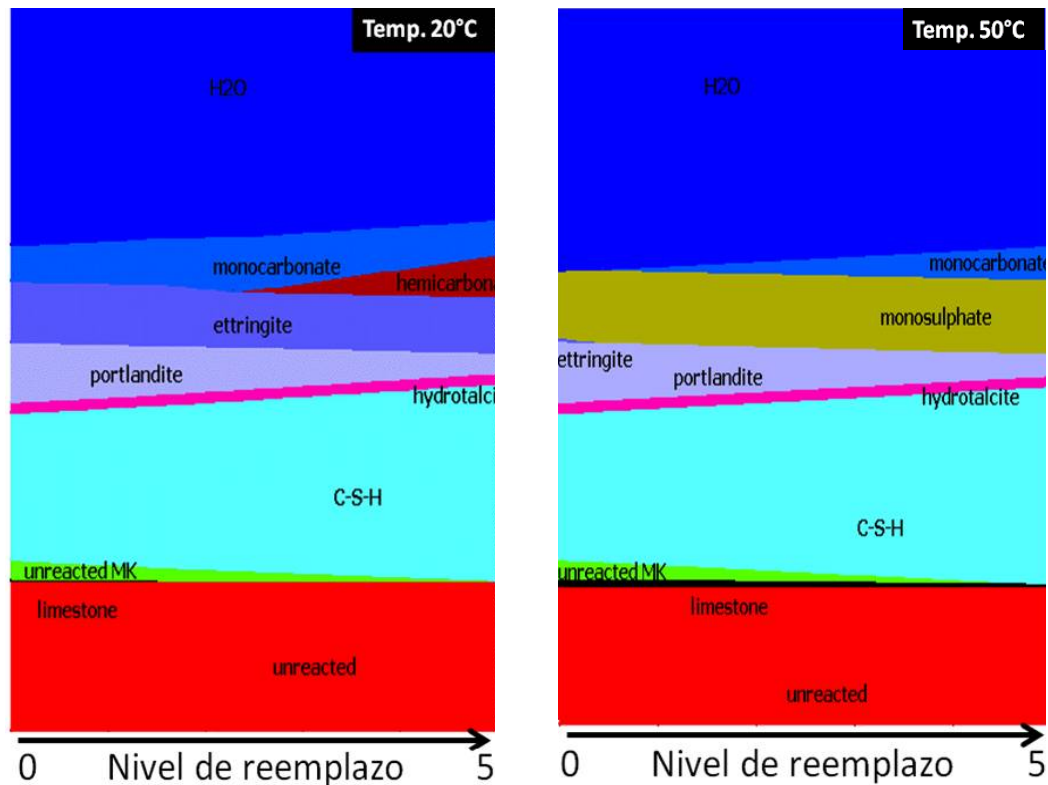


Figura 86. Modelación termodinámica del CC con MK (niveles de 0-5%) curado por 360 días a 20 y 50°C

En el modelo termodinámico del efecto de la incorporación de MK (ver Figura 86) se observó la formación de C-S-H. El modelo también predice que si se aumentara la cantidad de MK a un 20% se podría observar también la formación de

silicoaluminatos de calcio hidratados: C_2ASH_8 , C_4AH_{13} y C_3AH_6 . Con el incremento en el nivel de reemplazo se observó un aumento en la cantidad de etringita y una reducción en la cantidad de CH. Se ha reportado²¹⁹ en pastas de CP reemplazadas con diferentes porcentajes de MK la presencia de etringita a causa de la reacción preferencial de los aluminatos del MK con los iones SO_4^{2-} de la FA en pastas de CP. Con el incremento en la temperatura, la etringita prácticamente desapareció y sólo se observó AFm.

Efecto de la Sílice Geotérmica.

Al igual que el HS^{220,221}, la SG es mucho más reactiva que la CV y el MK (comparar Figura 83 y Figura 85 con Figura 87). Se ha reportado que la fuerte actividad puzolánica de la SG es debida al tamaño de partícula nanométrico, composición química rica en SiO_2 y su alta fracción amorfa¹⁰. Esto da como resultado la aceleración en las reacciones de hidratación del CP, haciendo que se genere una mayor cantidad de C-S-H, lo que se ve reflejado en la modelación termodinámica.

En la Figura 87 se presentan los resultados calculados de la reactividad de la SG con un reemplazo máximo de 10%. En la figura es posible observar dos zonas de reacción, la primera a 7 días, con una reacción del 40%, y una posterior a 28 días con el 63%. Estos datos se emplearon en la modelación termodinámica.

En la modelación que se muestra en la Figura 88, se consideran niveles de reemplazo de SG de 10% máximo a ambas temperaturas de curado. Los resultados indicaron efectos similares a los presentados por el MK y la CV; al incrementar el nivel de reemplazo incrementó la cantidad de C-S-H y el consumo de CH. Sin embargo es importante señalar que con niveles de reemplazo superiores al 8% se estabilizó la etringita en muestras curadas a 20°C, así como la formación de monocarbonato. Cuando se analizó la temperatura de curado de 50°C se observó una mayor cantidad de monosulfato, sin la presencia de

monocarbonato. Además el CH se consumió completamente y se formó una mayor cantidad de C-S-H, con el aumento en el contenido de SG.

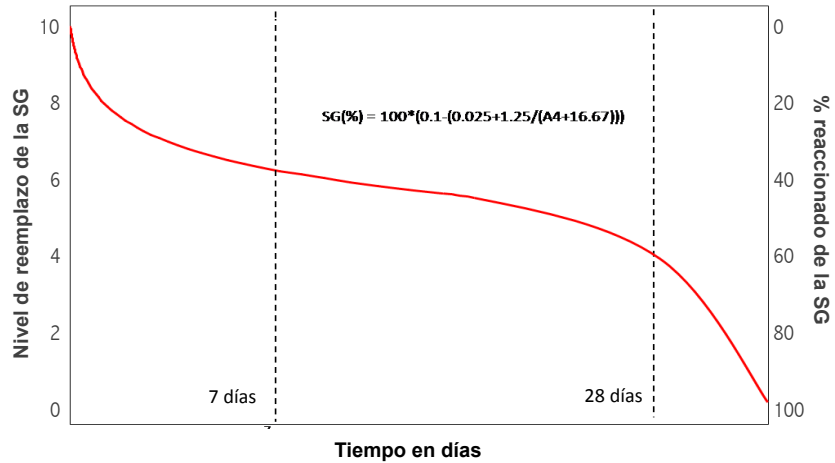


Figura 87. % reaccionado de SG en función del tiempo de hidratación, suponiendo hasta un 10% de reemplazo

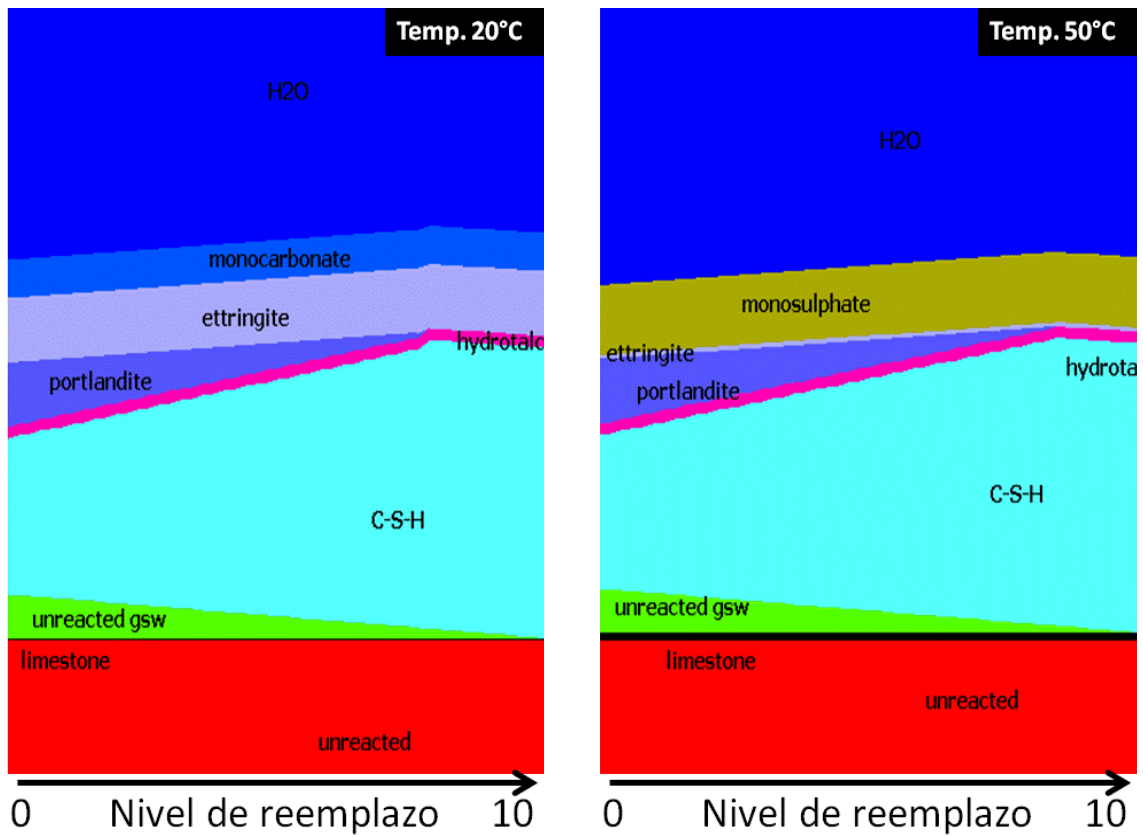


Figura 88. Modelación termodinámica del CC con SG (niveles de 0-10%) curado por 360 días a 20 y 50°C

Formación de C-S-H en los CC: tobermorita-jennita o CH en solución sólida con tobermorita).

El producto principal de reacción en todos los sistemas cementantes analizados en este trabajo es el C-S-H, sin embargo su estructura exacta aún no se conoce, sobre todo en pastas de CC y se han propuesto muchos modelos para definirlo.

