

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDRATACIÓN EN CEMENTANTES
COMPUESTOS MEDIANTE EL USO DE POLIACRILATO DE SODIO
COMO MÉTODO DE CURADO INTERNO”**

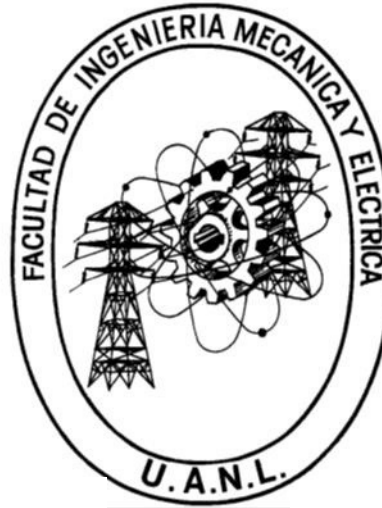
POR

ALDO RUBÉN CAMPOS SILVA

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

NOVIEMBRE, 2017

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



TESIS

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDRATACIÓN EN CEMENTANTES
COMPUESTOS MEDIANTE EL USO DE POLIACRILATO DE SODIO
COMO MÉTODO DE CURADO INTERNO”**

POR

ALDO RUBÉN CAMPOS SILVA

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

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

NOVIEMBRE 2017

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Estudio del proceso de hidratación en cementantes compuestos mediante el uso de poliacrilato de sodio como método de curado interno" realizada por el alumno(a) Aldo Rubén Campos Silva, con número de matrícula 1203818, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis



Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano.
Director



Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor



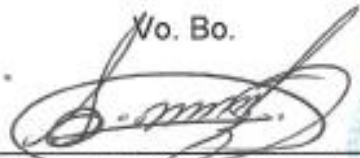
Dr. Ana María Arato Tovar
Revisor




Dr. Edén Amador Rodríguez Castellanos
Revisor



Dr. Carlos Enrique Castillo Linton
Revisor

No. Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Noviembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

A través de la presente sección, me gustaría agradecer a las personas e instituciones que me han apoyado en este tiempo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento de esta investigación.

A la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano, por todo el apoyo brindado para la realización de esta tesis, así como también por su calidad como persona.

A la Dra. Ana María Guzmán Hernández, le agradezco el apoyo brindado en los aspectos académicos y personales durante el tiempo de conocerla.

Al Dr. Carlos Enrique Castillo Linton por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A la Dra. Ana María Arato, así como al Dr. Edén Rodríguez, por revisar el presente trabajo y ayudarme a culminar esta etapa.

Al Dr. Antonio Zaldívar por el apoyo en el uso del laboratorio de materiales y así ayudarme a realizar buena parte de la experimentación.

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio de concretos, Ivonne, Elisa, Juan Pablo, Erika, Loth, Lucio y Carolina con los que he tenido la oportunidad de convivir y trabajar palmo a palmo.

A mis compañeros y amigos del posgrado en la facultad de Ingeniería Civil, con los cuales compartí dudas para la realización del proyecto.

A toda mi familia por el apoyo brindado en todos los aspectos de mi vida, siendo el sustento de todas mis acciones.

TABLA DE CONTENIDO

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES.....	1
CAPÍTULO 1	3
1. Introducción.....	3
CAPÍTULO 2	9
2. Antecedentes.....	9
2.1.1. Composición del Cemento Portland.....	11
2.1.1.1. Silicato Tricálcico (Alita C_3S).....	12
2.1.1.2. Silicato Di cálcico (Belita C_2S)	13
2.1.1.3. Aluminato Tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$, C_3A).....	13
2.1.1.4. Ferroaluminato de calcio, fase ferrita ($2CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3)$ o $C_2(AF)$, C_4AF).....	14
Escenario 1. Periodo de Pre-inducción (Primeros minutos).....	15
Escenario 2. Periodo de Inducción (a las pocas horas).....	16
Etapa 4. Periodo de Desaceleración.....	17
Etapa 5. Difusión limitada.....	18
2.4. Materiales Cementantes Suplementarios.....	25
2.4.1. Ceniza Volante.....	25
2.4.2 Metacaolín.....	27
2.4.3. Humo de Sílice.....	28
2.4.4. Escoria Granulada de Alto Horno.....	28
2.5. Efecto de los materiales cementantes suplementarios.....	29
2.6. Los Aditivos.....	32
2.6.1. Los Aditivos SP.....	33
2.6.2. Superplastificantes base policarboxilatos.....	34
2.6.3. Efecto del Superplastificante en presencia de MCS.....	37
2.7. Zona de Transición.....	38
2.8. Retracción autógena.....	39
2.8.1. Autodesecación.....	40
2.9. Modelo de Hidratación de Powers y Brownyard.....	41
2.10. Representación de Jensen- Hansen (Sistema cerrado).....	42
2.10.1. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.60.....	42

2.10.2. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.42.....	42
2.10.3. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.30.....	42
2.11. Representación de Jensen- Hansen (Sistema abierto).	43
2.11.1. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.60, el cual se hidrata en la presencia de un recurso externo de agua.	43
2.11.2. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.42, el cual se hidrata en la presencia de un recurso externo de agua.	44
2.11.3. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.30, el cual se hidrata en la presencia de un recurso externo de agua.	44
2.12. Curado Interno.....	45
2.12.1. Agregado Ligero.	46
2.12.2. LOS POLÍMEROS SUPERABSORBENTES (SAP).	47
2.12.2.1. HINCHADO.	48
2.12.2.1. ABSORCIÓN-DESORCIÓN SAP.....	48
2.12.2.2. REOLOGIA CEMENTANTES CON SAP.....	49
2.13.1. Hipótesis	51
2.13.2. Objetivo General	51
2.13.2. Objetivos Específicos.....	52
CAPÍTULO 3	54
3. Metodología Experimental.....	54
3.1.1. Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS).	60
3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	60
3.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS AGREGADOS.	61
3.1.4. DENSIDAD DE MATERIA PRIMA.....	64
3.1.5 ÁBSORCIÓN DEL POLÍMERO SUPERABSORBENTE (PRUEBA DEL TEABAG).	65
3.2. DISEÑO DE LAS MEZCLAS DE CONCRETO COMPUESTO.....	66
3.2.1. CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA DE BARRIDO.	68
3.3. FACRICACIÓN Y CURADO DE ESPECIMENES.....	69
3.3.1. PROCESO DE MEZCLADO.....	70
3.4. PRUEBAS EN EL CONCRETO EN EL ESTADO FRESCO Y ENDURECIDO. ...	72
3.4.1. PRUEBA DE FLUIDEZ.....	72

3.4.3. MISCROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB), ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS) Y ANÁLISIS DE IMÁGENES.	74
3.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS (DRX).	75
CAPÍTULO 4	76
4. Resultados y discusión.	76
4.1. CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA.	77
4.1.1. CEMENTO PORTLAND.	77
4.1.2. ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO.	80
4.1.3. METACAOLÍN.	83
4.1.4. CENIZA VOLANTE.	84
4.1.5. HUMO DE SÍLICE.	86
4.1.6. POLIMERO SUPERABSORBENTE (SAP).	88
4.1.7. PRUEBA DEL TEABAG.	89
4.1.7. ANÁLISIS DE LA CALIDAD DEL AGUA.	90
4.1.8. ANÁLISIS DE LOS CEMENTOS EN ESTADO FRESCO.	93
4.1.8.1. PRUEBA DE FLUIDEZ.	93
4.2. ANÁLISIS DE LOS CEMENTOS EN ESTADO ENDURECIDO.	96
4.2.1. RESISTENCIA A COMPRESIÓN.	96
4.2.1. SISTEMA DE REFERENCIA (100CPO)	98
4.2.2. SISTEMAS CUATERNARIOS.	99
4.2.3. SISTEMAS QUINARIOS.	102
4.2.4. COMPARACIÓN ENTRE LOS SISTEMAS CON SAP Y SIN SAP.	105
4.3. DIFRACCION DE RAYOS X.	111
4.3.1. DRX EN POLIMEROS SAP	116
4.3.2. CALORIMETRIA ISOTERMICA.	119
4.3.2.1. CALORIMETRIA ISOTERMICA EN MCS.	121
4.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	129
4.5. POROSIDAD	137
4.5.1. POROSIDAD DE LOS SISTEMAS CON ADICIONES SAP.	137
4.6. ANÁLISIS DE IMÁGENES.	139
4.6.1. POROSIDAD DE LA PASTA.	139
4.7. ESPECTROSCOPÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	141

4.7.1. C-S-H EXTERNO	141
4.7.2. C-S-H INTERNO.	144
4.8. ZONA DE TRANSICION.	145
CAPÍTULO 5	148
5. DISCUSION Y RESULTADOS.	148

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

Materiales:

CPO	Cemento Portland Ordinario
CPC	Cemento Portland Compuesto
CC	Concreto Compuesto
SAP	Polímero superabsorbente
SP	Superplastificante
a/c	Relación agua/cementante
MK	Metacaolín
EGAH	Escoria Granulada de Alto Horno
CV	Ceniza Volante
HS	Humo de Sílice
MCS	Materiales Cementantes Suplementario

Cemento:

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

Fases del Cemento:

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

Productos de Hidratación:

C-S-H	Silicato de calcio hidratado
CH	Portlandita (Hidróxido de Calcio: Ca(OH) ₂)
AFt	Trisulfato (Etringita: 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O)
AFm	Monosulfato (3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O)
Mc	Monocarbonato

Experimentación:

RC Resistencia a la Compresión
MEB Microscopía Electrónica de Barrido
DRX Difracción de Rayos

CAPÍTULO 1

1. Introducción.

En los últimos años el crecimiento acelerado de la población, ha aumentado la cantidad de requerimientos energéticos provenientes de la naturaleza. Este aumento en las necesidades energéticas ha ido tomando cada día mayor importancia por la sociedad y la comunidad científica los efectos causados al ambiente por motivo del cambio climático son cada día más notorios, por lo cual, las investigaciones para estudiar dicha problemática han ido en aumento. Con la finalidad de explicar el fenómeno del cambio climático, se analizará el efecto invernadero. Este último es el proceso que ha dado lugar al cambio en la temperatura promedio mundial; se define como un proceso natural que da el balance energético a la tierra, en el cual la energía proveniente del sol en forma de luz penetra la atmosfera y es parcialmente absorbida por la superficie de la Tierra. Gran parte de esta energía es reflejada hacia la atmosfera en forma de radiación infrarroja, la cual por su longitud de onda es absorbida por ciertos gases, principalmente CO₂ y vapor de agua, reflejando parte de esta energía de nueva

cuenta hacia la superficie de la Tierra, aumentando la temperatura de la misma. Este proceso, es un efecto natural, que permite que la temperatura promedio del planeta sea de 15°C, sin ese efecto la temperatura promedio de la Tierra sería de -18°C aproximadamente. Sin embargo, este efecto positivo, que permite la vida en el planeta tal y como la conocemos, es alterado por un aumento en las concentraciones de los gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, Vapor de Agua, O₃, NO_x, etc.), principalmente CO₂.

El aumento de la concentración de dichos gases, a través de diversas investigaciones se comenzó a observar en el inicio de la era industrial (1850). Se ha determinado que la concentración de CO₂ en la era pre-industrial era de 280 ppm, siendo en la actualidad de aproximadamente 400 ppm¹. Estas investigaciones han mostrado, que este aumento coincide con el cambio en los sistemas productivos, que han hecho uso de energías principalmente no renovables, por lo cual es debido principalmente a motivos antropogénicos. El aumento de estas concentraciones, ha provocado una mayor impermeabilidad de la atmosfera a permitir la salida de la energía causada por la radiación infrarroja, ocasionando el cambio climático. Las concentraciones de CO₂, en el cambio climático son especialmente importantes debido a que el CO₂, es el principal causante del efecto invernadero.

La industria de la construcción es una de las industrias que más relacionadas están con dicho cambio, esto debido principalmente a la producción del cemento, la cual se reporta produce del 5 al 8% del CO₂ mundial² por motivos antropogénicos. Además, los requerimientos de cemento a nivel mundial han ido en aumento en los últimos años, se reporta que en el año 2015 la producción mundial de cemento fue de 4.6 billones de toneladas³, lo cual significó un aumento de 6.3% con respecto al año 2014. En la Figura 1, se muestran las emisiones globales de CO₂ (GtCO₂ equivalente) para diversos sectores y donde se muestra la importancia de la industria cementera en el aumento de la emisión de gases. El termino GtCO₂ equivalente, es un término usado para englobar todos los gases

causantes del efecto invernadero en un solo valor característico y de esta manera simplificar su entendimiento.

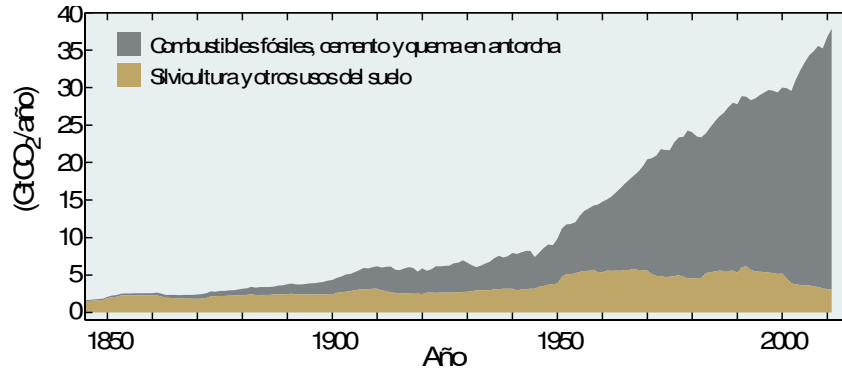


Figura 1.- Emisiones antropógenas globales de CO₂. La información cuantitativa de series temporales de emisiones de CH₄ y N₂O de 1850 a 1970 es limitada.

El proceso de cambio climático, ha sido un concepto difícil de definir, sin embargo, la definición más aceptada proviene del IPCC (Intergubernamental Panel of Climate Change de la ONU), definiéndolo como una alteración en el estado del clima, el cual persiste por un periodo prolongado de tiempo, generalmente cifrado en decenios o en periodos más largos. Con el objetivo de dar validez al proceso del cambio climático, se hace uso de ciertas cifras, entre las cuales destacan que del periodo de entre 1995 a 2006, once de ellos figuraron entre los doce más cálidos, de los registros instrumentales de la temperatura mundial en superficie (desde 1850)⁴. Para el año 2010, la temperatura media mundial igualó la temperatura de los años 1998 y 2005, los cuales habían sido los años más calientes de los que se tenían registro⁵. Por último, en los años pasados estos records se han visto superados. En el año 2016, la temperatura global aumento en 0.07°C la temperatura presentada en el año 2015, imponiéndose por tercera vez consecutiva un record en la temperatura global de los años que se tienen registro⁶ Algunas de las consecuencias al ambiente producidas por motivos antropogénicos¹ son:

- La temperatura promedio global en el periodo de 1880 a 2012, se incrementó en promedio en una magnitud de 0.86°C.

- En el periodo de 1979-2012, el hielo ártico decreció en un rango de 3.5 a 4.1% por década.
- Desde el comienzo de la era industrial, la producción de CO₂, ha resultado en la acidificación del océano, el pH de la superficie del agua ha decrecido en 0.1, correspondiente al 26% de incremento en su acidez.
- Durante el periodo 1901-2010, el nivel medio global del mar se elevó 0.19 m.

El IPCC ha definido cuatro tipos de escenarios sobre las consecuencias del efecto invernadero, que dependen de las determinaciones políticas y sociales que se tomen para disminuir este fenómeno. El primer escenario RCP 2.5, considera los efectos que se tendrían si se adoptaran medidas estrictas para evitar el cambio climático, luego existen dos escenarios con repercusiones intermedias (RCP 4.5 y RCP 6.0) y por último existe un escenario, con altas emisiones de gases de efecto invernadero (RCP 8.5), el cual sería el escenario más catastrófico en previsión. Las probabilidades de que se presenten en un futuro cercano estos escenarios aún son difíciles de establecer, sin embargo, estos escenarios proponen que siguiendo el comportamiento del periodo comprendido de 1986-2005, la temperatura para el escenario más catastrófico (RCP 8.5) aumentaría 4.8°C para el año 2100¹. En la Figura 2, se presentan las previsiones en cuanto a emisiones de GtCO₂ equivalente para los distintos escenarios planteados por el IPCC.

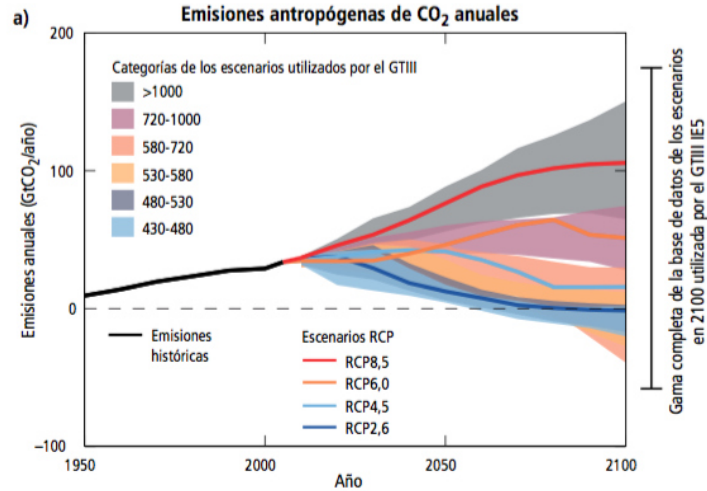


Figura 2.- Emisiones antropógenas de CO₂ anuales, para los distintos escenarios del IPCC.

Los escenarios RCP 4.5, RCP 6.0 y RCP 8.5, son escenarios que prevén grandes afectaciones al ambiente a causa del cambio climático, razón por la cual los organismos vivientes en el planeta serían altamente afectados, debido a esto, las investigaciones recientes han sido dirigidas a *disminuir las emisiones de los gases de efecto invernadero*. Sin embargo, la problemática del cambio climático, no concluye con la búsqueda de disminuir los gases de efecto invernadero, sino también con la *eficientización del uso de los recursos energéticos*, lo cual se refiere al uso de mejores combustibles y a la reutilización de materiales tales como los desperdicios industriales.

La industria concretera, a través del siglo XX, comenzó en el uso de residuos industriales (Humo de Sílice, Escoria Granulada de Alto Horno y Ceniza Volante) en combinación con el cemento, esto no debido a motivos ambientales como pudiera pensarse, sino debido a la necesidad de mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los concretos de la época. En nuestros días, el uso de estos materiales en las investigaciones, no ha perdido su importancia por varios motivos. Uno de ellos es el aumento descontrolado de estos desperdicios a nivel mundial, se estima que al año se producen 500 millones de toneladas de ceniza volante⁷, 750 millones de toneladas de escoria de alto horno⁸ y 110 millones toneladas

humo de sílice, esquistos calcinados, biosílice y cascarilla de arroz⁹. Otro aspecto importante a considerar, son las características de estos materiales, que son altamente dependientes del proceso por el cual son obtenidos, razón por lo cual realizar investigaciones con materiales de la localidad se vuelve imprescindible.

En el presente trabajo de investigación se realizaron especímenes de concreto, sustituyendo diferentes porcentajes de cemento por el uso de residuos industriales generados en la localidad. El uso de estos materiales tiene dos objetivos primordiales, el primero el desarrollo de las propiedades mecánicas del concreto y el segundo la disminución de los requerimientos energéticos para la producción de concreto. Aunado a lo anterior se evaluó el uso de un material polimérico superabsorbente (SAP), como método de curado interno para mejorar la hidratación interna del concreto. Los resultados obtenidos permiten analizar el efecto de estos residuos industriales en el comportamiento mecánico del concreto.

CAPÍTULO 2

2. Antecedentes

2.1.- Cemento Portland.

El Cemento Portland (CP), es el material más importante utilizado en la infraestructura mundial, su versatilidad, economía y facilidad de construcción, lo convierten en un material imprescindible en la industria de la construcción. Su producción como tal se realizó a partir de 1824, con el registro de patente de Joseph Aspdin. Sin embargo, el uso de cementantes es más antiguo que eso, la construcción de puentes, caminos y torres se desarrollaron con el uso de cementantes con características puzolánicas y estas construcciones provienen de miles de años antes de la patente de Aspdin. En la Figura 3, se muestra el coliseo romano y ruinas de la ciudad de Roma, dichas construcciones fueron realizadas

en el siglo I d.c. y son representativas de métodos constructivos anteriores al uso del cemento.



Figura 3 . a) Interior del Coliseo b). Ruinas de la ciudad, Roma, Italia.

El Cemento Portland se obtiene mediante la calcinación de una mezcla de calizas y arcillas u otros materiales de composición similar a temperaturas cercanas a los 1450 °C. Este material requiere de la fusión parcial de los materiales ingresados al horno para obtener un producto llamado clínker. Una vez obtenido el clínker, se mezcla con pequeñas cantidades (5%) de sulfato de calcio dihidratado (yeso) durante el proceso de molienda, hasta obtener el Cemento Portland (CPO). El yeso, puede ser parcial o totalmente reemplazado por otras formas de sulfato de calcio como el hemidrato o la anhídrita, debido a puede deshidratarse por las temperaturas presentes en el proceso de mezclado.

La Norma ASTM C219-94¹⁰ define al Cemento Portland como un cemento hidráulico producido por la pulverización del clínker, el cual consiste de al menos dos tercios en masa de silicatos de Calcio $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) y $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), el resto contiene óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3). La definición mostrada por las normativas, permite observar que las características de los cementos son altamente variables, esto debido a que las especificaciones no son estrictas en su composición, además de que las características de los cementos están altamente asociadas a la de la materia prima utilizada en cada región. En la Tabla 1, se presentan los principales óxidos y fases presentes en el cemento.

Tabla 1.- Óxidos y Fases del cemento.

Óxidos	Porcentaje %	Fases	Porcentaje %
CaO	67	Alita C_3S	50-70
SiO ₂	22	Belita C_2S	15-30
Al ₂ O ₃	5	Fase aluminato	5-10
Fe ₂ O ₃	3	Fase ferrita	5-15

La información presentada en la Tabla 1, representa las composiciones más comunes del Cemento Portland, sin embargo, diversas normativas a nivel mundial pueden ser encontradas. En la Tabla 2, se presenta la clasificación de la Normativa Mexicana NMX-C-414¹¹ para los distintos tipos de cemento.

Tabla 2.- Norma Mexicana NMX-C-414, Cementantes Hidráulicos.

Tipo	Denominación		Clínker Pórtland + Yeso	Escoria Granulada de Alto Horno	Material es puzoláni cos	Humo de Sílice	Caliza	Minorit arios
CPO	Cemento Ordinario	Pórtland	95-100	--				0-5
CPP	Cemento Puzolánico	Pórtland	50-94	--	6-50			0-5
CPE G	Cemento Escoria Granulada de Alto Horno	Pórtland con	40-94	6-60				0-5
CPC	Cemento Compuesto.	Pórtland	50-94	6-35	6-35	1-10	6-35	0-5
CPS	Cemento Humo de Sílice	Pórtland con	90-99	--		1-10		0-5
CEG	Cemento Granulada de Alto Horno.	con Escoria	20-39	61-80				0-5

2.1.1. Composición del Cemento Portland.

La composición del cemento Portland, rige las características que presentará el cemento en su etapa de hidratación y posterior endurecimiento, entre las fases principales que se encuentran presentes en el clínker de cemento Portland se encuentran: Alita (silicato tricálcico, C_3S), Belita (silicato dicálcico, C_2S), Aluminato

(aluminato tricálcico, C_3A), y ferrita (aluminoferrita tetracálcica, C_4AF) en las proporciones mostradas en la Tabla 1. A continuación se describen las características que presentan dichas fases.

