



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS TIPO PORTLAND
MEDIANTE INDENTACIÓN INSTRUMENTADA Y CALORIMETRÍA
SEMIADIABÁTICA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

Ashanti Yoselin Martínez Morales



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: CASTRO MARTINEZ FRANCISCO MIGUEL DE JESUS**

VOCAL: **Profesor: OROZCO MENDOZA ELIGIO ALBERTO**

SECRETARIO: **Profesor: MUÑICIO VELEZ ALBERTO**

1er. SUPLENTE: **Profesor: HERNANDEZ AYALA LUIS FELIPE**

2° SUPLENTE: **Profesor: TAFOYA RODRIGUEZ MARCO ANTONIO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CRISTALOFÍSICA Y MATERIALES NATURALES

INSTITUTO DE FÍSICA

ASESOR

DR. ELIGIO ALBERTO OROZCO MENDOZA

SUSTENTANTE

ASHANTI YOSELIN MARTINEZ MORALES



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

Instituto de Física

Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales

Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán

La tesis titulada “**Estudio de la Hidratación de Cementos tipo Portland Mediante Indentación Instrumentada y Calorimetría Semiadiabática**” fue realizada íntegramente en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del Instituto de Física de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza.

Los dispositivos para los experimentos de **Indentación Instrumentada y Calorimetría Semiadiabática** fueron diseñados y construidos por el Ing. José Germaín Castro Aburto, el Técnico Ángel Osornio y el Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza.

El proyecto de investigación asociado a esta tesis recibió el apoyo del proyecto **PAPIIT IN101221** titulado: “**Pastas de Cemento como Materiales Multifuncionales**”, bajo la responsabilidad del Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza.

Índice

Lista de figuras	III
Lista de tablas.....	IV
Introducción	1
Alcance y propósito	3
Estructura de la tesis	4
Referencias bibliográficas	5

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Generalidades	7
1.2 Fabricación del cemento Portland	8
1.3 Composición del cemento Portland.....	10
1.4 Clasificación de los cementos.....	11
1.5 Química de hidratación del cemento Portland.....	12
1.6 Estructura y cohesión del CSH	14
1.6.1 Modelo de Jennings.....	15
1.6.2 Fuerza de cohesión del CSH	18
1.7 Hidratación del cemento tipo Portland.....	19
1.8 Análisis del proceso de hidratación.....	23
1.8.1 Calorimetria semiadiabática.....	25
1.8.2 Ensayo de indentación instrumentada	26
1.8.2.1 Método de Oliver y Pharr	26
1.9 Propuesta experimental	28
1.9.1 Fresa Gates Gildden.....	28
Objetivo	29
Referencias bibliográficas.....	30

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1 Estrategia experimental general.....	34
2.2 Materiales y métodos.....	35
2.2.1 Cementos	35

2.2.2 Elaboración de muestras	36
2.2.3 Calorímetro semiadiabático.....	37
2.2.4 Condiciones experimentales de las pruebas de calorimetría semiadiabática.....	39
2.2.5 Diseño de la prueba de indentación.....	40
2.2.5.1 Herramienta de indentación	41
2.2.5.2 Micromaquina de ensayos universales	43
2.2.6 Condiciones experimentales de las pruebas de indentación.....	45
Referencias bibliográficas	48

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Resultados experimentales de la Calorimetría Semiadiabática	49
3.2 Hidratación del silicato tricálcico C ₃ S	53
3.3 Resultados experimentales de las pruebas de Indentación Instrumentada	57
Referencias bibliográficas	63
Conclusiones	65

Lista de figuras

Figura 1. Escala de longitud de los diferentes agregados y productos de hidratación presentes en algunos concretos [2]	7
Figura 2. Etapas de la Fabricación del cemento Portland	9
Figura 3. Productos de la hidratación del C_3S y del C_2S	14
Figura 4. Productos de la hidratación del Aluminato Tricálcico (C_3A).	14
Figura 5. Principales modelos de la fase hidratada C-S-H	15
Figura 6. Diagrama de los planos ab y bc de la estructura de las nanopartículas de gel CSH según [9]. Nótese los átomos de calcio intercalados entre las láminas.....	16
Figura 7. Esquema de un cúmulo de nanopartículas de CSH según Jennings [12].....	16
Figura 8. Modelo de redes de cúmulos de nanopartículas según Jennings[12].....	17
Figura 9. Esquema del proceso de deshidratación-hidratación en el gel de CSH a nivel nanoscópico según [15]	18
Figura 10. Representación esquemática de las etapas de hidratación de las pastas de cemento, detectadas por métodos calorimétricos durante las primeras horas de fraguado y los primeros días de endurecimiento [21].....	20
Figura 11. Efecto de la adición de cenizas volantes (fly ash-FA, en inglés) en la curva de hidratación de pastas de cemento tipo Portland [24].....	22
Figura 12. Esquema simple de un calorímetro	25
Figura 13. Programa carga-descarga de la fuerza de indentación sobre la superficial de muestras de pasta de cemento (a). Curvas esfuerzo de indentación vs profundidad de penetración en tres zonas de diferente densidad de una pasta de cemento (figura adaptada de la ref. [36])	27
Figura 14. Fresa Gates Gildden # 6	28
Figura 15. Ensanchador Gates Gildden de numero 1 al 6 [40]	28
Figura 16. Estrategia experimental general	34
Figura 17. Probeta de cemento	36
Figura 18. Equipo para pruebas de calorimetría semiadiabática	37
Figura 19. Diagrama detallado del sistema de adquisición de datos y del calorímetro semiadiabático.....	38
Figura 20. Calorímetro semiadiabático.....	38
Figura 21. Distribución de pastas de cemento en la prueba de calorimetría semiadiabática	39

Figura 22 Curvas calorimétricas correspondientes a una muestra de cemento blanco sin moler (CB S/M) y a una muestra de cemento blanco molido (CB M) después de haber sido sometida a una molienda de alta energía durante 4 horas.....	40
Figura 23. Fresa Gates # 6 utilizada en las pruebas	41
Figura 24. Dimensiones de la zona alveolada y de la punta de la fresa Gates # 6.....	41
Figura 25. Detalles de la punta de la fresa Gates # 6 en la que se aprecian las secciones cónicas y la punta esférica. Las imágenes (SEM) fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido marca Jeol 5600LV	42
Figura 26. Imagen de la Micromáquina de ensayos universales	43
Figura 27. Esquema de las partes que integran la micromáquina de ensayos universales	44
Figura 28. Soporte para probetas	45
Figura 29. Distribución de las indentaciones en cada probeta	46
Figura 30. Configuración del soporte de acero inoxidable, la muestra de pasta de cemento y la herramienta de indentación empleada en los experimentos.....	46
Figura 31. Gráfica fuerza de indentación (Carga) profundidad de indentación (Desplazamiento) después de las primeras 10 horas de hidratación de una muestra de pasta de cemento	47
Figura 32 Gráficas calorimétricas de los tres tipos de cemento Portland estudiados.....	50
Figura 33. Zona de crecimiento acelerado del proceso de hidratación, la fase CSH a partir de la hidratación del silicato de tricálcico (C_3S).....	50
Figura 34 (a) Esquema de las etapas de las curvas calorimétricas que se obtienen mediante experimentos de calorimetría adiabática. (b) Etapas de las curvas calorimétricas detectadas en el cemento CPC R30 con el procedimiento de calorimetría semiadiabática implementado	51
Figura 35. Representación esquemática de la evolución del calor de reacción como función del tiempo de hidratación del cemento Portland [5]	52
Figura 36. Deconvolución de la curva de calorimetría semiadiabática del cemento CPC R30. En el recuadro aparece la asignación para cada uno de los picos basada en lo reportado por Boullard et al. [5].....	53
Figura 37. Representación esquemática de las etapas propuestas por Thomas para el proceso de hidratación de los granos de C_3S (adaptada de la referencia [8]).	54
Figura 38. Esquema del crecimiento de las fases hidratadas a partir de los defectos presentes en la superficie de los granos de C_3S (a). Imagen de un grano de C_3S cubierto con una membrana de productos de hidratación (b)	54
Figura 39. Modelo de red de cúmulos de nanocristales (glóbulos) según Jennings [11].	55

Figura 40. Ajuste de la ecuación de Avrami aplicado a la curva calorimétrica normalizada del Cemento Portland Compuesto CPC 30R	57
Figura 41. Curvas de Carga vs Desplazamiento (profundidad de indentación) obtenidas después de transcurridas 6 y 10 horas de hidratación de pastas de CPC R30	58
Figura 42. Gráfica de la variación de la carga aplicada durante la hidratación temprana de la pasta de CPC R30	59
Figura 43 Estudio conjunto del proceso de hidratación de una pasta de cemento mediante técnicas reológicas, calorimétricas y de indentación tipo Vicat [20].....	60
Figura 44. Curva Calorimétrica y Curva de Indentación Instrumentada de la pasta de cemento CPC R30.....	61

Lista de tablas

Tabla 1. Compuestos principales del cemento Portland [6,7]	10
Tabla 2. Tipos de cemento	11
Tabla 3. Tipos de resistencia	12
Tabla 4. Características especiales	12
Tabla 5. Calor de hidratación de los compuestos puros [6].....	22
Tabla 6. Resumen de técnicas experimentales y modelado [27]	23
Tabla 7. Composición y aplicación de los cementos utilizados [9,11]	35
Tabla 8. Resistencia de los cementos utilizados [10].....	35
Tabla 9. Características especiales de los cementos utilizados [9,11].	36
Tabla 10. Parámetros de ajuste de la ecuación de Avrami aplicados a las curvas calorimétricas normalizadas de las muestras de cementos.....	56

Introducción

En su tratado “Della Architettura” (25 AC), Marcus Vitruvius Pallio decía del polvo de cemento: “Existe [...] “un polvo que por causas naturales produce resultados asombrosos. Se encuentra en los alrededores de la bahía y en los campos alrededor del Monte Vesubio. Esta substancia, cuando se mezcla con cal y escombros, no solo da resistencia a las construcciones terrestres, incluso, cuando se construyen muelles en el mar, también se endurece bajo el agua” [1].

Fueron los Romanos los que desde el siglo I AC, emplearon sistemáticamente la mezcla de cierta clase de cenizas volcánicas calcinadas (conocidas hoy como polvo de cemento) con cal, agua y agregados pétreos (el concreto), para la construcción de una gran variedad de edificios públicos y privados, por ejemplo; Anfiteatros, Templos, Monumentos, Palacios, Acueductos, Baños Públicos etc. [2].

A través de los años, estas técnicas constructivas fueron adoptadas paulatinamente en todo el mundo y a partir del siglo XIX con el descubrimiento del Cemento Tipo Portland [3] y la incorporación del acero a los procesos constructivos, la industria de la construcción se ha desarrollado intensivamente y continua hasta nuestros días, por ejemplo, la producción anual de cemento creció exponencialmente durante el siglo XX, actualmente rebasa las 4000×10^6 toneladas al año y aún se siguen incorporando nuevos tipos de cemento basados en desarrollo tecnológicos de última generación, que se emplean para el diseño de nuevos concretos de ultra alto desempeño mecánico para aplicaciones en procesos constructivos eco-eficientes y sustentables [4,5,6].

El Cemento tipo Portland está formado por diferentes proporciones de silicatos, sulfatos y aluminatos de calcio que se obtiene al calcinar a temperaturas elevadas mezclas de ciertos minerales. Si se combina con agua, se forma una pasta que se endurece gradualmente debido a la diferente cinética de reacción de sus componentes. En el capítulo I se dan detalles del método de fabricación del cemento y de las reacciones químicas que se dan al mezclarlo con agua).

Los silicatos de calcio son los principales contribuyentes al endurecimiento de la pasta de cemento; al disolverse con agua, se forma una fase hidratada conocida como gel de CSH (por sus siglas en inglés) que constituye el principal aglutinante que une a otras fases hidratadas con las fases restantes no hidratadas de silicatos.

La estructura de este gel a nivel nano-métrico es compleja [7], uno de los modelos de estructura más aceptados para el gel es el “Modelo Globular” propuesto por Jennings [8]. En este modelo, el CSH es una fase con estructura amorfa constituida por glóbulos formados por bloques laminares de silicato de calcio de dimensiones nano-métricas, el agua está atrapada entre los bloques y entre las láminas (figuras 1, 4 y 5 de la [8]). A nivel microscópico y mesoscópico, recientemente se han propuesto nuevos modelos que describen con mayor precisión la estructura de las pastas de cemento observadas a través de microscopía electrónica de barrido [9].

En términos del desempeño mecánico, el proceso de hidratación del cemento consta de dos etapas, la primera es la del fraguado de la pasta, esta etapa transcurre durante las primeras 10 a 12 horas, a partir de hacer la mezcla del cemento con agua, la segunda es la del endurecimiento de la pasta, que empieza después del fraguado y puede durar varios meses dependiendo de las características iniciales de la pasta de cemento, es decir, de sus propiedades físico-químicas, de la cinética de la hidratación en presencia o no de aditivos, de la estructura del CSH desarrollada durante el fraguado, etc. [10, 11].

En la etapa de endurecimiento, las propiedades mecánicas de la pasta de cemento se verifican esencialmente a través de dos tipos de pruebas; a nivel macroscópico generalmente se realizan pruebas de compresión a velocidad de deformación o carga constante [12] mientras que a nivel microscópico y manoscopio se realizan pruebas de indentación instrumentada. Estas últimas pruebas han sido de gran utilidad para detectar fases hidratadas de diferente naturaleza en las pastas de cemento endurecidas [13].

El fraguado del cemento evoluciona como un proceso de percolación [14], en el cual las partículas aisladas o unidas débilmente en la pasta de cemento, se conectan a través de los productos de hidratación mencionados anteriormente [8]. Estas conexiones dan lugar al desarrollo de propiedades mecánicas medibles en la pasta de cemento, esto permite su caracterización mecánica a través de diferentes técnicas desde el inicio de la hidratación [15].

Desde el inicio de la hidratación y durante el fraguado, la pasta de cemento se comporta como “materia blanda” [16], es decir, se encuentra en un estado visco-elástico “dinámico”, en el que la viscosidad de la pasta aumenta con el tiempo hasta que deja de ser deformable con cargas relativamente pequeñas, en este punto, da inicio la etapa de endurecimiento.

La transición de fluido a sólido de las pastas de cemento puede ser detectada mediante diferentes pruebas mecánicas, por ejemplo; pruebas reológicas, pruebas de emisión acústica, pruebas de conducción de pulsos ultrasónicos y pruebas de penetración con varilla de peso fijo, conocidas como pruebas Vicat [18]. La prueba Vicat es una prueba de penetración que permite definir el tiempo de fraguado de mezclas de pastas de cemento - consultar norma ASTM C191 [19]. Se emplea fundamentalmente para definir el intervalo de “trabajabilidad” de las mezclas de pastas de cemento con agregados pétreos, esto permite hacer más eficiente el proceso de colado de las mezclas durante un proceso constructivo.

En realidad, la prueba Vicat proporciona información limitada pero suficiente para aplicaciones tecnológicas. No obstante, esta prueba es de gran utilidad cuando se le utiliza conjuntamente con otras técnicas de análisis en investigaciones básicas relacionadas con el proceso de hidratación de los cementos [20].

Alcance y propósito

En esta tesis exploramos la aplicación de un procedimiento alternativo de pruebas de penetración para investigar el proceso de hidratación de cementos tipo Portland en la zona de transición de fluido a sólido. En este procedimiento, la carga se incrementa continuamente hasta llegar a una penetración predeterminada, de manera similar a la metodología desarrollada por Oliver y Pharr para pruebas de indentación instrumentada en materiales sólidos (21). Las pruebas de penetración se realizaron con un instrumento para hacer pruebas mecánicas de tensión y compresión en muestras de pequeñas dimensiones. Este instrumento fue diseñado y construido en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales (LCMN) del IFUNAM (22). Para hacer las pruebas de penetración, se le adaptó al instrumento una varilla de alta dureza con punta esférica, con este aditamento, se realizaron pruebas de penetración durante las etapas previas al fraguado, durante el fraguado y en las primeras etapas de endurecimiento de las pastas de cemento que se investigaron. Los resultados obtenidos fueron analizados en base lo que se ha reportado en la literatura relacionada con las primeras etapas del proceso de hidratación de cementos tipo Portland.

Estructura de la tesis

La tesis consta de los siguientes capítulos y apartados.

El primer capítulo, se describe el proceso de fabricación de los cementos tipo Portland, se da una clasificación general de los diferentes tipos de cementos, sus composiciones, sus aplicaciones y se presentan las reacciones de hidratación de los componentes minerales de los cementos. En este capítulo también se explica cómo evoluciona el proceso de nucleación y crecimiento de las fases hidratadas (CSH) de las pastas de cemento durante la transición de fluido a sólido, esta sección va acompañada de la descripción de las estructuras desarrolladas en las pastas de cemento endurecidas a diferentes escalas (de la nanoscópica a la macroscópica). Finalmente, se exponen de manera general las principales pruebas calorimétricas y mecánicas que se emplean para caracterizar a las pastas de cemento durante la hidratación inicial.

En el segundo capítulo se detalla el procedimiento experimental seguido en la tesis, específicamente; el cemento empleado y su composición, las condiciones de hidratación del cemento, la instrumentación desarrollada para las pruebas calorimétricas realizadas durante la hidratación del cemento y la instrumentación para las pruebas de penetración que se realizaron durante esta etapa, en particular se describe detalladamente el instrumento empleado y las características de la varilla de alta dureza que se le adaptó al instrumento.

En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos en las pastas de cemento, mediante las pruebas calorimétricas y las de penetración instrumentada.

Estos resultados se analizan y discuten en base a los resultados obtenidos por otros investigadores a partir de técnicas diferentes para la caracterización de la transición fluido sólido de las pastas de cemento. Al final se hace una evaluación de la posibilidad de aplicar la técnica de indentación instrumentada para la caracterización sistemática de las pastas de cemento con aditivos (nano-partículas de minerales y/o fluidificantes) que favorecen su mejor desempeño mecánico.

Al final se incluye un apartado de conclusiones y recomendaciones para mejorar y ampliar el uso del procedimiento experimental propuesto.

Referencias bibliográficas

- [1] F. Ridi, *La Chimica – L'Industria* (2010), 110 – 117.
- [2] M.D. Jackson et al. *PNAS* (2014) 30, 18484 – 18489.
- [3] P. C. Hewlett (Ed) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete: 4th Ed*, Arnold, 1998, [ISBN 0-340-56589-6](#), Chapter 1
- [4] *Concret material science: Past, present and future innovations*, H. Van Damme, *Cement and Concrete Research* 112 (2018), 5 – 24.
- [5] *Nanotechnology in eco-efficient construction*, F. Pacheco-Torgal, M. V. Diamanti, A. Nazari, C. G. Granqvist eds., Woodhead Publishing limited, 2013.
- [6] *Nanotechnology in construction*, K. Sobolev, S. P. Shah eds. *Proceedings of NICOM5*, Springer 2015.
- [7] I. G. Richardson, *Cement and Concrete Research* 29 (1999), 1131 – 1147.
- [8] H. M. Jennings, *Cement and Concrete Research* 38 (2008), 275 – 289.
- [9] A. Ouiza, K Scrivener, *Cement and Concrete Research* 115 (2019) 339 – 360.
- [10] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford (2nd. Ed.) 2004, 439 pgs.
- [11] F. M. Leas, P. C. Hewlett, M. Liska, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Kidington Oxford ed. 2019.
- [12] A. Muciño, E. Orozco, *Academia XXII Primera época*, 7 (agosto 2016 – enero 2017), 13 – 23.
- [13] M. Sebastiani et al. *Materials and Design*, 97 (2016), 372 – 380.
- [14] A. Prabhu et al. *Nature Comunications*, DOI:10.1038/s41598-018-33918-6
- [15] D. P. Bentz, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008), 196 – 204.
- [16] H. Manzano et al. *Soft Matter*, 9 (2013), 7333 – 7341.
- [17] N. Roussel et al., *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 77 – 84.
- [18] G. Sant et al., *Concrete International*, 31 (2009) 53 – 58.
- [19] *Standard Test Method for Time Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle*, ASTM C 191 – 04.
- [20] R. Ylmént al., *Cement and Concrete Research*, 39 (2009), 433 – 439.
- [21] W.C. Oliver, G.M. Pahr, *Journal of Materials Research*, 19 (2004), 3 – 20.

[22] G. Castro, E.Orozco, Reporte Técnico LCMN, IFUNAM 2017.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Generalidades

El concreto es con todo, el material más usado en la industria de la construcción a nivel mundial y según las últimas evaluaciones, esto continuará y crecerá durante varios años [1]. En términos de su estructura, el concreto se puede clasificar como un material compuesto complejo que se consigue a partir de la mezcla de ciertos agregados de dimensiones que van desde lo nanoscópico (nano-partículas minerales) hasta lo macroscópico (agregados pétreos finos y/o gruesos) con agua y cemento, en general tipo Portland. En la figura 1 aparecen las escalas de longitud de los diferentes agregados del concreto, los productos que se generan durante la hidratación del cemento y las técnicas de análisis que se emplean en cada caso [2].