Richardson²²² realizó un análisis comparativo sobre los trabajos de investigación realizados acerca de la estructura del C-S-H a escala atómica, reportando que aún existen muchas discrepancias entre autores y que en general se puede decir que el gel C-S-H puede ser visualizado como tobermorita y el cual está posiblemente entremezclado a escala muy fina con jennita. Richardson y Groves²²³ propusieron un modelo generalizado que incluyó tobermorita-jennita (T/J) o CH en solución sólida con la tobermorita. Sin embargo, es posible que elementos estructurales basados en tobermorita, jennita y CH puedan estar dentro del mismo sistema. Debido a esto, para la modelación se supuso la formación de ambos tipos de gel C-S-H. La Figura 89 muestra los tipos de C-S-H utilizados en la modelación del CC, jennita con alta relación C/S y tobermorita con baja relación C/S, como fases independientes. Estos dos tipos de C-S-H no pueden ser distinguidos de manera microestructural¹⁰⁰, pero sí de forma termodinámica. Se obtuvieron relaciones C/S para la Jennita de 1.66 y tobermorita de 0.833, formando un gel C-S-H con relación C/S de 1.57. Esto fue comparable a lo encontrado por Richardson¹⁸² quién publicó que el gel C-S-H presente en pastas de CP endurecidas tenía una relación Ca/Si de aproximadamente 1.75 y el valor de esta relación se modificaba en un rango de 0.7 a 2.4 en presencia de EGAH. De igual manera Gartner y cols.²²⁴, hacen referencia al gel C-S-H como un compuesto semicristalino, el cual puede sufrir sustituciones isomórficas, admitiendo en su estructura cantidades de iones como Fe^{3+} y Al^{3+} ; y posee diferentes relaciones Ca/Si las cuales varían de 0.8 a 2.1.

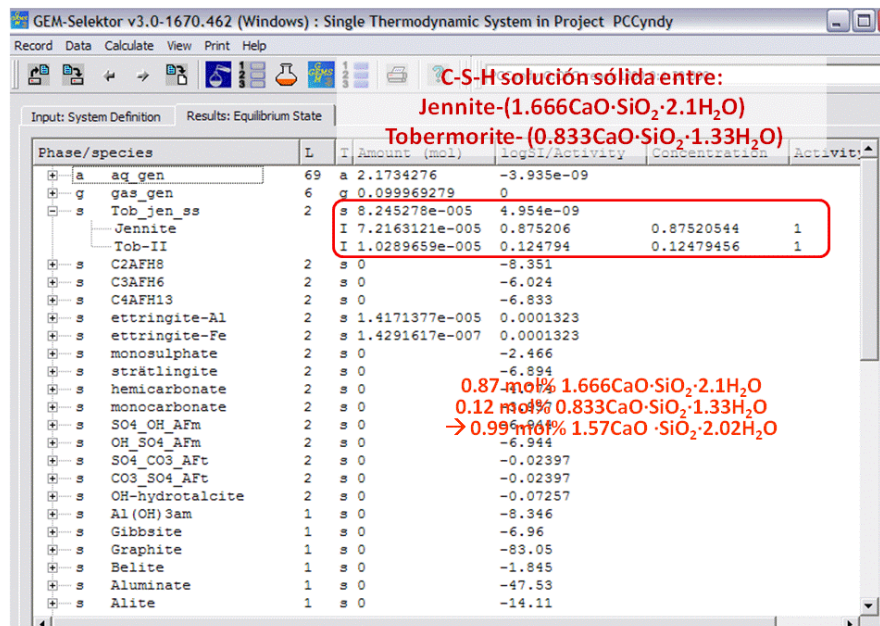


Figura 89. Composición del gel C-S-H obtenido mediante la modelación termodinámica.

En base al análisis de la cantidad de reemplazo de cada uno de los materiales y a los diferentes parámetros y variables de los tipos de gel C-S-H en las muestras estudiadas, los resultados formaron parte de un análisis sistemático para desarrollar un modelo termodinámico integral empleado para el mejor entendimiento de las reacciones en los CC.

La Figura 90 muestra la modelación del sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK considerando un volumen total de 140cm³, en periodos de hidratación desde las primeras horas hasta 360 días. La evolución los diferentes hidratos formados fue analizada suponiendo un equilibrio termodinámico entre la fase líquida y los sólidos precipitados en función del tiempo.

Al igual que en el CP se puede observar inicialmente se forma CH, debido a la rápida disolución de las especies iónicas en la solución acuosa. La concentración de iones OH⁻ y Ca²⁺ en la FA decreció gradualmente a partir de las primeras 4h, en donde el contenido de CH fue del 2%. A partir de las 4 horas de hidratación la concentración de iones SO₄²⁻ presentes en la FA decrece dando pie a la formación

de etringita. La etringita que se forma durante las primeras horas de la hidratación del cemento, puede llegar a ocupar una fracción en volumen aproximadamente de entre 1 y 8% del total del sistema²²⁵. En el periodo correspondiente entre las 4 y 12 horas la velocidad de hidratación se aceleró, lo que llevó a la precipitación de C-S-H y una mayor disolución de C_3S y C_2S ; se observó un decremento del 40% de SG, 10% de CV y MK y 30%EGAH. Después de 24 horas de hidratación cerca de un 45% de las fases del CP han reaccionado y continúa la formación de etringita y C-S-H.

Entre 1 y 7 días de curado la cantidad de etringita incrementa en un 5% relacionada con la reacción de los aluminatos y sulfatos presentes en el CP y en los materiales de reemplazo. A partir de 7 días se observa la presencia de monocarbonato, el cual fue originado al carbonatarse el monosulfato y la etringita. Cuando se alcanzan los 28 días de hidratación se genera un consumo total del CH debido a la reacción puzolánica e hidráulica, de manera que la SG reacciona en un 80%, la CV y el MK en un 20% y la EGAH en un 60% (ver Figura 91). Al comparar estos resultados con los obtenidos para cada material de reemplazo de forma individual puede verse que la reactividad de la EGAH y de la SG se ve favorecida en presencia del resto de los materiales, mientras que la de la CV y del MK no. Esta mayor reactividad tuvo un fuerte impacto en la RC; cuando se comparan los resultados de RC de cada material de reemplazo de forma individual (Figura 50 y Figura 51) se observa claramente que las propiedades son mejores en presencia de EGAH y SG, que con CV y MK.

Cabe destacar que a los 320 días de curado existe un consumo del 90% de SG, 45%MK, 40%CV y 80% de la EGAH. La reacción de este último dio pie a la formación de Strätlingita a edades prolongadas^{226,227}. Su presencia modificó la formación de C-S-H y CAH, generando un gel tipo CASH entremezclado con el C-S-H, como resultado de una interacción de la sílice reactiva y los aluminatos presentes y aportados por los materiales de reemplazo^{228,229}. Esto a su vez mejoró las propiedades mecánicas a edades prolongadas en el sistema (ver Figura 52).

En resumen, el uso de la modelación termodinámica en conjunto con la investigación experimental desarrollada, favorece el entendimiento de los sistemas investigados desde el punto de vista químico y físico al integrar el efecto de la composición inicial y los productos de hidratación generados.

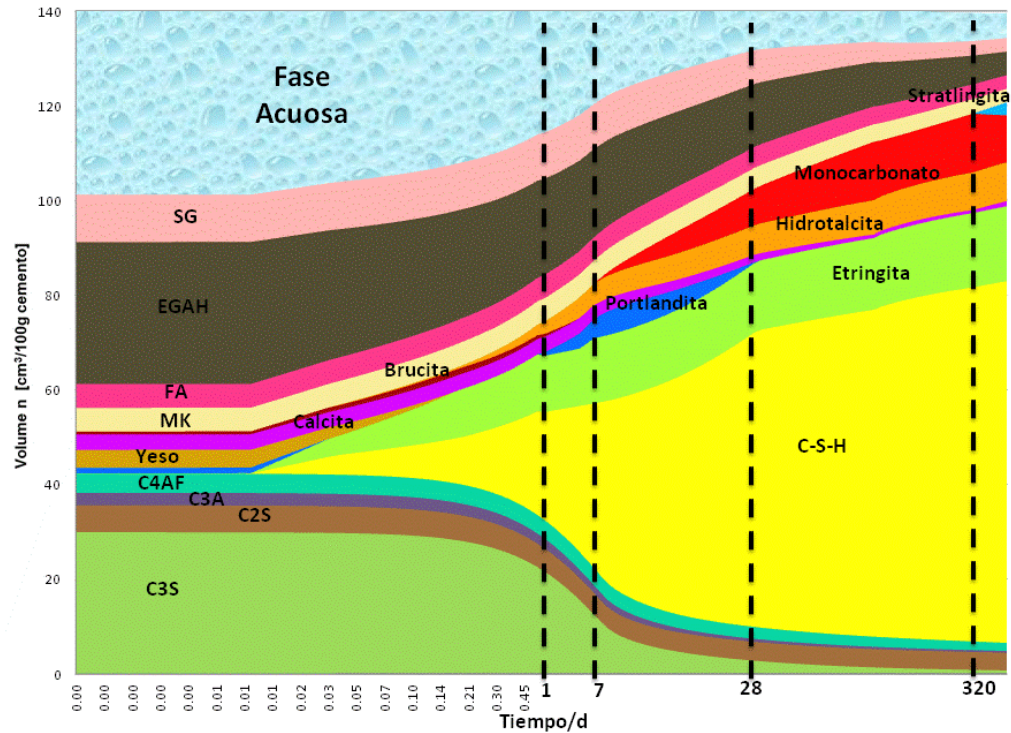


Figura 90. Modelación termodinámica del CC curado hasta por 360 días a 20°C.