2.1.1.1. Silicato Tricálcico (Alita C_3S)

El silicato tricálcico, es el componente principal y más importante de los cementos Portland, por lo cual tiene una especial importancia en el proceso de fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento. En su estructura cristalina, contiene cationes Ca^{+2} en combinación con los aniones de SiO_4^{-4} y O^{-2} en una relación de 3:1:1. En la producción de cemento, los dopantes químicos incluidos en la solución sólida durante la calcinación del clínker, tienen una marcada influencia en el polimorfismo del C_3S (ver Figura 5).

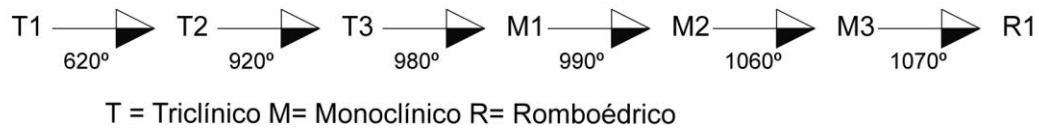


Figura 4.- Polimorfos del C_3S en función de la temperatura.

Las transformaciones que presenta la alita, son parcialmente reversibles durante el enfriamiento. En este mismo período, la fase romboédrica tiende a convertirse en monoclínica y triclínica. El cemento es producido a temperaturas mayores a $1070^{\circ}C$, presentando una simetría romboédrica. Esta fase romboédrica permite la incorporación de varios iones en la solución sólida (Mg, Al, Fe, etc.). Una vez que se realiza el enfriamiento, la estructura romboédrica no permanece estable y normalmente se presentan cambios polimórficos, aunque la fase romboédrica podría permanecer parcialmente a temperatura ambiente en algunos clínkeres.

2.1.1.2. Silicato Dicálcico (Belita C_2S)

Es la segunda fase más importante del cemento Portland, con cinco denominados α , α'_H , α'_L , β y γ . La estructura del silicato dicálcico está formada por iones Ca^{+2} y SiO_4^{-4} , esta estructura es muy similar para todos los polimorfos con excepción del $\gamma-C_2S$.

El polimorfo $\gamma-C_2S$, es el único que es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, sin embargo, es una fase con nula actividad hidráulica. El polimorfo con la mayor actividad hidráulica y por lo tanto el de mayor interés para la industria del cemento, es el $\beta-C_2S$. Este polimorfo es inestable y durante el enfriamiento se tiende a formar la fase $\gamma-C_2S$ a menos que sea estabilizada. En su forma estable (dopada con iones) el $\beta-C_2S$ se conoce como *belita*. Las modificaciones de alta temperatura del silicato dicálcico, estabilizadas con diferentes iones, exhiben distinta reactividad y pueden ser encontrados en algunos cementos especiales.

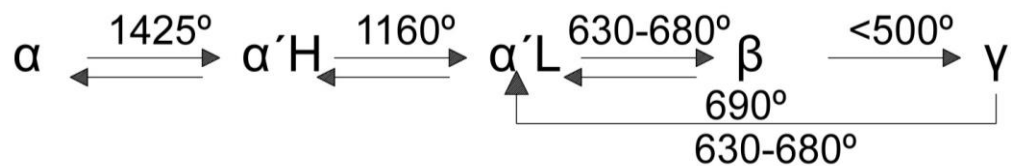


Figura 5.- Polimorfos del C_2S , en función de la temperatura.

2.1.1.3. Aluminato Tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$, C_3A).

El aluminato tricálcico, es la fase más reactiva de los cementos Portland, esta reactividad es parcialmente controlada mediante la adición de yeso al clínker en el proceso de la molienda. El aluminato tricálcico, se presenta principalmente en forma cúbica, sin embargo, cuando existe un contenido elevado de álcalis en la materia prima, pueden observarse estructuras ortorrómbicas o incluso monoclinicas. La estructura del C_3A , se compone de anillos de seis tetraedros de AlO_4 y de iones calcio. Todas las modificaciones del C_3A se hidratan de la misma manera, sin embargo, su reactividad puede variar dependiendo del tipo y la cantidad de iones dopantes incorporados en su estructura cristalina.

2.1.1.4. Ferroaluminato de calcio ($2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ o $\text{C}_2(\text{AF})$, C_4AF)

Es una fase minoritaria de los cementos Portland, entre sus características se encuentran que su composición del ferroaluminato de calcio, puede variar entre $\text{C}_2(\text{A}_{0.7}, \text{F}_{0.3})$ y $\text{C}_2(\text{A}_3, \text{F}_{0.7})$ y esta variación puede ser expresada con la fórmula $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$. La estructura de esta fase consiste de iones Ca^{+2} , cada uno de ellos rodeado de 7 iones de O_2 , combinado con iones Al^{+3} y Fe^{+3} distribuidos en sitios octaédricos y tetraédricos. En los clínkeres industriales, la fase ferrita también contiene iones dopantes; de esta forma, parte de los iones Fe^{+3} está sustituido por Mg^{+2} e iguales cantidades de iones Si^{+4} y/o Ti^{+4} .

2.2. El Proceso de Hidratación del Cemento Portland.

La hidratación del cemento, se refiere a la reacción del cemento no hidratado o alguno de sus constituyentes con el agua, lo cual es asociado con cambios físicos y químicos del sistema, que conllevan además cambios en su comportamiento mecánico. Debido a que el CPO es un material formado por diversos componentes, la hidratación del cemento se convierte en un proceso complejo, en el cual se desarrollan una serie de reacciones químicas individuales, que se producen al mismo tiempo o sucesivamente. El avance de la hidratación y su cinética son influenciadas principalmente por¹²:

- La composición de las fases del cemento y la presencia de iones dopantes dentro de las redes cristalinas de las fases del clínker.
- La finura del cemento, especialmente por la distribución de tamaño de partícula y su superficie específica.
- La relación agua/cemento.
- El uso de aditivos químicos.
- La temperatura de curado.
- La presencia de adiciones (metacaolín, escoria granulada de alto horno, humo de sílice, ceniza volante, etc.)

El proceso de hidratación, puede ser analizado mediante las curvas de evolución de calor de hidratación, de acuerdo con Jawed et al.¹³. En la Figura 7, se muestra la velocidad de liberación de calor, en función del tiempo en cinco etapas.

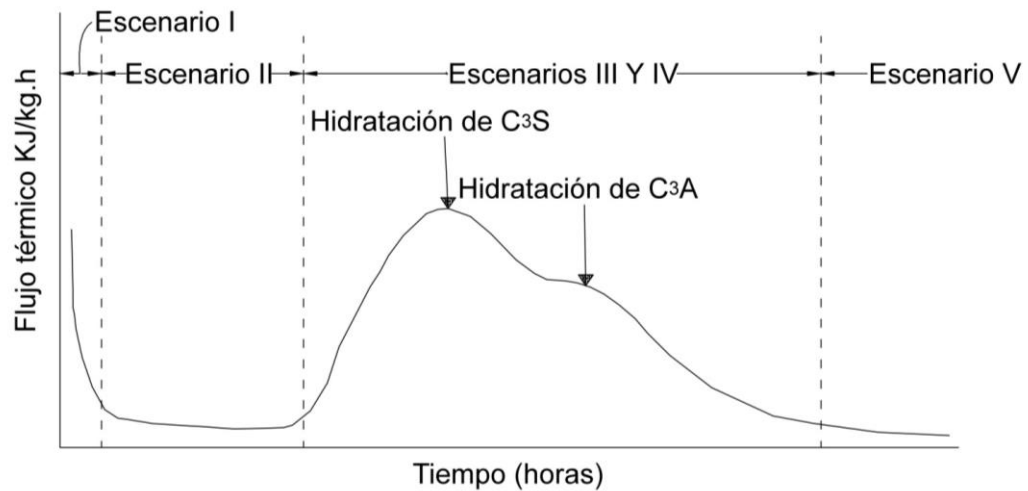


Figura 6.- Representación esquemática de la hidratación del cemento.

Escenario 1. Periodo de Pre-inducción (Primeros minutos).

En el periodo de pre-inducción se genera una hidratación inicial rápida que ocurre en los primeros minutos, la cual ocurre inmediatamente al contacto de las partículas de cemento con el agua, generándose una disolución rápida de las especies iónicas en la fase líquida e iniciando la formación de las fases hidratadas. Los sulfatos y álcalis, presentes en el cemento se disuelven completamente en segundos, contribuyendo con un aumento en la concentración de iones K^+ , Na y SO_4^{-2} en la fase líquida.

El C_3S genera un aumento en el calor producido y éste se relaciona con la disolución de especies iónicas activas localizadas en la superficie de las partículas de C_3S . Esto resulta en la formación de una capa delgada de C-S-H sobre las partículas de C_3S . Esta capa limita la hidratación del C_3S . Como la relación CaO/SiO_2 (C/S) del hidrato producido es menor que la del C_3S , la hidratación de esta fase se asocia con el incremento de la concentración de iones OH^- y Ca^{+2} en

la fase líquida. Al mismo tiempo, los iones de silicato pasan también a la fase líquida en una concentración baja.

El C_2S se disuelve y reacciona con los iones de Ca^{+2} y SO_4^{-2} presentes en la solución acuosa, formando etringita ($C_6A\hat{S}H_{32}$) que puede precipitarse sobre la superficie de la partícula de cemento anhidro. La concentración de Al^{+3} en la solución acuosa permanece muy baja.

El C_4AF reacciona de manera similar al C_3A y también da lugar a la formación de etringita, pero con Fe en solución sólida. Una pequeña fracción de C_2S reacciona durante el período de pre-inducción, formando C-S-H y contribuyendo a la concentración de iones e Ca^{+2} y OH^- en la solución acuosa.

El C_3A se disuelve y reacciona con los iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} presentes en la fase líquida formando etringita ($A\hat{F}t$) que también precipita en la superficie de las partículas de cemento. El contenido de C_3A que se hidrata en el periodo de pre-inducción puede variar entre 5% y 25%, solo una ínfima fracción de $\beta - C_2S$ reacciona en esta fase.

Escenario 2. Periodo de Inducción (a las pocas horas).

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

pH, alcanzando valores de 12.5, aunado también a un incremento en la conductividad eléctrica.

Escenario 3. Periodo de Aceleración (3 a 12 horas, después del mezclado).

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

Etapas 4. Periodo de Desaceleración.

La velocidad de hidratación decrece gradualmente conforme la cantidad de material que todavía no ha reaccionado disminuye y la velocidad de hidratación es controlada por la difusión. En este periodo, el gel C-S-H continúa formándose debido a la hidratación del C_3S y del C_2S . La contribución a los productos de reacción del C_2S en este proceso se incrementa con el tiempo, y la velocidad con la cual el CH adicional es formado se reduce. Después de que el sulfato de calcio se ha agotado, la concentración de SO_4^{-2} en la fase líquida disminuye. Como consecuencia de esto, la Aft que ha sido formada en las etapas de hidratación iniciales, comienza a reaccionar con el C_3A y el C_4AF restantes para formar el monosulfoaluminato AFm .

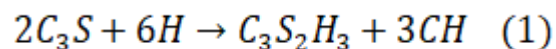
Etapas 5. Difusión limitada.

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

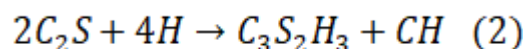
2.2.1.- Productos de Hidratación.

2.2.1.1.- Silicatos de Calcio Hidratado (C-S-H).

El silicato de calcio hidratado, que se conoce como gel C-S-H, es el producto principal de las reacciones de hidratación de las fases C_3S y C_2S . Además a este producto, son atribuibles las propiedades de resistencia y durabilidad del cemento. Ocupa entre un 50 y 60% del volumen de la pasta de cemento. Es importante mencionar que es un compuesto no tiene una estequiometría definida, la cual presenta una relación de C/S que oscila entre 1.5 y 2.0¹⁴. La alita reacciona rápidamente con el agua, produciendo Portlandita y silicatos de calcio hidratado (ec 1):



La belita reacciona a diferencia de la alita, de manera más lenta y produce una menor cantidad de CH, sin embargo produce composiciones de C-S-H similares a las generadas por la alita, de acuerdo con la siguiente reacción:



Algunos investigadores,^{15,16,17} han encontrado gran diferencia en la composición entre los productos internos y externos del gel. Los productos internos son aparentemente C-S-H con un rango medio de relación C/S de 1.5¹⁸, 2.1¹⁵ y 1.75¹⁶,

mientras que en los productos externos, se ha encontrado cierta cantidad de otros elementos como Al, K y S. Además en los productos externos se ha reportado un rango de la relación C/S entre 1.60¹⁸ y 2.70¹⁵. La relación C/S puede incrementarse con la reducción en la relación agua/cemento¹⁶. De esta forma, la variabilidad en la composición del gel C-S-H depende de¹²:

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

2.2.3.- Hidróxido de Calcio, Portlandita (CH).

Es el segundo producto más abundante en las pastas de cemento hidratado, con una estequiometría definida por $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se ha encontrado que puede reaccionar con las adiciones puzolánicas, para generar una cantidad adicional de gel C-S-H. Las características del gel C-S-H producido por la reacción puzolánica difieren de las del gel C-S-H inicial¹².

Los cristales de hidróxido de calcio, también conocido como portlandita, constituyen del 20 al 25% del volumen del sólido de la pasta. Su morfología característica, es de cristales alargados con una forma de prismas hexagonales¹⁴. En la Figura 8, se presenta un modelo que representa la pasta de cemento hidratado, donde A representa los cristales de gel C-S-H y H representa los cristales hexagonales de hidróxido de calcio.

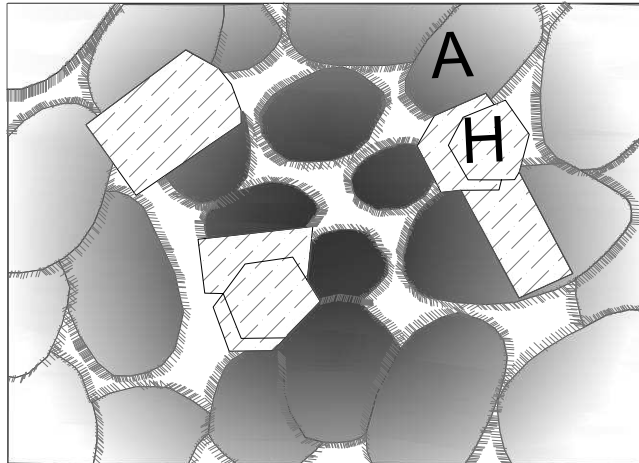
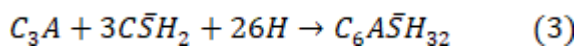


Figura 7.- Modelo esquemático de una pasta de cemento hidratado.

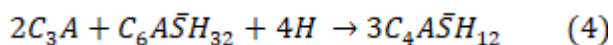
2.2.4.-Etringita (AFt) y Monosulfato (AFm).

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

Se caracteriza por tener generalmente una morfología tipo cristales prismáticos hexagonales, observándose en algunas ocasiones como agujas, especialmente para tiempos de curado cortos. La reacción del aluminato tricálcico con el sulfato de calcio para la obtención de la etringita se muestra en la siguiente ecuación 3.



La inestabilidad de la etringita, produce que reaccione con el aluminato tricálcico restante para formar un monosulfoaluminato tetracálcico (AFm), el cual presenta una mayor estabilidad que la etringita (ecuación 4).



En la Figura 9, se presenta un esquema donde se describen los productos de hidratación de las pastas de cemento hidratadas y el tiempo en el que se presentan estos productos¹².

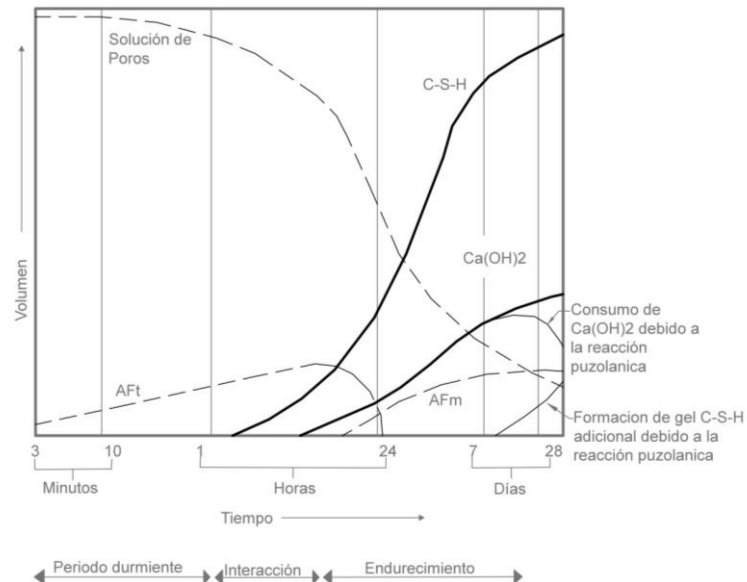


Figura 8.- Formación de fases en la hidratación del cemento¹².

2.3.-Cementos Compuestos.

Los cementos compuestos han sido definidos por Taylor¹⁹, como un cemento hidráulico que consiste de dos o más constituyentes inorgánicos; donde al menos uno, no es clinker o cemento portland, y que contribuyen a la resistencia mecánica y desarrollo del resto de las propiedades del cemento. Estos materiales inorgánicos reaccionan con los productos de hidratación del cemento portland, produciendo silicatos hidratados adicionales, los cuales pueden beneficiar al desarrollo de resistencia y la durabilidad del concreto. El cemento portland principalmente, se ha combinado con materiales cementantes suplementarios (MCS), en la búsqueda de mejorar las propiedades físicas y mecánicas del concreto.

2.3.1.-Materiales Cementantes Suplementarios.

El uso de Materiales Cementantes Suplementarios (MCS) en la historia de la humanidad data del año 2000 a.C., o incluso antes de este periodo, siendo utilizados materiales tales como ceniza volcánica y arcilla calcinada, ambos de origen natural²⁰. En tiempos más recientes (siglo XX) el uso de este tipo de materiales tomó mayor importancia debido a la construcción de obras de mayor relevancia, las cuales generaban problemas asociados al control de la temperatura de la mezcla y a la necesidad de desarrollar concretos con mejores prestaciones mecánicas y físicas. En la Figura 9, se muestran dos rascacielos presentes en la ciudad de Milán, la construcción de estas estructuras está ligada al uso de MCS, los cuales permitieron mejorar la resistencia mecánica del concreto y la reducción de las dimensiones de sus elementos estructurales. Los materiales cementantes suplementarios se han dividido en dos categorías:



Figura 9.- Rascacielos, Milán, Italia.

Materiales puzolánicos: La norma ASTM C59²¹, los define como materiales naturales o subproductos industriales, compuestos de materiales silíceos o silicoaluminosos, que carecen de propiedades hidráulicas y que poseen poco o nulo valor cementicio, pero que al estar finamente molidos y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio, para formar

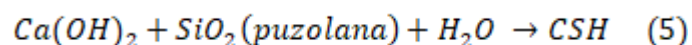
silicatos y aluminosilicatos de calcio hidratados similares al C-S-H. Algunos ejemplos relevantes y ampliamente usados son las cenizas volante, metacaolines, humos de sílice y cascarillas de arroz.

Hidráulico Latente: Se define como un cementante tipo hidráulico, que puede reaccionar con la adición de un activador, ya su reactividad es lenta. El producto principal de la reacción hidráulica latente es un gel C-S-H con composición y densidad diferente al producido por el Cemento Portland, en algunas ocasiones puede estar combinada químicamente con aluminio y otros iones.

2.3.2.-Reacciones Puzolánicas e Hidráulicas Latentes.

Las reacciones puzolánicas e hidráulicas latentes, producen la formación de gel CSH de distintas características al gel CSH formado por los silicatos cálcicos del cemento portland. A continuación se describen ambas reacciones y las características que las influyen.

La reacción puzolánica es la interacción de los materiales puzolánicos con el CH y agua para formar gel C-S-H, de características distintas al gel formado por la hidratación del cemento Portland¹². La reacción puzolánica, es un proceso que se desarrolla lentamente debido primordialmente a que es una reacción secundaria dependiente de la reacción inicial de la hidratación del cemento. Estas reacciones promueven el desarrollo de gel C-S-H disminuyendo la porosidad y aumentando la densidad de la matriz cementante; generando efectos positivos en el desarrollo de la resistencia mecánica y reduciendo la permeabilidad del concreto, lo cual tiene un aporte directo en su durabilidad. En la ecuación 5 se describe este proceso:



La actividad puzolánica depende de dos parámetros, la cantidad máxima de portlandita que puede combinarse con la puzolana y la velocidad a la que se produce dicha combinación. Estos factores dependen principalmente de la naturaleza de la puzolana y de la calidad y cantidad de las fases activas. La

cantidad de portlandita que puede combinarse depende de las siguientes condiciones¹²:

- La naturaleza de las fases activas.
- El contenido de puzolanas.
- El contenido de SiO₂.
- La relación portlandita/puzolana de la mezcla.
- Tiempo de curado.

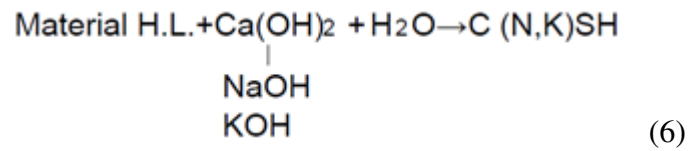
Mientras que la velocidad de la combinación depende de:

- La superficie específica (BET) de la puzolana.
- La relación agua/sólidos de la mezcla.
- La temperatura.

La cinética de hidratación del cemento portland puede verse afectada por el uso de las puzolanas, esto debido en general a su alto contenido de sílice, diferencias en su composición química, morfología y tamaño de partícula lo cual produce cambios en²².

- El calor de hidratación.
- El agua químicamente combinada o agua no evaporable.
- El grado de hidratación del C₃S.
- El grado de reacción puzolánica.

Los materiales hidráulicos latentes reaccionan al interactuar con el agua para el desarrollo de propiedades cementantes, sin embargo, para obtener un mayor grado de reacción es necesario del uso de un activador alcalino, principalmente NaOH y KOH. La reacción del material hidráulico se da de la siguiente forma:



La reacción hidráulica latente produce un gel C-S-H que en algunas ocasiones puede estar intermezclado con iones de sodio y potasio²². La cinética de hidratación de dichos materiales al igual que en la reacción puzolánica se encuentra influenciada por; la proporción entre el material hidráulico latente y el cemento portland, la temperatura y la composición química de ambos materiales.

2.4. Materiales Cementantes Suplementarios.

Los materiales cementantes suplementarios, han sido adicionados al cemento con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas y mecánicas de la mezcla ya sea en estado fresco o en estado endurecido. A continuación, se presentan las características de los MCS usados en esta investigación, con la finalidad de describir sus características principales.

2.4.1. Ceniza Volante.

La ceniza volante (CV) es un subproducto de las plantas de generación de energía eléctrica (carboeléctrica y termoeléctrica), las cuales utilizan carbón como combustible para la producción de energía; los residuos colectados son enfriados y solidificados en forma de esferas vítreas. La norma estándar ASTM C-618²³ especifica que la ceniza volante clase F es normalmente producida por la calcinación de antracita o carbón bituminoso con un mínimo un 70% de sílice, alúmina y óxido férrico, también requiere que el contenido de SO_3 sea menor del 5% y que su pérdida en peso por ignición no sea mayor al 6%. La ceniza Volante clase C es normalmente producida por la calcinación de lignita o carbón sub-bituminoso, con un alto contenido de CaO. En nuestro país, la producción de Ceniza Volante es de clase F, la cual presenta un bajo contenido de CaO y posee pocas o nulas propiedades cementantes.