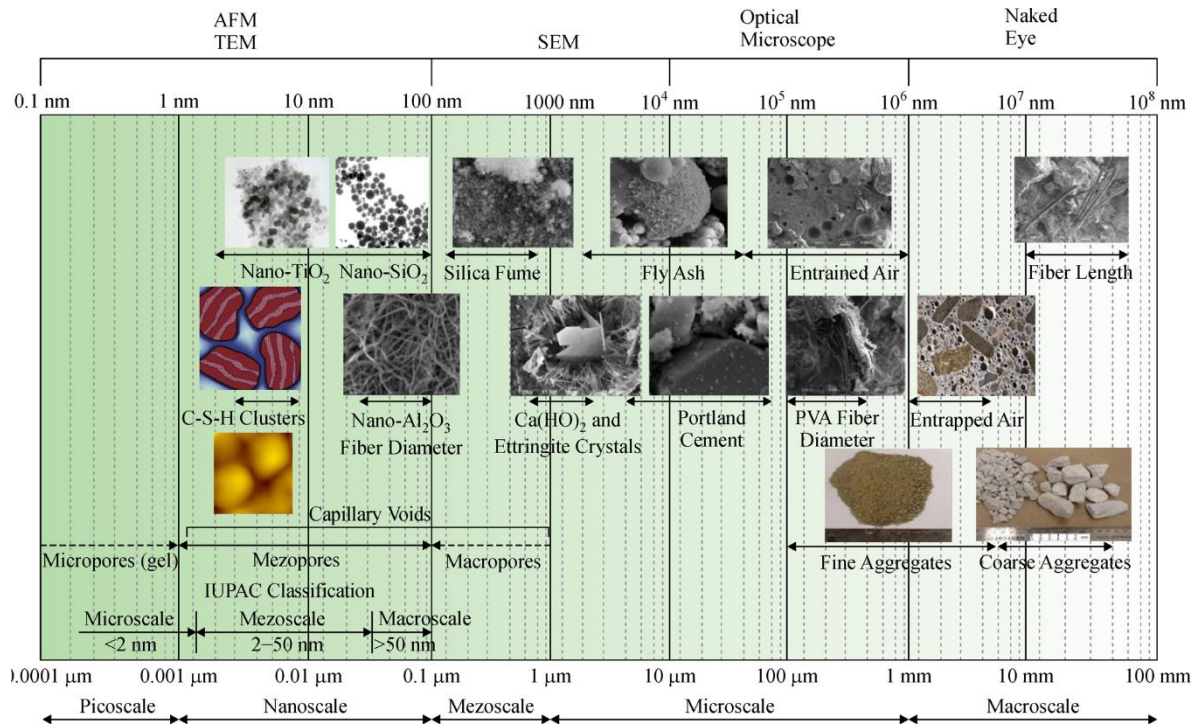


Figura 1. Escala de longitud de los diferentes agregados y productos de hidratación presentes en algunos concretos [2].

Cuando se mezcla Cemento Portland con agua en cierta proporción (del 30 al 50 % en peso) se forma una “pasta viscosa” que sufre una transición que va de un fluido a una masa sólida dentro de las primeras 10 a 15 horas. A partir de ese momento, la masa sólida generada continúa endureciéndose por varios meses e inclusive por varios años. El

aglutinante de los agregados del concreto es la pasta de cemento que al endurecerse le proporcionan la resistencia mecánica necesaria para las diferentes aplicaciones constructivas en las que se emplea ese material compuesto [3].

A lo largo de este capítulo abordaremos con más detalle aspectos relacionados con la fabricación, las reacciones químicas y los productos de hidratación del cemento Portland.

1.2 Fabricación del cemento Portland

La fabricación del cemento Portland pueden dividirse, convenientemente, en tres etapas: preparación de las materias primas, tratamiento térmico y enfriamiento, y molienda del clinker [4]. En la figura 2 se muestra el esquema general de la fabricación del cemento Portland y a continuación se describen las etapas.

1. Preparación de las materias primas.

Las materias primas para la elaboración del cemento Portland son: roca caliza (CaO), sílice (SiO_2), alúminas (Al_2O_3) y hematites (Fe_2O_3) y otros minerales en menor proporción (óxidos), las cuales son extraídas de canteras. Las materias primas son trituradas y molidas en proporciones adecuadas, formando un polvo fino y homogéneo llamado crudo; estos procesos se pueden llevar a cabo por vía seca o húmeda. La trituración se lleva a cabo en dos fases, la relación de los tamaños de entrada y salida en cada fase es del orden de 4:1 y 10:1, según el tipo de triturador y material. La roca triturada se muele después, normalmente en molinos de bolas y tubos [4].

2. Tratamiento térmico.

El crudo, es llevado a 1000°C por un precalentador de ciclones y en consecuencia se elimina toda el agua y se libera CO_2 . Posteriormente el crudo es alimentado al horno rotario, que está constituido por un tubo cilíndrico de acero con longitudes de 40 a 60 m y con diámetros de 3 a 6 m, que es revestido interiormente con materiales refractarios, que gira lentamente alrededor de un eje inclinado algunos grados con respecto a la horizontal [4,8]. El horno alcanza un rango de temperatura de 1500 a 1600°C , alrededor de 1450°C el crudo funde y reacciona, formando nuevos compuestos, el sólido resultante es conocido como clinker.

3. Enfriamiento y molienda del clinker.

A la salida del horno, el clinker se introduce en el enfriador, que inyecta aire frío del exterior para reducir su temperatura de los 1 400°C a los 100°C [5]. Al Clinker enfriado se le agrega yeso 4-5 %, para después ser molidos. Los molinos pueden ser de rodillos y de bolas, este último consiste en un gran tubo que rota sobre sí mismo y que contiene bolas de acero en su interior [5]. Finalmente se obtiene un polvo fino y homogéneo conocido como cemento, que es almacenado en silos.

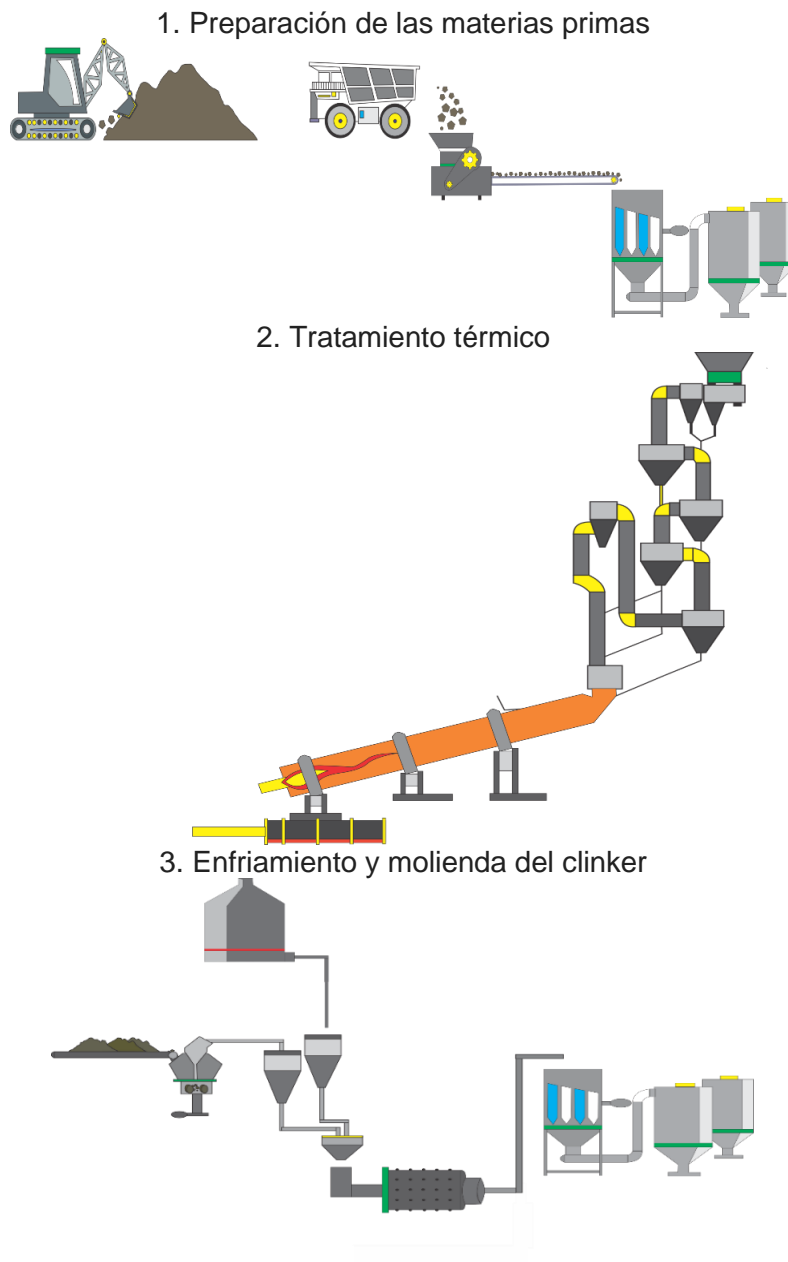


Figura 2. Etapas de la Fabricación del cemento Portland.

1.3 Composición del cemento Portland

Los compuestos principales del cemento son cuatro y se presentan en la tabla 1, junto con sus fórmulas abreviadas. Estas abreviaturas son empleadas por los químicos del cemento: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃ [6].

Tabla 1. Compuestos principales del cemento Portland [6,7].

Nombre del compuesto	Composición de óxido	Abreviatura
Silicato tricálcico	3CaO*SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico	2CaO*SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO*Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato cálcico	4CaO*Al ₂ O ₃ *Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

En los cementos comerciales, los silicatos de calcio contienen pequeñas impurezas de alguno de los óxidos existentes en el clinker. Las características de los compuestos principales son las siguientes [7]:

Silicato tricálcico (C₃S), también llamado alita, componente mayoritario constituye del 46 al 70%. Responsable del inicio del proceso de fraguado, endurecimiento rápido, alta temperatura de hidratación y alta fortaleza.

Silicato dicálcico (C₂S), conocido como belita, constituye del 20 al 30%. Reacciona lentamente con el agua, endurecimiento lento y uniforme, baja temperatura de hidratación. Existen cuatro posibles polimorfos del silicato dicálcico: α , α' , β y γ . El polimorfo β - C₂S es la fase normalmente presente en el clinker. Es un polimorfo con grandes propiedades cementantes y se logra su formación enfriando rápidamente el clinker.

Aluminato tricálcico (C₃A), presente de un 5 a 12 %. Reacciona rápidamente con el agua; en grandes cantidades presenta una solidificación rápida, alta temperatura de hidratación, tendencia a la contracción y sensibilidad al agua sulfatada.

Ferroaluminato cálcico (C₄AF), se encuentra de un 5 a 12 %. Reacciona rápidamente con el agua, presenta un endurecimiento lento y resistencia al agua sulfatada.

Además de los compuestos principales citados en la tabla 1, existen algunos compuestos menores tales como MgO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O y Na₂O, que generalmente no sobrepasan de un pequeño porcentaje del peso del cemento. Dos de los compuestos menores son de interés: los óxidos de sodio y potasio, Na₂O y K₂O, conocidos como álcalis [8].

1.4 Clasificación de los cementos

De acuerdo con la norma NMX-C-414-ONNCCE-2014, los cementos se clasifican tomando en cuenta tipo, clase y características especiales. La clasificación se muestra a continuación en las tablas 2, 3, 4 [9,10]:

- Tipo: definido por la muestra de sus componentes.

Tabla 2. Tipos de cemento

Tipo	Denominación
CPO	Cemento Portland Ordinario
CPP	Cemento Portland Puzolánico
CPEG	Cemento Portland con Escoria Granulada de Alto Horno
CPC	Cemento Portland Compuesto
CPS	Cemento Portland con Humo Sílice

A continuación, se presentan la combinación de clinker y agregados (sulfato de calcio, materiales puzolánicos, escoria de alto horno, caliza, escoria granulada de alto horno y humo de sílice) que dan origen a los diferentes tipos de cemento y algunos de sus usos:

Cemento Portland Ordinario (CPO), se obtiene combinando clinker y sulfato de calcio. Es excelente para construcciones en general, zapatas, columnas, trabes, castillos, dalas, muros, losas, pisos, pavimentos, etc.

Cemento Portland Compuesto (CPC), se produce a base de clinker, sulfato de calcio, materiales puzolánicos, escoria del alto horno y caliza. Presenta excelente durabilidad en prefabricados para alcantarillados y a los concretos les proporciona una mayor resistencia química y menor desprendimiento de calor.

Cemento Portland Puzolánico (CPP), se produce a partir de clinker, materiales puzolánicos y sulfato de calcio. Especialmente diseñado para la construcción sobre suelos salinos. El mejor para obras expuestas a ambientes químicamente agresivos.

Cemento Portland con Escoria Granulada de Alto Horno (CPEG), resulta de la combinación de clinker, escoria granulada de alto horno y sulfato de calcio.

Cemento Portland con Humo Sílice (CPS), se combina clinker, humo de sílice y sulfato de calcio.

- Clase: definido por la resistencia a la compresión a una edad específica (3 y/o 28 días).

Tabla 3. Tipos de resistencia

Clase Resistente
20
30
30R
40
40R

- Características especiales: definido por su comportamiento en pruebas de resistencia a los sulfatos, reacción álcali agregado, calor de hidratación y blancura.

Tabla 4. Características especiales

Características Especiales
RS- Resistente a los sulfatos
BRA-Baja Reactividad Álcali Agregado
BCH-Bajo Calor de Hidratación
B-Blanco

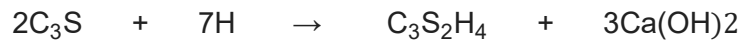
1.5 Química de hidratación del cemento Portland

En presencia de agua, los silicatos y aluminatos del cemento Portland forman productos de hidratación, que al final resultan en una pasta endurecida de cemento [6].

Los productos de hidratación del cemento son químicamente iguales a los productos de hidratación de los componentes individuales en condiciones similares, con la salvedad de que los productos de reacción pueden ejercer influencia entre sí o interactuar con los demás compuestos presentes. [8].

Las reacciones de hidratación pueden representarse de la siguiente manera:

- Para el silicato tricálcico (C₃S)

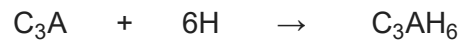


- Para el silicato dicálcico (C₂S):



Ambos silicatos requieren aproximadamente la misma cantidad de agua para hidratarse, pero C₃S produce más del doble de Ca(OH)₂ o Portlandita que el que se produce por la hidratación del C₂S. El producto más importante y principal por su alta resistencia es un silicato cálcico hidratado amorfo (C-S-H), a veces denominado C-S-H gel, o gel tobermorita [7].

- Para aluminatos (C₃A)



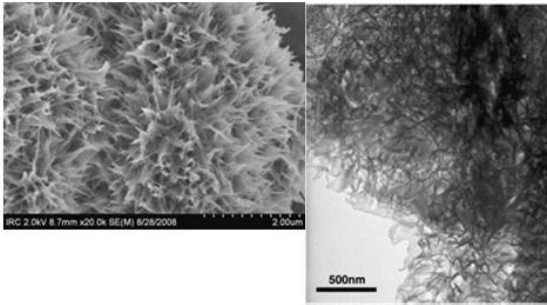
Se requiere una mayor proporción de agua que para la hidratación de los silicatos. La cantidad de C₃A es comparativamente pequeña, la reacción de C₃A puro con agua es muy rápida y podría conducir a un fraguado instantáneo que se evita al añadir yeso a la escoria del cemento [6].

En una reacción compleja, el yeso, en presencia de Ca (OH)₂ actúa retardando la hidratación del C₃A. Su acción da lugar a la formación de aluminosulfatos tales como la etringita [7]. La etringita a su vez reacciona con C₃S formando monosulfato.

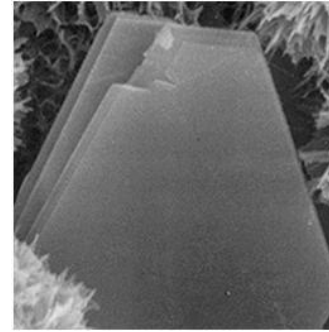
En la figura 3 y 4 se muestran las imágenes de estos productos a nivel microscópico [11].

De esos productos, el que define el comportamiento mecánico de las pastas de cemento es el C-S-H, la aportación de las otras fases hidratadas es esencialmente marginal y en general funcionan como material de relleno ya que normalmente crecen en las cavidades presentes en las pastas.

En el siguiente apartado analizaremos con más detalle algunos aspectos de la estructura a nivel nanoscópico y mesoscópico del C-S-H (figura 1).

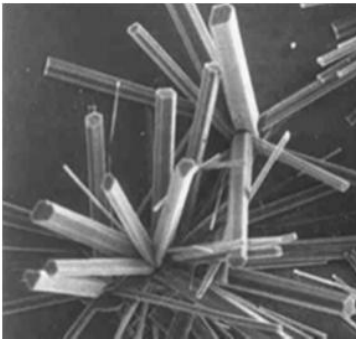


Estructura del gel amorfo de
CSH (Silicato de Calcio hidratado)

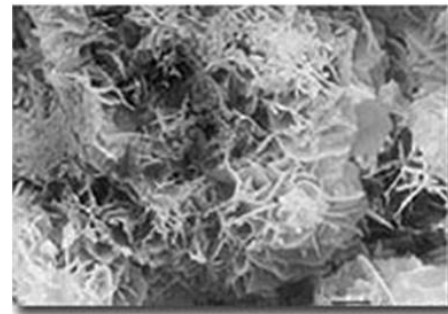


Estructura laminar de Portlandita
(Hidróxido de calcio)

Figura 3. Productos de la hidratación del C_3S y del C_2S .



Estructura de agujas de la Etringita



Estructura alveolar del Monosulfato

Figura 4. Productos de la hidratación del Aluminato Tricálcico (C_3A).

1.6 Estructura y cohesión del C-S-H

El aglutinante fundamental de las pastas de cemento es el silicato de calcio hidratado (C-S-H) y en consecuencia es el que le proporciona a estas su resistencia a la fractura a corto y largo plazo. Por eso durante muchos años ha sido muy importante el estudio de la estructura de esta fase hidratada a nivel mesoscópico y nanoscópico para entender sus propiedades mecánicas y los factores que las modifican. Desde mediados del siglo pasado se han propuesto varios modelos que describen la estructura del C-S-H, estos modelos se agrupan en dos clases, los modelos tipo laminar y los modelos tipo coloidal de estos, los más relevantes son los propuestos por Powers y Brownyear (1946), Feldman y Sereda (1968) y a principios de este siglo los modelos coloidales propuestos por Jennings (2000, 2008) [12], en los tres casos la cantidad de agua incorporada y su distribución entre

láminas o entre las partículas coloidales juega un papel fundamental en las propiedades fisicoquímicas del silicato de calcio hidratado. En la figura 5 aparecen los esquemas de estos modelos.

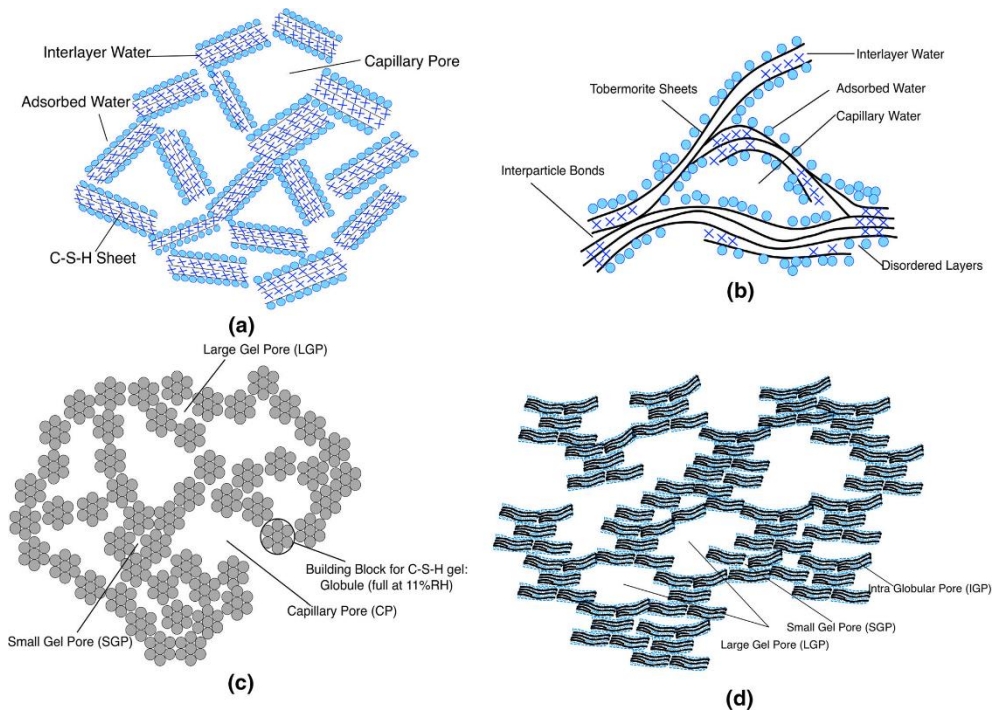


Figura 5. Principales modelos de la fase hidratada CSH.

1.6.1 Modelo de Jennings

De todos los modelos, el modelo Coloidal de Jennings es el que aparentemente permite explicar la mayoría de las propiedades fisicoquímicas de las pastas de cemento (modelos c y d de la figura 5) [12]. En su modelo, Jennings considera al C-S-H como un gel de nanopartículas con estructuras nanocristalinas laminares similares a las de la Tobermorita [13], en donde cada lámina está formada por cadenas de poliedros Ca-O en coordinación eptahédrica cubiertas por átomos de Si en coordinación tetrahédrica y átomos de calcio entre las láminas (ver figura 6), una descripción más detallada de la estructura cristalina de estas nanopartículas aparece en la referencia [14].

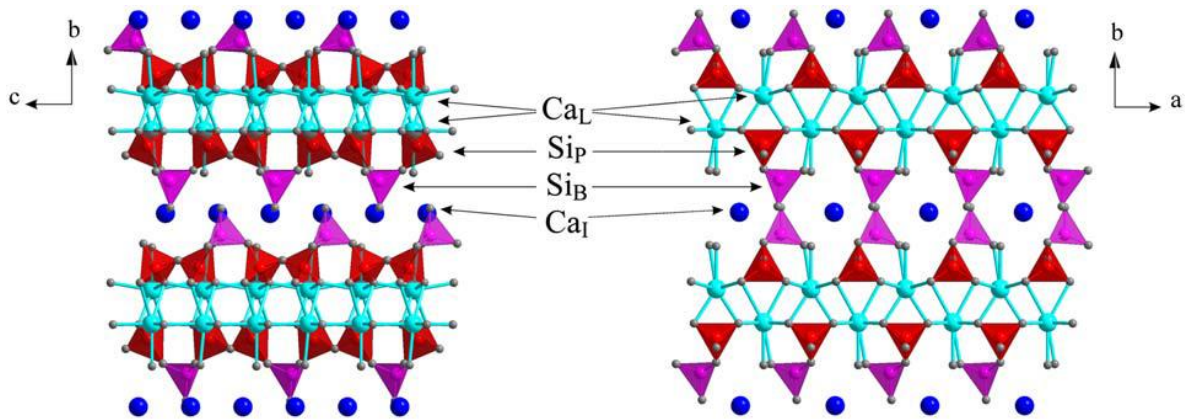


Figura 6. Diagrama de los planos ab y bc de la estructura de las nanopartículas de gel CSH según [9]. Nótese los átomos de calcio intercalados entre las láminas.