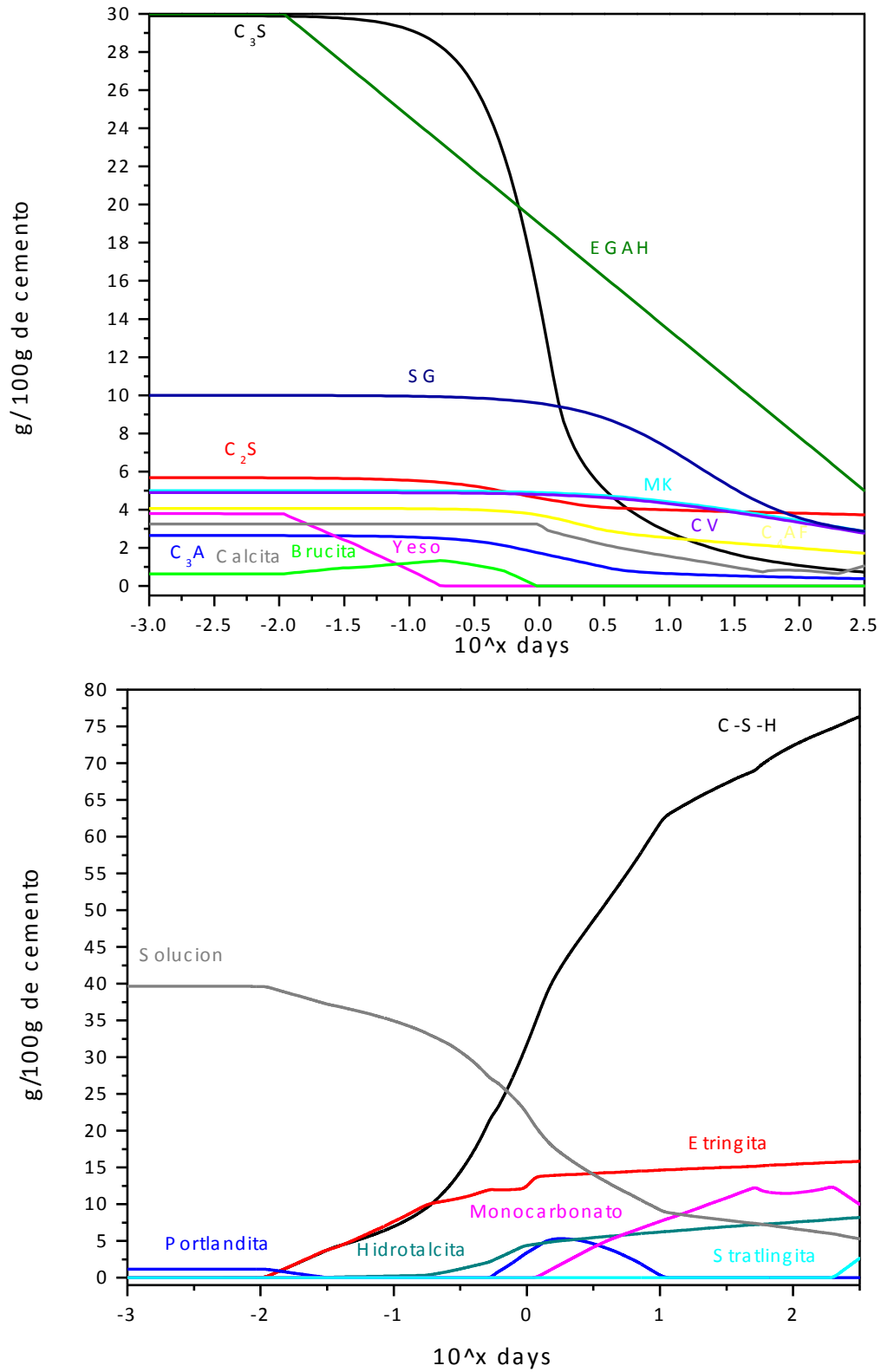


Figura 91. Resultados de la modelación termodinámica mostrando el consumo de las fases del clínker, reacción de los materiales de reemplazo y formación de productos de hidratación del CC curado a 20°C.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN GENERAL

En esta sección se presentan los efectos que producen los materiales de reemplazo hidráulicos y puzolánicos (EGAH, CV, MK y SG) en la hidratación del cemento tanto en la fase sólida como en la acuosa. Se considera el efecto de la composición inicial de la suspensión alcalina de la sílice geotérmica, así como las condiciones de hidratación. Se evalúa el efecto de los materiales puzolánicos e hidráulicos en las propiedades mecánicas, la composición de la fase acuosa y el consumo del hidróxido de calcio debido a la reacción puzolánica y la microestructura. Se comparan estos resultados con la modelación termodinámica. 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 algunas de las variables a tomar en cuenta al diseñar pastas de cemento compuesto con más de un material de reemplazo. En base a los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización se puede observar que el tipo de material de reemplazo, su porcentaje usado y la temperatura afectaron directamente los mecanismos de hidratación del CP y los CC, desde las etapas iniciales de curado hasta al menos 540 días.

Efecto de los materiales de reemplazo.

a) *Cementos compuestos binarios con adiciones puzolánicas.* Cuando se evaluaron las RC de los materiales de reemplazo de forma individual se observó que la adición de SG mostró los mejores resultados, con un incremento del 50% en comparación del CP, sin embargo, aún a edades tempranas de hidratación presentó una mejoría en la RC. Para el caso del MK y la CV, el incremento no fue muy relevante, con sólo el 5% para la misma fecha. El comportamiento puzolánico depende de una gran cantidad de factores, como composición química, nivel de reemplazo, la morfología y tamaño de las partículas, que mejoran la reactividad y densifican la matriz. Adicionalmente, las partículas muy finas pueden funcionar como sitios de nucleación, acelerando las reacciones de hidratación y como microrellenadores de poros, mejorando la RC. La alta reactividad de la SG desde los primeros días de curado también fue encontrada mediante la modelación termodinámica; además se observó que la CV y el MK tienen una reacción muy limitada, alcanzando un 30% a 28 días.

b) *Cementos compuestos binarios con adiciones de EGAH.* En presencia de las dos EGAH, la RC fue menor que la del CP hasta los primeros 28 días de hidratación y posteriormente se observaron incrementos de hasta el 80%. Esta clase de comportamiento ha sido reportado previamente^{230, 231}. Los resultados de RC también indicaron que el contenido de fracción amorfa en una EGAH tiene un efecto más importante que el índice hidráulico, mientras éste se encuentre en el rango donde la escoria presenta reactividad. La modelación termodinámica indicó un reacción lenta de la EGAH durante los primeros 28 días; sin embargo, a los 360 días se observó que reaccionó más del 80%.

c) *Cementos compuestos con CV, MK, EGAH y SG.* En todos los sistemas, con el incremento en el % de EGAH se favoreció la RC. El sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK fue el que mostró la mejor RC, con un incremento de ~120% en comparación del CP. El aumento en la cantidad de SG mejoró la RC, lo que indica su fuerte actividad puzolánica y el buen funcionamiento de la suspensión alcalina,

ya que no se observaron aglomerados en MEB. Además, la composición de la fase acuosa también se vio fuertemente afectada por la adición de los materiales de reemplazo, con una reducción en el pH para todos los CC al incrementar en el nivel de reemplazo, indicando una fuerte actividad puzolánica para los primeros 1-14 días e hidráulica a partir de los 28 días. Mediante análisis térmico y DRX también se observó dicha actividad puzolánica e hidráulica mediante el consumo de CH (ver Figura 92). Estas dos técnicas también mostraron la presencia de etringita y monocarbonato en todos los CC. En la modelación termodinámica se observa que al menos hasta los 360 días de curado la etringita no desaparece, sino que se mantiene en cantidades muy estables. Esto último también fue encontrado por MEB y EDS. Aún cuando la formación tardía de etringita puede ocasionar efectos dañinos en la matriz cementante; en el caso de estos CC en donde no se descompone durante todo el periodo de hidratación podría ocasionar efectos benéficos, ya que densifica la matriz y no ocurre el encogimiento debido a su transformación a monosulfato. Este tipo de efectos se ha reportado para cementos activados alcalinamente^{161,162,163}.

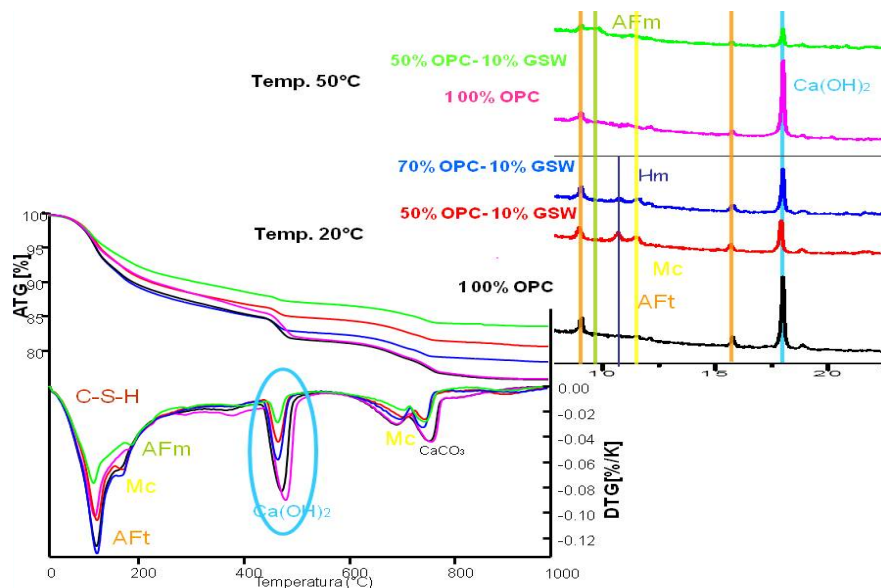


Figura 92. Análisis térmico y difracción de rayos X de CP y CC, curados a 20 y 50°C durante 28 días.

Al comparar las micrografías obtenidas mediante MEB se observó una mayor cantidad de granos de cemento reaccionados, una matriz más densa y una

reducción en la porosidad de los CC en comparación con el CP (ver Figura 93), lo que está relacionado con: (i) Efecto de microrellenado de las puzolanas, (ii) Reacción puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo, para formar una mayor cantidad de productos de hidratación tipo C-S-H. Estas reacciones no ocurren inicialmente, sin embargo su efecto es visible en las propiedades mecánicas a partir de los 14-28 días y (iii) Aceleración de las reacciones de hidratación del CP, ya que los materiales puzolánicos con partículas finas (especialmente la SG) pueden actuar como sitios de nucleación. La reducción en la cantidad de CH (consumido por los materiales de reemplazo) también favorece la reactividad de los granos de CP anhidro. La Figura 94 presenta una comparativa entre el CP y el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK de la modelación termodinámica hasta por 360 días en donde se observa el efecto de los materiales de reemplazo en la aceleración de las reacciones de hidratación de las fases del clínker, la formación de una mayor cantidad de C-S-H y el consumo total del CH, además la reacción de la EGAH dio pie a la formación de Strätlingita a edades prolongadas. La baja reactividad de la CV y MK y la reacción parcial de la EGAH a 90 días indicada por la modelación termodinámica, se observó también en MEB.

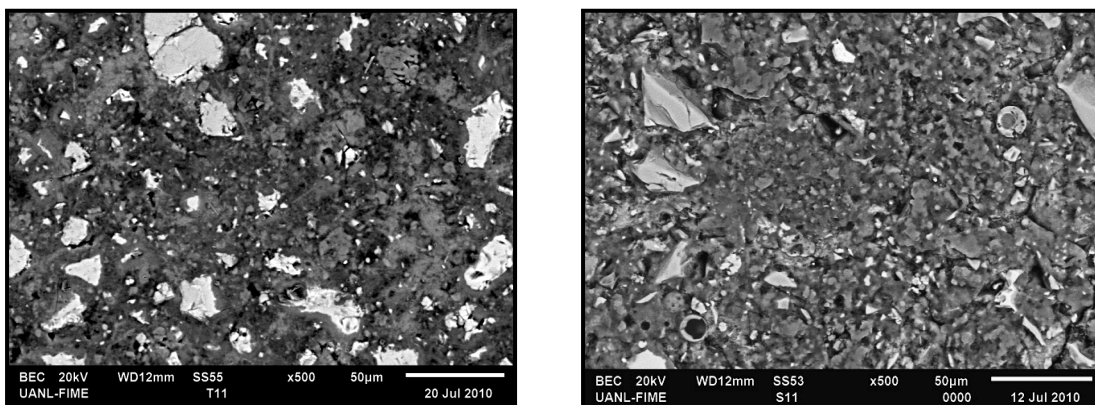


Figura 93. Comparación microestructura del CP y 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK

El efecto tardío de la reacción hidráulica de la EGAH disminuyó el calor de hidratación, lo que fue determinado por calorimetría isotérmica, con una reducción en el calor de hidratación al aumentar el nivel de reemplazo, lo que está en línea con lo reportado por otros autores^{78,171}. Esto se relaciona con la reactividad de los

materiales de reemplazo que requieren la formación inicial del CH; así como con la menor cantidad de CP en el CC, lo que disminuye el calor de hidratación total al menos para las primeras horas de curado.