Entre los factores que intervienen en el comportamiento de la ceniza volante se encuentran el tamaño y la morfología esférica, la composición química y la fracción amorfa de la CV, las cuales se ha encontrado modifican el desarrollo de las propiedades mecánicas, químicas y microestructurales de pastas de cemento Portland, concretos y morteros²⁴.

El uso de la CV, como remplazo de cemento se ha asociado con un aumento de la trabajabilidad de la mezcla en estado fresco, disminución de la permeabilidad y aumento de la resistencia mecánica. Además en el proceso de hidratación, la CV disminuye el calor de hidratación, reduciendo los riesgos de un agrietamiento térmico^{25,26}. Las propiedades de la CV, han sido utilizadas principalmente para mejorar la resistencia mecánica y desarrollar la durabilidad (reduciendo la posibilidad de que ocurra la reacción álcali-agregado) en el concreto²⁷. Sin embargo su uso ha sido reportado que retrasa el tiempo de fraguado del cemento²⁷.

Tabla 3.- Composición química de las Cenizas Volantes.

Componentes	Clase F (Silicoaluminoso)	Clase C (Silicocalcico)
SiO ₂	47.4	36.2
Al ₂ O ₃	21.3	17.4
Fe ₂ O ₃	6.2	6.4
CaO	16.6	26.5
MgO	4.7	6.6
Na ₂ O equiv.	0.4	2.2
SO ₃	1.5	2.8
LOI	1.5	0.6
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	74.9	60

* LOI: Pérdida de peso por ignición

2.4.2 Metacaolín.

El caolín es un mineral base silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas; en el cual predomina la caolinita de color blanco, aunque algunas impurezas le proporcionan distintas tonalidades. La calcinación del caolín para transformarlo al estado metastable (metacaolín) se lleva a cabo alrededor de los 600-900°C dependiendo de las impurezas presentes. Esta calcinación ocasiona la pérdida de los grupos -OH en la estructura (deshidroxilación), lo que origina la pérdida del orden de largo alcance, por lo que el compuesto se vuelve amorfo²⁸ y se genera un estado de alta energía interna, ya que el aluminio sufre un cambio de coordinación octaédrica a tetraédrica. En la Figura 11, se puede observar la coordinación octaédrica del aluminio presente en la caolinita antes de la calcinación.

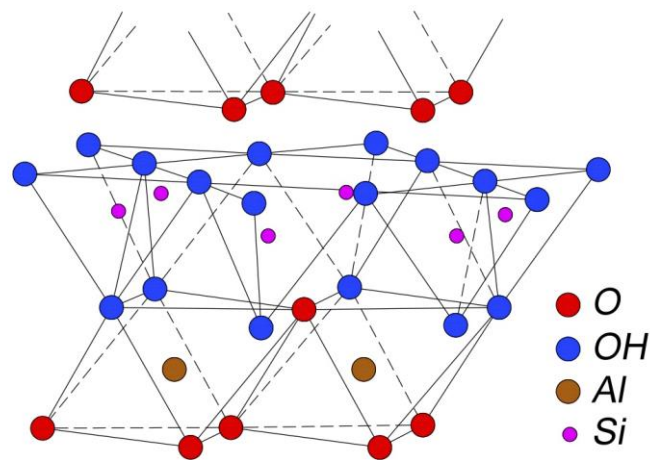


Figura 10.- Estructura de la caolinita presente en el caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)²⁹.

El metacaolín ha sido relacionado con el aumento en la resistencia mecánica, reducción de la permeabilidad y durabilidad, en mezclas de cementantes compuestos^{30,31}. Restrepo et al³². reportaron que a edades tempranas la actividad puzolánica es similar o mayor a la proporcionado por el humo de sílice o la ceniza volante.

2.4.3. Humo de Sílice.

El humo de sílice (HS), es un subproducto del proceso de fabricación del silicio, ferro-silicio y otras aleaciones de silicio. Este material se produce durante la reducción de cuarzo a alta temperatura en un horno de arco eléctrico y posee una gran área superficial y un alto contenido en dióxido de silicio. Se ha reportado que es mucho más reactivo que la ceniza volante o la escoria granulada de alto horno, lo que incrementa el grado de hidratación de la fracción de C_3S del cemento, y se genera una mayor cantidad de CH, para ser consumida por el HS³³. Se ha reportado que las partículas finas de HS actúan como micro-rellenadores y generan sitios de nucleación para la cristalización de los productos de hidratación³⁴. El HS al igual que los materiales descritos anteriormente, reacciona con el CH para producir silicatos y aluminatos de calcio hidratados, con la finalidad de incrementar la resistencia mecánica, reduciendo su porosidad y densificando la matriz cementante²².

2.4.4. Escoria Granulada de Alto Horno.

La escoria granulada de alto horno (EGAH), es un material hidráulico latente subproducto de la producción de arrabio. Durante el proceso de obtención, el óxido de hierro, la caliza y el mineral de carbón son calentados hasta 1500°C, para obtener dos productos fundidos: el arrabio y la escoria. La escoria es más ligera y flota encima del arrabio fundido. El proceso de granulación se lleva a cabo enfriando la escoria mediante inyectores de agua a alta presión, lo cual permite enfriar la escoria rápidamente y forma partículas granulares que consisten de 95% aluminosilicatos de calcio de naturaleza amorfa.

R. Siddique³⁵ et al., encontraron que el uso de la EGAH en el cemento permite: mejorar la compactación para el vaciado del concreto, incrementar la resistencia y durabilidad, reducir la permeabilidad, desarrollar alta resistencia a la penetración de cloruros, al ataque de iones sulfato y a la reacción álcali-sílice, además de una reducción en el calor de hidratación e incrementar la estabilidad química.

La reactividad de la EGAH es directamente proporcional al contenido de fase amorfa, sin embargo también depende de otros factores tales como la composición de óxidos en la escoria. La reactividad incrementa con la alcalinidad de la escoria y en particular incrementa con el contenido de CaO. De acuerdo a Odler³⁶ uno de los parámetros para evaluar la reactividad de la escoria es determinar el módulo hidráulico con la siguiente ecuación:

$$HM = \frac{(CaO + MgO + Al_2O_3)}{SiO_2} \quad (7)$$

El valor de esta relación no debe ser menor a 1³⁶. Además, la reactividad depende de la finura de la EGAH, ya que existe una mayor área superficial a menor tamaño de partícula lo que favorece la hidratación.

Moranville et al³⁷ y Xiao et al³⁸, a través de sus trabajos en pastas de cemento, encontraron que la EGAH, se activa con el CH y con los álcalis de la solución de poros de la hidratación del CPO.

2.5. Efecto de los materiales cementantes suplementarios.

El uso de MCS, en combinación con el cemento se ve afectada por consideraciones tales como: La composición química, el tamaño de partícula, la actividad puzolánica o hidráulica, el nivel de reemplazo y la morfología del material. Estas características tienen afectaciones en diversas propiedades del concreto. Se ha encontrado que los MCS tienen una influencia aun no clarificada en la cinética de hidratación de las pastas de cemento^{39,40,41}. Con respecto al uso de la EGAH, es comúnmente aceptado que las propiedades hidráulicas presentan una reacción lenta con el agua⁴², lo cual está relacionado con una influencia limitada en el calor de hidratación y la resistencia mecánica en las primeras edades de hidratación. La influencia del MK se ha relacionado con la alta área superficial de sus partículas y su alta reactividad puzolánica⁴³. La influencia en la cinética de hidratación en las primeras 24 horas es descrita como que funciona como microfiller y aumentar los sitios de nucleación de los principales productos

de hidratación^{44,45}. La reacción puzolana del MK se daría en el periodo de 3 a 7 días⁴⁶. El HS ha sido descrito por su alta reactividad a formar gel CSH en las primeras edades de hidratación⁴⁷. Sakai et al.⁴⁸ encontraron que la CV independientemente de su contenido vítreo no reacciona en un periodo menor a los 7 días, por lo cual su acción en el calor de hidratación en las primeras edades. Adicionalmente encontraron que la CV afecta la hidratación de los minerales del clínker en el cementante. En periodos tardíos la CV acelero la hidratación del C₃S y retardo la reacción del C₂S y C₄AF.

La complejidad para el entendimiento de los cementantes compuestos, aumenta cuando las sustituciones de cemento son de más de un material, lo cual condiciona a analizar estos sistemas como una combinación de efectos químicos y físicos dentro del sistema.

En sistemas binarios la incorporación de HS, CV o EGAH, ha demostrado mejorar las resistencias mecánicas para pastas de cemento, morteros y concretos^{49,50,51}. Yu et. al.⁵² realizaron experimentos con tres diferentes adiciones minerales para evaluar el efecto en la hidratación del cemento en concretos de alto desempeño, mostrando que la adición de CV, EGAH o caliza tienen un efecto muy similar sobre la cinética de hidratación en edades tempranas, con un periodo durmiente muy similar. Este comportamiento fue atribuido a la relativa alta cantidad de superplastificante y a su bajo contenido de agua, lo cual retardó la hidratación del cemento y restringió la generación de CH.

Khan et al.⁵³ analizaron en cementantes binarios el uso de CV y HS como reemplazo de cemento portland, encontrando que la resistencia a compresión a edades tardías decreció al aumentar el reemplazo de CV, por otro lado a mayor reemplazo del HS la resistencia mecánica se incrementó, lo cual adjudico al tamaño y morfología de las partículas de HS, que redujeron la porosidad de la pastas de cemento formando una matriz más densa.

En el uso de materiales cementantes suplementarios, se han encontrado a presentar un efecto sinérgico en cementantes ternarios. Este comportamiento sinérgico se describe como la interacción presentada por dos o más agentes o fuerzas que al combinarse, su efecto es mayor que la suma de sus efectos individuales.⁵⁴ Estos efectos sinérgicos han sido documentados en sistemas ternarios modificando la resistencia a compresión^{55,56}, disminuyendo la permeabilidad⁵⁷ y penetrabilidad de los iones cloruro⁵⁸ y aumentando la resistencia a sulfatos⁵⁹. La naturaleza de los efectos sinérgicos ha sido un aspecto que no ha podido ser clarificado, algunos han asociado este efecto a reacciones químicas o físicas o una combinación de ambas. Further et al.⁶⁰ encontraron un incremento en la formación de productos de hidratación, en el periodo de 3 a 7 días de hidratación, en un sistema ternario con 10% HS y 30% CV. Kwang et al.⁶¹ reportaron que para mezclas ternarias de CPO, CV y HS la matriz cementante fue densificada, en comparación con mezclas binarias. Popovics et al.⁵⁶ sugirió que la trabajabilidad en sistemas ternarios, es desarrollada debido a una mejor distribución de las partículas del cementante. Isaia et al.⁵⁵ indicó que los efectos sinérgicos fueron causados por reacciones físicas y químicas en cementantes ternarios con la presencia de CV y HS, debido al tamaño de partícula menor de los MCS y la reacción puzolánica. Abo-El- Enei et al.⁶² reportó que que en pastas con CPO, CV y HS se observó un decremento de los tiempos de fraguado (inicial y final) con el contenido de HS y un incremento con el contenido de CV. con respecto a la resistencia mecánica a la compresión en su trabajo probaron diferentes grados de sustitución, de 5 y 10% de HS y 20 y 30% de CV, encontrado que la resistencia de las pastas con estas sustituciones, fue menor que la pasta de referencia hasta los 90 días. Además, las porosidades fueron más similares en presencia de los MCS al de la pasta de referencia a los 90 días.

Durdziński⁶³ et al. analizaron el efecto de CV, EGAH y caliza, observando que a edades tempranas la resistencia de las muestras con MCS mostraron una resistencia mecánica significativamente menor que el concreto de referencia. Esto ocasionado por la dilución del cemento con los MCS que aún no han reaccionado.

Sin embargo, a todas las edades la combinación de EGAH y CV, incrementó la resistencia mecánica comparada con los remplazados usando solo CV o EGAH. Pipilikaki et al.⁶⁴ estudiaron sistemas cementantes cuaternarios con CV, puzolanas naturales y caliza, encontrando una mayor resistencia mecánica en las primeras edades y mostrando una resistencia a 28 días similar, en comparación con el concreto de referencia.

2.6. Los Aditivos

Los aditivos son frecuentemente utilizados en el concreto, con el propósito de alterar o modificar sus propiedades en estado fresco y endurecido. Sin embargo, la clasificación de los aditivos en la actualidad complica su entendimiento; en algunos casos esta clasificación se realiza en base a la modificación de propiedades en el concreto o con respecto a los mecanismos físico-químicos de acción.

Dodson⁶⁵ clasificó los aditivos considerando su mecanismo de acción, en cuatro categorías:

1. Aditivos que actúan sobre la dispersión del cemento en la fase acuosa.
2. Aditivos que alteran el comportamiento de la hidratación del cemento, en particular del silicato tricálcico.
3. Aditivos que reaccionan con los productos de hidratación del cemento, tales como álcalis e hidróxido de calcio.
4. Los aditivos que no reaccionan con el cemento o sus productos.

La clasificación de los aditivos químicos, de acuerdo a su desempeño en la modificación de las propiedades de las pastas de cemento, es mucho más compleja que mediante a sus mecanismos de acción, en esta condición los aditivos pueden clasificarse como: reductores de agua de medio o alto rango,

inhibidores de reacción de álcali-agregado, retardantes o acelerantes, fluidificantes, inclusores de aire, inhibidores de corrosión, reductores de retracción, controladores de la hidratación, plastificantes y SP principalmente. Estos últimos serán descritos a continuación.

2.6.1. Los Aditivos SP.

Los superplastificantes (SP), son polímeros sintéticos de altos pesos moleculares y solubles en agua; su solubilidad es proporcionada por la presencia de grupos funcionales hidroxilo, sulfonatos o carboxilatos unidos al monómero principal, que es normalmente aniónico. El uso de este tipo de aditivos ha sido resultado de tres propósitos principales en el concreto.

- Incrementar la trabajabilidad sin cambiar la composición de la mezcla, en la búsqueda de mejorar las características de la mezcla para el colocado del concreto.
- Reducir el contenido de agua y la relación a/c, con la finalidad de incrementar la resistencia mecánica, mejorar la trabajabilidad de la mezcla y por consecuencia mejorar la durabilidad del concreto.
- Reducir la relación agua/cemento, manteniendo una trabajabilidad deseada, reducir la fluencia del concreto, la retracción y evitar las deformaciones térmicas causadas por el calor de hidratación del cemento.

La necesidad de tener SP, cada vez más eficientes que permitan el uso de bajas relaciones a/c, sin alteraciones en la trabajabilidad, condujo a una evolución de esta clase de aditivos hasta los aditivos base policarboxilatos, los cuales resultaron ser más eficientes que sus antecesores debido principalmente a su configuración molecular. Los SP en general han sido clasificados en cuatro categorías⁶⁶:

- Formaldehido condensado de melamina sulfonato.
- Formaldehido condensado de naftaleno sulfónico.
- Lignosulfonatos modificados.
- Policarboxilatos.

2.6.2. Superplastificantes base policarboxilatos

Los SP base policarboxilatos presentan una estructura en forma de peine, la cual consiste principalmente en dos partes: la primera en una serie grupos carboxílicos que fungen como la estructura principal y la segunda parte formada por los óxidos de polietileno los cuales fungen como cadenas laterales⁶⁷. Los grupos carboxílicos son absorbidos en las partículas de cemento mientras que los óxidos de polietileno se extienden desde la superficie de la partícula de cemento hacia dentro de la solución del poro para producir un obstáculo estérico y así prevenir la aglomeración de partículas de cemento⁶⁸.

El mecanismo de trabajo, en los SP adicionados en el concreto, es mediante la dispersión de los granos de cemento floculados y la liberación de agua atrapada por las fuerzas de repulsión entre ellas⁶⁹. La dispersión del cemento en el aditivo superplastificante, es generalmente explicado a través de la absorción sobre la superficie de los granos de cemento⁷⁰. Las moléculas del superplastificante son fijadas por absorción en la interfaz entre los granos de cemento y el agua de mezclado. Este comportamiento se debe a una interacción electrostática entre la superficie del cemento y el aditivo. Una vez adsorbidas, forman una carga negativa alrededor de cada grano de cemento, generando así una repulsión electrostática entre los granos de cemento y causando su dispersión⁷¹. Sin embargo, también ocurre un efecto estérico^{72,73,74,75} cuando las moléculas absorbidas generan una estructura de multicapas alrededor de las partículas de cemento, que no permiten estén cercanas físicamente entre ellas⁷⁶.

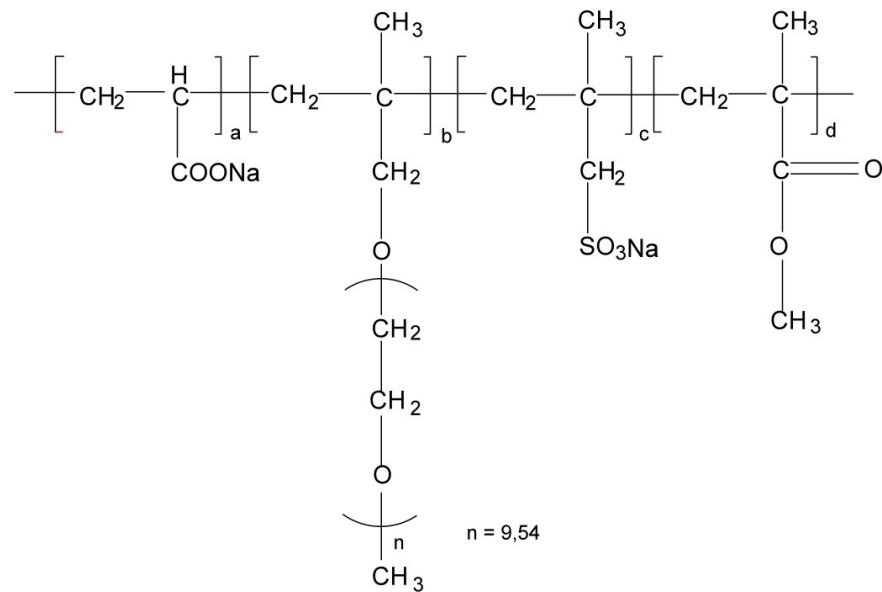


Figura 11.- Estructura química de un superplastificante base policarboxilato.

Los efectos producidos por el uso de SP, son muy diversos debido a que afectan las propiedades físicas de las pastas de cemento. Sun et al⁷⁷. y Zingg et al⁷⁸. reportaron que, en las etapas iniciales del proceso de hidratación de la pasta de cemento, los aditivos SP base policarboxilato pueden formar complejos con el Ca^+ en la solución de poros del cemento, inhibiendo de este modo la reacción y por tanto retardando la reactividad inicial.

Ran, et al⁷⁹. y Kumar, et al⁸⁰. realizaron estudios sobre el efecto del aditivo superplastificante base policarboxilatos sobre las partículas de cemento, encontrando que el aditivo no solamente afecta el comportamiento reológico de la pasta, sino también afecta sus características de hidratación.

Kreppelt et al.⁸¹ notó que la formación de etringita fue disminuida en la presencia de SP. Carazeanu et al⁸². investigó el proceso de hidratación del C_3A con el yeso, sugiriendo que la fuerte absorción de superplastificante por el C_3A , induce el retardo en la formación de aluminatos hidratados. Plank et al.⁸³ por su parte observó que los cristales de etringita desarrollaron una morfología diferente cuando se hace uso de aditivos SP para fluidificar la mezcla.

El estudio del mecanismo de acción del superplastificante base policarboxilato en el proceso de hidratación, ha sido enfocado sobre la fase C_3A , debido a que se pensaba que su superficie es cargada positivamente y los aniones del aditivo superplastificante tendrían una mayor afinidad a absorberse con esta fase que con las fases silicoaluminosas. Sin embargo, la fase C_3S e hidratos relacionados pueden desarrollar una carga superficial positiva en la solución de poros del cemento y así poder interactuar con las moléculas aniónicas del aditivo. Cheung et al. en su investigación encontraron que el aditivo base policarboxilato retarda la reacción de aluminatos y silicatos. Ridi et al.⁸⁴ estudió la estructura molecular de los aditivos base policarboxilatos sobre la reacción de hidratación del C_3S encontrando que el aditivo retraso el comienzo del proceso de nucleación y el crecimiento de los productos de hidratación.

El proceso de hidratación del cemento Portland, con el uso de SP ha sido un fenómeno ampliamente investigado. Chiang et al.⁸⁵ mostró que la adición de aditivos base policarboxilatos con C_3S , modifica la estructura del gel C-S-H y su arreglo microestructural.

Los aditivos SP afectan el comienzo del fraguado del cemento, principalmente este efecto ha sido correlacionado a la hidratación de la alita⁸⁶. Después del comienzo de la hidratación de la alita, la hidratación no es afectada por el superplastificante⁸⁷. Yamada et. al⁸⁸ encontró que el fraguado inicial y final del cemento fue retrasado por el incremento en la suma de concentraciones de los grupos carboxílicos y sulfónicos en la fase acuosa.

La eficiencia del aditivo superplastificante, depende principalmente del peso molecular^{89,90}, la concentración⁸⁷, la densidad de carga⁹¹, su estructura⁹² y el tipo de cemento⁹³. Winnefeld et al⁶⁷ y Yamada et al⁸⁸. encontraron que los aditivos base policarboxilatos con diferentes pesos moleculares exhiben también diferentes alcances, en sus efectos para retardar la hidratación. Winnefeld et. al. además investigaron los efectos de distintas estructuras de SP base policarboxilato

encontrando que entre mayor era su peso molecular, menor densidad y tamaño de la cadena lateral se favorecía su adsorción en la superficie de cemento. Pourchet et al.⁹⁴. reportaron que no solamente la presencia de grupos carboxílicos, sino también su colocación a lo largo de la estructura principal del polímero tiene grandes efectos favorables en la cantidad de absorción sobre la superficie del cemento. En otro trabajo Zingg et al.⁷⁸ y Pourchet et al.⁹⁵. encontraron que los efectos de los aditivos base policarboxilatos están relacionados a la estructura, a la densidad de carga y al número de grupos COO^- en las moléculas de superplastificante absorbido.

2.6.3. Efecto del Superplastificante en presencia de MCS.

Burgos et al.⁹⁶ encontraron que los MCS pueden afectar la demanda de agua de pastas de cemento y la interacción entre los SP y el cemento. Además, el desempeño de las adiciones puede ser influenciado por los aditivos.^{70,97,98,99,100}

En los primeros momentos de la hidratación de la pasta de cemento, los grupos carboxilatos del superplastificante pueden formar complejos con Ca^{2+} en la solución de poros inhibiendo la hidratación⁷⁷. Shi et al.¹⁰¹ encontró que la EGAH absorbe SP, causando una mayor demanda para obtener la misma fluidez.

Las incorporaciones de MCS causan cambios en la distribución granular y generan la aparición de nuevos sitios de nucleación y una nueva actividad en los granos superficiales¹⁰². Bessa et al.¹⁰³ encontró que el efecto de los MCS sobre la demanda de superplastificante, depende principalmente de la cantidad y finura de la adición y el tipo de cemento a utilizar.