Estas nanopartículas coalescen en forma de cúmulos durante las primeras etapas de hidratación del C_3S y del C_2S , un esquema de estos cúmulos aparece en la figura 7.

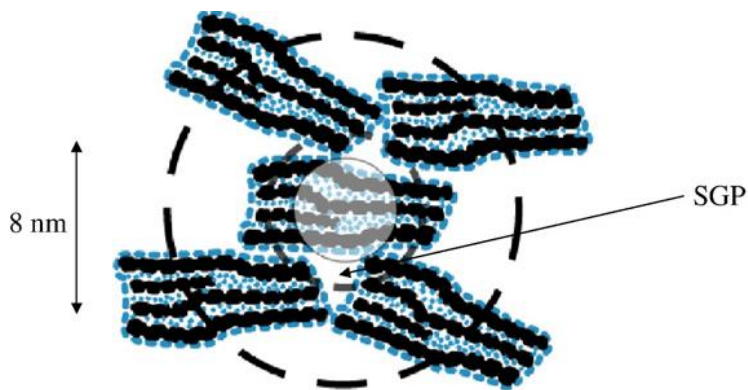
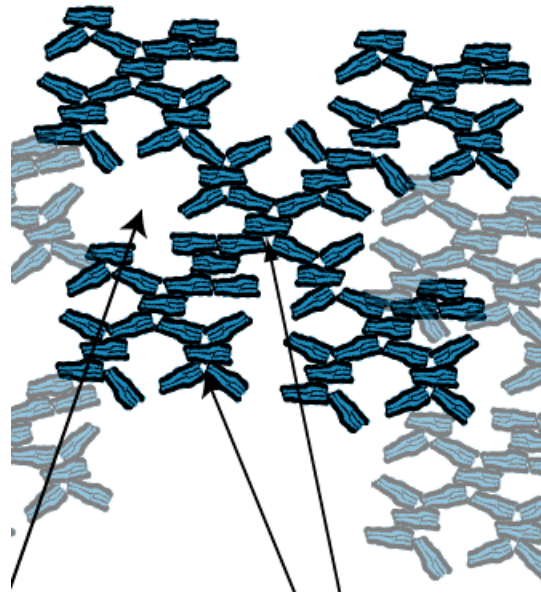


Figura 7. Esquema de un cúmulo de nanopartículas de CSH según Jennings [12].

Dichos cúmulos contienen agua atrapada en la superficie y entre las láminas de las nanopartículas y además en los poros de pequeñas dimensiones ($\approx 2-4$ nm) entre las nanopartículas, señalados como SGP en la figura 7.

A medida que transcurre la hidratación de los silicatos de calcio, los cúmulos se integran a su vez en redes amorfas como la que aparece representada en la figura 8.



Poros de 6 – 12 nm

Poros de 2 – 4 nm

Figura 8. Modelo de redes de cúmulos de nanopartículas según Jennings [12].

En la estructura de las redes de cúmulos de Jennings aparecen poros de mayores dimensiones ($\approx 6\text{-}12\text{ nm}$) en los que también hay agua atrapada.

Según Jennings [15], existen cuatro tipos de agua atrapada en la estructura del gel de CSH:

- Agua entre las láminas que ocupan espacios del orden de 1nm.
- Agua en los poros del gel de tamaño del orden de 1 a 10nm
- Agua en los poros capilares de ancho superior a los 10nm
- Agua superficial, es la capa delgada de agua absorbida en la superficie de poros vacíos.

Según el modelo, los diferentes tipos de agua pueden salir y entrar isotérmicamente de la estructura del gel cuando se presentan variaciones en la humedad relativa ambiental, tal como sucede con las zeolitas, la sílica gel y ciertas arcillas. En la figura 9 aparece un modelo de deshidratación-hidratación del gel de CSH a nivel nanoscópico.

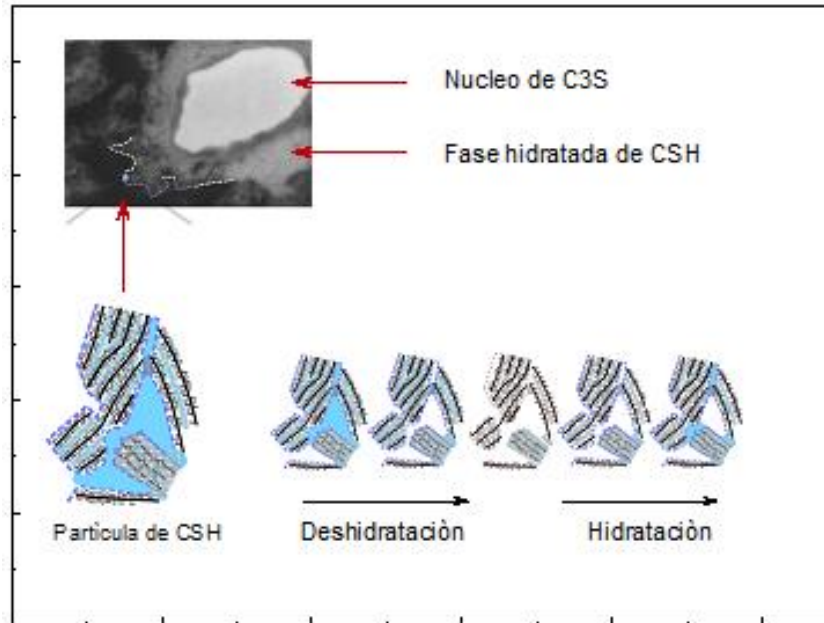


Figura 9. Esquema del proceso de deshidratación-hidratación en el gel de CSH a nivel nanoscópico según [15].

1.6.2 Fuerza de cohesión del C-S-H

El proceso de disolución, difusión y precipitación que ocurre durante la hidratación de los componentes del cemento tipo Portland es conocido desde finales del siglo XIX. Le Chatelier (1887) y más tarde W. Michaelis [4,7], reconocieron la existencia de materia coloidal y cristalina en el cemento hidratado, que se forman a partir de soluciones sobresaturadas que se generan durante la disolución de los silicatos y aluminatos de calcio. Sin embargo, en esa época no se conocían los mecanismos de cohesión que le dan consistencia mecánica a las pastas de cemento endurecidas.

Es hasta finales del siglo XX y principios del XXI que se ha podido construir una imagen clara relacionada con la estructura del C-S-H y con las fuerzas de cohesión que le dan estabilidad mecánica, esto, debido a que para entonces ya se contaba con herramientas de cálculo y modelación computacional poderosas (véase por ejemplo [16]) y diversas técnicas de análisis fisicoquímico que permiten estudiar con detalle la estructura del C-S-H a escalas que van desde los nanómetros hasta las micras [17].

Ahora con la información existente, se ha podido confirmar que el modelo de Jennings (sección 1.6.1) es adecuado para explicar ciertos parámetros mecánicos que se obtienen a partir de mediciones de pruebas reológicas durante la etapa de fluido del C-S-H (primeras

10 a 15 horas después del inicio del proceso de hidratación) [18]. Este modelo también se ha utilizado para simular teóricamente los valores de las constantes elásticas que se obtienen a partir de pruebas de nanoindentación instrumentada en muestras endurecidas de C-S-H [19].

Con base en el modelo de Jennings, las fuerzas de cohesión del C-S-H tendrían su origen a dos niveles, uno correspondería a los cúmulos de nanopartículas como los que se representan en la figura 7 y otro a las redes de cúmulos representados en la figura 8.

En el primer caso, la fuerza se ha estimado mediante cálculos *ab initio* de la minimización de la energía de interacción que se da entre nanopartículas a escala subnanométrica ($d < 1\text{nm}$), aplicando el método de Hartree-Fock para resolver la ecuación de Schrödinger.

En el segundo, se han usado simulaciones Montecarlo para determinar la presión de interacción entre las paredes de las nanopartículas de C-S-H considerando una configuración que contempla distancias de separación de 1 a 10nm entre paredes y que además incluye una solución de iones disueltos con libertad de movimiento entre ellas.

Los resultados obtenidos en ambos casos, parecen indicar que las fuerzas de cohesión entre las partículas de C-S-H tienen una naturaleza doble; por un lado, están las de corto alcance ($d < 1\text{nm}$), es decir, las de contacto entre partículas que se deben a enlaces iónico-covalentes y por otro, las de “mediano alcance” ($1\text{nm} < d < 10\text{nm}$) que son fuerzas de naturaleza iónica y electrostática entre las superficies de las partículas, mediadas por agua con iones disueltos con movimiento libre.

Un análisis más detallado relacionado con la naturaleza de las fuerzas de cohesión del C-S-H puede consultarse en el artículo de J. Pellenq y H. Van Damme [20] y en las referencias incluidas en él.

1.7 Hidratación del cemento tipo Portland

Puesto que las reacciones de hidratación de los componentes del cemento tipo Portland son exotérmicas, la rapidez de evolución del calor desprendido es una indicación de la rapidez de la hidratación de esas componentes. La medición del calor desprendido como función del tiempo se hace mediante pruebas de calorimetría adiabática [3], en la figura 10 aparece una representación esquemática del tipo de curvas que se obtienen a partir de este tipo de pruebas.

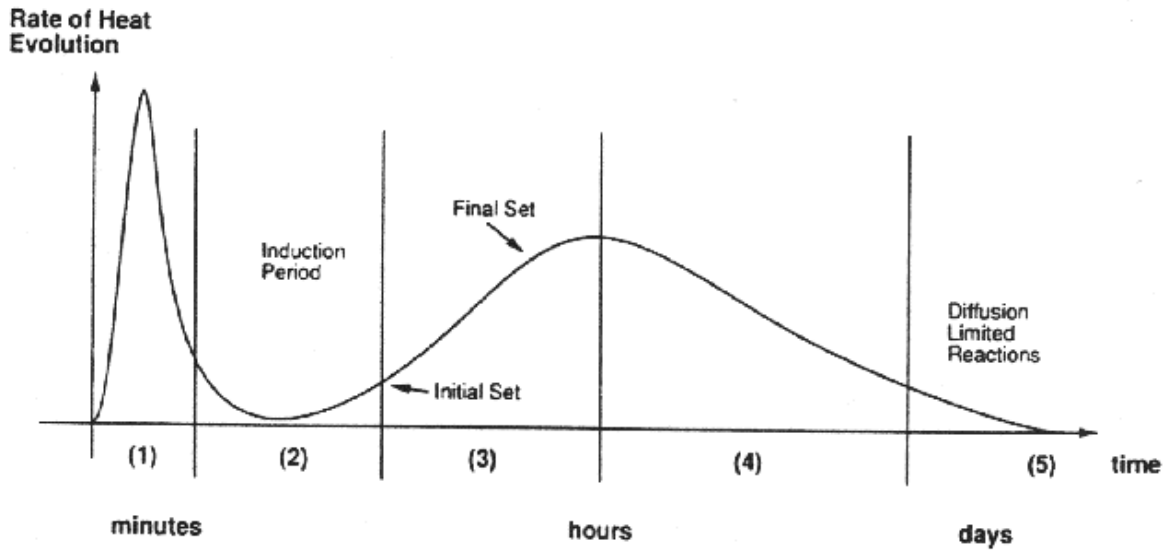


Figura 10. Representación esquemática de las etapas de hidratación de las pastas de cemento, detectadas por métodos calorimétricos durante las primeras horas de fraguado y los primeros días de endurecimiento [21].

Para su interpretación, la curva calorimétrica se divide en etapas, la más común es la representada en la figura 10. En este caso se trata de cinco etapas durante las cuales se suceden una serie de reacciones y transformaciones que dan lugar a la formación de los productos de hidratación que aparecen en la figura 3 y 4. Entre las etapas 3 y 4 se da la transición de fluido a sólido en la pasta de cemento hidratada, a partir de ese punto, inicia el proceso de endurecimiento que continúa por meses o años. Una descripción más detallada de lo que sucede en cada etapa es la siguiente:

1. Reacción inicial muy rápida del C_3A con agua, caracterizada por desprendimiento elevado de calor, formación de la etringita.
2. Período de nucleación (o período de latencia), que dura poco tiempo (menos de 2 horas), se caracteriza por una evolución de calor muy baja. Determina la iniciación del fraguado.
3. Período de aceleración, caracterizado por la formación acelerada del CH y del C-S-H a partir, principalmente, de la hidratación del C_3S . Determina la finalización del fraguado, en esta etapa se forma el monosulfato a partir de la etringita.

4. Periodo de desaceleración, caracterizado por la formación continua de productos de hidratación controlada por procesos difusivos. Determina la rapidez de endurecimiento temprano.
5. Un período de reacción lenta y continua, llamado período de difusión, porque la velocidad de hidratación se determina por la difusión de las especies que reaccionan desde la solución a través de las fases hidratadas, hasta alcanzar las partículas anhidras. Determina la rapidez de endurecimiento a largo plazo.

Una descripción detallada de las etapas y mecanismos de hidratación de los silicatos de calcio y los otros componentes del cemento tipo Portland puede consultarse en los artículos de K. Scrivener et al. y J. W. Bullard et al. (2011) [22].

Las necesidades constructivas modernas han impulsado el desarrollo de una gran variedad de concretos para aplicaciones específicas (sección 1.4), por ejemplo, la mejora del desempeño mecánico de los concretos no se limita a la búsqueda de agregados pétreos de mejor calidad, también se optimizan las mezclas de estos con las pastas de cemento y últimamente, para fabricar pastas de cemento aplicadas al desarrollo de “Concretos de Ultra alto Desempeño” (UHPC, por sus siglas en inglés) se recurre a la sustitución de cierta proporción de cemento por materiales de relleno con dimensión de partícula que van desde las micras a los nanómetros, con esto, se consigue incrementar la densidad de empaquetamiento de las mezclas de las pastas de cemento con agregados pétreos [23].

El empleo de estos materiales de relleno modifica la forma y la extensión de la curva calorimétrica de las pastas de cemento, según sea la cantidad y el tipo de partículas que sean utilizadas. En la figura 11 se muestra la variación de las curvas calorimétricas de una pasta de cemento modificada con diferentes proporciones de cenizas volantes. Otros factores que también modifican el proceso de hidratación inicial de las pastas de cemento son: el tipo de cemento que se hidrata, el tamaño de las partículas del cemento empleado, la proporción agua-cemento y la temperatura a la que se lleva a cabo la hidratación [24]. Además, también influyen notablemente en el proceso de hidratación la adición de aceleradores y retardadores de la reacción, así como el empleo de fluidificantes de origen orgánico que provocan el crecimiento más denso y homogéneo del C-S-H [25].

El calor que se libera durante las primeras horas de la hidratación de las pastas de cemento varía en cada caso de acuerdo a los mismos parámetros que alteran la forma de la curva

descritos anteriormente. Como referencia para tener una idea del calor total involucrado en el proceso, en la tabla 5 se muestran los calores de hidratación para los componentes principales del cemento tipo Portland sin aditivos. En este caso, la cantidad total de calor liberada por la reacción de hidratación sería la suma de sus componentes.

Tabla 5. Calor de hidratación de los compuestos puros [6].

Compuesto	Calor de hidratación	
	J/g	Cal/g
C ₃ S	502	120
C ₂ S	260	62
C ₃ A	867	207
C ₄ AF	419	100

En general, para el promedio usual de cementos Portland, se puede decir de manera aproximada que la mitad del calor total se libera entre el primer y el tercer día después de la mezcla, tres cuartas partes después de siete días y casi el 90 % después de seis meses [6].

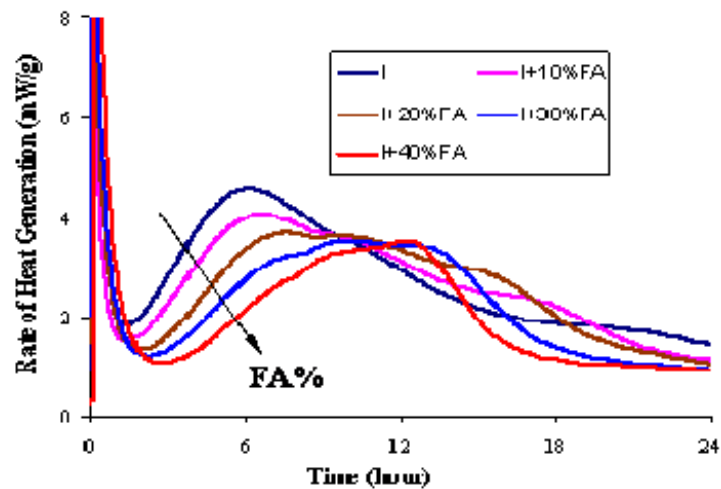


Figura 11. Efecto de la adición de cenizas volantes (fly ash-FA, en inglés) en la curva de hidratación de pastas de cemento tipo Portland [24].

1.8 Análisis del proceso de hidratación

Existen diferentes tipos de procedimientos que permiten estudiar la evolución de otras propiedades físicas de las pastas de cemento relacionadas con el proceso de hidratación [26]. En la tabla 6 se muestra el resumen de algunas técnicas (para algunas de estas técnicas no hay norma establecida o se encuentra en desarrollo).

De entre todas, destacan las pruebas mecánicas que permiten medir el desempeño mecánico de las pastas durante su etapa de fluido (pruebas reológicas, por ejemplo) y las que permiten determinar el momento de la transición de materia fluida a materia sólida de las pastas (prueba de indentación de Vicat).

Tabla 6. Resumen de técnicas experimentales y modelado [27].

Técnica	Estímulo / condiciones de curado	Medida Respuesta del material	Destructivo (Si/No)	Ejecución (Lab /Sitio)	Interpretación de la solidificación	Interpretación de la hidratación	Variabilidad de la técnica	Norma ASTM (Conceptual)
Contracción química	Pasivo Saturado	Volumen de agua absorbida	No	Laboratorio	Divergencia entre curva química y curva de deformación autógena	Relación entre el cambio de volumen interno instantáneo y el final	± 5%, basado en tres pruebas entre 1 h y 24 h	ASTM C1608
Deformación autógena	Pasivo Sellado	Cambio en el volumen externo	No	Laboratorio	Divergencia entre curva química y curva de deformación autógena	N / A	± 5%, basado en tres pruebas entre 1 h y 24 h	En desarrollo
Conductividad de la pasta de cemento	Aplicación de un estímulo de CA de bajo voltaje Sellado	Cambio en la conductividad	No	Laboratorio	Cambio máximo en la curva de conductividad	N / A	± 5% para diferentes muestras de una mezcla dada	N / A
Emisión acústica	Pasivo Sellado	Cavitación de los vacíos de aire	No	Laboratorio / Sitio	Aumento dramático de los eventos acústicos	N / A	N / A	N / A
Aguja de Vicat	Penetración por una aguja pesada Sellado	Resistencia a la penetración	Sí	Laboratorio / Sitio	Profundidad de penetración de 25 mm (ajuste inicial)	N / A	12% para un solo operador (ASTM C191)	ASTM C191

Conducción de pulso ultrasónico	Transmisión de un pulso ultrasónico Sellado	Aumento de la velocidad de onda	No	Laboratorio / Sitio	Aumento dramático en la velocidad de conducción del pulso	N / A	+ 5% para diferentes muestras de la misma mezcla.	ASTM C597
Reología de la pasta de cemento	Aplicación de un esfuerzo de corte a una tasa de corte específica en la muestra Sellado	Aumento del límite de elasticidad medido.	Sí	Laboratorio	Aumento dramático en el esfuerzo de rendimiento	N / A	± 10% para pruebas en la misma mezcla	En desarrollo
Calorimetría isotérmica	Pasivo Sellado	Evolución del calor	No	Laboratorio	N / A	Relación de liberación de calor instantánea	± 2% para pruebas en la misma mezcla	En desarrollo
Calorimetría semi-adiabática	Pasivo Sellado	Perfil de evolución de la temperatura	No	Laboratorio / Sitio	Aumento drástico en la temperatura de la muestra.	Balance energético.	Depende de la pérdida de calor de la instalación experimental.	N / A
Pruebas del anillo restringido	Pasivo Sellado	Cambio en la tensión	Sí	Laboratorio	Desarrollo de la tensión de contracción restringida	N / A	± 10% para pruebas en la misma mezcla	ASTM C1581
Modelado numérico (CEMHYD3D)	Generación de estado inicial de microestructura Sellado / Saturado.	Aumento del desarrollo de la microestructura (percolación).	Pruebas virtuales	Laboratorio	Percolación de sólidos	La fracción masiva de clinker de cemento que reaccionó	± 2% para DOH, ± 30 min para el conjunto, sujeto a calibración inicial	N / A

Contar con una amplia variedad de técnicas permite describir con más detalle los cambios en las propiedades de los diferentes tipos de cemento o en determinar la influencia de distintos agregados, consideramos especialmente útiles dos: calorimetría semiadiabática y ensayos de indentación instrumentada. En las siguientes secciones se explicará un poco más de ellas.

1.8.1 Calorimetría semiadiabática

La calorimetría estudia el intercambio de calor, en diferentes procesos, mediante un instrumento denominado calorímetro, que mide el cambio de energía en un sistema al operar un proceso [28]. De manera general un calorímetro (figura 12) consta de las siguientes partes [29]:

- Vaso calorimétrico (recipiente interior), donde tiene lugar el proceso y está integrado a un sistema de aislamiento para disminuir las pérdidas de calor.
- Dispositivo para medir cambios de temperatura.
- Dispositivo para calentamiento, suministra calor para mantener la temperatura de la muestra y el entorno lo más cercano posible.
- Dispositivo de mezcla de componentes, para asegurar la uniformidad de la temperatura en la mezcla.
- Camisa exterior, es una estructura aislante que se encuentra alrededor del vaso calorimétrico.