Los resultados de EDS evidenciaron la reacción puzolánica, con un incremento en la relación Si/Ca al aumentar el % de reemplazo. Esto se atribuyó a un incremento en el contenido de Si-OH y a la presencia de enlaces Si-O-Si entre las capas de la estructura de gel C-S-H, así como a la disminución en el contenido de Ca (descalcificación) en el CSH en CC. Además los resultados sugieren la formación de un gel tipo C-A-S-H debido al aumento en la relación Al/Ca y en el %at Al, así como una disminución en la relación Ca/(Si+Al) en comparación al CP. La composición de la solución acuosa mostró una reducción en la concentración de Si^{+4} y Al^{+3} indicando la fuerte actividad puzolánica en las primeras edades de curado, e hidráulica a partir de aproximadamente 28 días, donde se observa una fuerte disminución de ambos iones. Además la reducción en la concentración del Al^{+3} sugiere su interacción con el gel C-S-H originando la formación de un gel tipo C-A-S-H^{209,210,232}.

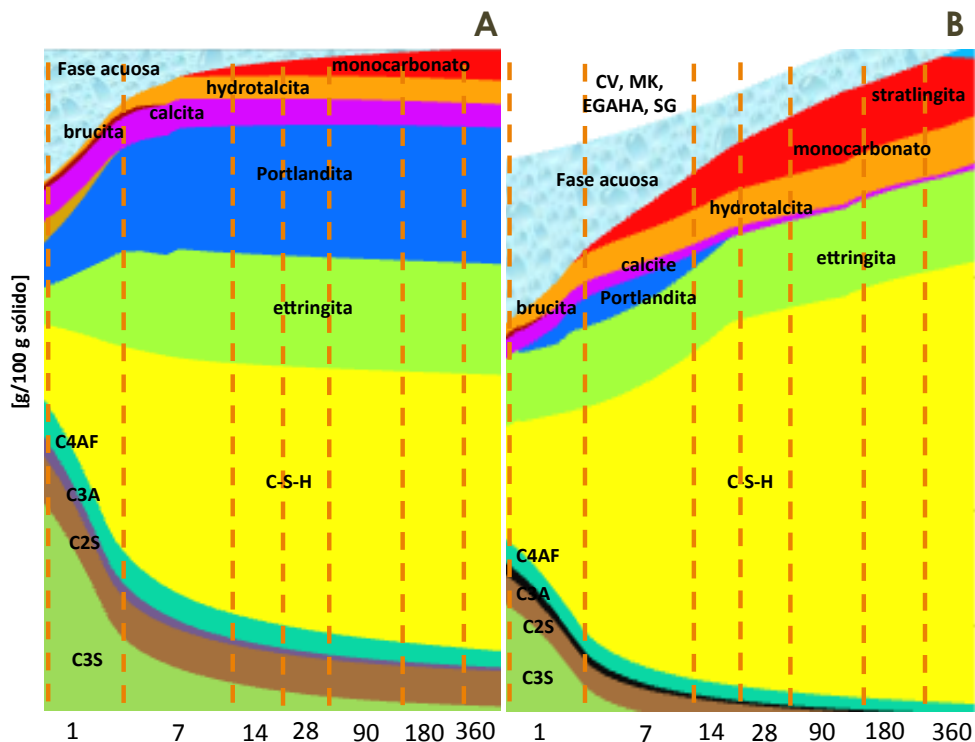


Figura 94. Comparación termodinámica del CP y el 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK con 50% de reemplazo.

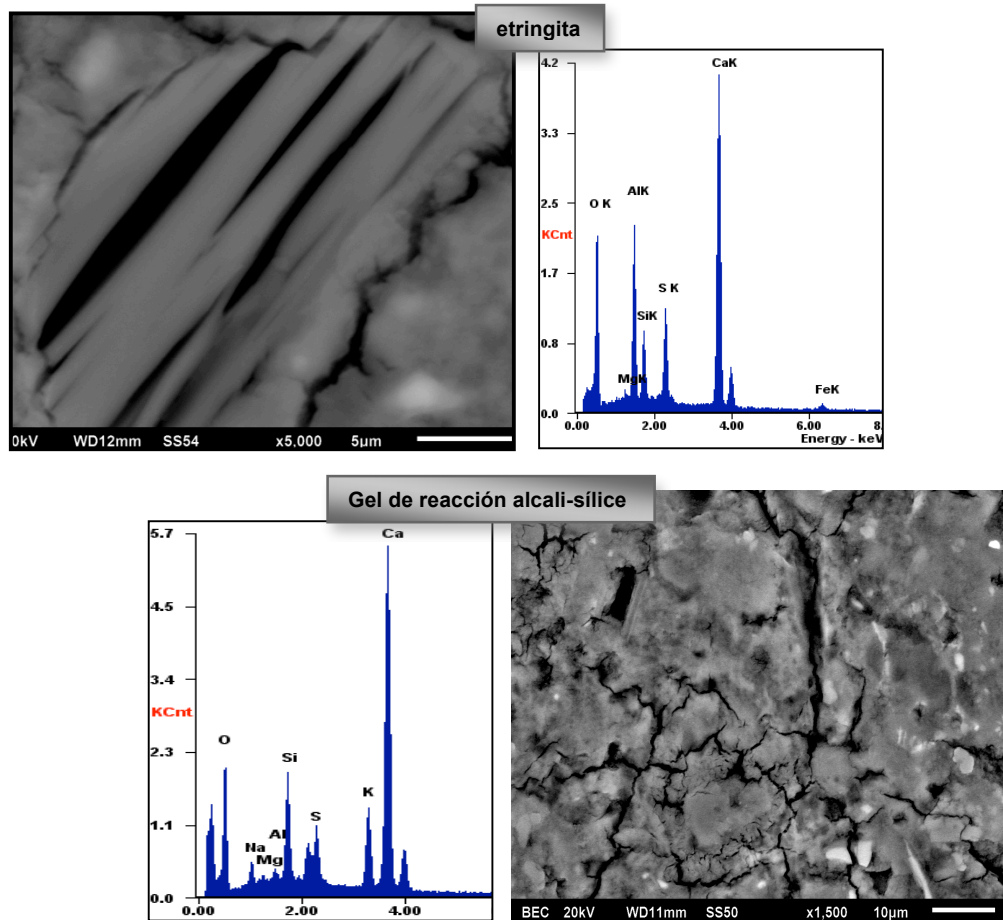


Figura 95. Cemento compuesto con EGAMH curado por 90 días

Efecto de la temperatura.

Al aumentar la temperatura en el CP y en los CC, la RC incrementó para todos los sistemas, alcanzando un máximo a aproximadamente 28 días, para posteriormente disminuir; la RC más alta fue alcanzada por el CC con SG. Esto es debido a que al curar pastas de cemento a altas temperaturas la RC experimenta un incremento significativo a edades tempranas, sin embargo este efecto se invierte conforme transcurre el tiempo de curado debido a una distribución no uniforme de los productos de hidratación y por lo tanto una matriz más porosa, mientras que a bajas temperaturas se cuenta con el tiempo suficiente para la difusión y precipitación de los productos de hidratación, formando una matriz más uniforme. Este efecto fue encontrado en los resultados de calorimetría

isotérmica, en donde se observó una mayor liberación de calor con el incremento en la temperatura debido a la aceleración de las reacciones de hidratación iniciales del CP y de los materiales de reemplazo.

Esta formación heterogénea de productos de hidratación a periodos de hidratación mayores a 28 días ocasionó un incremento en la porosidad y en el número de granos de cemento parcialmente reaccionados y anhidros. Mediante MEB se observa también un anillo de reacción de los productos internos más denso en comparación con el CP, esto limita la reacción posterior del cemento.

A largos periodos de hidratación y a altas temperaturas la EGAHM presentó fases nocivas como etringita tardía y gel de reacción álcali sílice (Figura 95), lo que redujo la RC. La formación tardía de etringita fue causada debido a la precipitación inicial de AFm y su posterior reacción con los sulfatos en la solución de poros para formar AFt. La interacción química entre los álcalis del CP y de los materiales de reemplazo con aglomerados de SG causó la precipitación del gel de RAS; sin embargo se ha reportado de partículas reactivas de MK pueden dar origen a la formación de RAS.

Además, los resultados de DRX y análisis térmico indicaron que la reactividad de los materiales de reemplazo incrementó con la temperatura, mostrando una reducción en la cantidad de CH en los CC curados a 50°C. A esta temperatura se observó un consumo total del CH en el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK curado por 90 días. Este comportamiento es debido a que la reacción puzolánica es favorecida con el aumento en la temperatura. La aceleración de las reacciones con la temperatura también se puede observar en los resultados de calorimetría. La RC de los sistemas binarios puzolánicos mostraron un incremento con la temperatura en edades iniciales, especialmente para la SG, indicando que su reactividad se ve favorecida con la temperatura. La aceleración de la reacción puzolánica con la temperatura puede observarse al comparar la concentración inicial de Si^{+4} en la FA del CC curado a ambas temperaturas, la que muestra una

clara disminución en el día uno; este efecto no fue tan evidente a partir de los 7 días.

La composición de la fase acuosa también se vio afectada con la temperatura: por un lado, debido a que la difusión se incrementa con la temperatura, la reducción de la misma limitó la liberación de concentración de iones a la fase acuosa al menos en las primeras edades, sin embargo, por otro lado, a etapas posteriores, la capa densa de productos de hidratación limitó la difusión de los iones de la fase acuosa al cemento anhidro cuando estos fueron curados a alta temperatura. Cuando el CP y el CC fueron curados a 50°C, el pH se estabilizó sin cambios significativos a partir de los 28 y 60 días. Esto puede ser debido a que las reacciones ocurren de manera acelerada durante los primeros periodos de hidratación, lo que genera una diferencia en la composición de la fase acuosa. Sin embargo a partir de los 28 días de hidratación, la solución queda inmovilizada en los poros capilares ya que se crea una capa impermeable alrededor de las fases anhidras, limitando reacciones posteriores. Además, al incrementar la temperatura de curado en el sistema 50CP-30EGAHA-10SG-5CV-5MK los valores de pH disminuyeron a todos los tiempos de hidratación, debido a que las reacciones se favorecieron con el aumento en la temperatura.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En esta investigación se estudió el uso de diferentes tipos de subproductos industriales como materiales cementantes para sustituir parcialmente al cemento. Se determinó la correlación que existe entre la microestructura, las propiedades y la estabilidad de la solución de los poros de las pastas de cemento con y sin reemplazo, comparando los resultados de la caracterización experimental con una modelación termodinámica. Las conclusiones obtenidas durante la realización de este proyecto de investigación son las que se describen a continuación.