Shafigh et al.¹⁰⁴. reportaron que usando 30% de EGAH, incremento la trabajabilidad del concreto. Shi et al.¹⁰¹ y Wu et al.¹⁰⁵ encontraron que las propiedades reológicas, el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica pueden

incrementar o disminuir con las adiciones de escoria, siendo de mayor importancia la relación de finura entre la escoria y el cemento.

Schrofl et al.¹⁰⁶ encontraron que los SP tienen una absorción preferencial en el HS, debido al posicionamiento estérico de los grupos carboxilatos presentes en el SP, los cuales son fácilmente relacionados con los iones Ca^+ localizados sobre la superficie de la sílice.

2.7. Zona de Transición.

Las partículas de cemento cuando se encuentran en presencia de agregados, pueden ver afectada la distribución de sus partículas, principalmente por el llamado efecto pared. El efecto pared se ha reportado en partículas grandes de cemento, las cuales tienden a ser disminuidas en su concentración alrededor de los agregados, por una incompatibilidad en la interacción física con el agregado. Por lo tanto, se ha encontrado un exceso de porosidad dentro de esta área^{107, 108,109,110}, produciendo debilitamiento de la estructura^{107,108,111}. El uso de MCS y SP en el concreto, ha demostrado influir significativamente las propiedades de esta zona^{112,111}. Bentz et al.¹¹³ reportó que el uso de HS en pequeños porcentajes de sustitución del cemento, decrece la porosidad de la zona de transición. Por su parte, Gaot et. al.¹¹⁴ encontraron que la EGAH redujó la cantidad de cristales de CH en la zona de transición. Además, se ha reportado que existe un mayor riesgo de agrietamiento en la zona de transición cuando hay una mayor diferencia entre la resistencia de esta zona con la matriz^{115,116}. Las adiciones de HS, CV y metacaolín (MK) reducen la porosidad de la matriz cementante, debido principalmente a los productos generados mediante las reacciones puzolánicas e hidráulicas latentes, las cuales a su vez densifican la zona de transición. Además, las partículas finas pueden generar un aumento en la generación de sitios de nucleación.

El HS, es altamente efectivo para el desarrollo de las propiedades del concreto, lo cual ha sido sugerido estaría relacionado con un incremento en la resistencia mecánica de la zona de transición.^{117,118}. Rossignolo et al.³⁴ reportaron que el uso de un 10% de Humo de Sílice como remplazo del cemento, disminuyó un 36% el espesor de la zona de transición.

Los productos de reacción principales encontrados en la zona de transición son C-S-H o CH, donde el C-S-H se encuentra en: $0.8 \leq \text{Ca/Si} \leq 2.5$, y el CH: $\text{Ca/Si} > 10$ ¹¹⁶. Las relaciones Ca/Si disminuyen cuando la distancia hacia el agregado se incrementa. Wu et al¹¹⁹ encontraron relaciones Ca/Si de 8.75 para mezclas 100% CPO, mientras que para un sistema de 30% CPO y 70% EGAH el valor disminuyó hasta 1.73.

2.8. Retracción autógena.

El uso de concretos de alto desempeño con menores relaciones a/c, causaron que los investigadores analizaran problemáticas asociadas a la disminución de agua en el sistema, del cual la retracción autógena fue la de mayor importancia. Lynam¹²⁰ definió este proceso, como la retracción que se presenta en la ausencia de secado a una temperatura constante, en un concreto sin aplicación de carga alguna y en la ausencia de cualquier recurso externo de agua. Cuando la retracción autógena se desarrolla en un concreto hidratándose en un sistema cerrado (sin intercambio de agua con el exterior), es consecuencia de la retracción química. Independientemente de la relación a/c la retracción química se presenta durante el proceso de hidratación y es restringida por la estructura de la pasta y del agregado, generando una porosidad fina. Esta porosidad drena el agua contenida en los poros capilares; los poros capilares se secan mientras mantienen la misma masa. Este movimiento interno de agua, en un sistema cerrado es el responsable del secado de los poros capilares. Conforme las reacciones de hidratación se desarrollan, una mayor cantidad de agua es drenada de la red capilar, entonces son formados en los capilares meniscos finos y los esfuerzos de

tensión desarrollados en la superficie de estos meniscos son mayores. Estos esfuerzos presentes en los poros capilares son los responsables de la contracción volumétrica del concreto. En la presencia de un recurso externo de agua, después de que ocurre la contracción volumétrica absoluta de la pasta, la porosidad fina succiona el agua de los poros capilares como en un sistema cerrado, sin embargo, en este caso los poros capilares bombean un volumen equivalente de agua externa, motivo por el cual los meniscos no son formados dentro de la red capilar y de esta manera la pasta de cemento no sufre retracción. La retracción autógena se considera que no tiene efecto en relaciones a/c mayores a 0.5, debido a que tienen un volumen mayor en su red capilar y sus poros tienen un mayor diámetro, provocando que el agua sea fácilmente drenada por la nanoporosidad provocada por la retracción química. Los meniscos correspondientes son desarrollados en poros capilares grandes, lo cual genera fuerzas de tensión muy débiles. Se ha encontrado que la retracción autógena se presenta más intensamente durante el periodo de aceleración de la hidratación del cemento, lo cual también se ha asociado al inicio del micro-agrietamiento¹²¹.

2.8.1. Autodesecación.

Se produce en el concreto cuando no existe suficiente agua sin que se restrinja la hidratación del cemento¹²². Este proceso se presenta cuando la humedad relativa del concreto decrece significativamente y se produce como resultado de una retracción autógena cuando la relación a/c es menor a un valor crítico¹²³. Debido a la retracción del concreto en su estructura y en presencia de diferentes restricciones como el material, miembros conectados o el gradiente de concentración, los esfuerzos generados podrían superar los esfuerzos de tensión permisibles en el concreto y provocar agrietamientos¹²⁴.

2.9. Modelo de Hidratación de Powers y Brownyard.

En 1948 Powers y Brownyard¹²⁵, desarrollaron un modelo físico-químico cuantitativo que describe las reacciones de hidratación del cemento Portland. En su trabajo ellos documentaron la existencia de tres tipos de agua presentes en las pastas de cemento hidratadas. Al primer tipo la llamaron agua químicamente enlazada, en la cual las moléculas de agua están enlazadas dentro del gel C-S-H. El agua químicamente enlazada, solo podría evaporarse a temperaturas mayores de 105°C. Al segundo tipo de agua le llamaron agua libre, la cual es contenida en la red capilar, no enlazada. Al tercer tipo le llamaron agua físicamente enlazada al gel C-S-H y esta describieron puede ser evaporada a una temperatura 105°C y a la cual también llamaron agua-gel. Powers encontró que la cantidad de agua enlazada químicamente fue igual a 0.23g por cada gramo de cemento y que la cantidad de agua-gel físicamente enlazada al gel C-S-H es igual a 0.19g por gramo de cemento; consecuentemente para llevar a cabo la hidratación completa de 1 gramo de cemento es necesario tener al menos $0.23+0.19 = 0.42$ gramos de agua. Por lo cual la relación agua/cemento mínima para alcanzar una hidratación completa en un sistema cerrado es de 0.42. Brouwers et al.¹²⁶ sugirió que la relación para la hidratación del cemento debe revisarse, debido a que el cemento ha evolucionado a través de los años y las características del cemento de nuestros días, contiene una mayor cantidad de alita, en comparación con el cemento utilizado en la investigación de Powers y Brownyard, por lo cual en su trabajo sugiere una relación $a/c=0.39$, para la hidratación completa en un cemento actual. Cuando la relación a/c es mayor a este valor, la pasta de cemento hidratada contendrá una parte de agua libre. Si la relación a/c es menor a esta relación en un sistema cerrado, la hidratación se detiene debido a la falta de agua para hidratar las partículas.

El modelo de Powers-Brownyard fue descrito por O. Jensen y F. Hansen¹²⁷, a través de representaciones esquemáticas (ver secciones 2.10 y 2.11), con la finalidad de facilitar el entendimiento del origen del desarrollo de la auto-

deseccación en las pastas de cemento.

2.10. Representación de Jensen- Hansen (Sistema cerrado).

El proceso del desarrollo de la auto-deseccación para tres diferentes relaciones agua-cemento, cuando se realiza la hidratación en un sistema cerrado, sin intercambio de agua con el exterior, se describe a continuación.

2.10.1. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.60.

En este caso el sistema contiene una mayor cantidad de agua que la necesaria para realizar la hidratación completa de las partículas de cemento y ser fijada sobre el gel. Debido a esto, es teóricamente posible alcanzar un grado de hidratación igual a 1, además de que una cantidad de agua permanece dentro del sistema capilar. Es por ello que una fase gaseosa se desarrolla dentro de la pasta de cemento y este volumen es proporcional al contenido de cemento. Las pastas de cemento con esta relación a/c presentan una resistencia mecánica y durabilidad bajas debido a que su sistema capilar está bien desarrollado e interconectado, incrementando la porosidad y permitiendo fácilmente la penetración de agentes agresivos del concreto.

2.10.2. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.42.

Este caso, es el mismo caso que el previo, excepto que, cuando el grado de hidratación de 1 es alcanzado, no permanece agua capilar en el sistema e igual que en el caso anterior una fase gaseosa se desarrolla durante la hidratación.

2.10.3. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.30.

La hidratación comienza como en los casos previos, pero finaliza cuando ya no existe agua disponible para continuar con el proceso de hidratación de las partículas de cemento. El grado de hidratación es igual a α y la Humedad Relativa dentro de los poros creados por la hidratación es 100%. Powers observó que las

reacciones de hidratación no finalizaron ahí y que estas pudieron continuar por un momento, debido a que las partículas de cemento anhidras fueron capaces de secar una parte del agua-gel, hasta que una Humedad Relativa de 80 por ciento es alcanzada en los capilares. Por lo tanto, el grado final de hidratación α_{max} es ligeramente mayor que α_1 . Este secado parcial del agua-gel fue llamado por Powers como la auto-desección de la pasta.

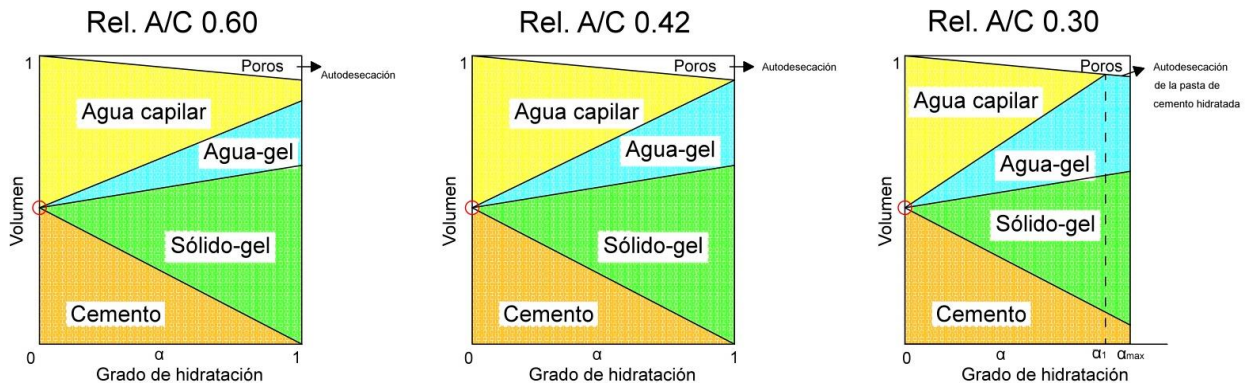


Figura 12.- Representación esquemática de la hidratación del Cemento Portland (Sistema cerrado)

2.11. Representación de Jensen- Hansen (Sistema abierto).

El proceso de la auto-desección se muestra para tres diferentes relaciones a/c, cuando se realiza la hidratación en un sistema abierto, el cual posee intercambio de agua con el exterior.

2.11.1. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.60, el cual se hidrata en la presencia de un recurso externo de agua.

En la parte inferior del gráfico, se observa que la hidratación se desarrolla del mismo modo que en un sistema cerrado; sin embargo, en la parte superior es posible notar una diferencia. Los poros creados por la retracción química que fueron llenados por la fase gaseosa, comienzan a ser llenados con agua proveniente de un recurso externo. Como resultado de este proceso existe una disminución en la cantidad de agua suministrada al sistema. Por último, cuando la hidratación completa se alcanza, no existe una fase gaseosa dentro de la pasta

de cemento endurecido y una parte del volumen de agua contenida en la nanoporosidad formada por la hidratación del cemento Portland, es añadida al agua-capilar inicial. La presencia de meniscos en la pasta endurecida no es encontrada.

2.11.2. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.42, el cual se hidrata en la presencia de un recurso externo de agua.

La hidratación procede como en el caso previo, pero cuando el grado de hidratación es alcanzado, no hay agua-capilar y tampoco una fase gaseosa dentro de la pasta de cemento endurecida. El volumen de agua drenado del recurso externo ha llenado la nanoporosidad creada por la contracción química, no existen meniscos dentro de la pasta de cemento hidratada y consecuentemente no existe retracción autógena.

2.11.3. Caso de la Pasta de Cemento con Relación a/c igual 0.30, el cual se hidrata en la presencia de un recurso externo de agua.

La reacción hidratación finaliza cuando no existe agua disponible y la pasta hidratada de cemento no presenta ningún fenómeno de auto-deseccación.

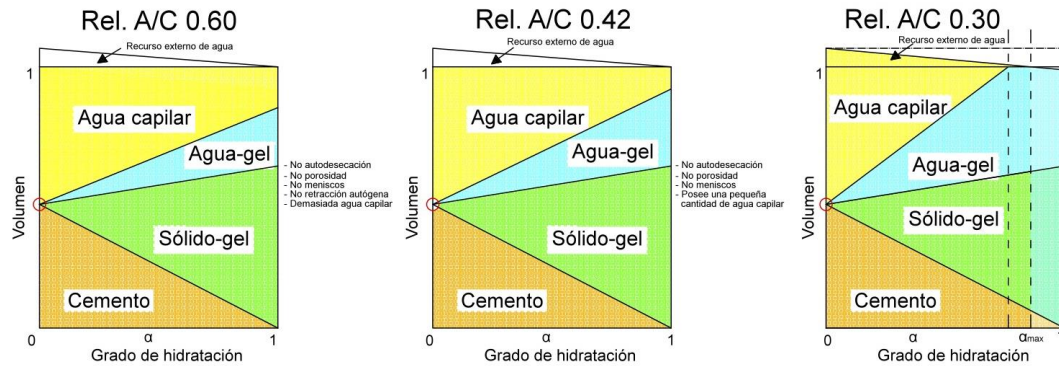


Figura 13.- Representación esquemática de la hidratación del Cemento Portland (Sistema abierto).

2.12. Curado Interno.

En la retracción del concreto se generan esfuerzos de tensión en la estructura debido a las restricciones impuestas por el material adyacente, por los miembros conectados o por el gradiente de contracción. Estos esfuerzos pueden superar la resistencia a tensión causando el agrietamiento del concreto¹²⁴. El periodo que se ha encontrado como crítico para el agrietamiento de las estructuras de concreto es desde el comienzo de la hidratación¹²⁸. Este agrietamiento puede ser prevenido evitando que decrezca la humedad relativa de la estructura¹²³.

El curado interno, ha sido un método muy utilizado en la construcción, en un inicio con la finalidad de mitigar los efectos provocados por un mal curado o de incrementar el grado de hidratación del cemento, sin embargo con el desarrollo de concretos de alta resistencia, el objetivo del curado interno fue encaminado a reducir o eliminar la retracción autógena producto de la autodesecación del concreto, esto proporcionó un incremento en la densidad de la matriz cementante y una disminución de agrietamientos, debido a la cantidad de agua utilizada¹²⁹. Entre los beneficios encontrados por el uso del curado interno está la capacidad para limitar la retracción del concreto^{130,131}, además de reducir el potencial de agrietamiento^{130,132} y a su vez un incrementar la durabilidad¹³³. El curado interno en el concreto compensa la retracción química y permite mantener altos niveles de

saturación en los poros, manteniendo una alta humedad relativa limitando la retracción^{134,135,136}.

Con la finalidad de realizar un curado interno, se han empleado agregados ligeros con alta porosidad y más recientemente polímeros superabsorbentes.

2.12.1. Agregado Ligero.

El uso del agregado ligero en el concreto, como proveedor de curado interno ha sido el método más utilizado, debido a que la porosidad del agregado provee los reservorios de agua suficientes para proporcionar el curado tardío. Sin embargo, su utilización en estado fresco o endurecido tiene afectaciones en el comportamiento físico y mecánico del mismo, se ha reportado que, aunque el uso de agregado ligero es efectivo para evitar la auto-deseccación de la pasta, su uso en el curado interno, está asociado a dificultades para controlar la consistencia y a una reducción de la resistencia mecánica y el módulo elástico¹²⁷.

El comportamiento reológico del concreto en estado fresco, es afectado por el uso de agregados ligeros. Lo et al.¹³⁷ encontró que la trabajabilidad del concreto aumentó con el incremento en el tiempo de pre-humedecimiento del agregado. Este incremento en el aumento de la trabajabilidad del concreto en estado fresco la atribuyó, al contenido de agua presente en la superficie del agregado. Otro aspecto importante a considerar como efecto del uso de agregados ligeros en el concreto, es su segregación. La liberación de agua en agregados ligeros es un aspecto difícil de considerar; de esta forma Zhutovsky et al.¹³⁸ encontraron que con el empleo de dos tipos de agregados ligeros perlita y pumicita, para un revenimiento de 25-50 mm, el efecto de la retracción autógena pudo ser contrarrestado. Sin embargo, con el incremento en el revenimiento (mayor a 205 mm), la mayor parte del agua del curado interno se mezcló libremente durante la fabricación del concreto, y el agua disponible para curado interno se limitó.

Lura et al.¹³⁹ midieron el grado de hidratación en morteros con agregado ligero de pumicita para el curado interno del concreto, encontrando que los especímenes curados internamente con pumicita tienen un mayor grado de hidratación que especímenes curados en inmersión.

Cabe mencionar que los productos de hidratación pueden sellar el agregado ligero evitando que pueda proporcionar el curado interno. La porosidad producida durante la auto desecación no solo induce esfuerzos de retracción, sino que también influyen en la cinética del proceso de hidratación y el desarrollo microestructural de la pasta, limitando el grado de hidratación final con respecto al obtenido en condiciones saturadas¹⁴⁰.

2.12.2. LOS POLÍMEROS SUPERABSORBENTES (SAP).

Los polímeros superabsorbentes (SAP), son un grupo de materiales poliméricos que tienen la habilidad de absorber una importante cantidad de líquido de los alrededores y retenerlo dentro de su estructura. Los SAP, son primordialmente utilizados en la industria de la higiene, i. e. en los pañales desechables. Estos polímeros son capaces de absorber hasta 5000 veces su propio peso, sin embargo en soluciones con sal diluida, la absorción del polímero se ve reducida, comercialmente los polímeros producidos absorben 50g/g de polímero.

Las características de los SAP son debidas a la naturaleza del material, los cuales son producidos mediante dos métodos gel-polímero o en polimerización por suspensión inversa. El primero es asociado a partículas de forma irregular mientras que el último describe partículas esféricas. Los polímeros superabsorbentes comercializados más importantes son poliacrilatos covalentemente reticulados y copolimerizados. Estos materiales, debido a su estructura interconectada, pueden absorber grandes cantidades de agua sin disolverse.

En el polímero superabsorbente se presentan dos estados, los cuales se asocian a un proceso de absorción-desorción que se presenta en las partículas, i.e. colapsado e hinchado. La fase de transición entre estos dos estados es resultado de una competencia entre las fuerzas repulsivas que actúan para expandir la red del polímero y fuerzas de atracción que actúan para contraer la red. La matriz macromolecular del polímero es un polielectrolito, un polímero con grupos ionizables que pueden disociarse en la solución dejando iones de un signo enlazados a la cadena y contraiones en la solución. Por esta razón, hay una alta concentración de iones dentro del polímero, llevando al agua a fluir dentro del polímero mediante osmosis. Otro factor que contribuye a incrementar el hinchado es la solvatación del agua de los grupos hidrofílicos a lo largo de la cadena polimérica.

2.12.2.1. HINCHADO.

El proceso de absorción-desorción del SAP, es un aspecto primordial a investigar en la modificación de la relación a/c. La absorción (hinchado) de las partículas SAP está relacionada con la presión osmótica presente en la solución acuosa, dicha presión es proporcional a la concentración iónica. La fuerza de la red polimérica y la presión osmótica externa tratan de compensar la presión interna; además, efectos como fuerzas mecánicas del entorno podrían reducir la capacidad de absorción. El proceso de absorción no concluye hasta que todas estas fuerzas se presentan en equilibrio, iones divalentes y trivalentes de Ca^{2+} y Al^{3+} pueden formar complejos con los grupos carboxilatos limitando la absorción del SAP.

2.12.2.1. ABSORCIÓN-DESORCIÓN SAP.

El proceso de absorción-desorción dentro de las pastas de cemento, es un fenómeno que aún requiere mucha investigación. La cinética y cantidad de absorción del SAP depende principalmente de dos factores, de la naturaleza del material y de la composición de la solución de poros. La cantidad de agua absorbida por el SAP, es el resultado de un balance entre fuerzas que expanden y contraen el material. Entre los factores que permiten la expansión del SAP se encuentran, la alta concentración iónica del SAP, la cual induce que el agua fluya dentro del polímero mediante el proceso de osmosis, un efecto adicional a favorecer la expansión del SAP, es la solvatación de los grupos poliméricos presentes a lo largo de la cadena polimérica. En el efecto contrario las fuerzas elásticas del material contrarrestan el hinchado¹²⁷. La fuerza iónica dentro de la solución acuosa es de primordial importancia para el hinchamiento del SAP. Los iones dentro de la solución pueden cambiar las interacciones inter o intramoleculares de los polielectrolitos debido a las cargas presentes sobre la cadena polimérica¹²⁷. Los iones de Ca^{2+} presentes en la solución de poros del concreto puede causar enlaces adicionales de las cadenas poliméricas limitando su hinchado¹⁴¹. Además, debido a que la concentración al exterior del SAP se incrementa, la presión osmótica dentro del gel disminuye, llevando a la reducción de la absorción del SAP¹²⁷.

2.12.2.2. REOLOGIA CEMENTANTES CON SAP

El uso de SAP como método de curado interno, ha demostrado ser un método efectivo en la mitigación de la autodesecación de la pasta. Sin embargo el uso de SAP genera una porosidad asociada al polímero, lo cual ha sido descrito disminuye la resistencia mecánica de la pasta de cemento. La resistencia mecánica final con el uso de polímeros SAP, estaría relacionada con la disminución de los agrietamientos producidos por la autodesecación, el aumento del grado de hidratación y en un aspecto negativo la porosidad generada por el SAP. Lura et. Al describió que los efectos en el detrimento de su resistencia mecánica y modulo

elástico son limitados¹⁴². El curado adicional provisto por el SAP contrarresta el efecto del decremento de la humedad relativa interna del concreto¹⁴³. La humedad relativa interna del concreto, para condiciones de sellado y sin sellado, es influenciada por la autodesecación o por la combinación del proceso de secado y autodesecación¹⁴⁴. El desplazamiento de agua inducido por la difusión de la humedad, reduce la humedad relativa del concreto cuando es expuesto al ambiente¹⁴⁵. La distribución de la humedad en concretos de baja resistencia con alta relación a/c, es principalmente influenciada por la difusión de la humedad, resultado del proceso de secado y como resultado de la autodesecación de la pasta. En contraste, la autodesecación en concretos de alta resistencia mecánica y baja relación a/c, afecta la distribución de la humedad¹⁴⁶.