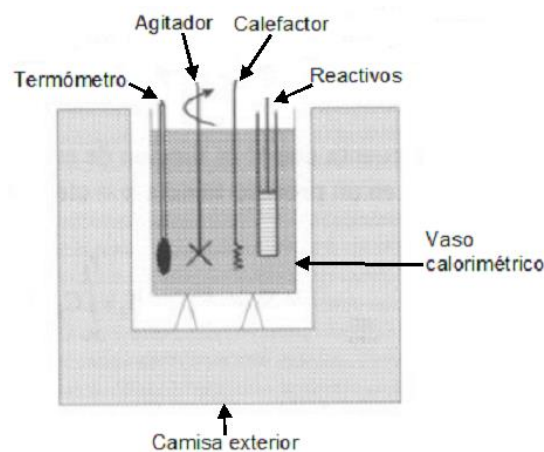


Figura 12. Esquema simple de un calorímetro.

Usualmente se utiliza la calorimetría adiabática para obtener las curvas de hidratación de las pastas de cemento (figura 10) y gracias al control de temperatura proporciona patrones de hidratación muy repetibles [30].

Las curvas de hidratación, proporcionan información relativa a las características de fraguado de las pastas de cemento.

Un calorímetro adiabático es una aproximación al modelo ideal en la práctica no sucede así, mediante un dispositivo de calentamiento se mantiene la temperatura de la camisa exterior y el vaso calorimétrico lo más cercano posible para minimizar los efectos de la pérdida de calor.

Una alternativa a la calorimetría adiabática es utilizar la calorimetría semiadiabática para caracterizar el desempeño a edad temprana de los materiales a base de cemento. La configuración experimental para las mediciones de calorimetría semiadiabática puede ser bastante sencilla, habiéndose obtenido resultados aceptables utilizando una taza de café con un solo termopar o un termómetro incrustado en la muestra de cemento [31].

El uso de este tipo de materiales vuelve al equipo menos costoso comparado con los usados para calorimetría adiabática.

1.8.2 Ensayo de indentación instrumentada

La prueba consiste en presionar un indentador sobre la superficie y registrar la carga y los desplazamientos tanto durante la aplicación de la carga como en la descarga. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que no es necesario determinar el área de la huella residual a partir de una imagen, sino que ésta puede derivarse a partir del análisis de los datos de carga profundidad de penetración del indentador. El resultado de una prueba de indentación instrumentada es básicamente una curva que relaciona la fuerza aplicada con la profundidad de penetración [32, 33, 34].

Una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es demasiado pequeña para ser resuelta con precisión mediante microscopía óptica. Esto sucede habitualmente en medidas de dureza de capas finas donde es necesario usar cargas muy bajas (décimas de mN). Oliver y Pharr en 1992, quienes propusieron un método para la interpretación de los ensayos de nanoindentación, método que hasta hoy en día es el más utilizado [32,35].

1.8.2.1 Método de Oliver y Pharr

En el método de Oliver y Pharr, primero se aplica una carga máxima predeterminada a velocidad constante sobre la superficie pulida de un material, simultáneamente se mide la profundidad de penetración conforme se aplica la carga. En seguida, la carga se relaja hasta cero (también a velocidad constante). A partir de la gráfica carga vs profundidad de penetración es posible deducir parámetros mecánicos relacionados con el comportamiento

elasto-plástico de la superficie del material investigado, a profundidades del orden de decenas o centenas de nm (figura 13).

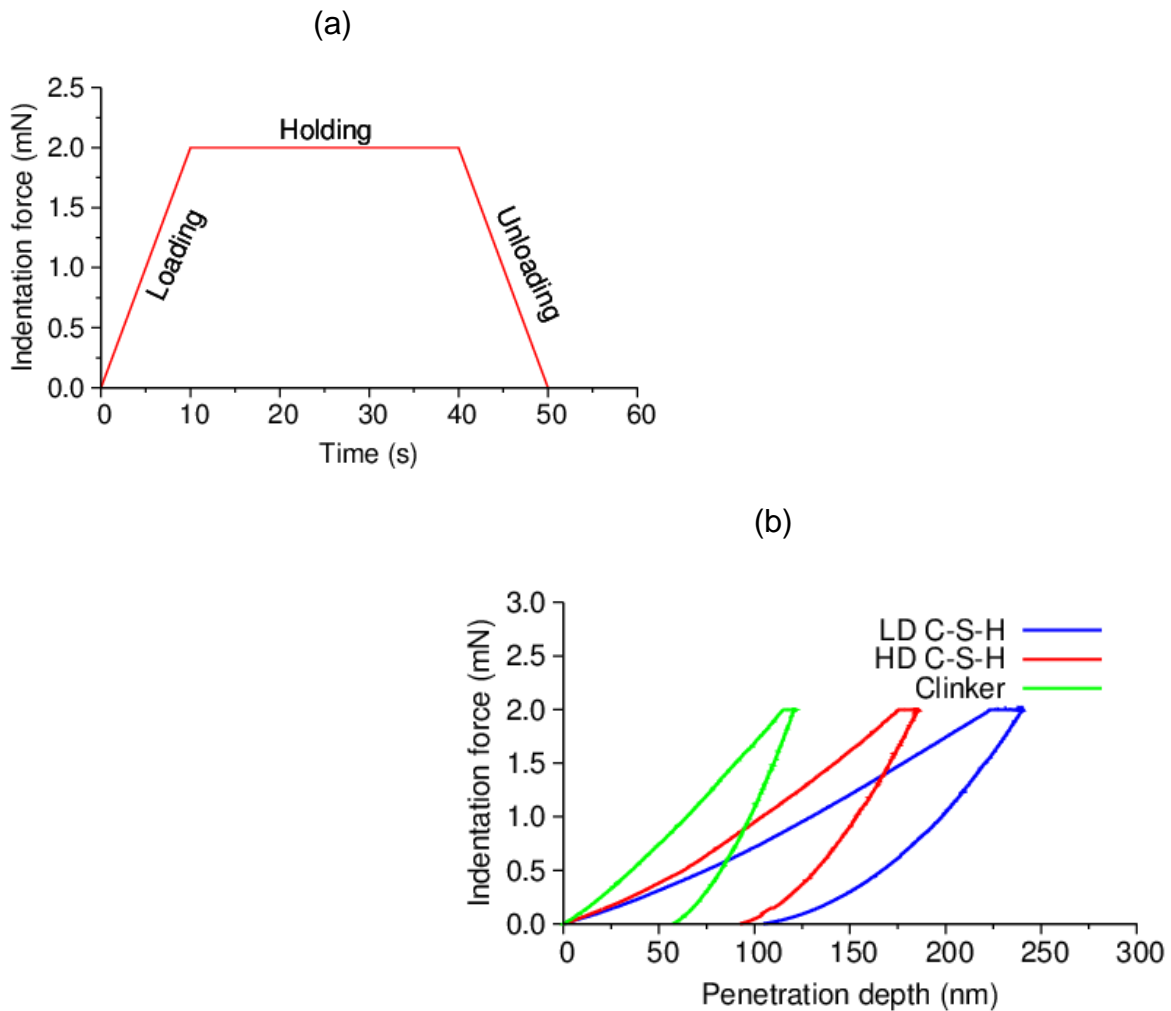


Figura 13. Programa carga-descarga de la fuerza de indentación sobre la superficial de muestras de pasta de cemento (a). Curvas esfuerzo de indentación vs profundidad de penetración en tres zonas de diferente densidad de una pasta de cemento (figura adaptada de la ref. [36])

Las herramientas de penetración comúnmente usadas en esta clase de pruebas están hechas de materiales de máxima dureza, como el diamante y el zafiro, con puntas labradas de diferentes geometrías, por ejemplo, piramidales (tipo Berkovich o Vickers), cónicas, esféricas y otras [37].

En la actualidad, la técnica de indentación desarrollada por Oliver y Pharr se ha extendido a las pruebas de microdureza y dureza convencional [38,39].

1.9 Propuesta experimental

Como una alternativa para el estudio del proceso de hidratación temprana en pastas de cemento, proponemos el empleo de indentación instrumentada y calorimetría semiadiabática por medio de dispositivos armados en el laboratorio, destacando el uso de una fresa Gates # 6 (figura 14) como indentador. A continuación, se dará información general acerca de las fresas Gates Gildden.

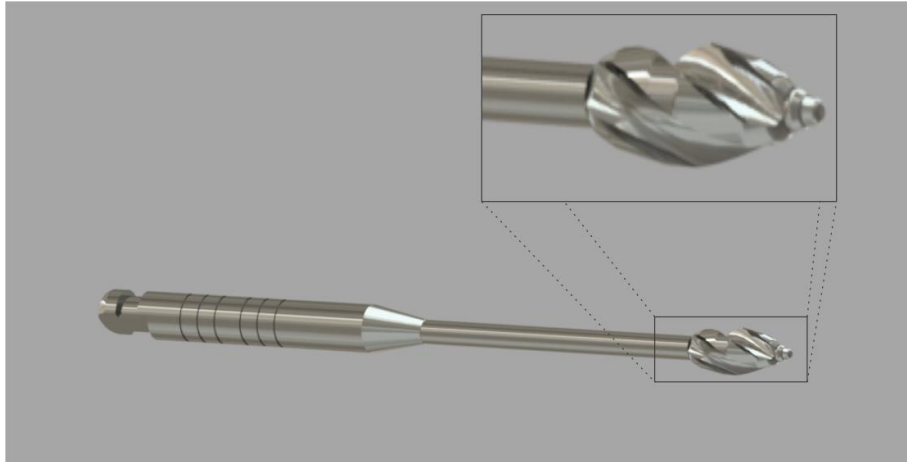


Figura 14. Fresa Gates Gildden # 6

1.9.1 Fresa Gates Gildden

Las Fresas Gates Glidden (ensanchador Gates Glidden) fueron sacadas al mercado en 1885. Con el paso de los años han sufrido ciertas modificaciones en el número de fresas, inicialmente sólo se contaba con 3 tipos diferentes de fresas, actualmente el número ha aumentado a 6 (Figura 15) y se fabrican de acero inoxidable [40].



Figura 15. Ensanchador Gates Gildden de numero 1 al 6 [40].

Las fresas Gates Glidden tienen un extremo cortante corto, en forma de llama, con hojas cortantes laterales levemente espiraladas con ángulo muy inclinado respecto de la vertical. Generalmente tiene una pequeña guía no cortante en su extremo para minimizar su potencial de perforación de la superficie radicular. La cabeza cortante está conectada al vástago por un fino y largo cuello. Se fabrican con un largo total de 32 mm (desde la punta hasta el contrángulo miden 18 a 19 mm) aunque también se fabrican en largos totales de 28 y 38 mm [41].

Objetivo

Estudiar la hidratación de cementos tipo Portland mediante indentación instrumentada y calorimetría semiadiabática a edades tempranas, utilizando dispositivos alternativos para obtener las curvas correspondientes.

Referencias bibliográficas

- [1] Concret material science: Past, present and future innovations, H. Van Damme, Cement and Concrete Research 112 (2018), 5 – 24.
- [2] The effect of SiO₂ nanoparticles deived from hydrothermal solutions on the performance of portland cements based materials, K. Sobolev et al. FronT. Struc. Civ. Eng., 11(4) (2017) 436-445
- [3] H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Thomas Telford (2nd. Ed.) 2004, 439 págs.
- [4] Taylor, H. F., Rossi, F. R., Fernández, J. A., & Montemayor, M. A. (1978). *La química de los cementos* (pp. 50,51,55). Urmo
- [5] Instituto Español del cemento y sus aplicaciones, "Proceso de fabricación" Disponible en <https://www.ieca.es/proceso-de-fabricacion/> Fecha de consulta: 21 de mayo de 2019
- [6] Neville, A. M. (1977). *Tecnología del concreto* (pp. 8,155. No. 620.136 N4).
- [7] Fernández, R. J. (2006). Introducción a los cementos (pp. 42,49), Córdoba. Servicio de Publicaciones ,Universidad de Córdoba
- [8] Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto, "Tecnología del concreto" Disponible en http://imcyc.com/redcyc/imcyc/biblioteca_digital/TECNOLOGIA_DEL_CONCRETO.pdf Fecha de consulta: 04 de junio de 2019
- [9] Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto, "Cementantes Hidráulicos". Disponible en <http://www.imcyc.com/revistacyt/pdf/enero2016/problemas.pdf> Fecha de consulta: 20 de abril de 2019
- [10] Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto, "El cemento" Disponible en <http://www.imcyc.com/cemento/> Fecha de consulta: 02 de junio de 2019
- [11] Curso tentiarkisto, " Concrete Technology 2" (2013) . Disponible en <http://www.tentiarkisto.fi/courses/1809/concrete-technology-2> Fecha de consulta: 20 de septiembre 2019
- [12] Refinemens to colloid model of CSH in cement: CM-II. H. Jennings. Cement and Concrete Research, 38 (2008), 275-289.
- [13] The tobermorite supergroup: a new nomenclature. Mineralogical Magazine, 79 (2015), 485-495.
- [14] Structural characterization of CSH and CASH samples – Part I: Long-range order investigated by Rietveld analysis. G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, F. Frizon, C. Caudit-Coumes. Journal of Solid State Chemistry, 182 (2009), 3312-3319.
- [15] Hysteresis from multiscale porosity: Modeling wáter sorption and shrinkage in cement paste. J. Jennings y col. Physical Review Applied, 3 (2015), 064009.

- [16] A molecular dynamic study of cementitious Calcium Silicate Hydrate (S-S-H) gels, J.S. Dolado, M.Grebel, J.Hamaekers, J. Am.Ceram. Soc. 90 (2007) 3938-3942.
- [17] A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, K.L. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, CRC Press Eds., 2015 ISBN:9781498738651
- [18] Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate paste from mixing to setting, Cement and Concrete Research, 31 (2001) 183-192.
- [19] High-resolution high-speed nanoindentation mapping of cement pastes: Unravelling the effect of microstructure on the mechanical properties of hydrated phases, M. Sebastiani, R. Moscatelli, F. Ridi, P. Baglioni, F. Carassiti, Materials and Design, 97 (2016) 372-380.
- [20] Why does concrete set?: The nature of cohesion forces in hardened cement based materials, R. J. M. Pellenq, H. Van Dame, Mrs Bulletin, (2004) 319-323.
- [21] Some Observations relating Kinetics, Chemistry, and Product Structure of Hydrating Cement Paste – Reaction Mechanisms, Hamlin M. Jennings, MSE and CEE Northwestern University (2009) July 09 Kinetics. Disponible en http://blogs.cae.tntech.edu/hydration-kinetics/files/2009/08/jennings_01_kinetics-presentation-1.pdf Fecha de consulta: 20 de septiembre 2019
- [22] Hydration of cementitious materials, present and future, K. Scrivener, A. Nonat. Cement and Concrete Research, 41 (2011) 651-665. (b) Mechanism of cement hydration. J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingstone, A. Nonat, G. W. Scherer, J. s. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas, Cemen and Concrete Research, 41 (2011) 1208-1223.
- [23] Principles of development, phase composition and nanostructural features of multiscale Ultra High Performance Concrete modified whit pyrogenic nanoparticles – A review article, A. Korpa, T. Kowaldi, R. Trettin. American Journal of Materials Science and Applications, 2 (2014) 17-30.
- [24] Developing a simple and rapid test for monitoring the heat evolution of concrete mixtures. K.Wang, Z.Ge, J.Grove, J. M. Ruiz, R. Rasmussen, Iowa State University, http://lib.dr.iastate.edu/intrans_reports
- [25] Impact of admixtures on the hydration kinetics of portland cement. J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 1289-1309.
- [26] Detecting the fluid to solid transition in cement pastes: Assesment techniques. S. G. Dehadri, M. Lura, P. Bentz, D. Ferraris, C. F. Bullard, J. Weiss. Concrete International 31 (2009) 53- 58.
- [27] Sant, G.; Dehadrai, M.; Lura, P.; Bentz, D.; Ferraris, C.F.; Bullard, J.; and Weiss, W.J., "Detecting the Fluid-to-Solid Transition in Cement Pastes: Assessment Techniques," Concrete International, published with the online version of Sant, G.; Dehadrai, M.; Bentz, D.; Lura, P.; Ferraris, C.F.; Bullard, J.; and Weiss, W.J., "Detecting the Fluid-to-Solid Transition in Cement Pastes," Concrete International, V. 31, No. 6, June 2009, pp.53-58.

- [28] González, J. E. E., Cortés, L. L., & Rodríguez, Á. S. (2010). Calorimetría adiabática y sus aplicaciones. In *Simposio de metrología. México*.
- [29] Universidad de Salamanca, "CALORIMETRIA" Disponible en: <http://campus.usal.es/~quimfis/apoyo/Cachaza/Personal/practicas/CALORIMETRIA>
Fecha de consulta: 17 de octubre de 2020
- [30] TTU CAE Network Blogs, "Use of calorimetry to monitor cement hydration kinetics". Disponible en <http://blogs.cae.tntech.edu/hydration-kinetics/files/2009/07/sandberg-calorimetry.pdf> Fecha de consulta: 15 de octubre de 2020
- [31] Sant, G.; Dehadrai, M.; Lura, P.; Bentz, D.; Ferraris, C.F.; Bullard, J.; and Weiss, W.J., "Detecting the Fluid-to-Solid Transition in Cement Pastes: Assessment Techniques," Concrete International, published with the online version of Sant, G.; Dehadrai, M.; Bentz, D.; Lura, P.; Ferraris, C.F.; Bullard, J.; and Weiss, W.J., "Detecting the Fluid-to-Solid Transition in Cement Pastes," Concrete International, V. 31, No. 6, June 2009, pp.53-58.
- [32] Meza, J. M., Chaves, C., & Vélez, J. M. (2006). Técnicas de indentación: Medición de propiedades mecánicas en cerámicas. *DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín*, 73(149), 81-93.
- [33] Rivera, J. H., Cortez, S. F., Ramírez, F. J. R., & Flores, A. P. (2016). MODELACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DEL NANOCOMPUESTO DE POLIESTIRENO-MONTMORILLONITA, MEDIANTE LA TÉCNICA DE NANOINDENTACIÓN".
- [34] Kripkit, "Indentación instrumentada" Disponible en <https://kripkit.com/indentacion-instrumentada/> Fecha de consulta: 21 de enero de 2021
- [35] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, "Nanoindentación" Disponible en <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/nanoindentacion.html> Fecha de consulta: 21 de enero de 2021
- [36] High-resolution high-speed nanoindentation mapping of cement pastes: Unrevealing the effect of microstructure on the mechanical properties of hydrated pastes. Msebastiani, R. Moscatelli, F. Ridi, P. Baglioni, F. Carasiti, Materials and Design, 97 (2016), 372-380
- [37] Nano-indenters from Micro Star Technologies. www.microstartech.com
- [38] Introduction to Instrumented Indentation Testing, J. Hay, Experimental Techniques, 33 (2009) No 6, 66-72
- [39] Focus Issue on Indentation Methods in Advanced Materials Research, Journal of Materials Research, 24 (3) (2009)
- [40] ResearchGate, "The Gates-Glidden bur: the search continues". Disponible en https://www.researchgate.net/profile/James_Gutmann/publication/279939343_TheGates-Glidden_bur_the_search_continues/links/559eb1db08aefec4b049c0c2/The-Gates-Glidden-bur-the-search-continues.pdf Fecha de consulta: 07 de septiembre de 2019

[41] FES Iztacala, "UNIDAD 4: INSTRUMENTAL ESPECIALIZADO EN ENDODONCIA.
5ª. Sección: Rotatorios. Instrumentos giratorios". Disponible en:
<http://www.iztacala.unam.mx/rrivas/NOTAS/Notas4Instrumentos/rotagates.html>
Fecha de consulta: 05 de septiembre de 2019

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1 Estrategia experimental general

En la estrategia experimental (figura 16), la primera etapa consistió en realizar pruebas de calorimetría con un prototipo de calorímetro semiadiabático en tres tipos de cemento Portland, posteriormente se seleccionó uno de ellos para hacer pruebas de indentación en una segunda etapa. Las pruebas de indentación se realizaron a lo largo de un periodo de 24 horas, el muestreo se realizó cada media hora durante las primeras 12 horas y posteriormente cada hora hasta completar las 24.

Las variables de respuesta en el calorímetro semiadiabático fueron la temperatura y el tiempo (curva calorimétrica), que evolucionan de acuerdo al grado de avance de la reacción de hidratación. En el caso de la prueba de indentación las variables de respuesta fueron la carga de penetración y el tiempo (curva de indentación), que permite observar el cambio de plasticidad de las pastas de cemento hasta llegar al endurecimiento.