1. La presencia de los materiales de reemplazo tiene una influencia importante en la cantidad y el tipo de hidratos que se pueden formar durante la reacción de los cementos compuestos, impactando en la porosidad, propiedades mecánicas y la durabilidad de cada sistema.
2. Los cementos reemplazados parcialmente presentan altas resistencias a la compresión en comparación al cemento Portland, debido a la reacción puzolánica a edades tempranas, así como a la reacción hidráulica a partir de los 28 días de curado. La resistencia a la compresión también fue fuertemente afectada por la temperatura, presentando una disminución a partir de los 28 días para todos los sistemas estudiados.
3. Se encontró un incremento en la resistencia a la compresión con el aumento en la cantidad de la suspensión alcalina de la sílice geotérmica, para todos los casos, en comparación con el cemento Portland. Esto fue debido a la reducción en la porosidad observada en las microestructuras.
4. La composición del gel C-S-H en la pasta de cemento hidratado se modificó en presencia de la sílice geotérmica, indicando una interacción favorable entre el cemento Portland, la sílice y el resto de los materiales de reemplazo.
5. La sílice geotérmica es un material con gran potencial como reemplazo parcial a niveles de adición del 10% y en forma de una suspensión alcalina. La suspensión alcalina de la sílice geotérmica generó excelentes y prometedoras propiedades químicas y mecánicas.
6. El uso de la sílice geotérmica y del metacaolín, incrementaron la reactividad de los sistemas, debido al efecto de nucleación y a la reacción puzolánica,

mientras que la ceniza volante funcionó únicamente como rellenedor de la porosidad.

7. En los sistemas con escoria observó la presencia de C-A-S-H e hidrotalcita además de C-S-H.
8. De acuerdo con los resultados de microscopía electrónica de barrido se encontró una matriz de productos de hidratación más uniforme a 20°C en comparación de la aquellos cementos curados a 50°C.
9. Mediante difracción de rayos X y análisis termogravimétrico se observó un fuerte consumo del hidróxido de calcio evidenciando la actividad puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo. La reacción puzolánica fue más intensa a mayores temperaturas de curado y mayores niveles de sustitución.
10. La composición química de la fase acuosa se afectó fuertemente por la adición de los materiales de reemplazo, presentando una disminución en el pH y un incremento a edades tempranas de los iones de Si^{+4} y Al^{+3} . La fuerte actividad puzolánica e hidráulica redujo el pH y la concentración de dichos iones con el tiempo.
11. La escoria granulada de alto horno de MITTAL presentó agrietamiento por formación tardía de etringita y gel de reacción álcali sílice, lo cual fue observado con una disminución en la resistencia a la compresión.
12. La modelación termodinámica GEMs mostró un buen acuerdo entre las predicciones de la simulación y las mediciones experimentales realizadas en tiempo real, considerando grado de hidratación, evolución de calor, fase acuosa y reactividad puzolánica e hidráulica.

13. En general, el uso de altos niveles de reemplazo de materiales hidráulicos y puzolánicos, en el desarrollo de cementos compuestos proporcionó mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas, favoreciendo un incremento en la reactividad del cemento y por tanto en el desarrollo de la microestructura final. La suspensión alcalina proporcionó las mejores propiedades mecánicas y microestructurales en todos los sistemas estudiados.

REFERENCIAS

- ¹ Global Cement Information System (<http://www.global-cement.dk>)
- ² <http://www.imcyc.com/cyt/junio04/siglo.htm>
- ³ <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2012-cemen.pdf>
- ⁴ <http://www.cemnet.com/members/companies/Global-Cement-Report>
- ⁵ http://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_gr%C3%B6%C3%9Ften_Zementhersteller
- ⁶ <http://www.oekobeton.at/upload/Download/04%20Woltron.pdf>
- ⁷ L. Y. Gómez-Zamorano and J. I. Escalante-García, "Hidratación y microestructura de cemento Portland sustituido parcialmente con sílice ultrafina", *Materiales de construcción* 59, 5, 2009.
- ⁸ Patente: "Process for Using sludge from geothermal brine to make concrete and concrete composition", Número de patente: 4900360, Inventores: Olin D. Whitescarver, Indian Wells; Jonathan T. Kwan, Santa Maria; M. Kenneth Chan, Los Angeles; Daniel P. Hoyer, Palm Desert, California, E. U., 1990.
- ⁹ L. Y. Gómez-Zamorano, J. I. Escalante-García, and G. Mendoza-Suárez, "Geothermal Waste: An Alternative Replacement Material Of Portland Cement", *Journal of Materials Science* 39, 4021, 2004.
- ¹⁰ C. A. Íñiguez-Sánchez, Tesis de Maestría. "Análisis de la solución de los poros en pastas de Cemento Portland Ordinario parcialmente reemplazado con desecho geotérmico". UANL, Noviembre 2008.
- ¹¹ L. Y. Gómez-Zamorano, Tesis de Doctorado, "Geothermal waste as a replacement material of Portland cement pastes", Mayo 2004.
- ¹² A.F. Battagin; G. Camarini, and M.A. Cincotto, "A study of early hydration of slag cement pastes subjected to thermal curing", 10th International Congress on the Chemistry of Cement, 3, 1997.
- ¹³ P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2004.
- ¹⁴ Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-1999, Libro CMT. "Características de los Materiales". Parte 2. Materiales para Estructuras. Título 02. Materiales para Concreto Hidráulico. Cap. 001 Calidad del Cemento Portland. Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación. Industria de la Construcción. pp. 1-12
- ¹⁵ H.W.F. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1997.
- ¹⁶ G. Frohnsdorff, and J.R. Clifton, "Portland Cement And Concrete", *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM International, 1991.
- ¹⁷ I. Jawed, J. Skalny and J.F. Young, "Hydration of Portland Cement", Ed. P. Barnes, *Structure and Performance of Cement*, Applied Science Publishers LTD., Cap. 6, 1983.
- ¹⁸ J. Bensted, and P. Barnes, "*Structure and performance of cements*". Spon Press. 2nd edition. London 2002.

-
- ¹⁹ P.K. Mehta, and P.J.M. Monteiro, "Concrete: Microstructure, Properties and Materials", 3ª edición, Mc. Graw-Hill, 2006.
- ²⁰ S.A. Rodger, and G.W. Groves, "Electron microscopy study of ordinary Portland cement pulverised fuel ash blended pastes." *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 1037, 1989.
- ²¹ P.L. Rayment, "The effect of pulverised-fuel ash and the C/S molar ratio and alkali content of calcium silicate hydrates in cement." *Cement and Concrete Research*, 12, 133, 1982.
- ²² H.F. Taylor, and D.E. Newbury, "An electron microprobe study of a mature cement paste", *Cement and Concrete Research*, 14, 565, 1984.
- ²³ D.L. Rayment, and A.J. Majumdar, "The composition of the C-S-H phase in Portland cement pastes." *Cement and Concrete Research*, 12, 753, 1982.
- ²⁴ D.L. Rayment, and E.E. Lachowski, "The analysis of OPC pastes: a comparison between analytical electron microscopy and electron probe microanalysis" *Cement and Concrete Research*, 14, 43, 1984.
- ²⁵ J. Stark, and K. Bollman, "Delayed ettringite formation in concrete," *Proc. Nordic Concrete Res. Mtg.*, Island, 3, 1999.
- ²⁶ www.ce.gatech.edu/~kkurtis/gwillis/tutorials/asr_theory_final.ppt
- ²⁷ J. Segarra Foradada, Tesis de doctorado "Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón", Universidad Politécnica de Cataluña, Julio 2005.
- ²⁸ Z.P. Bazant, and A. Steffens, "Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete", *Cement and Concrete Research*, 30, 419, 2000.
- ²⁹ I. Odler, "Hydration, setting and hardening of Portland cement, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", edited by Hewlett, P.C., 241, 1998.
- ³⁰ L.E. Copeland, and D.L. Kantro, "Hydration Of Portland Cement", Principal paper, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, 2, 387, 1968.
- ³¹ K. Asaga, M. Ishizaki, S. Takahashi, K. Konishi, T. Tsurumi, and M. Daimon, *Proc. of the 9th International Conference on the Chemistry of Cement*, New Delhi, 4, 181, 1992.
- ³² A.M. Neville. "Properties of Concrete" 4th Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
- ³³ K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, and O.E. Gjørsv, "Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures", *Cement and Concrete Research*, 20, 308, 1990.
- ³⁴ K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, and O.E. Gjørsv, "Development of microstructure in plain cement pastes hydrated at different temperatures", *Cement and Concrete Research*, 21, 179, 1991.
- ³⁵ J.I. Escalante-García, and J.H. Sharp, "Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements", *Cement and Concrete Research*, 28, 1245, 1998.
- ³⁶ G.J. Verbeck, and R.H. Helmuth, "Structure and physical properties of cement paste", *Proceedings of the 5th Intl. Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, 1, 1968.

- ³⁷ NMX-C-414-1999 ONNCCE, "Building industry – Hydraulic cements - Specifications and testing methods", 1999.
- ³⁸ J.I. Escalante, "Materiales Alternativos al Cemento Portland", Avance y Perspectiva, 21, 79, 2002.
- ³⁹ F. Massazza, "Pozzolana and pozzolanic cements, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", edited by Hewlett, P.C., Elsevier Butterworth Heinemann, 4 Ed, 471, 1998.
- ⁴⁰ H. A. Toutanji, and T. El-korchi, "The influence of silica fume on the compressive strength on cement paste and mortar", Cement and Concrete Research, 25, 1591, 1995.
- ⁴¹ M. Nehdi, J. Duquette, and A. El Damatty "Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete", Cement and Concrete Research, 33, 1203, 2003.
- ⁴² D. Anderson, A. Roy, R. K. Seales, F. K. Cartledge, H. Akhter, and S. C. Jones, "A preliminary assessment of the use of an amorphous silica residual as a supplementary cementing material", Cem. Conc. Res., 30, 437, 2000.
- ⁴³ J. I. Escalante, L.Y. Gómez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, and J. Mendez "Reactivity of blast-furnance slag in Portland cement blends hydrated under different conditions", Cement and Concrete Research, 31, 1403, 2001.
- ⁴⁴ Larbi J.A, Fraay, and Bijen M.J.M., "The Chemistry of the Pore Fluid of Silica Fume-Blended Cement Systems", Cement and Concrete Research, 20, 506, 1990.
- ⁴⁵ S. Wild, B.B Sabir, and J.M. Khatib, "Factors Influencing Strength Development of Concrete Containing Silica Fume", Cement and Concrete Research, 25, 1567, 1995.
- ⁴⁶ V. Yogendran, B.W. Langan, and M.A. Ward, "Hydration of Cement and Silica Fume Paste", Cement and Concrete Research, 21, 691, 1991.
- ⁴⁷ L. M. Montoya Tobón, Tesis de Pregrado. "Evaluación del desempeño del cemento pórtland tipo III adicionado con sílice de diferentes tamaños de partícula". Universidad Nacional de Colombia, Junio 2009
- ⁴⁸ Norma ASTM C-618 "Standard specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete" American society for testing materials. (2003)
- ⁴⁹ <http://www.fhwa.dot.gov/infrastructure/materialsgrp/flyash.htm>
- ⁵⁰ J. Bensted, and P. Barnes, "Structure and performance of cements". Spon Press. 2nd edition. London, 2002.
- ⁵¹ A. Palomo, M.W. Grutzeck, and M.T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes a cement for the future". Cement and concrete research, 29, 1323, 1999.
- ⁵² J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications". 1° Ed. ISBN: 978-1-85573-607-8, 2009.
- ⁵³ G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvilis, and E. Badogiannis, "Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity". Applied Clay Science, 20, 73, 2001.
- ⁵⁴ M.A. Caldarone, K.A. Gruber, and R.G. Burg, "High-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture"; Concrete International: design and construction, 37, 1994.