Las investigaciones relacionadas con las propiedades mecánicas utilizando SAP proporcionan resultados contradictorios, ya que en algunas se observó un incremento en las propiedades mecánicas del concreto y en otras existió un decremento en cuanto sus prestaciones mecánicas^{127, 142}. El incremento en las prestaciones mecánicas ha sido relacionado con que el uso de SAP promueve de la hidratación del cemento, debido al agua adicional dentro del sistema¹⁴⁷, además de prevenir las grietas causadas por la autodesecación, las cuales tienden a debilitar la matriz. En otro aspecto el decremento de la resistencia mecánica se ha asociado, a los vacíos creados por el SAP y al hecho de que una alta humedad reduce la resistencia mecánica¹²⁷.

Algunas de las ventajas reportadas de la adición de SAP, son aumentar la resistencia al congelamiento^{148,149}, reducir la expansión térmica¹⁵⁰ y el auto-sellado de grietas^{151,152}. Klemm et al¹²⁶. encontró que el efecto de SAP sobre las propiedades mecánicas es altamente dependiente del tipo de SAP y de su cinética de absorción/desorción. Además, reportó que el agua almacenada en los SAP, facilita la formación de una matriz cementante más densa y homogénea.

Adicionalmente se ha reportado que la adición de SAP en el concreto incrementa el número de huecos, lo cual podría afectar negativamente la resistencia a compresión; sin embargo, el desarrollo en la microestructura como resultado del curado interno puede contrarrestar este efecto¹⁵³. Beushausen et al¹⁵⁴, en su investigación reportaron que en morteros con una relación a/c de 0.45, la adición de SAP tiene una influencia despreciable en la resistencia a compresión. Sin embargo, en morteros con relación a/c de 0.55, la resistencia mecánica en presencia de SAP, fue ligeramente menor sobre todo a edades tempranas. Con respecto a la porosidad encontraron que la adición de SAP no tiene un efecto considerable en la porosidad de los morteros, lo cual sugirió es debido a que los mecanismos de curado interno que mejoran la microestructura y reducen los espacios de vacíos iniciales.

2.13.1. Hipótesis

El uso de polímeros superabsorbentes como método de curado interno, sobre concretos con diversos grados de reemplazo de cemento Portland en cementantes cuaternarios y quinaros, proveerá un mayor grado de hidratación del cemento Portland, reduciendo la porosidad de la pasta. Además, favorecerá la reacción puzolánica de las adiciones MCS e incrementará la resistencia mecánica del concreto a edades tardías de curado.

2.13.2. Objetivo General

Evaluar las propiedades mecánicas, físico-químicas y microestructurales de diferentes concretos con sustituciones de cemento Portland, por escoria de alto horno, ceniza volante, metacaolín y humo de sílice, haciendo uso de un polímero superabsorbente como método de curado interno y de un aditivo superplastificante para estudiar su efecto en el proceso de hidratación.

2.13.2. Objetivos Específicos

- Evaluar la resistencia mecánica de diversos tipos de concretos, con adiciones de escoria granulada de alto horno, ceniza volante, humo de sílice y metacaolín con el uso de un aditivo superplastificante base policarboxilato.
- Estudiar el efecto de la adición de polímeros superabsorbentes como método de curado interno, en cementantes con diferentes niveles de reemplazo, de hasta 50%, con relación a/c menores a 0.4 en presencia de superplastificante, con la finalidad de aumentar la trabajabilidad y el grado de hidratación de la mezcla.
- Estudiar el efecto de las adiciones de escoria granulada de alto horno, ceniza volante, humo de sílice y metacaolín con superplastificante sobre la cinética y mecanismos de hidratación, formación de fases de hidratación y la microestructura mediante calorimetría isotérmica, difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

CAPÍTULO 3

3. Metodología Experimental.

En este capítulo, se presenta la metodología utilizada en la investigación, describiendo los procesos para el acondicionamiento de la materia prima y su caracterización; se indica también cómo se produjeron los concretos, base cementantes binarios, cuaternarios y quíntarios. Además, se describen los procesos que fueron realizados para la fabricación de las probetas, así como los ensayos realizados con la finalidad de describir los efectos ocasionados por el uso de adiciones con polímeros superabsorbentes.

En la siguiente figura, se presenta el diagrama en el cual se describe la metodología experimental empleada en este trabajo de investigación. La explicación de cada proceso y de las normativas utilizadas será detallada en lo subsecuente.

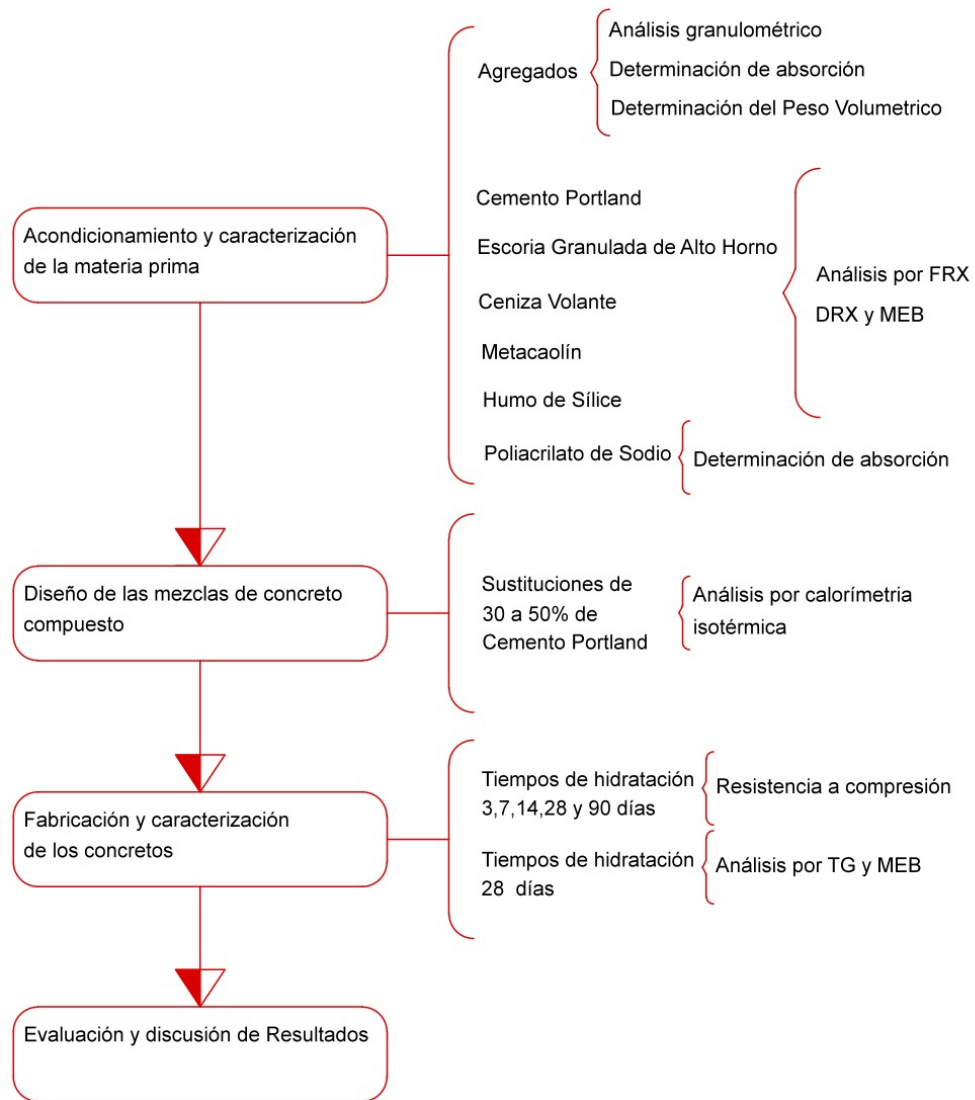


Figura 15.- Diagrama representativo de la Metodología Experimental.

3.1.- Acondicionamiento y Caracterización de la Materia Prima.

En la primera etapa, se caracterizó y preparó la materia prima para ser utilizada en la producción de los concretos compuestos. La materia prima fue caracterizada para conocer datos tales como absorción, densidad, composición química y grado de amorficidad con el objetivo de establecer posibles relaciones entre las características de los materiales y su comportamiento en un concreto compuesto.

El acondicionamiento de la materia prima, se enfocó al tratamiento de los materiales para cumplir principalmente con los requerimientos normativos o para la mejora de las propiedades de los mismos. Los materiales utilizados en esta investigación fueron dos tipos de cementos, escoria granulada de alto horno, ceniza volante, humo de sílice, aditivo superplastificante y un polímero superabsorbente. A continuación, se describen las características de cada material, así como también los procesos realizados para acondicionar los materiales para su uso en el concreto.

Cemento Portland (CPO): Se utilizaron dos tipos cemento, el primero fue un cemento portland compuesto de denominación CPC30R, el cual posee una resistencia mecánica nominal de 20 MPa a 3 días y 30 MPa a 28 días. El segundo cemento utilizado fue un cemento portland ordinario denominado CPO40, el cual tiene una resistencia nominal de 40 MPa a los 28 días, ambos cementos cumplen con la norma mexicana NMX-C-414-ONNCCE¹¹. Estos dos tipos de cemento, fueron elegidos debido a que estos son los cementos más ampliamente comercializados en la región.

Ceniza Volante (CV): La ceniza utilizada, es un subproducto de la Termoeléctrica Río Escondido en Nava, Coahuila. Es una ceniza clase F, que posee un bajo contenido de CaO, de acuerdo a la norma ASTM C 618-15²³. Se ha encontrado en investigaciones anteriores que la reactividad de la ceniza volante aumenta cuando se utiliza un tamaño de partícula menor a 75 micras, por lo que fue secado por 6 horas a 120°C y tamizado una malla No. 200 (75 micras).



Figura 16.-Termoeléctrica José López Portillo en Nava, Coahuila.

Escoria Granulada de Alto Horno (EGAH): Se utilizó un subproducto de la industria siderúrgica proveniente de Altos Hornos de México (AHMSA), la cual se ubica en la ciudad de Monclova, Coahuila. La escoria obtenida como subproducto de la industria siderúrgica, presentó una granulometría inadecuada para su uso en la producción de concretos, con tamaños de partícula mayores a 1mm. Por este motivo se llevó a cabo el siguiente procesamiento:



Figura 18.-Altos hornos de México en Monclova, Coahuila.

Se realizó el secado de la escoria por un periodo de 6 horas a una temperatura de 120°C, con la finalidad de eliminar la humedad presente en el material, después la escoria se sometió a un proceso de molienda, en un molino de bolas vibratorio con capacidad de 5 kg por carga, el material obtenido fue cribado a diferentes tiempos de molienda con la finalidad de determinar el tiempo requerido de molienda para permitir que el 100% del material fuera de tamaño inferior a las 75 micras,

encontrándose que el tiempo para la escoria fue de 2 horas de molienda.



a) Secado.



b) Tamizado.



c) Molienda.

Figura 19.-Acondicionamiento de la EGAH.

Metacaolín (MK): Se utilizó un metacaolín blanco comercializado por la empresa Koprino, el cual es obtenido a través del tratamiento térmico de un caolín blanco a 700°C, este material es extraído de las minas de caolín del estado de Hidalgo. El tratamiento térmico fue llevado a cabo para pasar al material a un estado metaestable en el cual se incrementa su reactividad.



Figura 20.-Mina de Caolín.

Humo de Sílice (HS): Se eligió una micro-sílice densificada en polvo comercial, RHEOMAC SF100, comercializada por la compañía BASF, la cual fue preparada mediante molienda para descondensarla y obtener el tamaño de partícula reportado por el proveedor, esta adición cumple los requerimientos de la Norma ASTM C 1240¹⁵⁵.



Figura 21.- Materiales puzolánicos.

Superplastificante (SP): Se utilizó un aditivo superplastificante, con nombre comercial Glenium 3200 HES, marca BASF, el cual es un aditivo base policarboxilato, utilizado para aumentar la trabajabilidad de las pastas de cemento, este aditivo cumple con la norma ASTM C 494, con una dosificación recomendada de 130 a 910 ml/ 100 kg de material cementante.

Poliacrilato de Sodio: Se adquirió un polímero superabsorbente de alto peso molecular comercializado por la empresa Barmex y disponible en la región, el cual es utilizado principalmente para el extendido de bentonitas o para la hidratación de plantas después del riego.

3.1.1. Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS).

La técnica de EDS, es un procedimiento el cual permite identificar y cuantificar la composición elemental, a través del análisis de áreas de muestra. En este sistema el material de la muestra es bombardeado con electrones de un SEM, los rayos X de la muestra son colectados mediante un detector (principalmente de Si(Li)), el cual permite amplificar la señal convirtiéndola de una señal analógica a una digital. El procedimiento seguido para la obtención de la composición elemental de los materiales de partida fue el siguiente: 1) La muestra en forma de polvo fue adherida a una cinta de cobre. 2) El material ya adherido a la cinta es recubierto con oro con la finalidad de facilitar el análisis de la imagen. 3) La muestra fue introducida en un SEM marca JEOL JSM-6510LV y analizado mediante EDS con las siguientes características de trabajo corriente de 20kV, tamaño del haz (spot size) de 5.0, distancia de trabajo de 8 a 10 mm y para cada análisis de composición elemental cuantitativa se tomó un tiempo muerto de 30 s. Este procedimiento fue realizado para toda la materia prima utilizada en esta investigación y se realizó un promedio de 10 campos analizados.

3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Además de la caracterización por EDX, para la obtención de la composición química, la difracción de rayos X fue utilizada, para conocer las fases presentes en los materiales, además de permitir estimar el contenido de fracción amorfa y cristalina de la escoria, ceniza volante y hume de sílice. Además, el análisis de DRX para el metacaolín permitió determinar si el proceso de transformación a metacaolín se había llevado a cabo. Con esta finalidad, se utilizó un difractómetro marca Buker Advanced X Ray Solutions D8 con radiación monocromática Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

3.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS AGREGADOS.

Se utilizaron agregados calizos de la región, los cuales son rocas de origen sedimentario que son trituradas mecánicamente para obtener la granulometría requerida. El agregado grueso utilizado, fue un agregado de denominación comercial Grava No. 2, el cual posee un tamaño máximo de agregado de 20 mm. El agregado fino requerido, se denomina arena #4, ambos agregados cumplieron los requerimientos granulométricos de la Norma ASTM C 33¹⁵⁶. En la Figura 22, se muestra las características granulométricas de los materiales utilizados en la presente investigación.

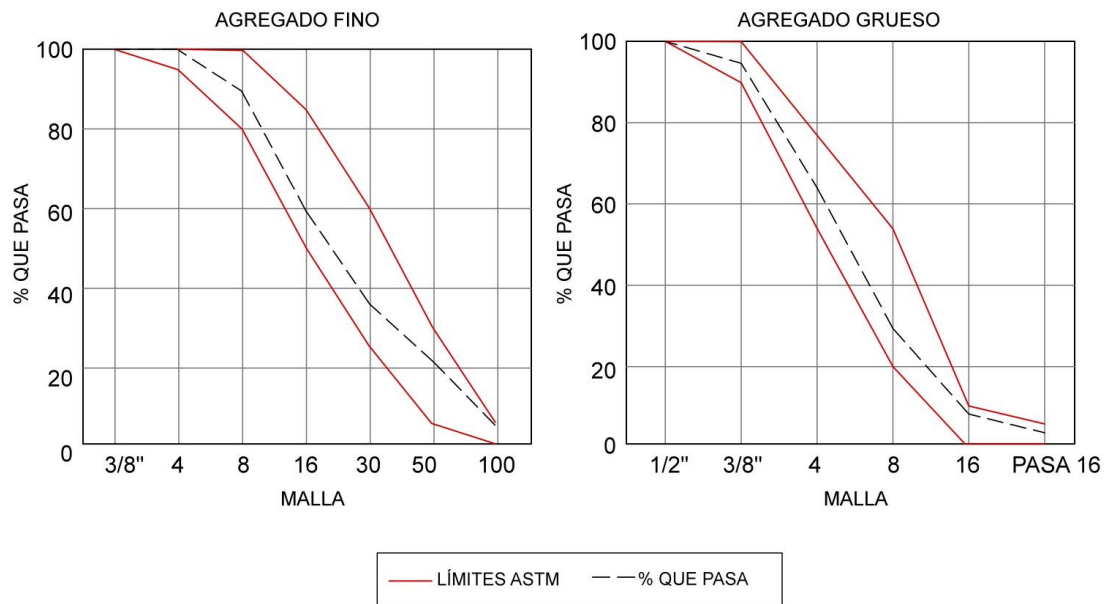


Figura 22.- Granulometría del agregado grueso y fino, cumpliendo con la Norma ASTM C 33.

La relación a/c, se refiere a la cantidad de agua con relación al cementante que actúa en el proceso de hidratación de las pastas. Sin embargo, los agregados absorben una determinada cantidad de agua de la mezcla. Este grado de absorción tiene un efecto directo sobre la relación a/c real de la pasta. Por este motivo, la absorción del agregado fue obtenida para ajustar los valores de la cantidad de agua total y así considerar este efecto. Esta información fue obtenida

en acuerdo a las normativas ASTM C 127¹⁵⁷ para agregados gruesos y ASTM C 128¹⁵⁸ para agregados finos.



Figura 23. Grava No. 2 (izq.) y Arena #4 (der.)

El agregado fino fue sometido a saturación en agua por 24 horas, después fue esparcido sobre una mesa, para ser secado en la búsqueda de obtener la condición saturada superficialmente seca (SSS), esta condición se determina una vez realizado el apisonamiento del agregado en un cono trunco, paso siguiente se retira el molde y se observa la adherencia entre las partículas, cuando estas partículas ya no mantienen la forma del molde y presentan una falla a 45°, se consideran están en la condición SSS.



Figura 24.- Agregado sobresaturado (izq.) agregado SSS(der.)

El agregado en condición SSS, es colocado en un picnómetro donde se observa el cambio en el volumen que produce para determinar su peso volumétrico, una parte del agregado es pesado en condición SSS, para después ser secado en horno por 24 horas y de este modo determinar su absorción.



Figura 25.- Agregado fino en el picnómetro.

El agregado grueso al igual que el fino, fue sometido a saturación por 24 horas. Después de este proceso el agregado fue secado hasta obtener una condición SSS, un parte del agregado en condición SSS fue pesado y después colocado en un horno a 100°C por 24 horas, después de ese tiempo fue pesado en condición seca y se determinó su absorción. El peso volumétrico del agregado se obtuvo utilizándolo en condición SSS, para lo cual se pesó sumergido en agua y este valor fue relacionado con los pesos del material en condición seca y condición SSS.



Figura 26.- Proceso para la determinación de la densidad y absorción del agregado grueso.

3.1.4. DENSIDAD DE MATERIA PRIMA.

Se realizó este método de caracterización mediante la norma ASTM C 188¹⁵⁹, para la cual se hace uso de un frasco de Le Chatelier graduado, con una adición de queroseno, al cual se le agregan 64 g de cemento y se determina el diferencial de volumen. Cabe señalar que este mismo método se empleó para todos los materiales cementantes suplementarios utilizados.



Figura 27.- Prueba de densidad del cemento.

3.1.5 ÁBSORCIÓN DEL POLÍMERO SUPERABSORBENTE (PRUEBA DEL TEABAG).

La cantidad de agua, que absorbe un polímero superabsorbente es un aspecto primordial para considerar su efecto en la relación a/c de la mezcla. Los polímeros superabsorbentes como ha sido descrito en el capítulo anterior, presentan diferentes grados de absorción dependiendo principalmente de la naturaleza del polímero y de la cantidad de iones presentes en el líquido a absorber. La absorción de los polímeros se determinó de la siguiente manera: Se utilizó un papel termosellable de dimensiones de 60x40mm, en el cual fue añadido el polímero superabsorbente en una cantidad de 0.2 g, una vez colocado dicho peso, se procedió a sellar térmicamente el papel, después el papel termosellable (tea bag), fue colocado en la solución analizada por un periodo de 30 min. Finalizando este periodo se libera el de agua en el sobre, para ello la bolsa es colocada en posición diagonal por un periodo de 10 minutos, por último, este material fue pesado y su absorción determinada.

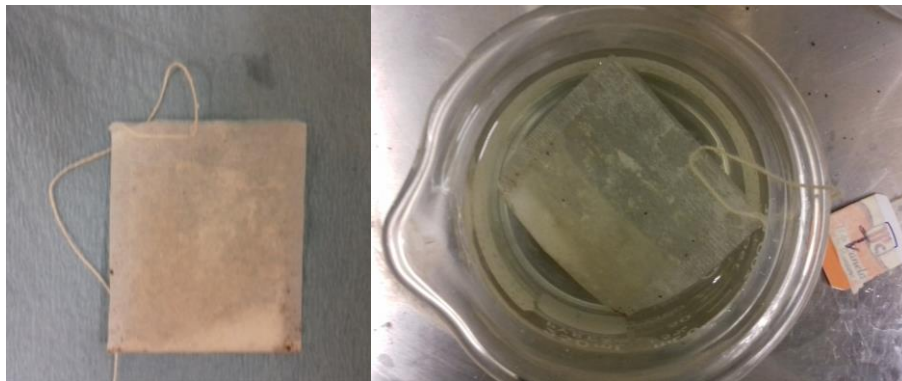


Figura 28.- Prueba del tea bag.

Una modificación, fue realizada a la prueba del teabag con la finalidad de determinar el grado de absorción en presencia del cementante, para realizar dicha prueba, se pesaron 5 gramos del cementante con la presencia de 1% del peso en adición SAP, este valor fue comparado con la absorción del cementante sin adición SAP, para obtener la absorción por acción del SAP. El proceso seguido

después del llenado del teabag y su sellado, fue el mismo anteriormente descrito, con 30 minutos en solución de agua y 10 minutos colocado en posición diagonal fuera de la solución.

3.2. DISEÑO DE LAS MEZCLAS DE CONCRETO COMPUESTO.

Una vez realizado el proceso de acondicionamiento y caracterización de los materiales, se realizaron pruebas preliminares con la finalidad de observar el comportamiento de los materiales de reemplazo sobre las propiedades de los concretos compuestos con el uso de un aditivo base policarboxilato. En base a los ensayos preliminares se decidieron analizar tres porcentajes de reemplazo de cemento portland de 30, 40 y 50%, para sistemas binarios, cuaternarios y quaternarios. Además, dos tipos de cemento fueron evaluados en sus comportamientos con los demás materiales cementantes. A continuación se muestran las condiciones analizadas en la investigación.

Tabla 4.- Porcentajes de reemplazo utilizados.

CONDICION	% de Reemplazo						
	CPO (%)	CPC(%)	EGAH (%)	CV(%)	MK(%)	HS(%)	SAP (%)
C1	100	--	--	--	--	--	--
C3	70	--	10	10	--	10	--
C4	70	--	10	10	--	10	0.3
C5	--	70	10	10	--	10	--
C6	70	--	10	10	10	--	--
C7	60	--	10	20	5	5	--
C10	60	--	15	15	5	5	--
C10S	60	--	15	15	5	5	0.3
CPC10	--	60	15	15	5	5	--
C11	50	--	25	10	5	10	--
C12	50	--	25	10	5	10	0.3
C13	--	50	25	10	5	10	--

Nota.- El porcentaje de SAP, está referido en porcentaje de cementante utilizado.