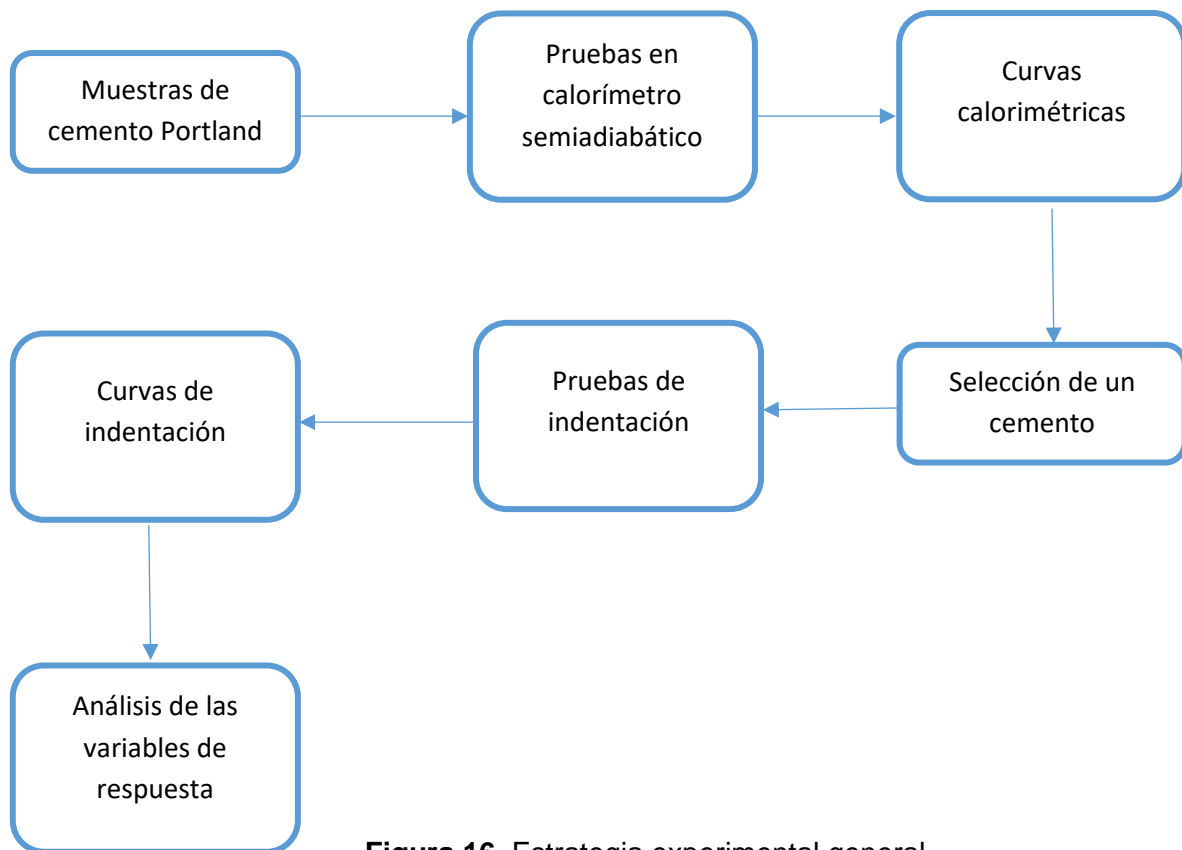


Figura 16. Estrategia experimental general

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Cementos

Los cementos utilizados fueron:

- Cemento Portland Ordinario 40R (CPO 40R)
- Cemento Portland Compuesto 30R (CPC 30R)
- Cemento Portland Ordinario 40R Blanco (CPO 40R B)

En las siguientes tablas se explica de una manera más detallada las características de los cementos utilizados, la clasificación general de los cementos se menciona en la sección 1.4.

Tabla 7. Composición y aplicación de los cementos utilizados [1,3].

Tipo	Composición (% en masa)	Aplicación
CPO	- Clinker + Sulfato de calcio (95-100) - Minoritarios (0-5)	Especialmente apto para prefabricar concretos de altas resistencias.
CPC	- Clinker + Sulfato de calcio (50-94) - Materiales puzolánicos (6-50) - Minoritarios (0-5)	Es preferiblemente usado para efectos de durabilidad, resistencia química (excepto corrosión de armaduras), calor de hidratación, retracción y fisuración ó tratamientos higrotérmicos.

Tabla 8. Resistencia de los cementos utilizados [2].

Resistencia	Características
30R	A los 3 días alcanzará una dureza mínima de 200 kg/cm ² y su resistencia nominal de 300 kg/cm ² hasta los 28 días.
40 R	A los 3 días alcanzará una dureza mínima de 300 kg/cm ² y su resistencia nominal de 400 kg/cm ² hasta los 28 días.

Tabla 9. Características especiales de los cementos utilizados [1,2].

Características especiales	Características
B-Blanco	Contiene un porcentaje bajo de óxido de hierro. Excelente para obras ornamentales o arquitectónicas como fachadas, monumentos, lápidas, barandales, escaleras, etc.

2.2.2 Elaboración de muestras

Se utilizaron moldes cilindros de PVC con un diámetro interior de 19.05 mm y una longitud de 25.40 mm, como se observa en la figura 17. Los moldes se pegaron con un adhesivo instantáneo a una base de vidrio (portaobjetos).

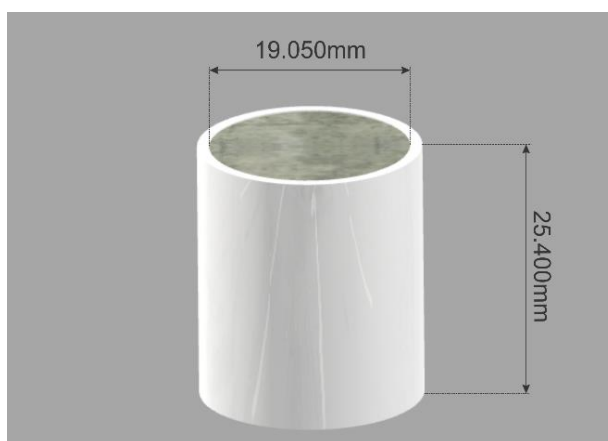


Figura 17. Probeta de cemento

Cada probeta se preparó de la siguiente manera:

Se trabajó con una proporción agua/cemento de 0.4, se pesaron 10 g de cemento que se colocaron en un recipiente de plástico, se les agregó 4mL de agua corriente, se dejaron reposar por 1 minuto, después se mezclaron rápidamente con una espátula durante 1 minuto más hasta tener una pasta de consistencia homogénea y fluida.

La pasta de cemento preparadas así, se vertió en dos capas, en cada ocasión la mezcla se compactó con una varilla metálica de acero inoxidable. Al finalizar se golpeó suavemente el molde sobre una superficie para sacar las burbujas de aire que pudieran estar atrapadas.

2.2.3 Calorímetro semiadiabático

En la figura 18 se muestra una imagen de conjunto del dispositivo utilizado para las pruebas de calorimetría semiadiabática, el dispositivo consta de:

- Un sistema de adquisición de datos (computadora y tarjeta de adquisición de datos modelo NI Daq USB-6009 de la marca National Instruments)
- Un prototipo de calorímetro semiadiabático.

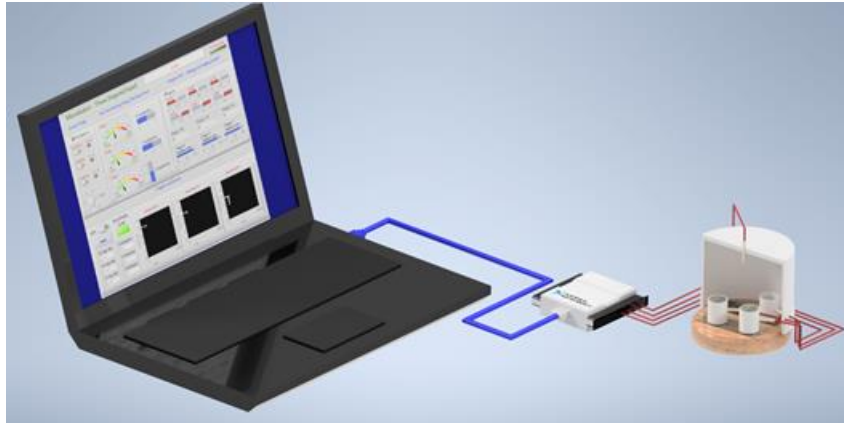


Figura 18. Equipo para pruebas de calorimetría semiadiabática.

El prototipo de calorímetro semiadiabático se diseñó y construyó en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del Instituto de Física de la UNAM, tomamos como referencia otros calorímetros de este tipo reportados en la literatura [4]. En la figura 19 aparece una descripción detallada de todos los elementos del dispositivo.

Para construir el calorímetro semiadiabático (figura 20) se usaron los siguientes materiales: 4 termopares, 3 moldes de PVC, 2 bases de vidrio (porta objetos), una base de madera y un domo de poliestireno.

Los termopares consistían en: una varilla de cerámico, un cable positivo (níquel-cromo) y un cable negativo (níquel-aluminio) soldados por arco eléctrico. Cuando la unión de los dos metales se calienta o enfría, se produce una tensión que es proporcional a la temperatura (efecto Seebeck).

Para colocar los termopares se perforaron los moldes de PVC en la parte media y se introdujeron hasta llegar a la mitad del diámetro, con la finalidad de medir la temperatura en la parte central de la pasta de cemento.

Después los moldes de PVC se pegaron a las bases de vidrio y estos a su vez a una base de madera, la base tenía un diámetro de 114 mm y un espesor de 19 mm. Finalmente para aislar el sistema se colocó un domo de poliestireno con un termopar en la parte superior.

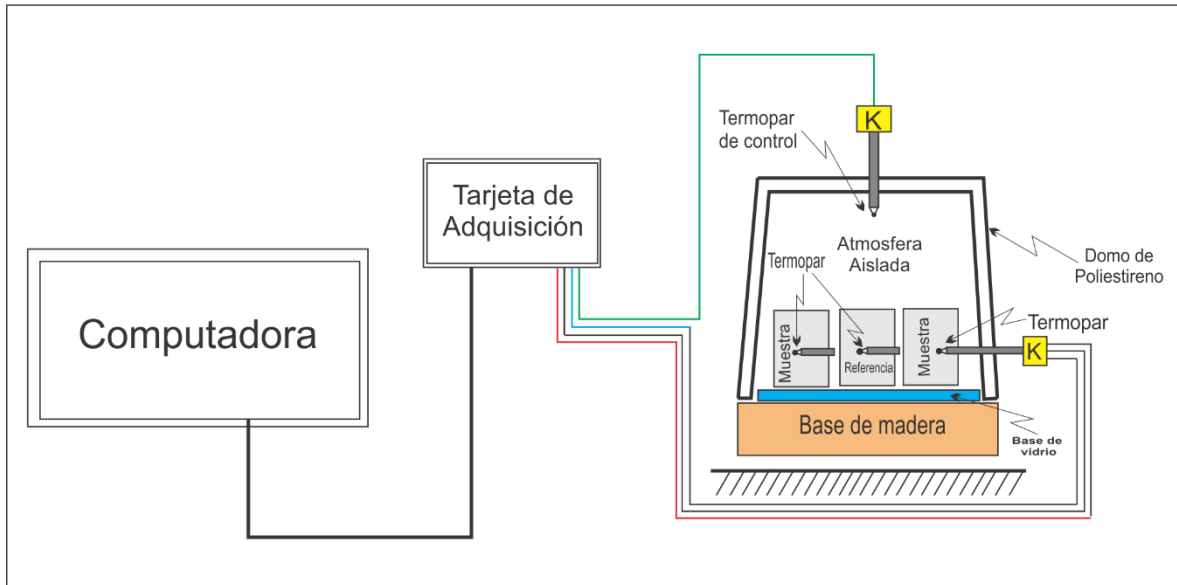


Figura 19. Diagrama detallado del sistema de adquisición de datos y del calorímetro semiadiabático.

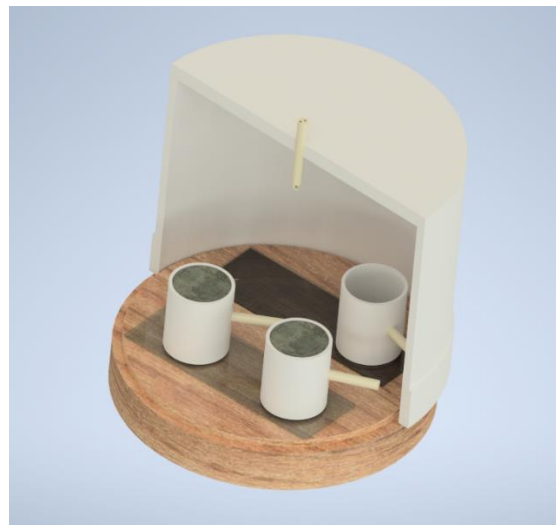


Figura 20. Calorímetro semiadiabático.

2.2.4 Condiciones experimentales de las pruebas de calorimetría semiadiabática

El equipo para pruebas de calorimetría semiadiabática (figuras 18 y 19) se colocó dentro de una habitación con poca luz y sin corrientes de aire, la cual permanecía cerrada hasta concluir la prueba.

Primero se preparó la pasta de cemento y se llenaron dos de los moldes de PVC como lo indica la sección 2.2.2, el restante permaneció vacío (figura 21). Después se colocó el domo de poliestireno para aislar el sistema, se consideró este momento como el tiempo inicial y mediante el programa LabVIEW se dio inicio al registro de la temperatura. La temperatura fue monitoreada cada 5 segundos por un periodo de 24 horas.



Figura 21. Distribución de pastas de cemento en la prueba de calorimetría semiadiabática.

La secuencia anterior se siguió con cada uno de los cementos mencionados en la sección 2.2.1.

El termopar del domo permitió monitorear la temperatura dentro del sistema, el del molde vacío proporcionó una temperatura de referencia y los restantes registraron la temperatura en las pastas de cemento, tomando uno de ellos como el original y el otro como su duplicado. La señal enviada por los termopares se convirtió de analógica a digital mediante la tarjeta de adquisición de datos, los datos se almacenaron en la computadora y después fueron analizados con el software Origin.

En la figura 22 mostramos un ejemplo del tipo de curvas que se obtienen con este calorímetro.

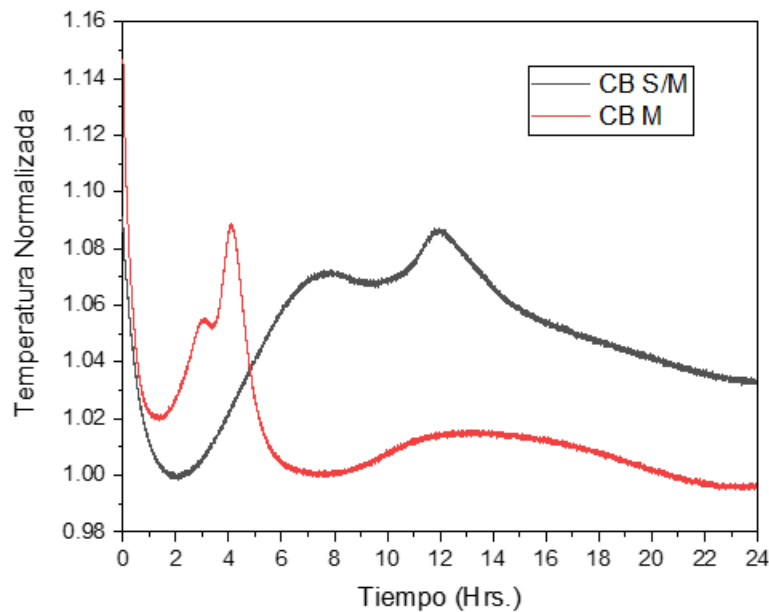


Figura 22 Curvas calorimétricas correspondientes a una muestra de cemento blanco sin moler (CB S/M) y a una muestra de cemento blanco molido (CB M) después de haber sido sometida a una molienda de alta energía durante 4 horas.

Las gráficas, por un lado, dan una idea de la sensibilidad de este método calorimétrico y por otro muestran su utilidad, ya que este método nos permite definir los intervalos de tiempo para hacer estudios de diferente tipo durante las etapas iniciales del proceso de hidratación de las pastas de cemento de diferente origen.

2.2.5 Diseño de la prueba de indentación

En este trabajo exploramos la viabilidad de un procedimiento de caracterización mecánica del proceso de transición de fluido a sólido durante las primeras etapas de hidratación de las pastas de cemento. Este procedimiento se basa en el método de nano-dureza instrumentada desarrollado por Oliver y Pharr [5] (sección 1.8.2.1).

A continuación, haremos una descripción del instrumental empleado y de las condiciones experimentales de las pruebas de indentación que realizamos.

Básicamente, dos son los elementos que utilizamos en las pruebas de indentación: como indentador se adaptó una herramienta odontológica que tiene colocada en un extremo la fresa Gates #6. Para regular la carga aplicada y la distancia de penetración del indentador

se usó una micromáquina de ensayos mecánicos diseñada y construida en el Laboratorio de Cristalofísica del Instituto de Física de la UNAM. Sus características son las siguientes.

2.2.5.1 Herramienta de indentación

La herramienta empleada como indentador consta de dos secciones, como se puede apreciar en la figura 23, una es de soporte y la otra de trabajo. Su longitud total es de 32 mm y la longitud de la sección de trabajo es de 19 mm. En el extremo de esta sección se puede ver la fresa Gates # 6.

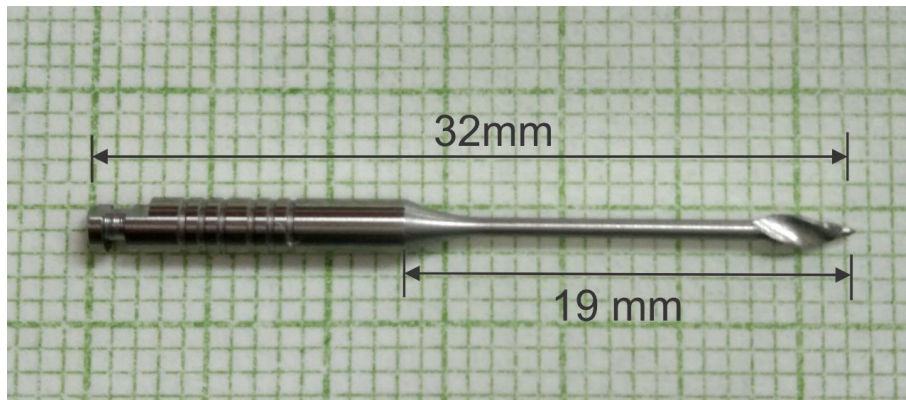


Figura 23. Fresa Gates # 6 utilizada en las pruebas.

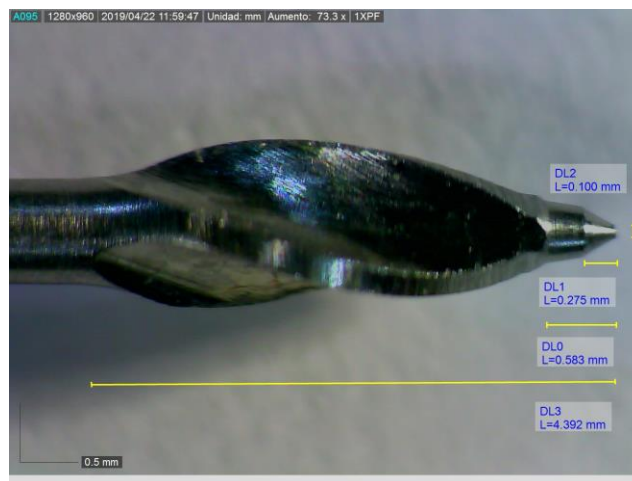


Figura 24. Dimensiones de la zona alveolada y de la punta de la fresa Gates # 6.

Las dimensiones de la fresa, llamada así por su forma, se obtuvieron a partir de las imágenes sacadas con un microscopio estereoscópico marca Olympus modelo SZX 16, dichas imágenes fueron analizadas con el software propio del instrumento. La fresa consta de una sección alveolada y de una punta hecha de una aleación de alta dureza que al girar

a altas revoluciones funciona como taladro para desbastar las superficies sobre las que se le coloca, en total, ambas secciones tienen una longitud de 4.392 mm. A su vez, la punta tiene una longitud total de 0.583mm, está conformada por dos secciones cónicas truncas, la segunda sección tiene una longitud de 0.275 mm y en su parte más angosta un diámetro de 0.100 mm como lo muestra la figura 24.

Un análisis más detallado de la punta mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra que la punta de la segunda sección cónica en realidad es esférica. Esto se puede constatar en la secuencia de imágenes de la figura 25.

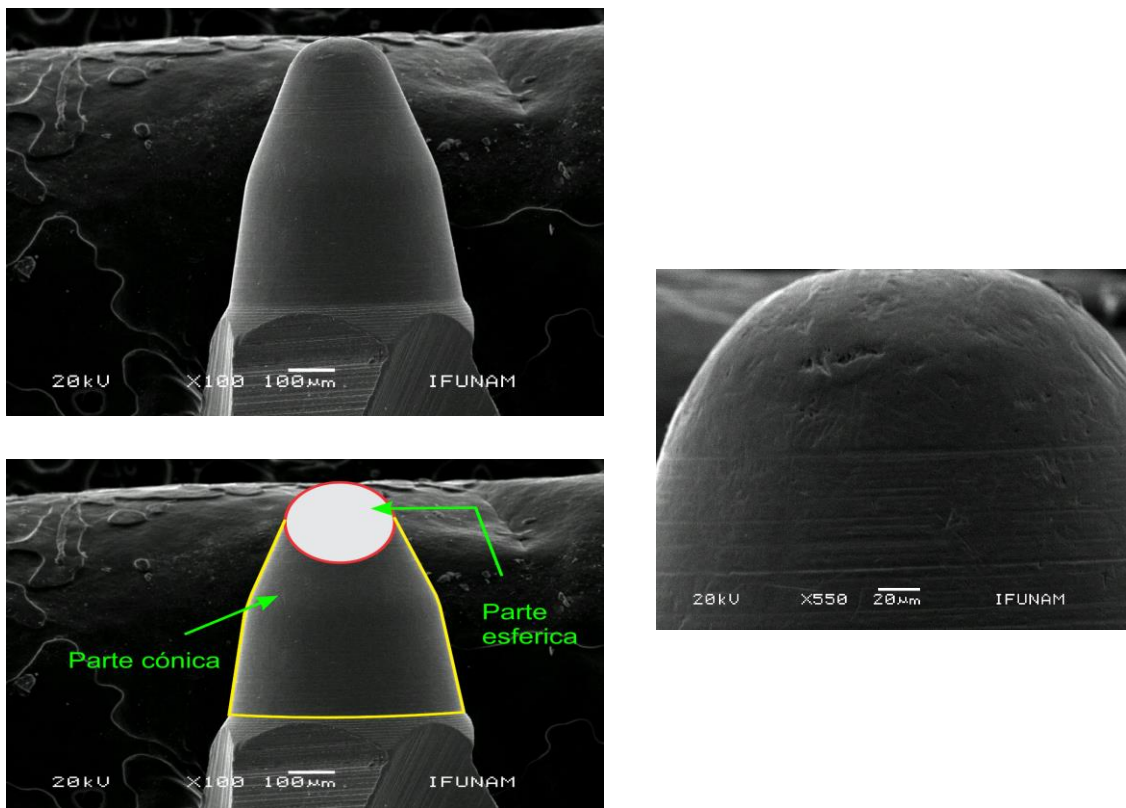


Figura 25. Detalles de la punta de la fresa Gates # 6 en la que se aprecian las secciones cónicas y la punta esférica. Las imágenes (SEM) fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido marca Jeol 5600LV.