- ⁵⁵ S. Wild, J.M. Khatib, and A. Jones; “Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete”; *Cement and Concrete Research*, 26, 1537, 1996.
- ⁵⁶ A. Chakchouk, L. Trifi, B. Samet, and S. Bouaziz, “Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity”; *Construction and Building Materials*, 23, 1365, 2009.
- ⁵⁷ R. Siddique, “Waste Materials and By-Products in Concrete”, Chapter 2: Metakaolin, Springer, 2008.
- ⁵⁸ C.A. Iñiguez-Sánchez, L.Y. Gómez-Zamorano, M.C. Alonso, “Impact of nano-geothermal silica waste and chloride content on pore solution, microstructure, and hydration products in Portland cement pastes”, *Journal of Materials Science*, 47, 3639-3647, 2012
- ⁵⁹ B. de León Malacara, Tesis de Maestría Ing. Ceramica, “Efecto de los perfiles de concentración de cloro y azufre en la estabilidad mecánica y dimensional de morteros de cemento Pórtland substituido con desecho geotérmico”, Cinvestav-Salttillo, 2007.
- ⁶⁰ J.L. Vargas, L.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.
- ⁶¹ L.Y. Gómez-Zamorano, and J.I. Escalante-García; “Effect of curing temperature on the nonevaporable water in Portland cement blended with geothermal silica waste”, *Cement and Concrete Composites*, 32, 603, 2010.
- ⁶² J.I. Escalante, G. Mendoza, H. Mancha, J. López, and G. Vargas, “Puzzolanic Properties of a Geothermal Silica Waste Material”, *Cement and Concrete Research*, 29, 623, 1999.
- ⁶³ J. Newman, and B.S. Choo, “Advanced Concrete Technology – Constituent Materials”; Published by Elsevier Ltd, 2003.
- ⁶⁴ R. Mejía de Gutiérrez, S. Bernal, and E. Rodríguez, “Nuevos Concretos para el Aprovechamiento de un sub-producto industrial”, IX Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba, 517, 2006.
- ⁶⁵ R. Siddique, “Waste Materials and By-Products in Concrete; Chapter 1: Ground Granulated Blastfurnace Slag”; Springer, 2008.
- ⁶⁶ H. Binici, H. Temiz, M.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*, 21, 1122, 2007.
- ⁶⁷ M. Moranville-Regourd, “Cements made from blast furnace slag”, in: P.C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 633–674, 1998.
- ⁶⁸ X-Y. Wang, H.-. Lee, K-B. Park, J-J. Kim, and J.S. Golden; “A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends”; *Cement and Concrete Composites*, 32, 468, 2010.
- ⁶⁹ J. Daube, and R. Bakker, “Blast Furnace Slag Cement: a Review”, *Blended Cement*, ASTM STP 897, G. Frohnsdorff, Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986.
- ⁷⁰ K. Luke, and F.P. Glasser, “Internal Chemical Evolution of the Constitution of Blended Cements”, *Cement and Concrete Research*, 18, 495, 1988.

- ⁷¹ A.F. Battagin, "Influence of Degree of Hydration of Slag on Slag Cements", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, India, 1992.
- ⁷² V.S. Dubovoy, S.H. Gebler, P. Klieger, and D.A. Whiting, "Effects of Ground Granulated Blast Furnace Slags on Some Properties of Pastes, Mortars and Concretes", Blended Cement, ASTM STP 897, G. Fronhsdorff, Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986.
- ⁷³ M.D.A. Thomas, M.H. Shehata, S.G. Shashiprakash, D.S. Hopkins, and K. Cali, "use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash concrete". Cement and concrete research, 29, 1207, 1999.
- ⁷⁴ J. Bijen, "Benefits of slag and fly ash". Construction and building materials, 10, 309, 1996.
- ⁷⁵ M. Gesoglu, E. Guneyisi, and E. 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, 23, 1847, 2009.
- ⁷⁶ W.A. Gutteridge, and J.A. Dalziel, "The effect of a secondary component on the hydration of Portland cement, Part II: Fine hydraulic binders"; Cement and Concrete Research, 20, 853, 1990.
- ⁷⁷ H. F. Taylor, and K. Mohan, "Analytical study of pure and extended Portland cement pastes: II fly ash and slag-cement pastes"; Journal of the American Ceramic Society, 68, 685, 1985.
- ⁷⁸ R. Talero, and V. Rahhal, "Calorimetric comparison of Portland cements containing silica fume and metakaolin"; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 96, 383, 2009.
- ⁷⁹ V. Rahhal, and R. Talero, "Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions"; Construction and Building Materials, 23, 3367, 2009.
- ⁸⁰ D.G. Snelson, S. Wild, and M. O'Farrel, Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends"; Cement and Concrete Research, 38, 832, 2008.
- ⁸¹ M.N. Haque, and O.A. Kayyali, "Strength and Porosity of Hardened Cement-Fly Ash Pastes in a Hot Environment" ACI Materials, 86, 128, 1989.
- ⁸² P. Longuet, L. Burglen, and A. Zelwer, "La Phase Liquide du Ciment Hydrate", Mater. Constr. Trav. Publics, 676, 35, 1973.
- ⁸³ S. Barneyback, and S. Diamond, "Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars," Cement and Concrete Research, 11, 279, 1981.
- ⁸⁴ J.E. Bailey, and C.I. Hampson, "The Chemistry of the Aqueous Phase of Portland Cement", Cement and Concrete Research, 12, 227, 1982.
- ⁸⁵ W. Rechenberg, and S. Sprung, "Composition of the solution in the Hydration of Cement"; Cement and Concrete Research, 13, 119, 1983.
- ⁸⁶ S.J. Way and A. Shayan, "Early Hydration of a Portland Cement in water and Sodium Hydroxide solutions: of solution and nature of solid phases", Cement and Concrete Research, 19, 759, 1989.
- ⁸⁷ K. Andersson, B. Allard, M. Bentsson, and B. Magnusson, "Chemical Composition of Cement Pore solutions", Cement and Concrete Research, 19, 327, 1989.
- ⁸⁸ C. Arya, "Assessment of four methods of determining the free chloride content of concrete" Mat. And Structures/Matériaux et Constructions, 23, 319, 1990.

- ⁸⁹ M. Castellote, C. Alonso, C. Andrade, P. Castro, and M. Echeverría, "Alkaline leaching method for the determination of the chloride in the aqueous phase of hardened cementitious materials", *Concrete and Cement Research* 31, 233, 2001.
- ⁹⁰ D. Damidot, F. P. Glasser, "Investigations of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O system at 25°C by Thermodynamic calculations". *Cement and Concrete Research*, 25, 22-28, 1995.
- ⁹¹ E. J. Reardon, "Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems", *Waste Management*, 12, 221, 1992.
- ⁹² W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson, T. Thoenen, "Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16", Universal Publishers/uPUBLISH.com, Wettingen, Switzerland, 2002.
- ⁹³ U. R. Berner, "Modelling pore water chemistry in hydrated Portland cement", *Material Research Society Symposium Procedure*, 84,319, 1987.
- ⁹⁴ F. P. Glasser, "Modelling approach to the prediction of equilibrium phase distribution in slag-cement blends and their solubility properties", *Material Research Society Symposium Procedure*, 112, 3, 1988.
- ⁹⁵ J. C. Westall, J. L. Zachary, "Morel FMM MINEQL", Department of Civil Engineering, MIT, Cambridge, MA, 1976.
- ⁹⁶ T. J. Wolery, "A software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7)", Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, EQ3/6, 1992.
- ⁹⁷ J. Van der Lee, L. de Windt, "CHESS tutorial and cookbook. Updated for version 3.0", Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 2002.
- ⁹⁸ D. Kulik, U. Berner, E. Curti, "Modelling geochemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI Code", *Nuclear energy and safety*. Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, Eds. Smith B, Gschwend B, PSI Scientific Report, 4, 2004.
- ⁹⁹ D. Kulik, "GEMS-PSI 2.2", available at <http://gems.web.psi.ch/>. PSI, Villigen, Switzerland, 2007.
- ¹⁰⁰ B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, "Influence of limestone on the hydration of Portland cements", *Cement and Concrete Research*, 38, 848, 2008.
- ¹⁰¹ J. H. Lee, D. M. Roy, B. Mann, D. Stahl, "Integrated approach to modeling long-term durability of concrete engineered barriers in LLRW disposal facility", *Material Research Society Symposium Procedure*, 353, 881,1995.
- ¹⁰² B. Lothenbach, F. Winnefeld, "Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 36, 209, 2006.
- ¹⁰³ D. Rothstein, J. J. Thomas, B. J. Christensen, H.M. Jennings, "Solubility behavior of Ca⁻, S⁻, Al⁻, and Si⁻ bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time", *Cement and Concrete Research* 32,1663, 2002.
- ¹⁰⁴ J. Stark, B. Möser, F. Bellmann, "Quantitative characterization of cement hydration", Eds. M. Setzer, *Proceedings of the 5th International Essen Workshop, Transport in Concrete: nano-to macrostructure*, Essen, Germany, A edification Publishers, Freiburg, 161, 2007.