Los niveles de reemplazo para los diversos materiales cementantes fueron basados en las pruebas preliminares y en referencias del grupo de trabajo interno del DIMAT. El contenido de HS y MK, se mantuvo en valores de hasta 10% de sustitución, considerando la alta reactividad de ambos materiales y las dificultades que esta reactividad proporciona a la trabajabilidad de la mezcla. El reemplazo de CV, se presentó en rango de 10 a 20%, la mayor cantidad de adición se realizó con la finalidad de aportar una mayor trabajabilidad a la mezcla y así facilitar la hidratación de las otras sustituciones. La sustitución de 10% CV, fue utilizada en la búsqueda de mejorar la trabajabilidad del concreto en estado fresco sin afectar las propiedades mecánicas ya que está reportado que esta CV posee bajas propiedades puzolánicas. El contenido de SAP fue mantenido en 0.3% del porcentaje de contenido de cementante; este valor ha sido referenciado en otros trabajos¹²⁴ como un porcentaje adecuado para mejorar la hidratación, sin afectar la resistencia mecánica. Las condiciones evaluadas para los SAP, fueron realizadas con la intención de evaluar directamente el efecto en el curado interno que provee el material, así como su efecto en los concretos compuestos.

Sistemas, cuaternarios y quaternarios y la referencia (100%CPO) fueron analizados en la búsqueda de determinar la presencia de efectos sinérgicos en concretos compuestos. Así como evaluar la factibilidad para su uso en la mejora de propiedades mecánicas de los concretos, una posible contribución al desarrollo de concretos de alto desempeño y al incremento en la durabilidad de las estructuras.

Tabla 5.- Proporcionamiento de los concretos compuestos en kg.

Condición	Rel. a/c	CPO	CPC	C.V.	H.S.	MK	EGAH	SAP	A. Grueso	A. Fino
C1	0.37	500	--	--	--	--	--	--	753	1038
C3	0.37	350	--	50	50	--	50	--	753	1038
C4	0.42*	350	--	50	50	--	50	1.5	753	1038
C5	0.37	--	350	50	50	--	50	--	753	1038
C6	0.37	350	--	50	--	50	50	--	753	1038
C7	0.37	300	--	100	25	25	50	--	753	1038
C10	0.37	300	--	75	25	25	75	--	753	1038
C10S	0.42*	300	--	75	25	25	75	1.5	753	1038
CPC10	0.37		300	75	25	25	75	--	753	1038
C11	0.37	250		50	50	25	125	--	753	1038
C12	0.42*	250		50	50	25	125	1.5	753	1038
C13	0.37		250	50	50	25	125	--	753	1038

*Rel. a/c sin considerar la absorción del SAP.

3.2.1. CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA DE BARRIDO.

El análisis del proceso de hidratación de las pastas cementantes en los primeros días se realizó mediante calorimetría isotérmica de barrido, la cual ha sido reportada permite dar seguimiento a todas las etapas de hidratación del cemento^{160,161}. Además de permitir registrar mediante una gráfica de flujo el calor liberado por las reacciones de hidratación del cemento¹⁶². Esta técnica se llevó a cabo en un calorímetro isotérmico de la marca Tam Air, modelo Thermometric Tam Air. El equipo consta de 8 canales en donde se coloca la muestra experimental y una celda vacía utilizada como referencia cuyo objetivo es corregir la medición de la temperatura en el equipo.

La técnica, se realizó en las pastas cementantes (cementante + agua), analizadas en esta investigación, el aditivo fue añadido al agua de mezclado. Estas mezclas en estado fresco se utilizaron para determinar los cambios en los flujos de liberación de calor durante las reacciones de hidratación en función del tipo y cantidad de aditivo empleada.



Figura 29.- Equipo de calorimetría Isotérmica, Tam Air.

3.3. FACRICACIÓN Y CURADO DE ESPECIMENES.

En la presente investigación, se eligió realizar especímenes de concreto, con el objetivo de presentar una investigación que analizara condiciones tales como el curado interno mediante polímeros SAP, el efecto del agregado en el contenido de cemento, la trabajabilidad y la resistencia. Además, este trabajo se efectuó en la búsqueda de dar a continuidad a investigaciones realizadas en el DIMAT, que se enfocaron a la evaluación de pastas y morteros, los resultados de estas investigaciones precedentes, así como sus análisis deben de ser corroborados en concretos. Las mezclas de concreto se realizaron en especímenes cilíndricos con una relación de 1:2 (diámetro/altura), escogiéndose las dimensiones de 7.5 X 15 cm cumpliendo la norma ASTM C 39.



Figura 30.- Moldes para los concretos compuestos y Revolvedora convencional.

3.3.1. PROCESO DE MEZCLADO.

Para la realización de los concretos compuestos, se llevó a cabo el siguiente procedimiento: 1) Los materiales fueron pesados de acuerdo al proporcionamiento mostrado en la Figura 31. 2) El cemento portland fue mezclado a los materiales de reemplazo, después se procedió a dar un mezclado mecánico con la finalidad de homogenizar el material cementante. Una vez realizada la homogenización del material cementante junto con el SAP. 3) Se procedió al humedecimiento de la revolvedora (Marca Joper con una capacidad de 110 litros), con la finalidad de eliminar posibles pérdidas de agua de mezcla debido a la adhesión de agua en las paredes de la revolvedora y el exceso de agua fue retirado de la misma. 4) El agregado grueso y fino fueron introducidos dentro de una revolvedora convencional para ser mezclados durante 2 minutos, en la búsqueda de evitar una posible segregación del agregado. Después del mezclado del agregado se añadió a la revolvedora el material cementante, el cual fue mezclado por un minuto adicional. 5) Una vez finalizado este proceso se procedió a la incorporación del agua a la mezcla, la cual se realizó vertiéndola en la revolvedora por un tiempo aproximado de un minuto, el mezclado se realizó de manera continua; a los 2:30 min de agregada el agua se detuvo la revolvedora, la mezcla que se encontraba impregnada a las paredes de la maquina fue removida en un tiempo de 30 s, con el uso de una barra, finalizado este procedimiento se procedió con otros 2:30 min de mezclado para detener definitivamente el mezclado. 6) Se realizó el vaciado de la mezcla sobre una caretilla humedecida, donde se procedió al llenado de los cilindros y su compactado siguiendo la normativa. A continuación, en la siguiente figura 31, se presenta, el procedimiento utilizado.

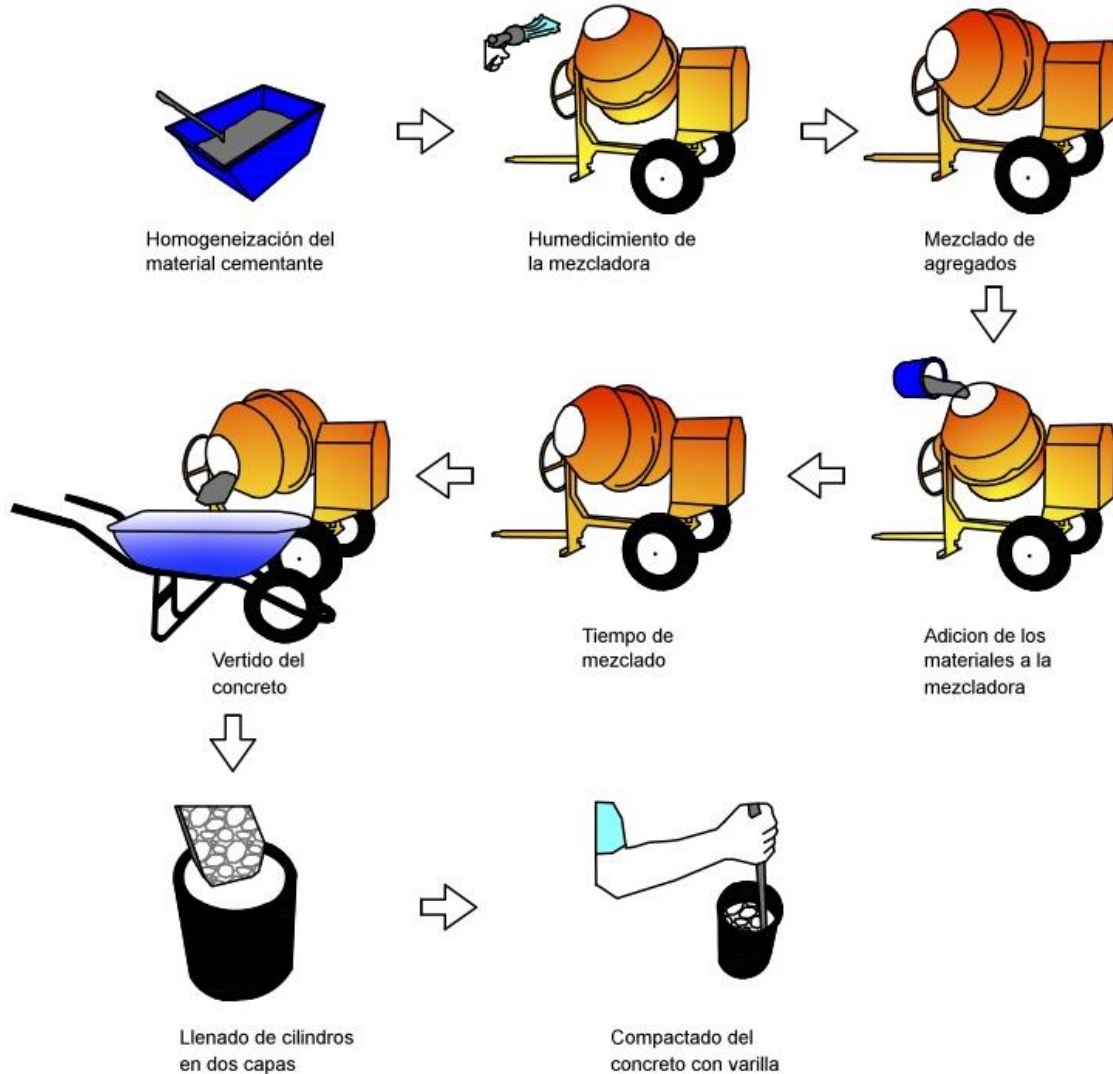


Figura 31.- Procedimiento para la realización de concretos.

Los especímenes una vez llenados con el concreto en estado fresco y compactados, fueron cubiertos con una capa impermeable para evitar la pérdida de agua del sistema, luego fueron dejados reposar por 24 h para proceder al desmolde de los mismos. Los concretos después de 24 h y ya en estado endurecido fueron marcados y sometidos a un curado estándar vía húmeda, en cuarto de curado a 23 ± 2 °C con una HR de $90 \pm 5\%$ por un periodo de hasta 90 días.



Figura 32.- Especímenes sometidos a curado.

3.4. PRUEBAS EN EL CONCRETO EN EL ESTADO FRESCO Y ENDURECIDO.

3.4.1. PRUEBA DE FLUIDEZ.

La reología es la relación entre la fluidez y la deformación de la materia, en este caso se utilizó la prueba de fluidez mediante la norma ASTM C 1437 para describir la consistencia y trabajabilidad de los sistemas con adiciones SAP. Los morteros evaluados fueron realizados siguiendo las consideraciones de los concretos representados, valores de sustitución, relación a/c y uso de aditivos permanecieron iguales, el agregado fino fue utilizado en la proporción de 2.75 veces la cantidad de cementante, como lo indica la norma ASTM C 109. Una vez realizado el mortero este fue colocado en el molde en dos capas, cada una de las capas fueron apisonadas 20 veces y enrasada la última capa, después se procedió a levantar el molde y realizar la caída de la mesa de fluidez 25 veces en un periodo de 15 s, para medir la extensión del mortero.



Figura 33.- Mesa de Fluidez.

3.4.2. RESISTENCIA A COMPRESIÓN.

Los ensayos de resistencia mecánica a la compresión, fueron realizados en una prensa hidráulica, Modelo DX series M47- 14276-EN de la marca INSTROM, la cual tiene una capacidad de carga de 60 toneladas, la velocidad de aplicación de carga fue de 150 kg/s, cumpliendo con la Norma ASTM C39¹⁶³. Los especímenes debieron ser cabeceados antes de ser ensayados, para poder realizar el ensaye en un material con superficie plana, lo cual facilita una mejor distribución de la carga en el espécimen y permite la obtención de un valor confiable de compresión, de acuerdo a la norma ASTM-C-617¹⁶⁴.



Figura 34.- Cabeceo de cilindros (izq.) y ensaye de compresión (der.)

3.4.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB), ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS) Y ANÁLISIS DE IMÁGENES.

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), es la técnica más utilizada en la búsqueda de analizar la microestructura de los materiales, así como también para realizar el estudio cualitativo y cuantitativo del material. En pastas, esta técnica se puede emplear para el análisis de las fases hidratadas o anhidras del cementante, así como también para analizar el proceso de evolución microestructural del material a distintos periodos de hidratación. El uso de esta técnica se dificulta debida a la heterogeneidad de los sistemas. Al utilizar un detector de electrones retrodispersados, se permite distinguir fases anhidras e hidratadas mediante la diferencia en tonalidades de grises, determinando el contraste entre áreas con diferentes composiciones químicas. El espectro de energía y la profundidad de los electrones retrodispersados, se relacionan directamente con el número atómico de los componentes del material y su microporosidad.

Para emplear esta técnica, de las probetas ensayadas mecánicamente, se obtuvieron pequeñas muestras las cuales fueron sumergidas en acetona por 24 horas, para detener la hidratación, después de este proceso las muestras fueron montadas en frío en una resina epóxica. Posteriormente, las muestras fueron desbastadas y pulidas, mediante lijas de carburo de silicio 60, 120, 240, 600, 800, 1200, 2400 y 4000, posteriormente se realizó un pulido fino con pastas diamante de $1\mu\text{m}$ y $0.5\mu\text{m}$. Finalmente se aplicó un recubrimiento de oro para posibilitar su observación en MEB. Las imágenes de MEB se obtuvieron mediante un equipo marca JEOL en el modo de electrones retrodispersados (BSE) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV, el tamaño del haz (spot size) fue de 5.0 y una distancia de trabajo de 8 a 10 mm. Además, se realizaron microanálisis semicuantitativos de la composición elemental de diferentes zonas hidratadas y anhidras de los concretos mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, utilizando un tiempo muerto para cada análisis de 20-30% y un tiempo de

exposición de 30s.

El análisis de imágenes se realizó mediante el procedimiento descrito por Scrivener^{17,165}, el cual se basa en el desarrollo de histogramas de niveles de gris correspondientes a la microestructura de la muestra. La porosidad es representada en negro, el C-S-H se muestra en una tonalidad gris oscuro, el CH por un gris más claro y las fases sin hidratar se muestran en una tonalidad gris brillante a casi blanco. En la presente investigación se analizó la porosidad, utilizando 10 imágenes para cada condición, haciendo uso para este análisis del software GIMP¹⁶⁶.

3.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS (DRX).

Esta técnica, se utilizó para realizar la identificación cualitativa de las fases mineralógicas presentes en la matriz de los concretos compuestos, analizados en esta investigación. El método utilizado para esta caracterización fue mediante DRX de polvos. Las muestras obtenidas del ensayo mecánico fueron sumergidas en acetona para detener su hidratación, una vez detenido este proceso estas muestras fueron sometidas a un proceso de molienda en un molino planetario para obtener el polvo (con tamaño menor a 75 micras). La identificación cualitativa, se realizó utilizando los siguientes parámetros: un intervalo angular de 2θ entre 5° y 90° , un tiempo de paso de 0.05s y un tiempo de acumulación de 2 segundos.

CAPÍTULO 4

4. Resultados y discusión.

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos a través de esta investigación, entre los cuales se encuentran: la caracterización de la materia prima, resistencia a la compresión (RC), difracción de rayos X (DRX), calorimetría, microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia por dispersión de energía (EDS). Estas técnicas, fueron utilizadas con la finalidad de determinar el efecto que produce el uso de concretos compuestos con altas sustituciones de cemento por MCS, en sistemas cuaternarios y quinarios, lo cual no ha sido documentado ampliamente en la literatura científica. Además, se incluyó el uso de

un SAP como método de curado interno. En base a los resultados obtenidos, se observó que la combinación del uso de MCS y este método de curado interno, afecta la resistencia mecánica de los sistemas a edades tempranas de curado, así como la cinética de hidratación, el calor de hidratación, la formación de productos de hidratación y su comportamiento reológico.

4.1. CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA.

La composición, morfología, tamaño de partícula y reactividad de los materiales puzolánicos, son aspectos primordiales para entender su comportamiento en presencia del cemento. En este trabajo se analizaron sistemas cementantes cuaternarios y quinarios, comparándose con la referencia (100%CPO), para lo cual se evaluaron las características propias de cada material, con la finalidad de determinar su comportamiento en el sistema, dicho comportamiento está asociado a los efectos sinérgicos presentes entre estos materiales. Elsharief et al.¹⁶⁷ sugieren en su investigación que los efectos en los factores de hidratación, tales como edad de curado y relación a/c, podrían ser diferentes a los de un sistema con únicamente cemento portland.

En la presentación y análisis de los resultados de la investigación, se abordarán los resultados obtenidos en dos partes: el uso de las adiciones minerales utilizadas en sistemas cuaternarios y quinarios, así como su grado de sustitución y en un segundo aspecto comparar el uso del SAP como método de curado interno, así como también su interacción con las adiciones minerales utilizadas en esta investigación.

4.1.1. CEMENTO PORTLAND.

La composición química de los cementos, fue obtenida mediante la técnica de FRX, en la cual se realizaron análisis puntuales para los dos cementos. En la Tabla 6, se presentan las composiciones obtenidas mediante esta técnica, las

cuales fueron comparadas con la norma NMX-C-414-ONNCCE¹¹, ambos cementos cumplieron con los requerimientos para corresponder a la clasificación de CPO y CPC respectivamente.

Tabla 6.- Análisis químico de los cementos por FRX.

Óxidos	% P. (CPO)	% P. (CPC)
SiO₂	19.42	29.71
Al₂O₃	8.07	3.80
Fe₂O₃	1.87	0.33
CaO	61.53	60.61
SO₃	3.43	3.23
K₂O	0.92	0.57
Na₂O	2.39	1.66
TiO₂	2.37	0.09

La caracterización de las fases mineralógicas presentes en el cemento CPO, se realizó mediante difracción de rayos X de polvos. En el patrón de difracción, es posible observar la presencia de las fases características de dicho material: alita, belita, aluminato tricálcico y ferrita, también se observó la presencia de calcita, hemidrato y anhidrita.

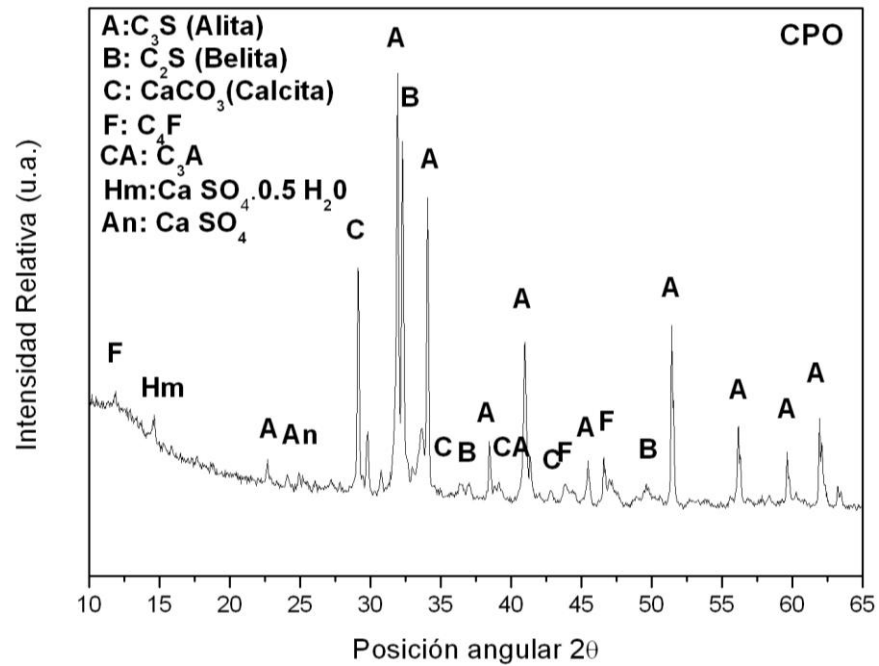


Figura 35.- Patrón de difracción del Cemento Portland Ordinario.

El tamaño de partícula del CPO, se muestra en la Figura 36, en la cual es posible observar que la mayor parte de las partículas presentan un tamaño menor de 20 micras y en un menor grado existe la presencia partículas de hasta 40 micras, lo cual es acorde a los tamaños de partícula que se han sido descritos en cementos mexicanos¹⁶⁸. La morfología presentada por las partículas fue irregular, con las típicas características de la alita y la belita.

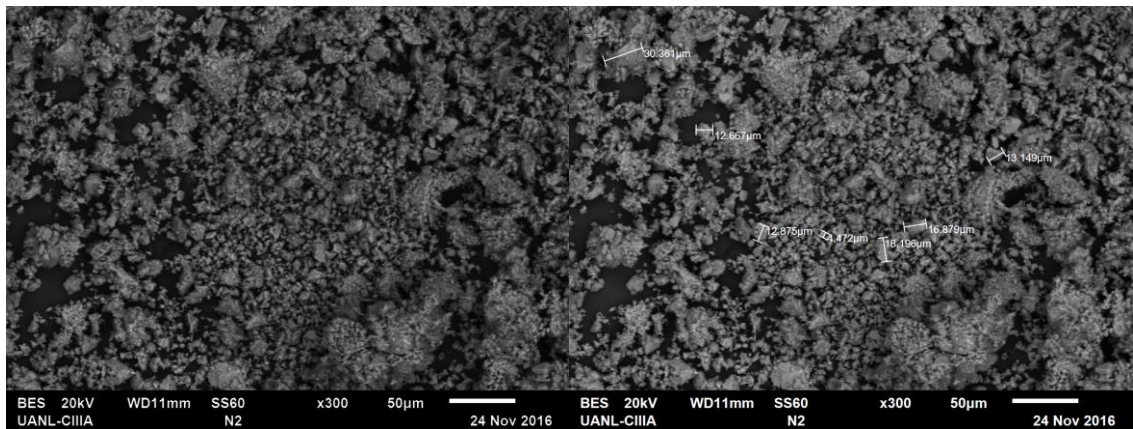


Figura 36.- MEB del CPO, 300X.

El cemento CPC, al igual que el cemento CPO presentó tamaños de partícula en su mayoría menores de 20 micras, un pequeño incremento en las partículas de tamaño de hasta 40 micras fue visible comparando las figuras 36 y 37. Similar a lo reportado previamente, los granos de CPC presentaron una morfología irregular.

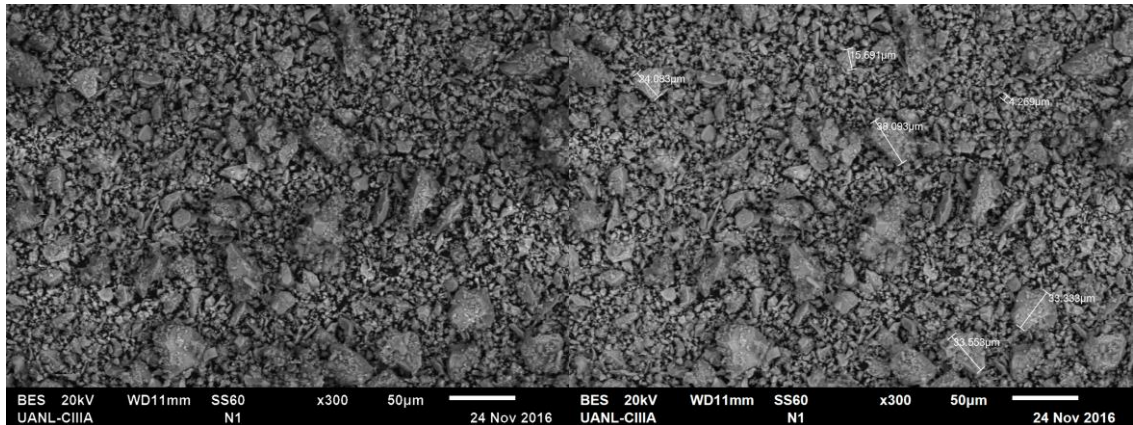


Figura 37.- MEB del CPC, 300X.