2.2.5.2 Micromáquina de ensayos universales

Las pruebas de indentación se hicieron con una micromáquina de ensayos universales [6], la figura 26 muestra una imagen del conjunto.

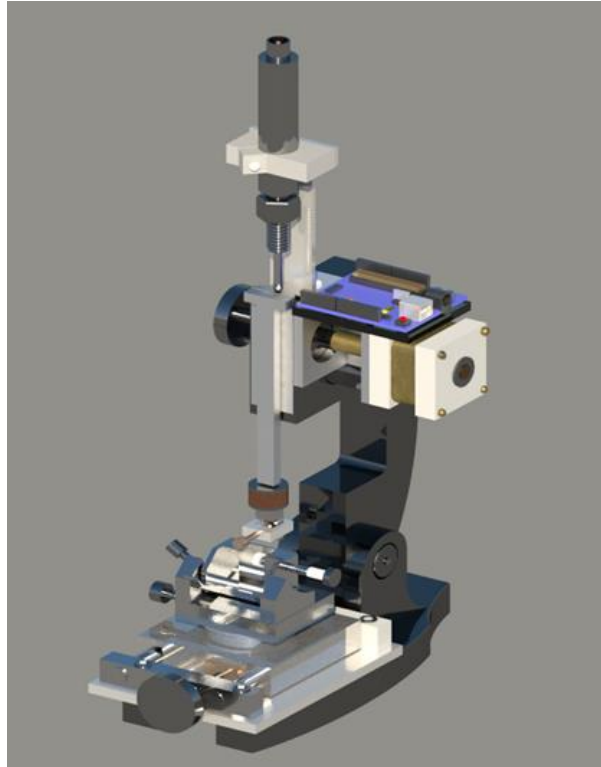


Figura 26. Imagen de la micromáquina de ensayos universales.

La micromáquina consta de una estructura perteneciente a un microscopio óptico antiguo que conserva el riel de desplazamiento vertical con sus tornillos (micrométrico y micrométrico), el riel tiene instalada una barra metálica que funciona como una especie de brazo deslizante que sirve para aplicar carga y deformación en tensión o compresión (según sea el caso) a las muestras que se ensayan mecánicamente. Para su funcionamiento, la máquina requiere de una serie de elementos de medición de control y movimiento, en la figura 27 aparece un esquema que incluye esos elementos.

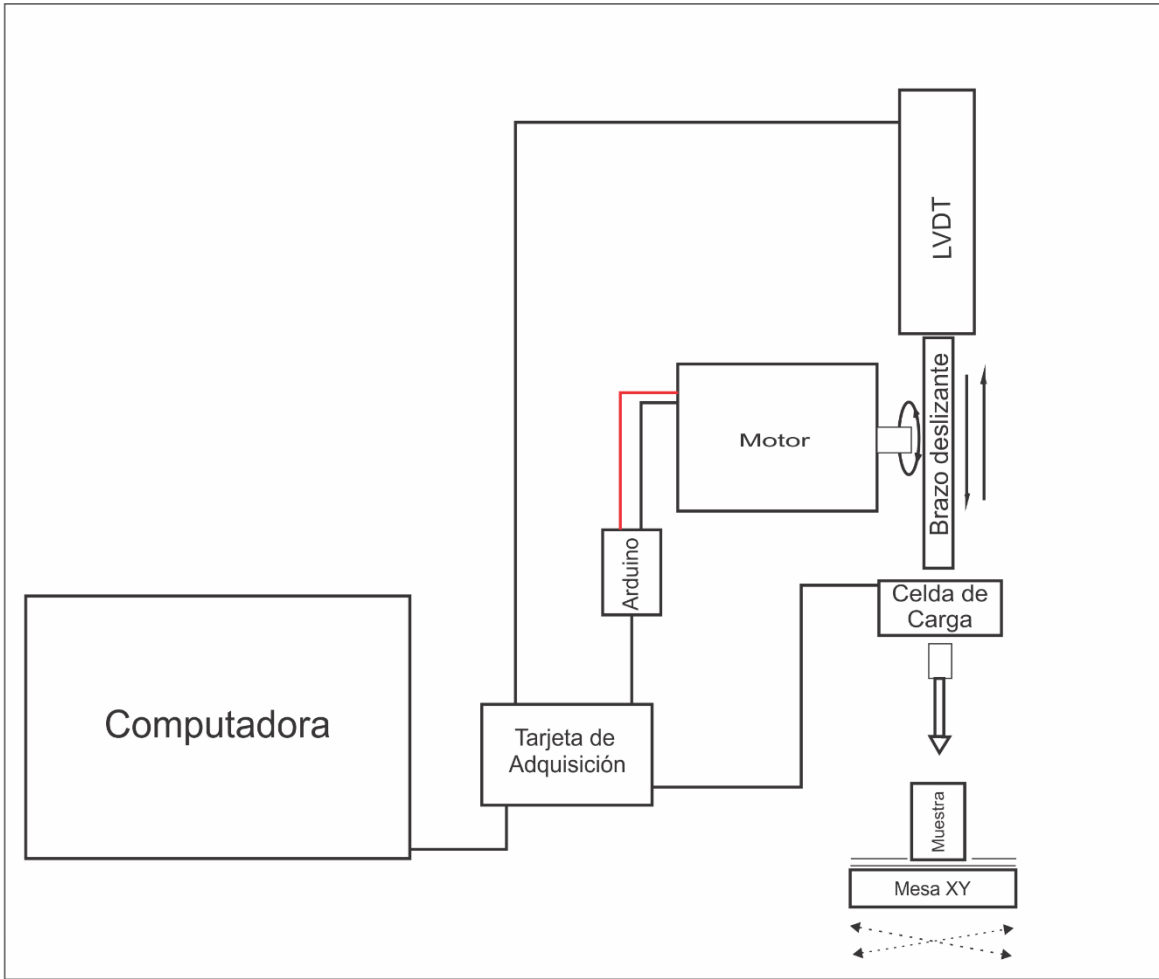


Figura 27. Esquema de las partes que integran la micromáquina de ensayos universales.

El desplazamiento vertical de la barra o brazo se consigue con un motor de pasos acoplado al tornillo micrométrico de la estructura. El movimiento del motor se controla vía un microprocesador tipo Arduino acoplado a una tarjeta adquirente de datos tipo DAQ (modelo NI Daq USB-6009 de la marca National Instruments). Para medir el desplazamiento del riel, en la parte superior de la estructura está montado un sensor tipo LVDT, en nuestro caso este sensor permite medir con precisión la profundidad a la que el indentador penetra a la probeta bajo ensayo. El registro de la fuerza aplicada sobre una probeta durante un experimento se hace mediante una celda de carga colocada en la parte inferior del brazo, a la cual se le acopla un elemento mecánico transmisor de la carga aplicada. En nuestro caso ese elemento mecánico es la herramienta de indentación, la fresa Gates # 6. Las señales del LVDT y de la celda de carga son enviadas a la tarjeta DAQ que a su vez las envía a una computadora para su registro.

Finalmente, en la base de la estructura está colocada una mesa X-Y en la que se colocan las muestras a ensayar, en nuestro caso las muestras de cemento, este aditamento nos permitió fijar las zonas de muestreo en las pastas de cemento.

Para fijar las muestras de pasta de cemento a la mesa X-Y, se utilizó un soporte de acero inoxidable como el que aparece en la figura 28. El soporte tiene un diámetro exterior de 32 mm y uno interior de 22 mm para poder colocar los cilindros de PVC con la pasta.

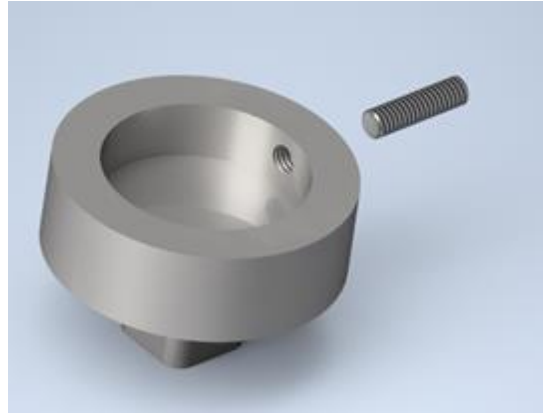


Figura 28. Soporte para probetas

2.2.6 Condiciones experimentales de las pruebas de indentación

Las pruebas de indentación se realizaron a una velocidad de desplazamiento constante en un periodo de 24 horas, este periodo se dividió en dos partes tomando en cuenta la transición de fluido a sólido que presenta la pasta de cemento de acuerdo a los resultados de las mediciones de calorimetría semiadiabática.

En nuestro caso:

- De 1-12 horas (fluido), se midió cada media hora.
- De 13- 24 horas (sólido), se midió cada hora.

En cada medición se realizaron indentaciones por triplicado, repartidas de manera equidistante en la zona central de la probeta (figura 29).



Figura 29. Distribución de las indentaciones en cada probeta.

Para cada experimento de indentación las probetas se preparaban de la siguiente manera: el molde de PVC se colocaba dentro del soporte y se fijaba con el tornillo lateral, después se preparaba la pasta de cemento y se vaciaba dentro del molde como se indicó en la sección 2.2.2.

Posteriormente el soporte se fijaba en la mesa X-Y que se posicionaba adecuadamente para realizar las indentaciones en la zona central de la muestra (figura 30).

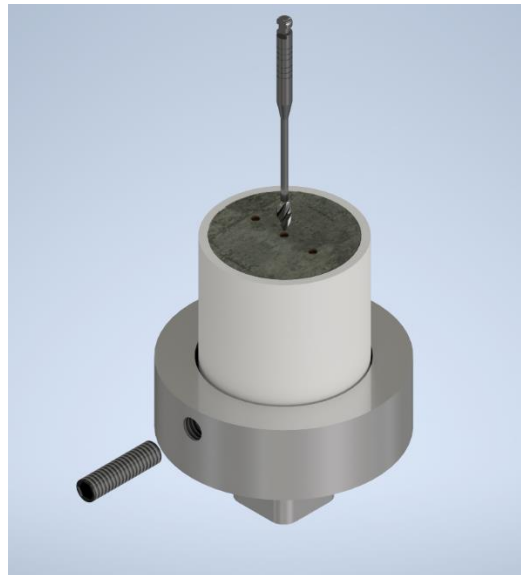


Figura 30. Configuración del soporte de acero inoxidable, la muestra de pasta de cemento y la herramienta de indentación empleada en los experimentos.

Una vez instalada la probeta, se configuraba la micromáquina de ensayos universales para aplicar cargas con una velocidad de penetración constante de 0.0785 mm/s, hasta alcanzar

una profundidad h predeterminada del orden de la longitud de la punta de la fresa Gates #6 ($h \approx 0.5$ mm). Un ejemplo de las curvas Carga vs Desplazamiento (profundidad de penetración) que se obtienen con el instrumental empleado en los experimentos de indentación aparece en la figura 31.

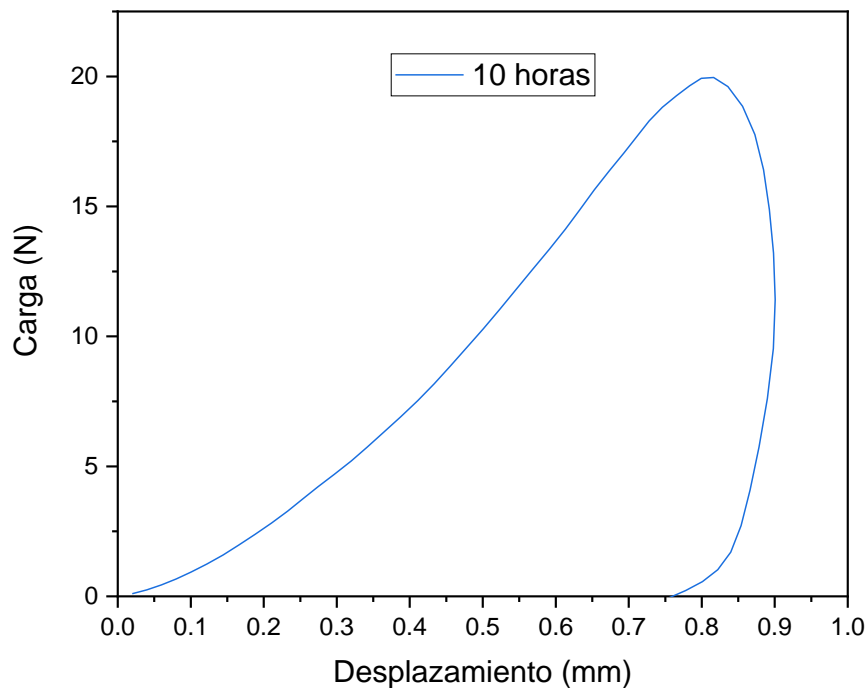


Figura 31. Gráfica fuerza de indentación (Carga) profundidad de indentación (Desplazamiento) después de las primeras 10 horas de hidratación de una muestra de pasta de cemento

En términos del nivel de penetración, el procedimiento de indentación que proponemos está en un orden de magnitud por arriba de las pruebas de microdureza convencionales, lo cual puede ser de mucha utilidad para el estudio de algunas propiedades mecánicas de materiales de consistencia blanda, esto podría ser un complemento de la información que se obtiene con técnicas reológicas, que son las que comúnmente se emplean para la caracterización mecánica de ciertas clases de materia blanda [7].

Referencias bibliográficas

[1] Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto, "Cementantes Hidráulicos". Disponible en <http://www.imcyc.com/revistacyt/pdf/enero2016/problemas.pdf> Fecha de consulta: 20 de abril de 2019.

[2] Consejo Nacional de Educación para la Vida y el Trabajo, "Cemento y concreto". Disponible en https://www.conevyt.org.mx/educhamba/guias_emprendizaje/CEMENTO.pdf Fecha de consulta: 25 de mayo de 2020

[3] Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto, "El cemento" Disponible en <http://www.imcyc.com/cemento/> Fecha de consulta: 02 de junio de 2019

[4] Characterization and performance prediction of cement-based materials using simple isothermal calorimeter. Z. Ge, K. Wang, P. J. Sandberg, J. M. Ruiz, J Adv Concr Technology, 7 (2009) 3, 355-366

[5] An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation.
W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7 (1992) No 6, 1564-1583

[6] Micro-Maquina de ensayos universales: Prototipo diseñado para hacer pruebas de tensión y compresión a pequeña escala.
J. G. Castro-Aburto y E. Orozco
Informe Técnico, Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales, Instituto de Física, UNAM (2017).

[7] Rheological changes associated with setting of cement paste, L. J. Struble, W. G. Lei, Advn. Cem. Bar. Mar., 2 (1995), 224-230

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Resultados experimentales de la Calorimetría Semiadiabática

La hidratación del cemento tipo Portland es un proceso exotérmico que evoluciona rápidamente durante las primeras horas a partir del instante de la mezcla inicial cemento más agua. Durante este tiempo, se forman los productos de hidratación a partir de los diferentes componentes del cemento, en particular la fase amorfa de silicato de calcio hidratado CSH y la fase cristalina de hidróxido de calcio CH (Portlandita) que se generan por la hidratación del silicato tricálcico C_3S (sección 1.5). La cantidad de calor que se desprende y la forma de la curva calorimétrica que se obtiene a partir de experimentos de calorimetría adiabática dependen, entre otros factores, de la composición del cemento, de la proporción agua cemento, del tamaño de partícula inicial del cemento, de ciertos aditivos que aceleran o retrasan el proceso de hidratación del cemento etc. [1, 2, 3], ver sección 1.7.

En nuestro caso, la técnica calorimétrica que empleamos para el estudio de las pastas de cemento se deriva de lo que se conoce como pruebas de análisis térmico diferencial de barrido modificadas, también denominadas “Pruebas de Calorimetría Semiadiabática” (método de Langavant) [4]. En este tipo de pruebas lo que se mide es la diferencia de temperatura entre la muestra bajo estudio y una muestra de referencia cuya temperatura no cambia durante el evento. A diferencia con las pruebas de calorimetría adiabática, en este caso no se aplica calor adicional al sistema (sección 1.8.1).

En esta investigación, se analizaron tres tipos de cemento Portland que actualmente son utilizados para otras investigaciones que se desarrollan en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del IFUNAM. Su denominación es la siguiente:

- Cemento Portland Compuesto R30
- Cemento Portland Ordinario Blanco R40
- Cemento Portland Ordinario R40

Sus características aparecen descritas en la sección 2.2.1. Los resultados de calorimetría semiadiabática que obtuvimos para los tres cementos, aparecen registrados en la figura 32. Al revisar las gráficas de la figura, podemos verificar que la técnica calorimétrica que implementamos es lo suficientemente sensible para detectar características específicas del proceso de hidratación de cementos de diferente origen. Por ejemplo, el calor emitido

durante las primeras 24 horas de hidratación, que es proporcional al área bajo la curva, cambia de un cemento a otro.

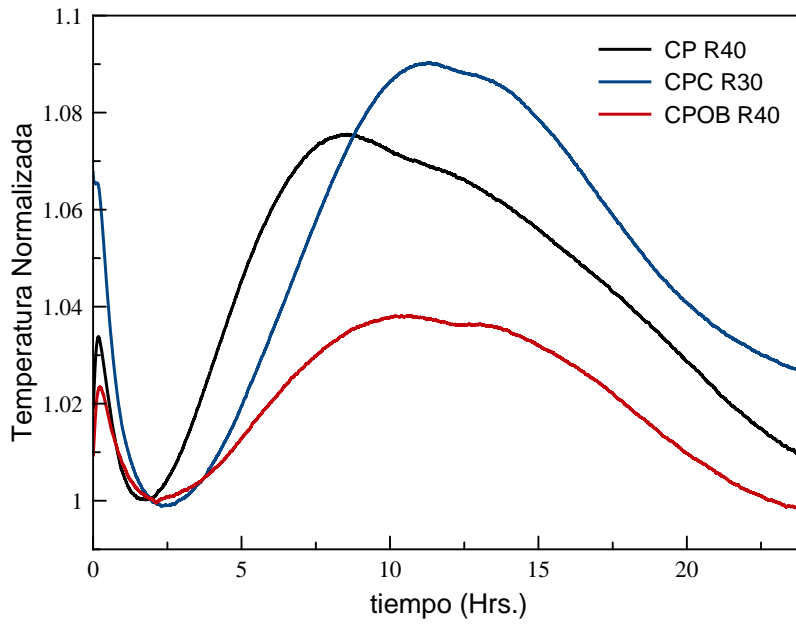


Figura 32. Gráficas calorimétricas de los tres tipos de cemento Portland estudiados.

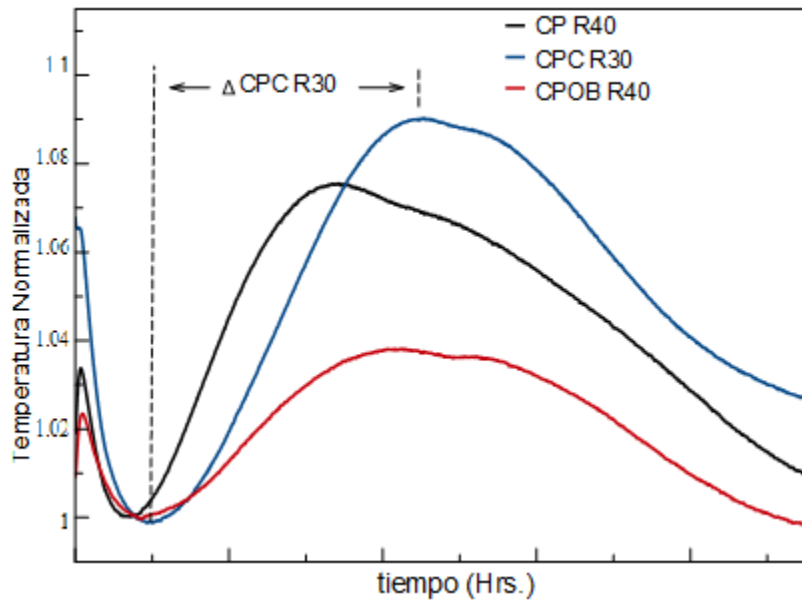
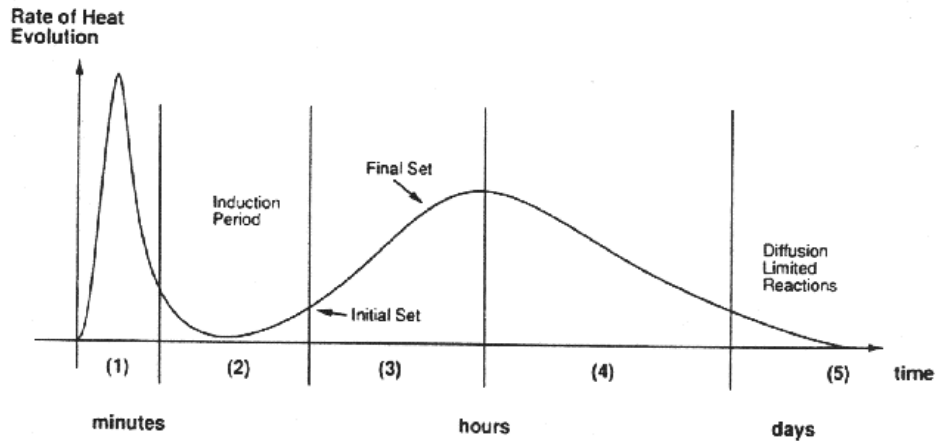


Figura 33. Zona de crecimiento acelerado del proceso de hidratación, la fase CSH a partir de la hidratación del silicato de tricálcico (C_3S).

En particular, en la zona localizada entre el punto mínimo y el punto máximo de cada curva (zona crecimiento acelerado), se aprecia que la amplitud, la pendiente de la curva y el intervalo de duración de esa etapa, también difieren de un cemento a otro. En la figura 33 aparece marcada esa zona para una de las curvas y en el recuadro, el intervalo de duración de la etapa para cada uno de los cementos.