- ¹⁰⁵ B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F. P. Glasser, "Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 38, 1, 2008.
- ¹⁰⁶ E. Samson, J. Marchand, J. J. Beaudoin, "Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials: an overview", *Cement and Concrete Research* 30, 1895, 2000.
- ¹⁰⁷ 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.
- ¹⁰⁸ E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis, D. Sverjensky, "Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 907, 1997.
- ¹⁰⁹ D. Sverjensky, E. L. Shock, H. C. Helgeson, "Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kbar", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1359, 1997.
- ¹¹⁰ W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson, T. Thönen, "Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01", Universal Publishers, Parkland, Florida, USA, 2002
- ¹¹¹ J. W. Johnson, E. H. Ölkens, H. C. Helgeson, "SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C", *Computers & Geosciences*, 18, 899, 1992.
- ¹¹² C. A. J. Appelo, D. Postma, "Geochemistry, groundwater and pollution", A.A. Balkema, Rotterdam, 1996.
- ¹¹³ G. M. Anderson, D. A. Crerar, "Thermodynamics in geochemistry: the equilibrium model", Oxford University Press, Oxford, 1993.
- ¹¹⁴ W. Stumm, J. J. Morgan. "Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters", 3rd Ed., Environmental Science and Technology, Wiley, New York, 1996.
- ¹¹⁵ D. Kulik, "Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral interface: thermodynamic relations for multi-site surface complexation", *Journal Science*, 302, 227, 2002.
- ¹¹⁶ B. Lothenbach, "Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems", *Materials and Structures*, 43,1413, 2010.
- ¹¹⁷ T. Füllmann, H. Pöllmann, G. Walenta, M. Gimenez, C. Lauzon, S. Hagopian-Babikian, T. Dalrymple, and P. Noon, "Analytical methods, International cement review-Analysis and control", 1, 41, 2001.
- ¹¹⁸ K. L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, and E. Bermejo, "Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods", *Cement and concrete Research*, 34, 1541, 2004.
- ¹¹⁹ K. L. Scrivener, "Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification", *Cement and Concrete Composites*, 26, 935, 2004.

- ¹²⁰ ASTM C618-08a Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
- ¹²¹ M. De la Fuente, P. Elizondo, H. Castro, I. Sáenz, and C. Vázquez. "Manual de Prácticas de Laboratorio de Química Analítica I". UANL, Edición 2007. ISBN 9789706944658
- ¹²² ASTM (1999) Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency, ASTM designation 305-99.
- ¹²³ Lila López, "Procedimiento para el análisis químico por FRX (Florescencia de Rayos X); CIM, CEMEX, VPTC.
- ¹²⁴ ASTM, "Standard Test method for Compressive Strength for hydraulic cement mortars" ASTM designation C109-04, (2004).
- ¹²⁵ W. A. Gutteridge, "Quantitative X-Ray Powder Diffraction In The Study Of Some Cementive Materials", British Ceramics Proceedings No 35, The Chemistry and Chemical Related Properties of Cement, 11, 1984.
- ¹²⁶ H. M. Dyson, "Early hydration in binary and ternary blended cement systems", PhD thesis, University of Leeds, 2005.
- ¹²⁷ H. M. Jennings, B. J. Dalgleish, and P. L. Pratt, "Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques", Journal of the American Ceramic Society, 64, 567, 1981.
- ¹²⁸ E. Gallucci and K. Scrivener, "Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems", Cement and Concrete Research, 37, 492, 2007.
- ¹²⁹ K. L. Scrivener, H.H. Patel, P.L. Pratt, and L.J. Parrott, "Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis in microstructural development during the hydration of cement", Proceedings of Material Research Society Symposium, 85, 67, 1987.
- ¹³⁰ D.W Hadley, W. L. Dolch, and S. Diamond, "On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste", Cement and Concrete Research, 30, 1, 2000.
- ¹³¹ C. Famy, K. L. Scrivener, and A.K. Crumbie, "What causes differences of C-S-H gelb grey levels in backscattered electron images?", Cement and Concrete Research, 32, 1465, 2002.
- ¹³² W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/u-PUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02- 16, Nagra, Wettingen, Switzerland, 2002.
- ¹³³ D. Kulik, GEMS-PSI 2.0, PSI, available at <http://les.web.psi.ch/Software/GEMS-PSI/> Villigen, Switzerland, 2002.
- ¹³⁴ J. Torres Agredo, R. Mejía de Gutiérrez; "Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con MK"; Dyna, 4, Universidad Autónoma de Colombia, 61, 2007.
- ¹³⁵ A. Shvarzman, K. Kovler, G.S Grader, and G.E. Shter, "The effect of Dehydroxylation/Amorphization Degree on Pozzolan Activity of Kaolinite"; Concrete and Cement Research, 33, 405, 2003.

- ¹³⁶ S. Malika Mansour, M. Tahar Abadlia, K. Bekkour; "Improvement of Rheological Behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin"; *European Journal of Scientific Research*, 42, 428 2010.
- ¹³⁷ Peter C. Hewlett, "Portland cement: Classification and Manufacture"; *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science & Technology Books, Fourth Edition, 2004.
- ¹³⁸ J. Daube, and R. Bakker, "Portland Blast-Furnace Slag Cement: A review"; *Blended Cement*, ASTM STP 897, G. Frohnsdorff Edition, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 5, 1986.
- ¹³⁹ I. Odler, "Special Inorganic Cements – Modern Concrete Technology Series (E. & F.N. Spon)"; Taylor & Francis Routledge, 2000; ISBN 9780203302118.
- ¹⁴⁰ H.G. Smolczyk, "Slag Structure and Identification Slags"; 7th International Congress on the chemistry of cement, Vol. 1; Principal Reports, Sub-theme III-1, 1980.
- ¹⁴¹ H. Binici, H. Temiz, and M.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*, 21, 1122, 2007.
- ¹⁴² Ma. Paz Lorenzo García, and S. Goñi Elizalde, "Influencia de dos tipos de cenizas volantes españolas en la microestructura y durabilidad de la pasta de cemento Portland hidratado", Tesis de Grado en Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 1993.
- ¹⁴³ R.T. Chancey, P. Strutzman, M.C.G. Juenger, and D.W. Fowler, "Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash"; *Cement and Concrete Research*, 40, 146, 2010.
- ¹⁴⁴ M. K. Golapan, "Nucleation and pozzolanic factors in strength development of class F fly ash concrete"; *ACI Mater J*, 90M12, 117, 1993.
- ¹⁴⁵ G.C. Isaia, A.L.G. Gastaldini, and R. Morales, "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high performance concrete"; *Cement and Concrete Composites*, 25, 69, 2003.
- ¹⁴⁶ S. Slanicka, "The influence of fly ash fineness on the strength of concrete"; *Cement and Concrete Research*; 21, 285, 1999.
- ¹⁴⁷ I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayová, and C. Varga, "Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties"; *Construction and Building Materials*, 24, 791, 2010.
- ¹⁴⁸ P. Chindaprasirt; "Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste"; *Cement and Concrete Composites*, 27, 425, 2005.
- ¹⁴⁹ W.A. Gutteridge, and J.A. Dalziel, "The effect of a secondary component on the hydration of Portland cement, Part II: Fine hydraulic binders"; *Cement and Concrete Research*, 20, 853, 1990.
- ¹⁵⁰ K.L. Scrivener, and W. Wieker, "Advances in hydration at low, ambient and elevated temperature", 9th Int. Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Congress Reports, 1, 449, 1992.
- ¹⁵¹ S.J. Barnet, M.N. Soutsos, S.G. Millard, and J. H. Bungey, "Strenght development of mortars containing ground granulated blast furnace slag: effect of curing temperature and determination of apparent activation energies" *Cement and Concrete Research*, 36, 434, 2006.

- ¹⁵² H.G. Smolzcycck, "Durability and pore structure on very old concrete", Dauerhaftigkeit und Porenstruktur von sehr alten Betonen, Beton informationen, 26, 3, 1986.
- ¹⁵³ M. Gesoglu, and E. Özbay, "Effects of mineral admixtures on fresh and hardened properties of self-compacting concretes: binary, ternary and quaternary systems"; Materials and Structures, 40, 923, 2003.
- ¹⁵⁴ I. Pane, and W. Hansen, "Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis"; Cement and Concrete Research 35, 1155, 2005.
- ¹⁵⁵ H.J. Kuzel, "Initial hydration reactions and mechanism of delay ettringite formation in Portland cements", Cement and Concrete Composites, 18, 195, 1996.
- ¹⁵⁶ E. Gruyaert, P. Van den Heede, and N. De Belie, "Acid resistance of concrete containing blast-furnace slag related to microstructural and physico-chemical parameters", Cement and Concrete Research, 2009.
- ¹⁵⁷ G. Baert, "Physico-chemical interactions in Portland cement-(high volume) fly ash binders", Ghent University, PhD thesis, Ghent., 269, 2009.
- ¹⁵⁸ Ma. J. 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.
- ¹⁵⁹ G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, and H. Zanni, "Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part I: Class G oilwell cement", Cement and Concrete Research, 36, 71, 2006.
- ¹⁶⁰ F.P. Glasser, A. Kindness, S.A. Stronach, "Stability and solubility relationships in AFm phases Part I: Chloride, sulfate and hydroxide", Cement and Concrete Research, 29, 861, 1999.
- ¹⁶¹ C.Y. Lee, H. K. Lee and K. M. Lee, "Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash-cement systems". Cement and Concrete Research, 33, 425, 2003.
- ¹⁶² C. Shi, R. L. Day, "Pozzolanic reactions in the presence of chemical activators – Part II: Reaction mechanisms", Cement and Concrete Research, 30, 607, 2000.
- ¹⁶³ Z. Wu, T. Naik, "Chemically activated Blended Cements", ACI Materials, 100, 434, 2003.
- ¹⁶⁴ K. Luke, and E. Lachowski, "Internal Composition of 20-Year-Old Fly Ash and Slag-Blended Ordinary Portland Cement Pastes"; Journal of American ceramic society, 91, 4084, 2008.
- ¹⁶⁵ R. Taylor, I.G. Richardson, and R.M.D. Brydson, "Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag", Concrete Research, 40, 971, 2010.
- ¹⁶⁶ F. Soria, "Estudio de Materiales: IV - Conglomerantes hidráulicos. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. CSIC. Madrid, 186, 1980.
- ¹⁶⁷ H. N. Stein, and J. M. Stevels, "Influence of silica on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ "; Journal of Applied Chemistry 14, 338 1964.