La densidad de los cementos obtenidos fue de 3.16g/cm^3 para el CPO y 3.00g/cm^3 para el CPC, valores similares pueden encontrarse para los cementos de la región.

4.1.2. ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO.

La composición de la EGAH fue determinada mediante FRX, los valores encontrados son similares a los presentados en otras investigaciones^{169,170}, que han utilizado escoria de alto horno de la región. En este material se destacan el alto contenido de SiO_2 (42.74%), CaO (30.26%) y MgO (5.11%).

Tabla 7.- Análisis químico del EGAH por EDS.

Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	Mn_2O_3
% wt	42.74	14.84	0.67	30.26	5.11	0.66	4.70	0.99

La capacidad de la EGAH como MCS, se revisa a través del análisis del índice hidráulico, el cual es un método utilizado para determinar la reactividad de la escoria y así poder usarla como sustituto de cemento. Cuando el índice de la

escoria es mayor a 1, se considera como un material reactivo, sin embargo el análisis de la reactividad de la escoria basado en su composición química no es suficiente, incluso aspectos tales como la morfología y tamaño de partícula deben ser considerados. Actualmente, aún no existe un estándar que permita definir los parámetros o las relaciones de composición química que establezcan este índice hidráulico de manera más precisa. Los investigadores Daube¹⁷¹ y Odler³⁶ desarrollaron una estimación del índice hidráulico, con la finalidad de evaluar la capacidad del material para reemplazar parcialmente el cemento Portland. La EGAH fue calculada mediante las dos formas propuestas, en ambos casos el valor de 1 en su índice hidráulico fue superado, por lo cual se considera un material altamente reactivo.

Índice de Hidraulicidad Daube y Bakker ó Índice de Hidraulicidad de Odler.

$$Ih_{\text{Daube y Bakker}} = \frac{CaO + 1.4MgO + 0.56Al_2O_3}{SiO_2} \quad Ih_{\text{Odler}} = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$$

$$Ih_{\text{Daube y Bakker}} = \frac{27.75 + 1.4(12.89) + 0.56(13.59)}{39.59} \quad Ih_{\text{Odler}} = \frac{27.75 + 12.89 + 13.59}{39.59}$$

$$Ih_{\text{Daube y Bakker}} = 1.35 \quad Ih_{\text{Odler}} = 1.37$$

En la Figura 38, se presenta el patrón de difracción de la EGAH, donde es posible observar un halo amorfo en el intervalo de 25 a 35°, en la posición angular 2θ , también es posible encontrar la presencia de las fases Akermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$, JCPDS 35 592) y Merwinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$, PDF 0-026-1064), las cuales se presentan en las escorias debido al tipo de enfriamiento a la que fue sometida¹⁷². La fracción amorfa es un aspecto principal en la reactividad de la escoria de acuerdo a Odler, aunque también ha reportado que una pequeña fracción cristalina de 3 a 5% ayuda en la reactividad de la escoria, debido a la producción de esfuerzos mecánicos en la fase amorfa.

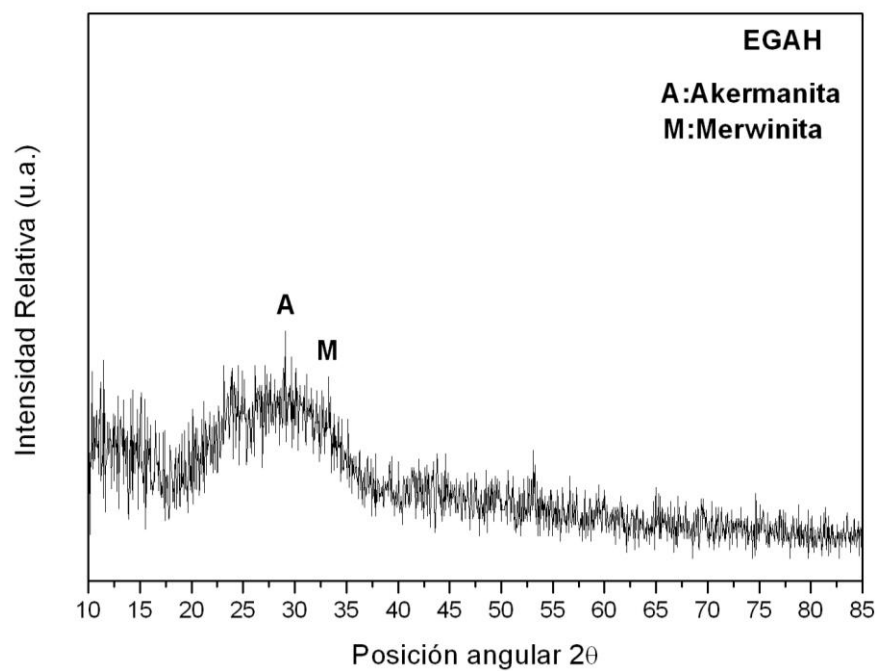


Figura 38.- Patrón de difracción del EGAH.

Las partículas de EGAH presentaron una morfología irregular angular, debido a las características propias del material, debido al enfriamiento y la molienda. Los tamaños de partícula variaron en una importante gama de tamaños, encontrándose partículas con tamaños mayores a 100 micras y menores a 10 micras. La densidad de la EGAH obtenida fue de 2.8g/cm^3 .

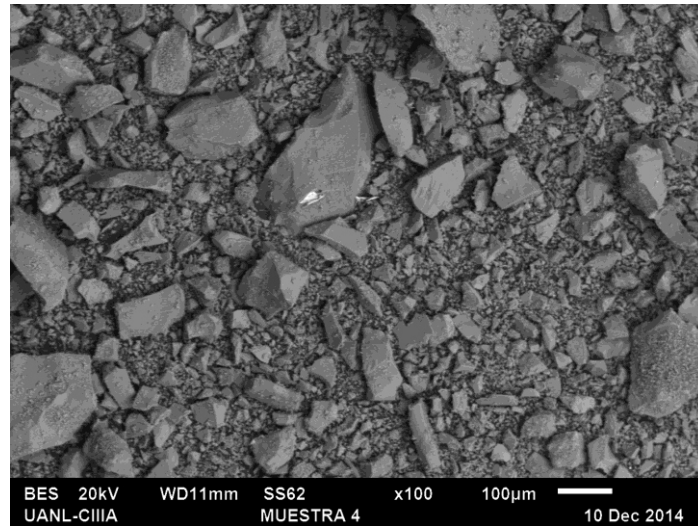


Figura 39.- MEB del EGAH. 100X.

4.1.3. METACAOLÍN.

El metacaolín, es un material obtenido a través de la calcinación del caolín a temperaturas de 500-800°C, en este rango de temperatura se produce la deshidroxilación de la caolinita produciendo un decremento en el peso del material, debido a este proceso se presenta un incremento en la amorficidad del material, lo cual se ha asociado a la presencia de una mayor actividad puzolánica del MK. El análisis químico del MK se presenta en la Tabla 8.

Tabla 8.- Análisis químico del Metacaolín por FRX.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO
% wt	58.13	39.65	0.35	0.04	0.07	0.82	0.09	0.69	0.13

En la Figura 40, se muestra el patrón de difracción de rayos X del MK, observándose principalmente la ausencia de la fase caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) en el material, lo cual demuestra que el proceso de deshidroxilación de la caolinita fue completado. Además, se observó la presencia de cuarzo (α-SiO₂), como fase secundaria y la cual no es reactiva.

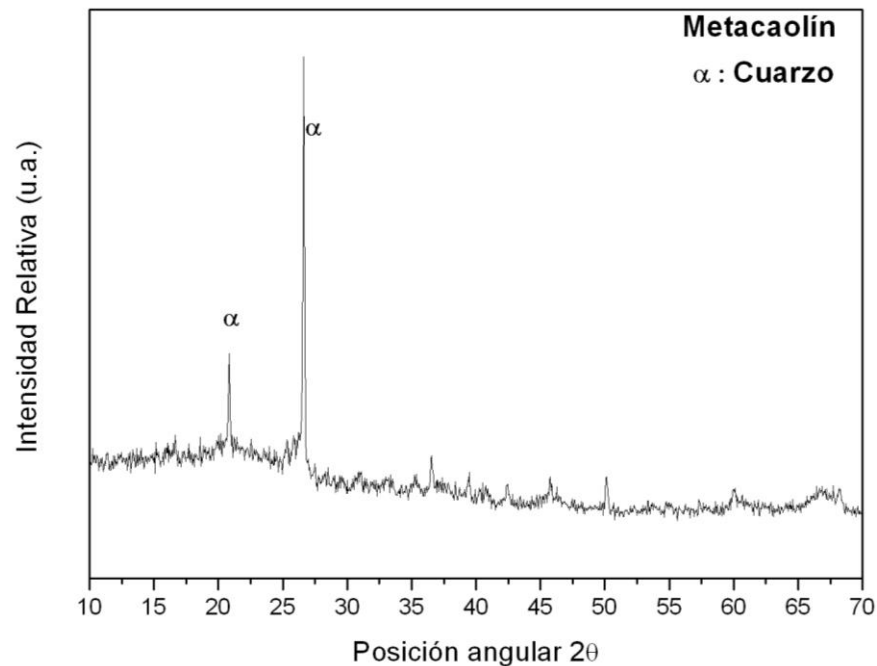


Figura 40.- Patrón de difracción del Metacaolín.

Algunos investigadores¹⁷³, han reportado que el tamaño de partícula fino del MK, ayuda a mejorar la resistencia mecánica a la compresión de las pastas de cemento, debido a que presenta una mayor área superficial que favorece la reacción puzolánica. La densidad del material fue de 2.5g/cm³.

4.1.4. CENIZA VOLANTE.

La ceniza fue caracterizada mediante FRX para obtener su composición, la suma de sílice, alúmina y óxido férrico ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) fue de 93.67%, lo cual, aunado a su bajo contenido de óxido de calcio (CaO), la clasifica como una ceniza Volante de Clase F (ASTM C 618).

Tabla 9.- Análisis químico de la Ceniza Volante por EDS.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
% wt	55.64	26.92	11.11	2.76	0.54	1.95	1.06

En la Figura 41, se presenta el patrón de difracción de rayos X, de la ceniza volante, en donde es posible observar un halo amorfo alrededor de 20 a 35° en la posición angular 2θ . Además se observan las fases principales de Mulita ($\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$, PDF 01-083-1881) y Cuarzo ($\alpha\text{-SiO}_2$, PDF 01-089-8934).

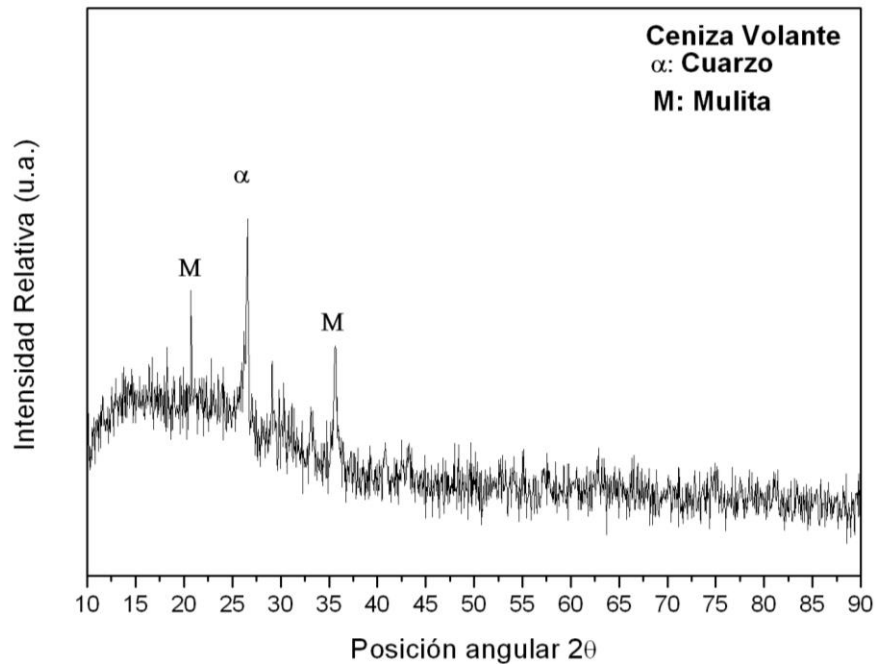


Figura 41.- Patrón de difracción de la Ceniza Volante.

En la siguiente imagen puede observarse la morfología y el tamaño de partícula que presenta la ceniza volante utilizada en la presente investigación, encontrándose una morfología esférica, la cual es típica de la ceniza volante con tamaños de partícula en su mayoría inferiores de 100 micras.

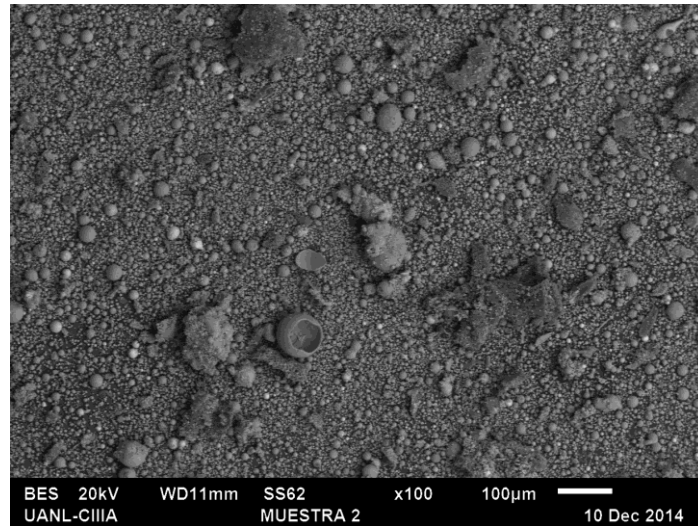


Figura 42.- MEB de la Ceniza Volante, 100X.

La morfología esférica de la ceniza volante, ha sido reportada por diversos investigadores^{174,175,176}, esta característica la han relacionado con el aumento en la trabajabilidad de los sistemas cementantes; además, la presencia de partículas de alta finura favorece la actividad puzolánica. La densidad analizada en el material fue de 2.5g/cm^3 .

4.1.5. HUMO DE SÍLICE.

La composición química del Humo de Sílice, fue obtenida mediante la técnica de EDS, de los valores obtenidos sobresale la composición de SiO_2 (96.41), lo cual es un aspecto característico de este material.

Tabla 10.- Análisis químico del Humo de Sílice por EDS.

Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO
% wt	96.41	1.20	0.88	0.60	0.72	0.17

En la Figura 43, se presenta el patrón de difracción del humo de sílice, en donde se muestra la presencia de un halo amorfo entre 15° a 30° en la posición angular 2θ . Además, se observan algunas reflexiones características de la cristobalita (SiO_2 , PDF 01-082- 1403) de una intensidad débil.

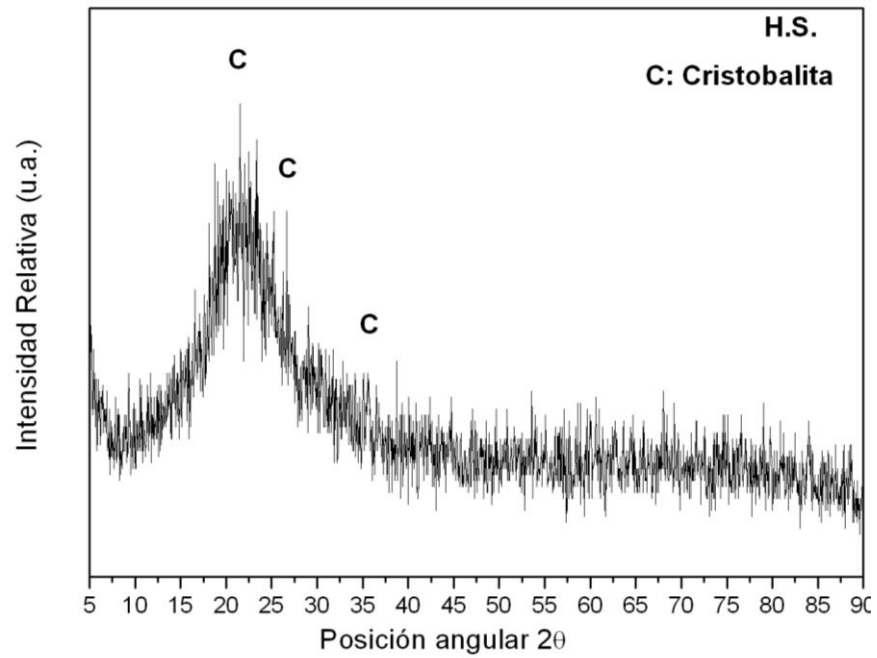


Figura 43.- Patrón de difracción del Humo de Sílice.

El HS presentó una morfología esférica, con tamaños de partícula inferiores a 10 micras y no mayores a 130 micras. Las partículas más grandes fueron asociadas a aglomerados de HS.

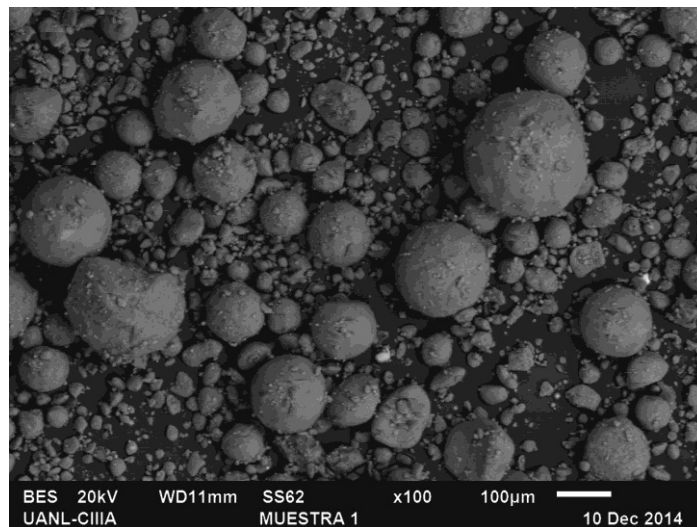


Figura 44.- MEB del Humo de Sílice, 100X.

La actividad puzolánica del HS ha sido asociada por diversos investigadores^{177,178} a su contenido de fracción amorfa de SiO₂ y a su tamaño de partícula fino, lo cual provoca que este material presente una mayor área superficial. La densidad presentada por el HS fue de 2.21g/cm³.

4.1.6. POLIMERO SUPERABSORBENTE (SAP).

El polímero superabsorbente utilizado, fue un poliacrilato de sodio CH₂CH(CO₂Na), el cual presentó una morfología irregular con tamaño de partícula en su mayoría superior a las 100 micras, sin embargo, la presencia de partículas menores a las 40 micras pudo ser encontrada. La morfología presentada en el SAP, fue generada por el método de gel-polímero en su producción¹⁴⁸.

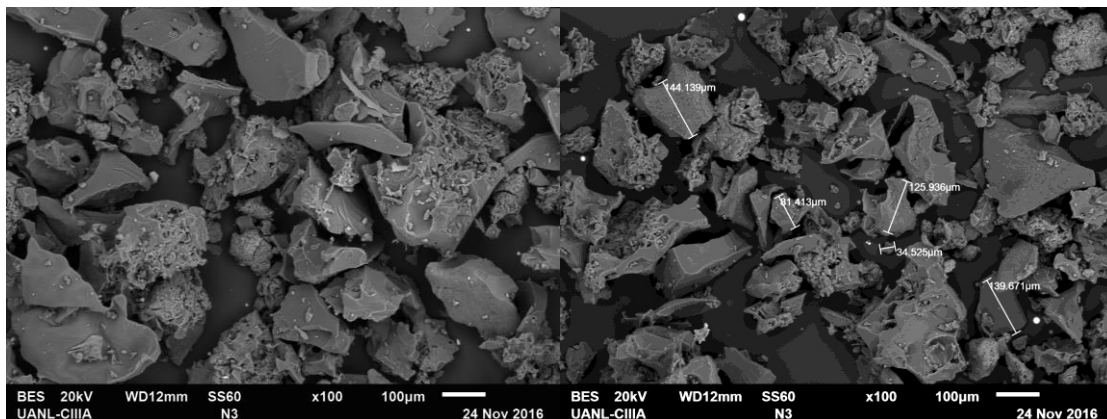


Figura 45.- Poliacrilato de Sodio (SAP).

La distribución del tamaño de partícula del polímero SAP, tiene una importancia primordial en la reología de la mezcla de concreto, ha sido encontrado que el tamaño de partícula¹⁷⁹, afecta la absorción del mismo modificando la velocidad de hinchamiento del material.

4.1.7. PRUEBA DEL TEABAG.

La absorción del SAP, fue determinada mediante la prueba de la bolsa de té (teabag), la cual es utilizada para determinar la absorción que se presenta en el polímero cuando es expuesta a una solución dada, dicho estándar fue propuesto por la organización EDANA¹⁸⁰. Se analizaron dos fluidos, agua destilada y agua potable, para determinar las diferencias presentes entre estos dos fluidos, es aceptado generalmente que el agua destilada es absorbida en una mayor cantidad en el SAP, con respecto al agua potable, debido a la presencia de una menor concentración iónica en el primero, lo que facilita la absorción de agua mediante el proceso de osmosis. En la tabla 11, se presentan los valores de absorción del agua destilada y agua potable, en la cual puede observarse lo antes referenciado, el SAP absorbió un 25.66% más, cuando el agua analizada fue destilada.

Tabla 11.- Absorción del polímero SAP (Poliacrilato de sodio).

Líquido utilizado	Absorción en g/g de SAP
Agua destilada	14.016
Agua potable	10.420

Una prueba modificada del teabag, se realizó con la finalidad de determinar la absorción del SAP, en los sistemas C4(70CPO-10EGAH-10CV-10HS-0.3SAP), C10S(60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS-0.3SAP) y C12(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS-0.3SAP). Los resultados obtenidos muestran una mayor absorción para el sistema C10S de 40% de sustitución; en base a esto, los resultados sugieren que la absorción del polímero se modifica debido a factores tales como el porcentaje de sustitución, las características de los MCS, el grado de disolución del cementante debido a la morfología del material y al pH de la solución de poros.

Tabla 11.- Absorción del polímero SAP para los sistemas cementantes C4, C10S y C12.

Sistema	% Absorción
C4(70CPO-10EGAH-10CV-10HS-0.3SAP)	4.43
C10S(60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS-0.3SAP)	3.91
C12(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS-0.3SAP)	5.26

Los valores de absorción obtenidos en la tabla 11, modifican la rel. a/c efectiva en estos 3 sistemas, es posible observar el efecto de los MCS en reducir la capacidad de absorción del SAP, las rel. a/c modificadas se presentan en la tabla 15 y en adelante serán las consideradas en el análisis de la presente investigación.