(a)



(b)

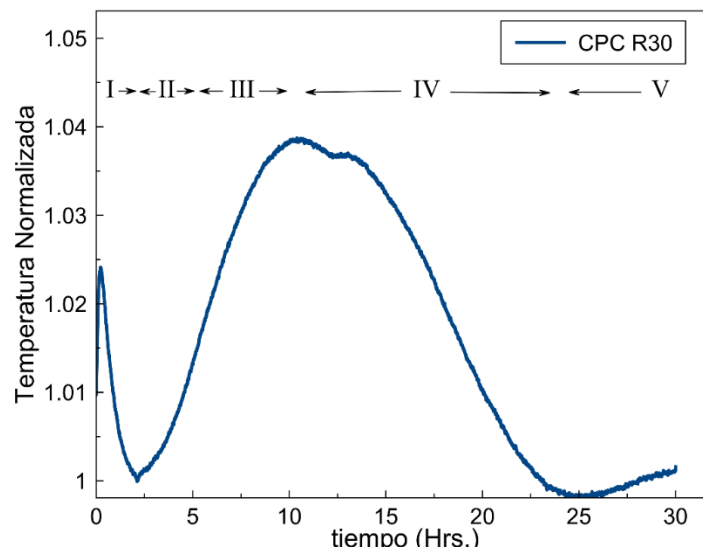


Figura 34 (a) Esquema de las etapas de las curvas calorimétricas que se obtienen mediante experimentos de calorimetría adiabática. (b) Etapas de las curvas calorimétricas detectadas en el cemento CPC R30 con el procedimiento de calorimetría semiadiabática implementado.

Además, en las tres curvas de la figura 32 se pueden identificar las cinco etapas que generalmente se detectan a través del análisis de la hidratación temprana (primeras 20 a 30 horas) de los cementos tipo Portland, mediante pruebas de calorimetría adiabática (sección 1.7.1). En la figura 34 comparamos la forma y las cinco etapas de una curva típica de calorimetría adiabática (figura 10) con la que obtuvimos para uno de los cementos que estudiamos (el CPC R30). Según Boullard et al. [5], en las etapas I, IV y V se generan la etringita, el monosulfato de calcio aluminio y otros sulfoaluminatos complejos a partir de la hidratación del C_3A y del C_4AF , mientras que las etapas II y III corresponden al periodo de nucleación y crecimiento del silicato hidratado CSH a partir de la hidratación de la Alita (C_3S). Estas transformaciones aparecen descritas esquemáticamente en la curva de la figura 33 tomada del artículo de J. W. Bullard et al.

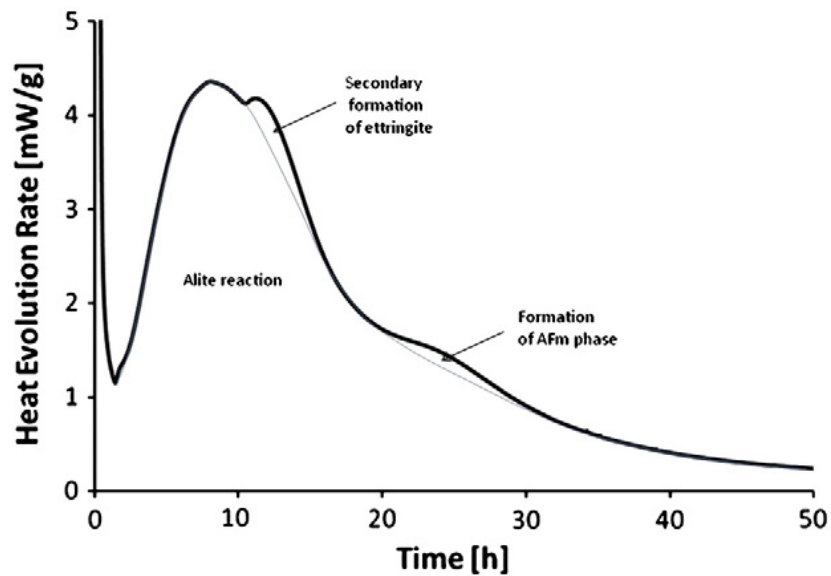


Figura 35. Representación esquemática de la evolución del calor de reacción como función del tiempo de hidratación del cemento Portland [5].

Como la forma de la curva, claramente insinúa la presencia de al menos cuatro picos asociados a las reacciones de hidratación mencionadas anteriormente, para comparar con nuestros resultados, decidimos hacer la deconvolución de la curva calorimétrica que obtuvimos durante la hidratación del cemento CPC R30, con la intención de establecer el número mínimo de picos que se pueden ajustar para reproducir su forma. En la figura 36 aparece el ajuste que hicimos en el intervalo que va del momento de la mezcla del cemento con agua hasta las 30 horas. El resultado es que, efectivamente, cuatro picos centrados en

posiciones aproximadas a las aparecen en curva de Boullard et al., son suficientes para reproducir la forma de la curva calorimétrica del cemento CPC R 30. Con esto podemos decir que, la técnica calorimétrica que implementamos para esta investigación, es adecuada para obtener, al menos cualitativamente, información equivalente a la que se consigue con los métodos calorimétricos convencionales.

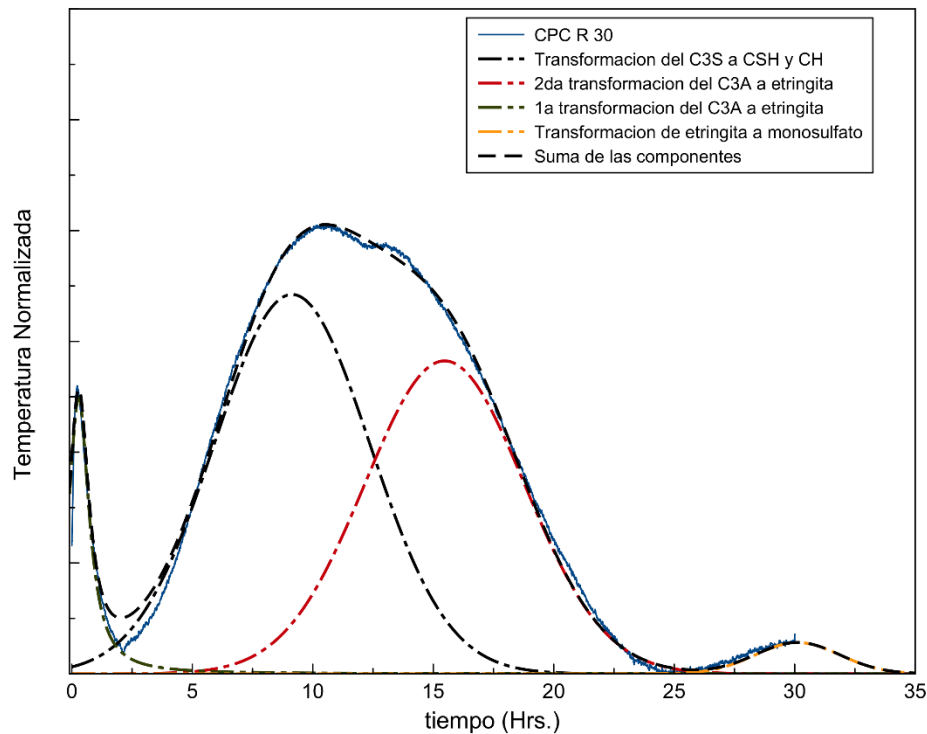


Figura 36. Deconvolución de la curva de calorimetría semiadiabática del cemento CPC R30. En el recuadro aparece la asignación para cada uno de los picos basada en lo reportado por Boullard et al. [5].

3.2 Hidratación del silicato tricálcico C_3S

La resistencia mecánica final de las pastas de cemento depende de la microestructura inicial del CSH, la cual se genera durante el proceso de hidratación temprana del silicato tricálcico, por lo tanto, conocer la secuencia y la cinética de las primeras etapas de hidratación del C_3S es muy valioso para el diseño de materiales de construcción de alto desempeño mecánico. Por ejemplo, la incorporación de diferentes proporciones de sulfatos modula la cinética de hidratación temprana de las pastas de cemento (figura 33), esto a su vez, permite diseñar procedimientos constructivos para aplicaciones específicas en la industria de la construcción [6].

Entre todos los modelos que describen la secuencia de hidratación del C_3S , el más simple es uno propuesto por Thomas [7]. En su modelo Thomas considera varias etapas en el proceso de hidratación del silicato tricálcico (figura 37).

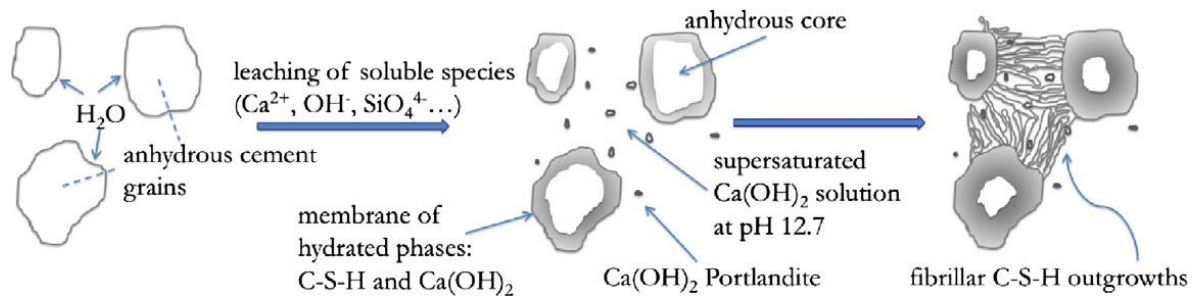


Figura 37. Representación esquemática de las etapas propuestas por Thomas para el proceso de hidratación de los granos de C_3S (adaptada de la referencia [8]).

El proceso comienza con el desprendimiento de los iones solubles al mezclar con agua las partículas de C_3S . Esto lleva a la formación de una membrana de fases hidratadas de Ca-Si que crecen a partir de los defectos presentes en la superficie de los granos de C_3S (figuras 38, a y b).

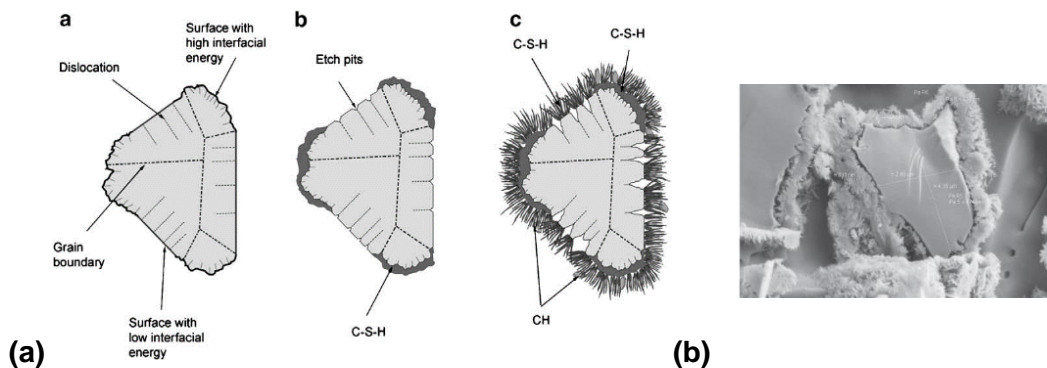


Figura 38. Esquema del crecimiento de las fases hidratadas a partir de los defectos presentes en la superficie de los granos de C_3S (a). Imagen de un grano de C_3S cubierto con una membrana de productos de hidratación (b). (adaptadas de las referencias [9] y [10]).

Entre los granos se genera una solución sobresaturada de $Ca(OH)_2$ (pH 12.7) en la que se forman glóbulos de nanopartículas que eventualmente se agrupan para dar lugar a una estructura fibrilar amorfa de CSH como se muestra en la figura 37. De acuerdo al modelo de Jennigs [11] los glóbulos, aproximadamente de 5 nm de diámetro, están constituidos por

nanocristales cuya estructura es similar a la de la tobermorita (figura 39) (sección 1.6).

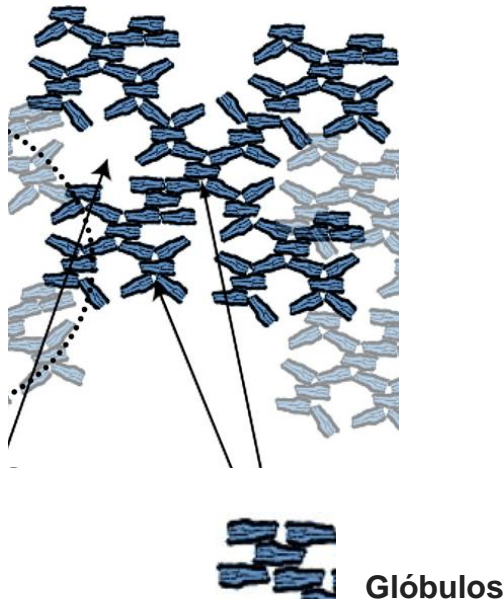


Figura 39. Modelo de red de cúmulos de nanocristales (glóbulos) según Jennings [11].

Durante los últimos 30 años, se ha estudiado con mucho detalle la estructura del CSH mediante la técnica de dispersión de neutrones de bajo ángulo [12, 13], en particular, en un estudio pionero realizado por A. J. Allen y col. [12], se detectó la presencia de una población creciente de los glóbulos en la zona de transición entre las etapas II y III, esto sugiere que esa región de las curvas calorimétricas corresponde al final del proceso de nucleación y principio del crecimiento acelerado de la fase del CSH, fase que como ya se ha mencionado, le da la consistencia mecánica a las pastas de cemento.

La cinética de cualquier reacción cuya velocidad sea controlada por un proceso de nucleación y crecimiento, puede ser modelada mediante una ecuación tipo Avrami [14]. Como la hidratación del C_3S es un caso particular de esta clase de procesos, desde hace tiempo se emplea este tipo de ecuaciones para modelar la variación del nivel de hidratación o la velocidad de hidratación como función del tiempo [15.]. Cuando el modelaje se hace a partir del análisis de las curvas de calorimetría adiabática, la forma de la ecuación tipo Avrami que se ajusta a los datos experimentales es del siguiente tipo [16]:

$$R = Amk^m(t-t_0)^{m-1} \exp(-[k(t-t_0)]^m)$$

En donde, R es la velocidad con que se desprende calor durante la reacción de hidratación, A es un factor pre-exponencial proporcional a la fracción hidratada de C_3S que ocurre

mediante el proceso de nucleación y crecimiento, y t_0 es el tiempo que transcurre entre la mezcla del C_3S con el agua y el inicio del crecimiento, k está relacionada con la constante de la reacción y el valor de m está entre 2 y 3 para la hidratación del C_3S .

En el caso de los cementos tipo Portland, como ya vimos, el proceso de hidratación es más complicado ya que además del C_3S , involucra varios compuestos adicionales, sin embargo, en la zona correspondiente a las etapas II y III la aportación mayoritaria se debe a la hidratación del C_3S , por lo tanto, como una primera aproximación ajustamos una función sigmoïdal a los datos de la sección comprendida entre el mínimo y el máximo de las curvas calorimétricas que obtuvimos en los tres cementos (figura 33). El mejor ajuste que obtuvimos fue con la función SWibull 1:

$$Y = A(1 - \exp(-[k(t-t_0)]^m))$$

En donde A corresponde al valor máximo en el eje las temperaturas y t_0 corresponde al tiempo en el punto mínimo de la gráfica. En la tabla 10 aparecen los parámetros de ajuste y el coeficiente de correlación conjuntamente con los valores de A y t_0 tomados de los datos experimentales de cada uno de los cementos que analizamos y en la figura 40 la gráfica del ajuste tipo Avrami de la pasta de cemento CPC R30. En este punto, aunque el ajuste es muy bueno a juzgar por el coeficiente de correlación, el modelo es únicamente matemático ya que no nos proporciona información acerca del significado físico químico de los parámetros n y k , por tanto, es necesario un modelo teórico tomando como el parámetro que define la velocidad de hidratación como función del tiempo, la variación de la temperatura como función del tiempo. Esta tarea queda como un trabajo futuro.

Tabla 10. Parámetros de ajuste de la ecuación de Avrami aplicados a las curvas calorimétricas normalizadas de las muestras de cementos.

Parámetros de ajuste	Cementos		
	CPC 30R	CPO 40R	CPO 40R B
A	0.993	1.042	1.04
t_0	0.73	0.91	1.51
n	2.73	2.74	2.55
K	0.173	0.168	0.165
Corr. R^2	0.999896	0.99966	0.99966

* Valores experimentales

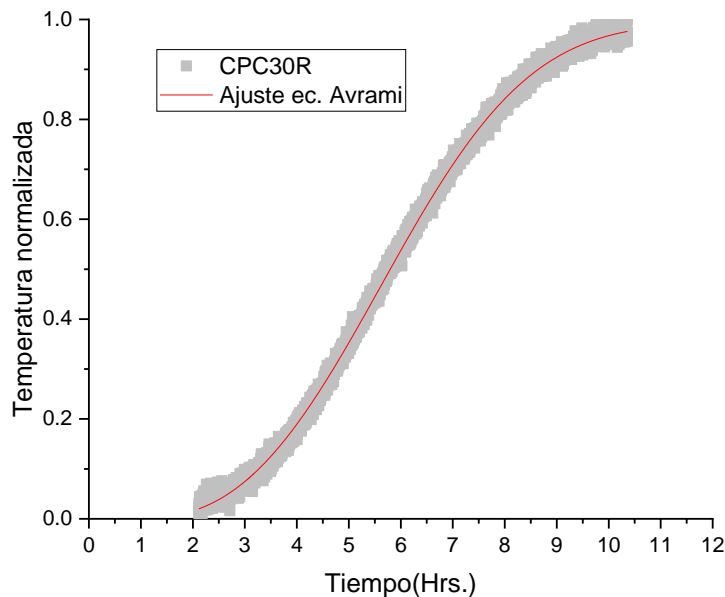


Figura 40. Ajuste de la ecuación de Avrami aplicado a la curva calorimétrica normalizada del Cemento Portland Compuesto CPC 30R.

3.3 Resultados experimentales de las pruebas de Indentación Instrumentada

Como ya se ha mencionado, para hacer el seguimiento de la transición de fluido a sólido durante la hidratación temprana de las muestras de Cemento tipo Portland, hicimos pruebas de Indentación instrumentada con el dispositivo descrito en el apartado 2.2.5. Estas pruebas se basan en el método desarrollado por Oliver y Pharr para hacer pruebas de nano-indentación en materiales sólidos [17]. El procedimiento que seguimos consiste en lo siguiente:

- Seleccionamos al CPC R30 para hacer las pruebas de indentación.
- Las pruebas se hicieron a diferentes tiempos a partir de la mezcla inicial del cemento con el agua. En este caso, para fijar los tiempos, se tomó como referencia la curva calorimétrica de cemento CPC R30 descrita en el apartado anterior.
- En una prueba de este tipo, lo que se mide es la variación de la carga aplicada sobre la pasta de cemento como función de la profundidad de la indentación. Para estandarizar los resultados de las pruebas realizadas a los diferentes tiempos de

hidratación, se fijó una profundidad de indentación de 0.5 mm, que es la longitud de la punta de la herramienta que empleamos en los experimentos (sección 2.2.5.1).

En la figura 41 aparecen dos curvas de carga y descarga para dos tiempos de hidratación a una profundidad de indentación (Desplazamiento) de 0.8 mm.

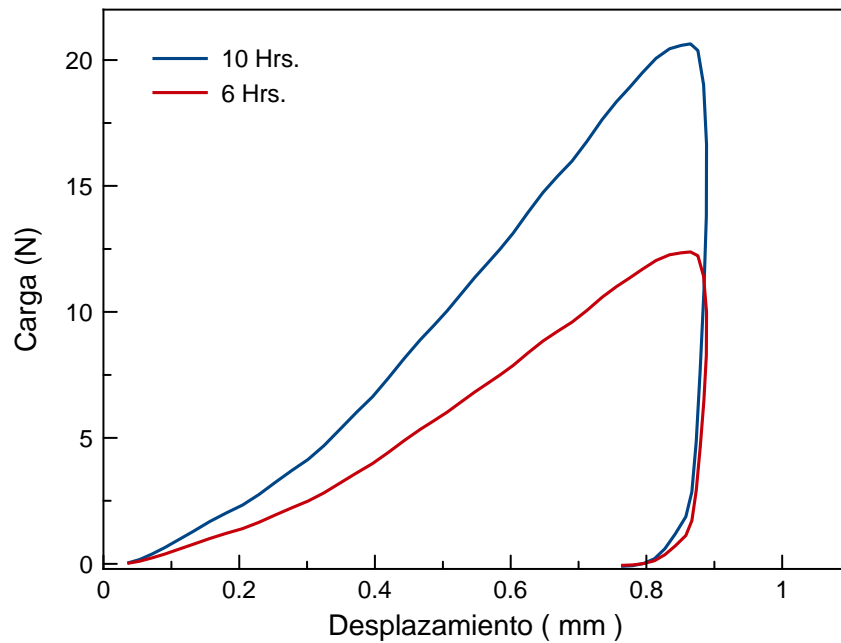


Figura 41. Curvas de Carga vs Desplazamiento (profundidad de indentación) obtenidas después de transcurridas 6 y 10 horas de hidratación de pastas de CPC R30.

De acuerdo a la curva calorimétrica de la pasta de CPC R 30 (figura 34) el proceso de hidratación transcurre durante las primeras 24 horas, por lo tanto, las pruebas de indentación se hicieron a lo largo de ese intervalo de tiempo. En la figura 42 mostramos los resultados que obtuvimos, cada punto de la gráfica representa el promedio de tres mediciones (figura 29).

Al igual que en la curva calorimétrica, aquí también se observa que la variación de la carga aplicada, se da por etapas durante la hidratación temprana, inicia lentamente durante las primeras 5 horas, se acelera a partir de ese punto hasta llegar a la saturación alrededor de las 14 horas. El punto de saturación coincide con el descenso en la emisión de la curva calorimétrica por lo tanto, se puede inferir que la resistencia mecánica máxima inicial, se debe a la hidratación del C_3S (figuras 35,36). La resistencia mecánica posterior (días,

meses, años) se debe a la hidratación del C_2S , la cual evoluciona lentamente en el tiempo [1].