- ¹⁶⁸ H. M. Jennings, and P. L. Pratt, "An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period"; *Cement and Concrete Research*, 9, 501, 1979.
- ¹⁶⁹ E.M. Gartner, and J.M. Gaidis, "Hydration mechanisms I", Ed. J. Skalny, *Materials Science of Concrete*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1, 95, 1989.
- ¹⁷⁰ S.D. Wang and K.L. Scrivener, "Hydrations products of alkali activated slag cement"; *Cement and Concrete Research*, 25, 561, 1995.
- ¹⁷¹ B. W. Langan, K. Weng, and M. A. Ward, "Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement"; *Cement and Concrete research*, 32, 1045, 2002.
- ¹⁷² C. L. Hwang, D. H. Shen; "The effects of Blastfurnace slag and fly ash on the hydration of Portland cement"; *Cement and Concrete Research*, 21, 410, 1991.
- ¹⁷³ P. Pipilikaki, and M. Katsioti, "Study of the hydration process of quaternary blended cements and durability of the produced mortars and concretes"; *Construction and Building Materials*, 23, 2246, 2009.
- ¹⁷⁴ R. Arellano Aguilar, O. Burciaga Díaz, and J.I. Escalante García, "Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates"; *Construction and Building Materials*, 24, 1166, 2010..
- ¹⁷⁵ M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, and 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).
- ¹⁷⁶ M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast furnace slags"; *Cement and Concrete Research*, 41, 301, 2011.
- ¹⁷⁷ H. Cheng-Yi, R.F. Feldman, "Hydration Reactions in Portland Cement – Silica Fume Blends", *Cement and Concrete Research*, 15, 582, 1985.
- ¹⁷⁸ K. Okada, S. Nishibayashi, and M. Kawamura, In: *Proceedings of the 8th international conference on alkali-aggregate reaction*, Kyoto, 1989.
- ¹⁷⁹ D. Bonen, and S. Diamond, "Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste", *Cement and Concrete Research*, 22, 1059, 1992.
- ¹⁸⁰ A.J. Maas, J.H. Ideker, and M.C.G. Juenger, "Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume", *Cement and Concrete Research*, 37, 166, 2007.
- ¹⁸¹ R. Doug Hooton, "Canadian use of ground granulated blast-furnace slag as a supplementary cementing material for enhanced performance of concrete"; *Canadian Journal of Civil Engineering*, 27, 754, 2000.
- ¹⁸² I.G. Richardson, and J.G. Cabrera, "The nature of C-S-H in model slag-cements"; *Cement and Concrete Composites*; 22,. 259, 2000.
- ¹⁸³ H.S.Pietersen, "Reactivity of fly ash and slag in cement"; PhD Thesis, Technische Universiteit, Delft, 1993.
- ¹⁸⁴ M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, and R.F. Bleszynski, "The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes". *Cement and Concrete Research*, 29 , 1915, 1999.

- ¹⁸⁵ K.L. Scrivener, "The Effect of Heat Treatment on Inner Product C-S-H," *Cement and Concrete Research*, 22, 1224, 1992.
- ¹⁸⁶ I. Odler, Abdul-Maula, and L. Zhongya, "Effect of Hydration Temperature on Cement Paste structure," *Materials Research Society Symposium Procedure*, 85, 139, 1987.
- ¹⁸⁷ J.I. Escalante, and J.H. Sharp, "Variation of the Composition of the C-S-H in neat Portland cements cured at different temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3237, 1998.
- ¹⁸⁸ H. Uchikawa, "Effect of Blending Component on Hydration and Structure Formation", *Journal of Research Onoda Cement Company*, 38, 1986.
- ¹⁸⁹ C. Shi, P. Krivenko, D. Roy, "Alkali-activated cements and concretes". Taylor & Francis (2006).
- ¹⁹⁰ S. Sahu, S. Badger, N. Thaulow, and R.J. Lee, "Determination of water:cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy", *Cement and Concrete Composites*, 26, 987, 2004.
- ¹⁹¹ S. Diamond, "The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer", *Cement and Concrete Composites*, 26, 919, 2004.
- ¹⁹² K.L. Scrivener, and P.L. Pratt, "The characterization and quantification of cement and concrete microstructures," pp. 61-68 in *Pore Structure and Construction Materials Properties*, Proc. of 1st Int'l Cong. RILEM/AFREM, Edited by J.C. Maso, 1987.
- ¹⁹³ H. Zhao, and D. Darwin, "Quantitative backscattered electron analysis of cement paste," *Cement and Concrete Research*, 22, 695, 1992.
- ¹⁹⁴ <http://www.gimp.org/>
- ¹⁹⁵ M.T. Blanco Varela, "Propiedades Físico-químicas y Mecánicas de los Cementos con Adiciones" - XV Curso de Estudio Mayores de la Construcción, Seminario S1 del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid.
- ¹⁹⁶ O. I. Molina Bas, A. Moragues Terrades, and J. C. Gálvez Ruiz, "La influencia del cemento Portland en las propiedades mecánicas, permeabilidad y estructura porosa de los hormigones con ceniza volante", Ponencia Universidad Politécnica de Madrid.
- ¹⁹⁷ J. Zhou, G. Ye, and K. van Breugel, "Hydration process and pore structure of Portland cement paste blended with blast furnace slag". In S Tongbo, S Rongxi, Z Wensheng, &Wensheng (Eds.), *Cement & Concrete*, contribute to global sustainability. Beijing: Foreign Languages Press, 417, 2006.
- ¹⁹⁸ B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, and P. Lunk, "Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 37, 483, 2007.
- ¹⁹⁹ H.F.W. Taylor, "Bound Water in Cement Pastes and IU Significance for Pore Solution Compositions". *Microstructural Development During Hydration of Cement*. L.J. Struble and P.W. Brown. (Ed.), 85,. 47, 1987.
- ²⁰⁰ J. Baron, and J.P. Ollivier, "La durabilité des Bétons, Presse Nationale des Ponts et Chaussées", 1992.

- ²⁰¹ S. Diamond, "Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes", *Cement and Concrete Research* 11, 383, 1981.
- ²⁰² J.K. Tishmack, J. Olek, S. Diamond, and S. Sahu, "Characterization of pore solution express from high-calcium fly-ash-water pastes", *Fuel* 80, 815, 2001.
- ²⁰³ M.H. Shehata, and M.D.A Thomas, "Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete"; *Concrete and Cement Research* 32, 341, 2002.
- ²⁰⁴ T. Ramlochan, M.D.A. Thomas, and R.D. Hooton, "The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature. Part II: microstructural and microchemical investigations", *Cement and Concrete Research* 34, 1341, 2004.
- ²⁰⁵ R. Yang, C.D. Lawrence, C.J. Lynsdale, J.H. Sharp, "Delayed ettringite formation in heat-cured Portland cement mortars", *Cement and Concrete Research* 29, 17, 1999.
- ²⁰⁶ W. Brown, J.B. Bothe, "The stability of ettringite", *Advance Cement Research* 5, 47, 1993.
- ²⁰⁷ F.P. Glasser, D. Damidot, and M. Atkins, "Phase development in cement in relation to the secondary ettringite problem"; *Advance cement Research* 7, 57, 1995.
- ²⁰⁸ H. Stade, "On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides", *Cement and Concrete Research*, 19, 802, 1989.
- ²⁰⁹ S.Y. Hong, F.P. Glasser, "Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase". *Cement and Concrete Research* 29, 1893, 1999.
- ²¹⁰ S.Y. Hong, F.P. Glasser, "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina", *Cement and Concrete Research* 32, 1101, 2002.
- ²¹¹ J.J Thomas, D. Rothstein, H.M. Jennings, and B.J. Christensen, "Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes", *Cement and Concrete Research* 33, 2037, 2003.
- ²¹² W. Schwarz, "Novel cement matrices by accelerated hydration of the ferrite phase in Portland cement via chemical activation: kinetics and cementitious properties" *Advance Cement Bas Materials* 2, 189, 1995.
- ²¹³ G. Renaudin, Y. Filinchuk, J. Neubauer, and F. Goetz-Neunhoeffler, "A comparative structural study of wet and dried ettringite"; *Cement and Concrete Research* 40, 370, 2010.
- ²¹⁴ A. Bougara, J. Khatib, H. Khellafi, "Some parameters affecting the heat of hydration of blast-furnace slag cement"; 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries, Oran (Algeria), 9, 2009.
- ²¹⁵ N.B. Singh, K.N. Bhattacharjee, and A.K. Shukla, "Hydration of Portland blended cements", *Cement and Concrete Research* 25, 1023, 1995.
- ²¹⁶ M. Palacios, F. Puertas, P. Bowen, and Y.F. Houst, "Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes", *Journal of Materials Science* 44, 2714, 2009.

- ²¹⁷ M.M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, A.G. de la Torre, and M.A.G. Aranda; "Influencia de la estructura de aditivos basados en policarboxilato sobre el comportamiento reológico de pastas de cemento"; *Materiales de Construcción* 57, 65, 2007.
- ²¹⁸ J.M. Khatib, B.B. Sabir, S. Wild, "Pore size distribution of metakaolin paste"; *Cement and Concrete Research* 26, 1545, 1996.
- ²¹⁹ R. 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* 35, 1269, 2005.
- ²²⁰ J. Yajun, and J.H. Cahyadi, "Simulation of silica fume blended cement hydration", *Materials and Structures* 37, 397, 2004.
- ²²¹ J.C. Restrepo Gutierrez, O.J. Restrepo Baena, J.I. Tobon, "Efectos de la adición de metacaolín en el cemento Pórtland"; *Dyna*; 73, 131, 2006.
- ²²² I.G. Richardson, "The calcium silicate hydrates"; *Cement and Concrete Research* 38, 137, 2008.
- ²²³ I.G. Richardson, and 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* 22, 1001, 1992.
- ²²⁴ E.M. Gartner, K.E. Kurtis, P.J.M. Monteiro, "Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy" *Cement and Concrete Research* 30, 817, 2000.
- ²²⁵ G. Renaudin, Y. Filinchuk, J. Neubauer, and F. Goetz-Neunhoeffler, "A comparative structural study of wet and dried ettringite"; *Cement and Concrete Research* 40, 370, 2010.
- ²²⁶ W. Chen, and H.J.H. Brouwers, "The hydration of slag, part 1 : reaction models for alkali-activated slag", *Journal of Materials Science*, 42, 428, 2007.
- ²²⁷ W Chen, and H.J.H. Brouwers, "The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement", *Journal of Materials Science* 42, 444, 2007.
- ²²⁸ S. Bentsen, A. Selveit, "Effect of microsilica on conversion of high alumina cement. Calcium aluminate Cements", Chapman and Hall. London, 294, 1990.
- ²²⁹ J. Ding, Y. Fu, and J.J. Beaudoin, "Stratlingite formation in high alumina cement-silica fume systems: significance of sodium ions", *Cement and Concrete Research* 25, 1311, 1995.
- ²³⁰ H.G. Smolzczyck, "Durability and pore structure on very old concrete", *Dauerhaftigkeit und Porenstruktur von sehr alten Betonen*, *Beton informationen* 26, 3, 1986.
- ²³¹ S.J. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, and J. H. Bungey, "Strength development of mortars containing ground granulated blast furnace slag: effect of curing temperature and determination of apparent activation energies" *Cement and Concrete Research* 36, 434, 2006.
- ²³² H. Stade, "On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides", *Cement and Concrete Research* 19, 802, 1989.