Un resultado interesante que se desprende de la gráfica de la figura 38, es que alrededor de las 10-12 horas de hidratación, se observa un pequeño quiebre en la pendiente de la curva, en futuras investigaciones verificaremos si esto es común en diferentes clases de pastas de cemento.

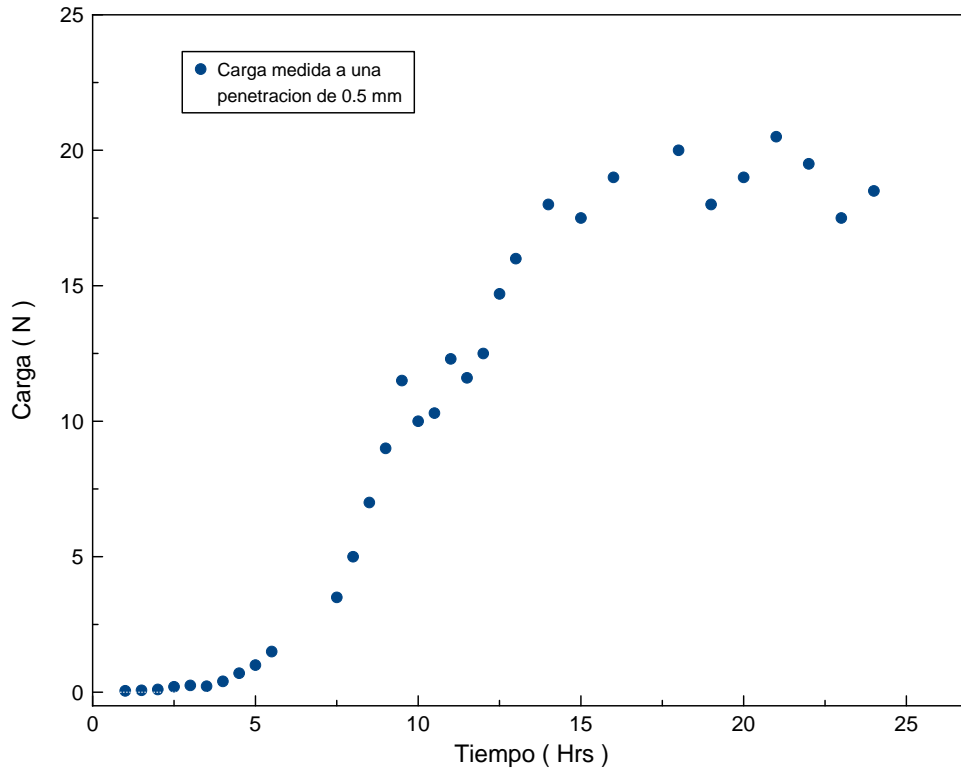


Figura 42. Gráfica de la variación de la carga aplicada durante la hidratación temprana de la pasta de CPC R30.

La transición de fluido a sólido de las pastas de cemento es en esencia una transformación de materia blanda a materia dura, la cual se da a través de tres etapas; la gelación, la floculación y el endurecimiento (consolidación) [18], para rastrear este proceso generalmente se recurre al empleo simultáneo de diferentes técnicas de análisis [19], en particular, el empleo simultáneo de pruebas mecánicas de reología y de pruebas de calorimetría es frecuente, en esos casos, los parámetros de rastreo de la transformación son respectivamente, el módulo de corte (G^*) y el calor emitido. Como ejemplo, en la figura 43 mostramos los resultados obtenidos por L. Nachbaur y col. en Cemento Portland con alto contenido de calcio [20].

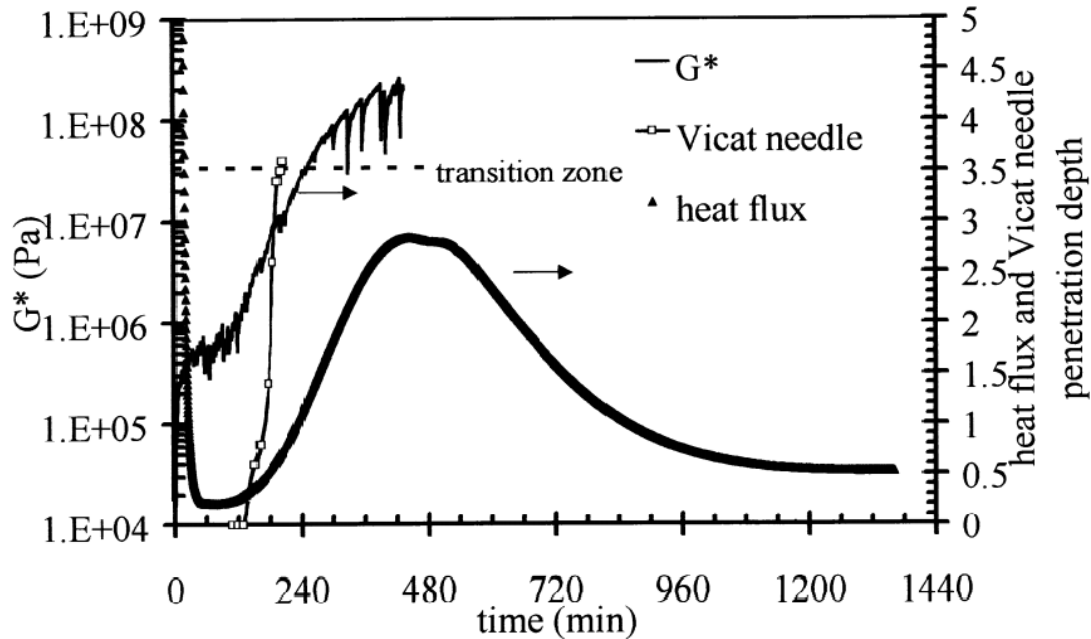


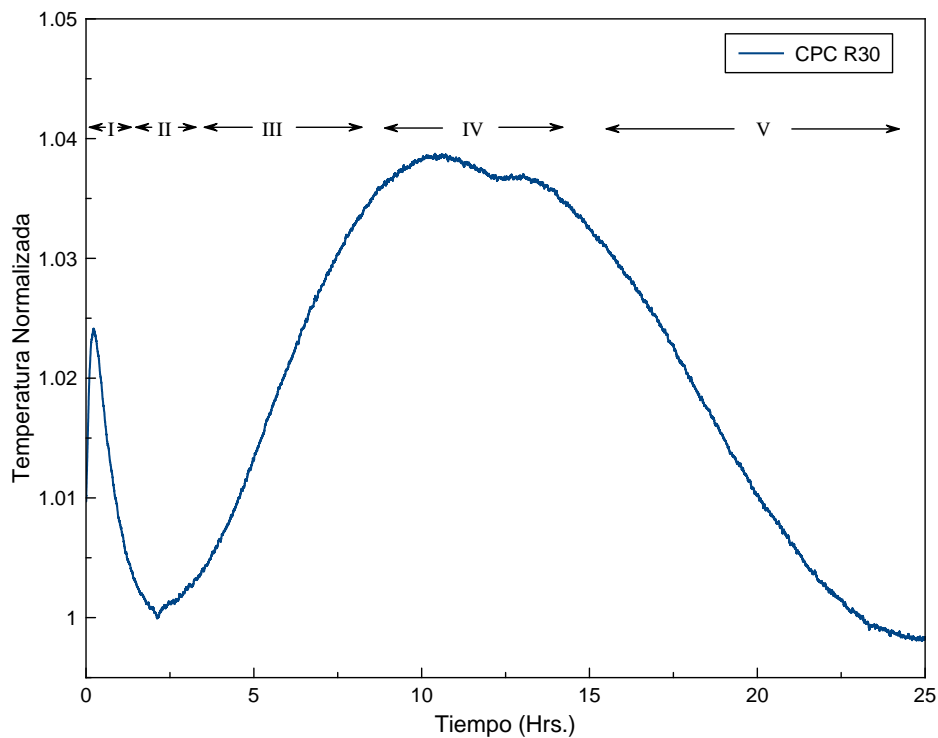
Figura 43 Estudio conjunto del proceso de hidratación de una pasta de cemento mediante técnicas reológicas, calorimétricas y de indentación tipo Vicat [20]

En la figura 43 aparece la curva de calorimetría tomada durante 24 horas a partir del momento de la mezcla, las mediciones de reología (oscilante) durante las primeras 8 horas y la zona de fraguado determinada mediante pruebas de indentación Vicat. En este caso el parámetro mecánico de rastreo (el módulo de corte G^*) solo se pudo registrar con el reómetro desde el momento inicial de la mezcla hasta la zona de fraguado de la pasta de cemento, es decir, cuando su consistencia era aún la de un fluido viscoso. Sin embargo, la forma de la curva de reometría sugiere que el módulo de corte va hacia a un punto de saturación que coincide con el máximo de emisión de calor.

Al comparar nuestros experimentos de calorimetría con los de indentación instrumentada encontramos resultados interesantes. En la figura 44 presentamos de manera conjunta la curva de calorimetría y la curva de indentación que obtuvimos para la pasta de cemento CPC R30. El parámetro mecánico que utilizamos para rastrear el proceso de hidratación es precisamente la carga de indentación que al parecer no se ve afectada por la hidratación inicial (etapa I de la curva calorimétrica). Posteriormente se observa que durante las etapas II y III de la curva calorimétrica, la carga crece lentamente al principio (etapa II) y posteriormente se acelera (etapa III) hasta llegar al punto inicial de la zona de máxima emisión de calor (inicio de la etapa IV). Durante la etapa IV la carga sigue creciendo, pero

con una pendiente menor a la anterior -nótese el quiebre en la pendiente de la curva alrededor de las 10 horas de hidratación. Al parecer, los otros productos de hidratación que se forman en esa etapa también contribuyen a la resistencia mecánica de las pastas de cemento (figura 36). Al final, en la etapa V de la curva calorimétrica, durante la caída del calor de hidratación, la carga alcanza un valor de saturación. En suma, la curva de indentación instrumentada muestra 5 etapas que se corresponden con las etapas de la curva calorimétrica.

El análisis de estos resultados nos permite afirmar que el empleo conjunto de la calorimetría y la indentación instrumentada resulta ser de mucha utilidad porque nos proporciona una visión más amplia del proceso de hidratación de las pastas de cemento. Además, esta metodología fácilmente podría extenderse al estudio de pastas de cemento modificadas con toda clase de aditivos [21] y de cualquier otro material que muestre transformaciones del tipo; gelación-floculación-atasco o jamming (estado de consolidación o endurecimiento) [22].



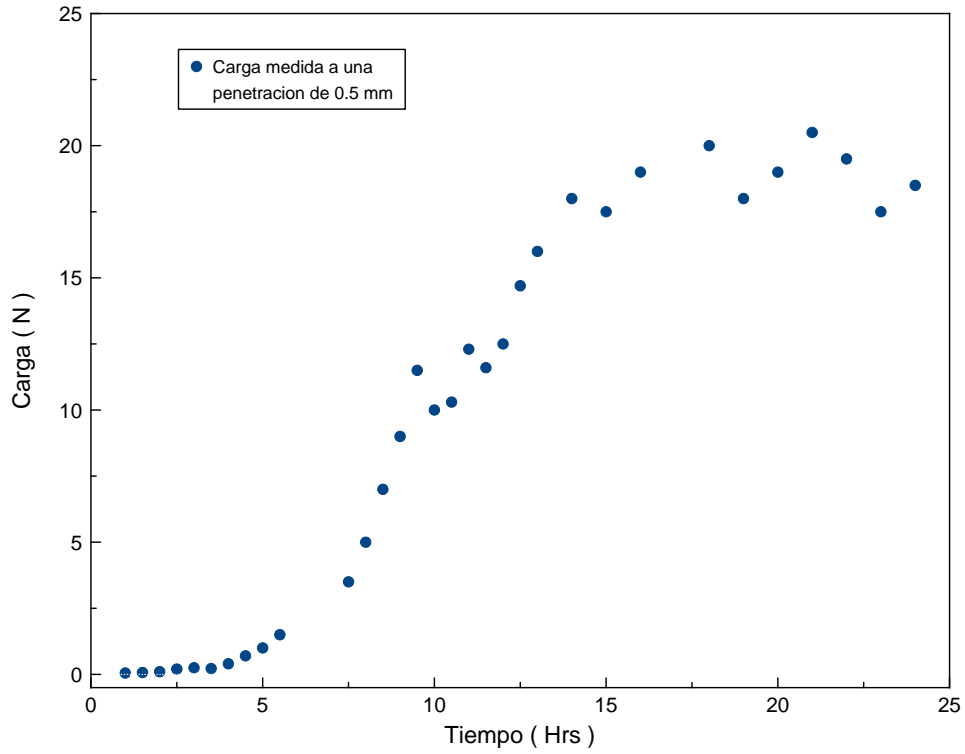


Figura 44. Curva Calorimétrica y Curva de Indentación Instrumentada de la pasta de cemento CPC R30

Referencias bibliográficas

- [1] Taylor, H. F. W. Cement Chemistry; 2nd ed.; Thomas Telford: London, 1997.
- [2] Mechanism of cement hydration. J. W. Bullard, H. M. Jennings, R.A. Livingstone, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas. Cement and Concrete Research, 41 (2011) 1208-1223.
- [3] Influence of Portland Cement composition on early age reactions with metakaolin. F. Lagier, K. E. Kurtis. Cement and Concrete Research, 37(2007) 1411-1417.
- [4] (a) El empleo del método thermos, Cleret de Langavant. C.E.R.I.L.H., publicación técnica No 67, 1954. (b) Simultaneous solidification of two catalyst wastes and their effect on the early stages of cement hydration. M.B.M Melchert, M.M. Viana, M.S.Lemos, J. Dweck, P.M. Büchler. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 105 (2011) 625-633. (c) Evaluating Cement Hydration by Non-conventional DTA. J.Dweck, P.F. Ferreira da Silva, R.Silva Adame, P.M. Büchler, F.K. Cartledge. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 71 (2003) 821-827
- [5] Mechanism of cement hydration. J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingstone, A. Nonat, G. W. Scherer, J. s. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas, Cemen and Concrete Research, 41 (2011) 1208-1223.
- [6] Cementos Hidráulicos: Norma Mexicana, NMX-C-414-ONNCCE-2014. Ficha técnica: NMX-C-414- 2014.
- [7] A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. J. J. Thomas, Jour Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3282-3288.
- [8] Cement: A two thousand year old nano-colloid. F.Ridi, E. Fratini, P. Baglioni. Jour. Coll. Int. Sci. 357 (2011) 255-264.
- [9] Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration Patrick Juilland [a,*](#), Emmanuel Gallucci [a](#), Robert Flatt [b](#), Karen Scrivener, Cement and Concrete Research 40 (2010) 831–844
- [10] Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments and simulations. L. Nicolau, Cement and Concrete Research 41 (2011) 1339-1348.
- [11] Refinements to colloid model of CSH in cement: CM-II. H. Jennings. Cement and Concrete Research, 38 (2008), 275-289.
- [12] Development of the fine porosity and gel structure of hydrating cemen systems. A.J. Allen, R. C. Oberthur, D. Person, P.Schofield, C. R. Wilding. Phil. Mag. B, 56 (1987) 263-268.
- [13] Microstructure Determination of Calcium-Silicate-Hydrate Globules by Small-Angle Neutron Scattering. Chiang, W.-S.; Fratini, E.; Baglioni, P.; Liu, D.; Chen, S.-

H. J. Phys. Chem. C 2012, 116 (8), 5055–5061.

[14] Kinetics of Phase Change. I. General Theory, M. Avrami. J. Chem. Phys., 7 (1939), 11031112. — (1940): Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. J. Chem. Phys., 8, 212-224. — (1941): Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure. J. Chem. Phys., 9, 177-184.

[15] A Kinetic Model for the Hydration of Tricalcium Silicate. P. W. Brown. J. Pommersheim, G. Frohnsdorff, Cem. and Concr. Res. 15 (1985) 35-41.

[16] A New Approach to Modeling the Nucleation and Growth Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration. J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3282-3288.

[17] An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation.

W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7 (1992) No 6, 1564-1583

[18] -The hidden forces of setting. F. Masoreo, S. Yip, P. Monasterio, J.A. Ortega, R. Pellenq. CSHub@MIT 2010. – A soft matter in construction – Statistical physics approach to formation and mechanics of CSH gels in cement. E. Del Gado, K. Ioanidou, E. Masoero, A. Baronnet, R.J. Pellenq, F.J. ULM, S. Yip. The European Physical Journal (Special Topics) 223 (2014) 2285-2295.

[19] Detecting the fluid to solid transition in cement pastes. G. Sant, M. Dehadrai, D. Bentz, P. Lura, C. Ferraris, J. Bullard, J. Weiss. Concrete International (2009) 53-58.

[20] Dynamic mode rheology of cement and tricalciumsilicate pastes from mixing to setting. L. Nachbaur, J.C. Mutin, A. Nonat, L. Choplin. Cement and Concrete Research. 31 (2001) 183-192.

[21] -Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. L. Raki et al. Materials 3 (2010) 918-942. –Principles of development, phase composition and nanostructure features of multiscale UHPC modified with pyrogenic nanoparticles. A. Korpa, T. Kowald R. Trettin. Am. Jour of Mater Sci. & Appl. 2(2) (2014) 17-30. –Cement-Superplasticizer Compatibility. www.thecnoconcreteportal.com. (2017) - Nanoseeds as modifiers of the cement hydration kinetics. G. Artioli et al. Smart Nanocrete and Cement-Based Materials. Doi.org/10.1016/8-0-12-817854-6.00010-6.

[22] -Mode Coupling Theories for Jamming and Gelation. M.E. Cetes. AIP Conference Proceedings 708 33 (2004). –Self-Supporting Nanoclay as Internal Scaffold Material for Direct Printing of Soft Hydrogel Composite Structures in Air. J. Jin et al. Medicine Materials Science (2017) DOI: 10.1021/acsami.7b03613.

Conclusiones

En esta investigación mostramos que es posible estudiar el proceso de hidratación temprana de pastas de cemento, mediante el empleo simultáneo de las técnicas de indentación instrumentada y calorimetría semiadiabática con dispositivos relativamente sencillos armados en el laboratorio.

En particular, con el calorímetro que se construyó, se obtienen curvas cuya estructura es similar a las reportadas con dispositivos más sofisticados empleados en mediciones de calorimetría adiabática durante la hidratación temprana de pastas de cemento, en nuestro caso, también se detectaron las etapas I, II, III, IV y V que regularmente se observan en los experimentos de calorimetría adiabática. Además, el calorímetro mostró suficiente sensibilidad para detectar diferencias entre la forma de la curva temperatura vs tiempo (T vs t) de los distintos tipos cementos que utilizamos en los experimentos de hidratación.

Al ajustar un modelo tipo Avrami a los resultados experimentales de calorimetría, correspondientes a la zona de crecimiento acelerado, zona III de las curvas T vs t de los cementos estudiados, se obtuvieron parámetros de ajuste que indican que el fenómeno corresponde a un proceso de nucleación y crecimiento de los productos de hidratación. Lo anterior concuerda con lo reportado en la literatura para las zonas II y III, región en donde nuclea y se forma el CSH, que es el aglutinante principal de las pastas de cemento. En trabajos futuros se podría explorar la relación que guardan los parámetros de ajuste obtenidos con el modelo de Avrami y las propiedades fisicoquímicas de las pastas de cemento analizadas.

El análisis cualitativo de la forma de la curva calorimétrica durante la hidratación de los cementos permitió obtener información útil para decidir la frecuencia de muestreo en el tiempo para las pruebas de indentación. Con el análisis detallado del caso investigado en este trabajo (cemento CPC R30) se consiguió determinar con precisión la región de fraguado y endurecimiento de la pasta (≈ 12 horas), esto a su vez permitió hacer una interpretación de los resultados de las pruebas de indentación en términos de las cinco etapas relacionadas con la curva calorimétrica de la siguiente manera:

La carga de indentación crece lentamente durante las etapas I y II (primeras tres horas de hidratación), esto sugiere que el efecto mecánico de los productos de hidratación generados

en estas etapas es leve. Sin embargo, durante la etapa III (región de crecimiento rápido de la fase CSH), con el aumento de la temperatura se observa un incremento sustancial en la carga de indentación hasta alcanzar un punto máximo (en 10-12 horas), es decir, la carga de indentación sigue el incremento de temperatura de la curva calorimétrica, lo cual puede vincularse a un incremento acelerado de la concentración de la fase aglutinante (CSH).

A partir de ese punto, se observa un cambio gradual en la pendiente de la curva de indentación hasta alcanzar un valor de cuasisaturación, es decir, la velocidad de crecimiento de la carga de indentación es menor comparada con la etapa III, esto significa que durante las etapas IV y V el ritmo de crecimiento de la fase aglutinante (CSH) también disminuye, aunque este crecimiento se puede extender por periodos de tiempo de meses o años.

El análisis de los resultados obtenidos en la presente investigación, nos permite afirmar que el empleo conjunto de la calorimetría semiadiabática y la indentación instrumentada resulta ser de mucha utilidad porque nos proporciona una visión más amplia del proceso de hidratación de las pastas de cemento. Además, esta metodología fácilmente podría extenderse al estudio de pastas de cemento modificadas con toda clase de aditivos de diferente naturaleza y de cualquier otro material que muestre transformaciones exotérmicas del tipo; gelación-floculación-consolidación.

Finalmente, las aplicaciones del procedimiento de indentación instrumentada que describimos en este trabajo podrían ampliarse si se implementan algunas acciones como:

- La homologación de la técnica con otras que comúnmente se usan para detectar la transición de fluido a sólido de las pastas de cemento (revisar la referencia 19 del capítulo 3)
- El desarrollo de una norma relacionada con el procedimiento de medición que considere la forma de la fresa, sus dimensiones y la velocidad de aplicación de la carga de indentación más adecuadas para diferentes materiales.
- El diseño de indentadores dotados con varias puntas de fresa en arreglos geométricos diferentes para hacer muestreos de la carga de indentación sobre regiones más amplias de las muestras, tal como se hace en experimentos de micro y nanodureza para evaluar la uniformidad de la dureza en superficies.

- Explorar la posible aplicación de este procedimiento al estudio de otros procesos físico químicos como la deshidratación de materiales orgánicos e inorgánicos a temperaturas moderadas, etc.