4.1.7. ANALISIS DE LA CALIDAD DEL AGUA.

Las características del agua utilizada en la mezcla tienen un efecto en el porcentaje de absorción del polímero; de manera que cuando el agua presenta una mayor concentración iónica, el diferencial de concentraciones entre el polímero y el fluido se modifica, alterando el porcentaje de absorción del polímero (ósmosis). Algunos iones presentes modifican la absorción del polímero, como Ca^{2+} y Al^{3+} los cuales forman complejos con los grupos carboxilatos del polímero, formando un reticulado adicional y reduciendo la capacidad de absorción¹⁴⁸. Debido a la naturaleza propia del material, la concentración de iones Na^+ dentro del fluido es de mayor importancia en la absorción del SAP. En la tabla 12, se muestran los valores reportados por el organismo Agua y Drenaje de Monterrey, en donde es posible observar la presencia de una concentración mayor de iones Na^+ en una proporción de 17.9 mg/L, la proporción de iones Al^{3+} fue mucho menor presentando 0.08 mg/L, en cuanto a iones Ca^{2+} no fueron reportados en el agua potable. Además, el contenido de cloruros y de sulfatos presentes en el agua produce un aumento en el riesgo de deterioro por durabilidad del concreto.

Tabla 12.- Calidad del agua potable.

CALIDAD DEL AGUA SUMINISTRADA A TRAVÉS DE LA RED DURANTE EL SEGUNDO SEMESTRE 2014

PARÁMETRO	UNIDADES	NOM-127-SSA1-1994 (modificación 2000)	VALORES OBTENIDOS		
			Mínimo	Máximo	Promedio
PARÁMETROS DE CAMPO					
Cloro residual libre	mg/L	0,2 -1,50	1	1.3	1.2
FÍSICO – QUÍMICOS					
pH (potencial de hidrogeno)	Unidades pH	6,5 – 8,5	7.6	7.9	7.8
Color	Escala Pt-Co	20	<5	<5	<5
Turbiedad	UTN	5	<2	<2	<2
Solidos disueltos totales	mg/L	1 000,00	232	515	290.5
Dureza total (como CaCO ₃)	mg/L	500,00	220	353.3	250.7
Cloruros (como Cl-)	mg/L	250,00	<5	106.6	21.5
Fluoruros (como F-)	mg/L	1,50	0.1	0.46	0.2
Sulfatos (como SO ₄ ⁻²)	mg/L	400,00	30.3	138.8	65.9
Nitritos (NO ₂ - como N)	mg/L	1,00	<0.009	<0.009	<0.009
Nitratos (NO ₃ - como N)	mg/L	10,00	<0.30	<0.30	<0.30
Nitrógeno amoniacal (como N)	mg/L	0,50	<0.2	<0.2	<0.2
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	mg/L	0,50	<0.2	<0.2	<0.2
Cianuro (como CN-)	mg/L	0,07	<0.03	<0.03	<0.03
Fenoles o compuestos fenólicos	mg/L	0,3	<0.1	<0.1	<0.1
MICROBIOLÓGICOS					
Coliformes totales	NMP/100mL	No Detectable	No Detectable	No Detectable	No Detectable
Coliformes fecales	NMP/100mL	No Detectable	No Detectable	No Detectable	No Detectable
METALES PESADOS					

Aluminio	mg/L	0,20	<0.05	0.145	0.08
Arsénico	mg/L	0,025	<0.015	<0.015	<0.015
Bario	mg/L	0,70	0.05	0.068	0.05
Cadmio	mg/L	0,005	<0.002	<0.002	<0.002
Cobre	mg/L	2,00	<0.05	<0.05	<0.05
Cromo total	mg/L	0,05	<0.015	<0.015	<0.015
Fierro	mg/L	0,3	<0.05	<0.05	<0.05
Manganeso	mg/L	0,15	<0.05	<0.05	<0.05
Mercurio	mg/L	0,001	<0.003	<0.0003	<0.0003
Plomo	mg/L	0,01	<0.008	<0.008	<0.008
Sodio	mg/L	200,00	<10	65.1	17.9
Zinc	mg/L	5,00	<0.05	0.061	0.051
ORGÁNICOS					
Aldrín	µg/L	0,03	<0.01	<0.01	<0.01
Clordano	µg/L	0,20	<0.08	<0.08	<0.08
D.D.T.	µg/L	1,00	<0.08	<0.08	<0.08
Dieldrín	µg/L	0,03	<0.01	<0.01	<0.01
Epóxido de heptacloro	µg/L	0,03	<0.01	<0.01	<0.01
Gamma-HCH (lindano)	µg/L	2,00	<0.01	<0.01	<0.01
Heptacloro	µg/L	0,03	<0.01	<0.01	<0.01
Hexaclorobenceno	µg/L	1,00	<0.01	<0.01	<0.01
Metoxicloro	µg/L	20,00	<0.08	<0.08	<0.08
2,4-D	µg/L	30,00	<10	<10	<10
Trihalometanos totales	mg/L	0,20	<0.016	0.09	0.038

Benceno	µg/L	10,00	<4.00	<4.00	<4.00
Tolueno	µg/L	700,00	<4.00	<4.00	<4.00
Etilbenceno	µg/L	300,00	<4.00	<4.00	<4.00
Xileno (tres isómeros)	µg/L	500,00	<12.00	<12.00	<12.00

mL= mililitros, Pt-Co = platino-cobalto, UTN = Unidades de Turbiedad Nefelométricas, mg/L = Miligramos por Litro, µg/L = Microgramos por Litro, NMP = Uñúmero mas probable.

4.1.8. ANÁLISIS DE LOS CEMENTOS EN ESTADO FRESCO.

4.1.8.1. PRUEBA DE FLUIDEZ.

El uso del SAP modifica la reología del concreto en estado fresco, uno de los motivos de este cambio, es la modificación de la relación a/c, la cual disminuyen la cantidad de agua para la reacción, debido a este proceso se genera un aumento en los esfuerzos de fluencia y la viscosidad plástica dentro del concreto, estos dos efectos describen el comportamiento reológico del material. Bentz et al¹⁸¹. sugieren que el esfuerzo de fluencia está relacionado a la densidad del cemento, en cambio la viscosidad plástica está influenciada por el área superficial de la partícula y la densidad.

Aunado a los efectos en la modificación de la relación a/c, algunos investigadores han sugerido que el incremento en el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica, puede deberse a la interacción física causada por el hinchamiento de las partículas SAP¹⁸². Este efecto fue evaluado mediante la prueba de fluidez, la cual fue realizada en los sistemas C3, C10 y C11 sin adiciones SAP, para ser comparadas con la fluidez que presentaron sus réplicas con adiciones SAP, C4, C10S y C12.

Se empleó una adición en el contenido de agua para las réplicas SAP, con la finalidad de obtener la misma fluidez de los sistemas sin SAP, este procedimiento ha sido utilizado por otros investigadores¹⁸³ en el cono de revenimiento, utilizando la prueba de escurrimiento para concretos auto-compactables¹⁸⁴. Dudziak et al.¹⁸⁵

y Mönning et al.¹⁹⁸, utilizaron el Método de Prueba de Asentamiento del Flujo de Concreto Autocompactable (ASTM 1611) para determinar la reología y revisar la absorción del SAP dentro de la mezcla, encontrando que el agua añadida extra para mantener la rel. a/c, no fue completamente absorbida por el SAP, en nuestra consideración de forma cuantitativa esta prueba podría ser discutible como método para obtener la relación a/c de la pasta. Debido a que en el tiempo de absorción para la absorción del polímero es de 5 a 35 minutos, tiempo en el cual las pruebas en el concreto en estado fresco como lo es esta prueba son realizadas. Algunos otros aspectos como la desorción del SAP, es un aspecto que debiese considerarse en este periodo. Esta técnica (prueba de escurrimiento) es difícil de realizar debido a la cantidad de material requerido para realizar esta prueba, sumado a la falta de confiabilidad de la prueba para representar la reología del concreto. Un análisis empírico-cuantitativo en la reología del sistema con adiciones SAP fue propuesto a realizarse mediante la prueba de fluidez, debido a su facilidad de empleo además de disminuir las necesidades de material para la prueba en comparación con la prueba de escurrimiento, sin embargo, limitaciones en la descripción del comportamiento reológico puede ser encontrado.

Los resultados mostrados en la Tabla 13, representan el % de fluidez para las mezclas sin adición de SAP, el sistema C10 presentó un mayor porcentaje de fluidez comparado con los sistemas C3 y C11, esto puede deberse al alto porcentaje de ceniza volante en la mezcla. La ceniza volante puede mejorar la trabajabilidad de la mezcla debido a su forma esférica, su baja reactividad y al efecto superplastificante que presenta este material²⁴. El incremento en las proporciones de MK y HS para los sistemas C3 y C11, disminuyeron la trabajabilidad de la mezcla.

Tabla 13.- Porcentaje de Fluidez.

SISTEMA	LECTURAS (mm)				PROMEDIO	% FLUIDEZ
	1	2	3	4		
C3(70CPO-10EGAH-10CV-10HS)	168	163	165	167	165.75	65.75
C10(60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS)	208	208	205	202	205.75	105.75
C11(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS)	184	186	182	182	183.5	83.5

Aunado al comportamiento reológico, la prueba de fluidez tuvo como finalidad establecer el comportamiento de la absorción del SAP en MCS, por este motivo se añadió agua a la mezcla hasta igualar la fluidez que presentaron los sistemas sin adiciones SAP. En la siguiente tabla se muestra la relación a/c final obtenida por el uso del SAP. Los resultados muestran un aumento en los requerimientos de agua superiores al porcentaje de absorción que presenta el polímero (prueba del teabag modificada). Este comportamiento muestra la importancia de los efectos físicos en la fluidez de la mezcla debido al SAP¹⁸², aunado a ello el SAP podría comportarse como un agregado suave en los primeros días de hidratación¹⁴⁸. Además, dicho polímero presenta una morfología irregular que permite un incremento en la fricción y por ende un aumento en la viscosidad plástica de la mezcla. Aunado a ello el proceso de absorción-desorción modificaría la reología de la mezcla al variar el contenido de agua libre en el sistema; el proceso de absorción puede mantenerse hasta las 3 horas después del mezclado¹⁸⁶.

Tabla 14.- Modificación de la relación a/c en la prueba de Fluidez.

SISTEMA	Rel. a/c con SAP	Rel. a/c sin SAP (nominal)
C4(70CPO-10EGAH-10CV-10HS)	0.44	0.39
C10S(60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS)	0.59	0.39
C12(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS)	0.57	0.39

Los sistemas que más fueron alterados en su relación a/c con la finalidad de igualar el porcentaje de fluidez, con respecto a los sistemas sin SAP, fueron los sistemas C10S y C12 con un mayor grado de sustitución de cemento, los cuales incrementaron 51.28% y 46.15% respectivamente. Los efectos producidos en la trabajabilidad de los sistemas de concreto por adición del SAP, son debidos al proceso de absorción-desorción del material y a la interacción física del polímero, lo cual se ha descrito anteriormente, en este caso las interacciones físicas han demostrado una mayor importancia en la fluidez de la mezcla. Es posible identificar un cambio en la fluidez de las mezclas al incrementarse el porcentaje de sustitución, lo cual ha sido relacionado a lo encontrado por Bonen et al.¹⁸⁷, ellos describieron que la presencia de una mayor fuerza iónica disminuye la fluidez de la mezcla. Esta fuerza iónica fue relacionada a la presencia de una mayor cantidad de álcalis y sulfato de calcio solubles, por lo cual el aumento en la cantidad de MCS con un alto contenido de álcalis reduce la fluidez.

4.2. ANÁLISIS DE LOS CEMENTOS EN ESTADO ENDURECIDO.

4.2.1. RESISTENCIA A COMPRESIÓN.

En la Tabla 15, se presentan el promedio obtenido de los resultados de resistencia a la compresión (RC) realizados en probetas cilíndricas de 7.5 X 15 cm para todos los sistemas evaluados a 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado. Los resultados encontrados presentan diversos comportamientos dependiendo de la adición del SAP, del grado de sustitución y de las proporciones de los materiales utilizados, por lo cual es necesario explicar cada caso en lo particular.

Tabla 15.- Resistencia a la compresión para distintos tiempos de curado, en MPa.

Condición	Rel. a/c	Rel. a/c modificada	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días
C1	0.37	--	18.43	21.21	25.19	29.21	39.91
C3	0.37	--	20.51	23.76	25.61	26.57	33.56
C4	*0.38	0.40	18.15	20.46	22.11	24.66	35.11
C5	0.37	--	22.63	22.91	24.19	26.03	40.53
C6	0.37	--	20.32	26.23	27.28	29.57	29.68
C7	0.37	--	23.79	24.33	29.11	29.61	38.77
C10	0.37	--	20.28	21.63	22.99	28.81	32.71
C10S	*0.38	0.41	17.08	20.01	25.63	30.97	33.34
CPC 10	0.37	--	18.86	19.74	26.54	27.69	37.64
11	0.37	--	15.26	21.89	22.78	25.02	36.31
12	*0.38	0.39	13.31	15.76	17.36	20.87	34.72
13	0.37	--	14.92	16.68	18.97	21.68	35.48

*Relaciones agua/cemento nominales: Estos valores son obtenidos considerando la absorción del SAP, mediante la prueba del teabag para agua potable.

En la Figura 46, se presenta la evolución del porcentaje de la resistencia mecánica final para los diversos sistemas realizados con cemento CPO. Es posible observar la rápida evolución del sistema C6 para obtener su RC final. Sin embargo, los sistemas con altos grados de sustitución (50%) presentaron una lenta evolución de su RC hasta los 28 días de curado. Los sistemas con adiciones SAP retrasaron la RC de la mezcla al menos en los primeros 7 días de curado. En lo subsecuente se describirán a detalle estos comportamientos.

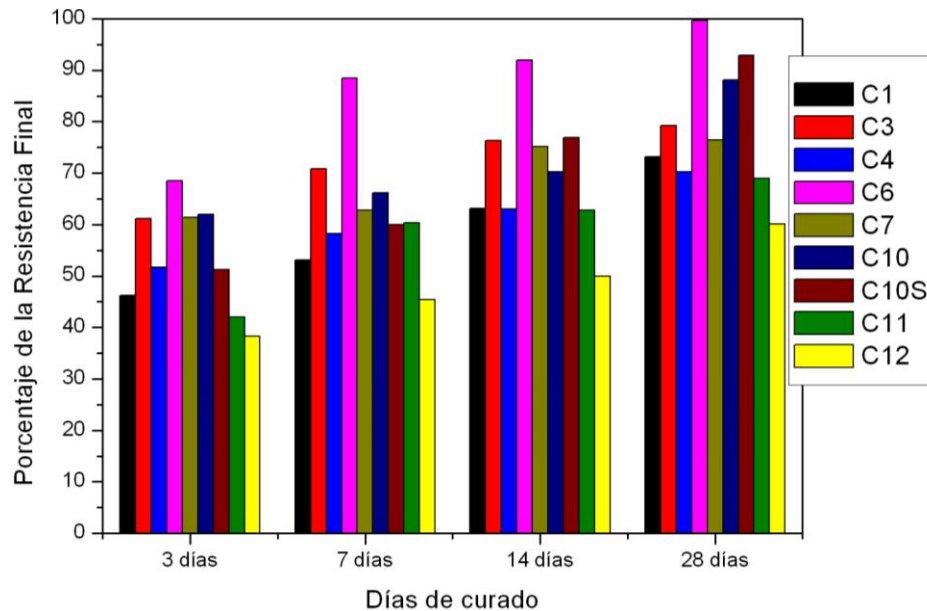


Figura 46.- Porcentaje de la Resistencia Final de los sistemas CPO.

4.2.1. SISTEMA DE REFERENCIA (100CPO)

La mezcla C1(100CPO) sin adiciones MCS, presentó una mayor resistencia a la compresión a 90 días que todas las mezclas analizadas, sin embargo, su RC hasta los 28 días se vio retrasada, presentando hasta esta edad el 73.21% de su resistencia final, siendo este valor de los menores porcentajes de resistencia obtenidos en las condiciones analizadas, superando solo a las condiciones C11 y C12 con 50% de sustitución de cemento. En el periodo comprendido de los 28-90 días, la resistencia se incrementó en un 26.79% después de los 28 días, mostrando una buena evolución en sus propiedades mecánicas a edades tardías. El retraso presente en la evolución de la RC a edades iniciales, puede estar relacionado con el uso de SP base policarboxilatos, los cuales han demostrado retrasar el proceso de hidratación del cemento (Betoli. et al.¹⁸⁸ y F. Puertas. et al.¹⁸⁹). Esto debido a que las moléculas del SP se absorben preferencialmente en la fase C_3A (Plank et.al.¹⁹⁰), retrasando su hidratación. En ese sentido el retraso en el proceso de hidratación es también debido a lo explicado por Bensted et al.¹⁹¹ y Stark et al.¹⁹² quienes reportaron que el C_3A acelera la hidratación del C_3S , la

absorción del superplastificante en las partículas de C_3A afectaría indirectamente la hidratación el C_3S . Por su parte, Ming et al.¹⁹³ sugirieron que los SP base policarboxilato también pueden interactuar con la fase C_3S del cemento, debido a que esta fase puede desarrollar una carga superficial positiva en la solución cemento-poro, interactuando con las moléculas del aditivo. Cheung et al.¹⁹⁴ también encontró que la adición de aditivos SP retarda la reacción de ambos (aluminatos y silicatos).

4.2.2. SISTEMAS CUATERNARIOS.

En los sistemas C3 (70CPO-10EGAH-10CV-10HS) y C6 (70CPO-10EGAH-10CV-10MK) con 30% de sustitución de cemento, fueron evaluados principalmente el comportamiento del MK y el HS, para condiciones fijas de EGAH y CV. El comportamiento mostrado indica que el sistema C6 con 10% de MK, tuvo una mayor RC en las primeras edades de curado en comparación con el sistema C3 con HS, este comportamiento es debido a la mayor reactividad del MK en comparación con el HS, lo cual es asociado a que el MK presenta una estructura sólida debido a la alta área superficial de sus partículas y a sus propiedades puzolánicas⁴³. Además, estas micropartículas sirven como microfiller que densifica la estructura de la pasta de cemento aumentando los sitios de nucleación para la precipitación de los principales productos de hidratación^{44,45}. En otro aspecto el HS presentó aglomeramientos entre sus partículas, lo cual puede observarse en la Figura 44, en la cual se observan aglomeramientos mayores a 100 micras: Se ha reportado que dichos aglomeramientos dificultan la reacción puzolánica del HS debido a que la reacción no puede penetrar hacia el interior del aglomerado³³, lo cual disminuye la efectividad de la reacción puzolánica, además de disminuir el área superficial del HS.

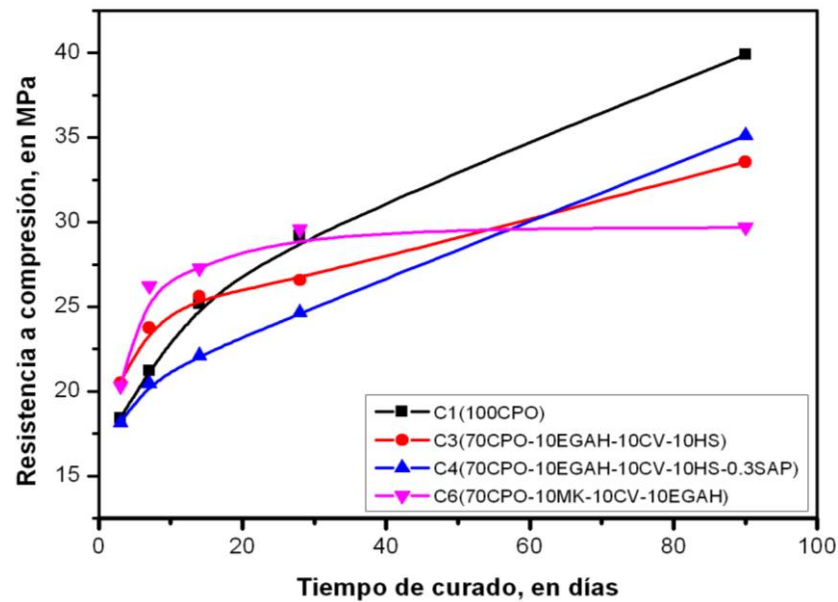


Figura 47.- Resistencia a la compresión de concretos realizados con CPO, con hasta 30% de sustitución de cemento.

En la Figura 48, se muestra el porcentaje de la resistencia final obtenido a diferentes días de curado y en el cual puede observarse el comportamiento anteriormente descrito, en donde el MK presenta una mayor reactividad en comparación con el HS para valores fijos de CV y EGAH.

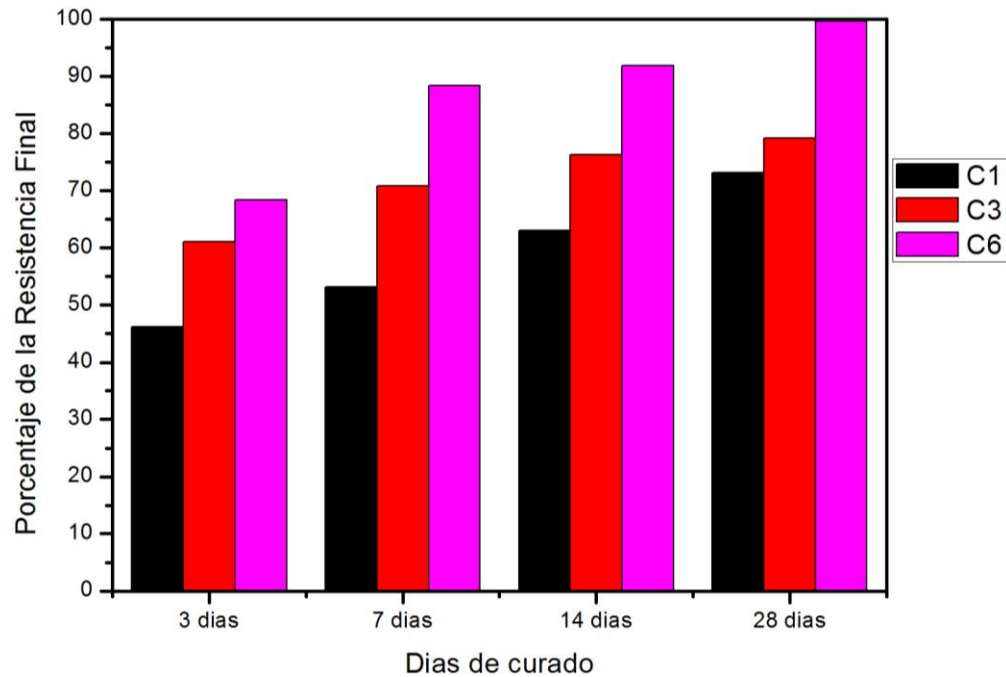


Figura 48.- Porcentaje de la resistencia final para las condiciones C1, C3 y C4, con hasta 30% de sustitución de cemento.

En la Figura 49 se presenta el análisis de los sistemas con diferentes porcentajes de sustitución, se extrapolaron los valores de las condiciones C3 y C6 hasta representar un 100% de CPO. En el sistema C3 puede observarse una mayor eficiencia del contenido de cemento en la edad de 90 días de curado, lo cual puede estar relacionado con una mayor reacción puzolánica de este sistema, en comparación del sistema C6. Además, se muestra lo anteriormente descrito, el retardo en el proceso de hidratación del sistema C1 en los primeros días de curado.

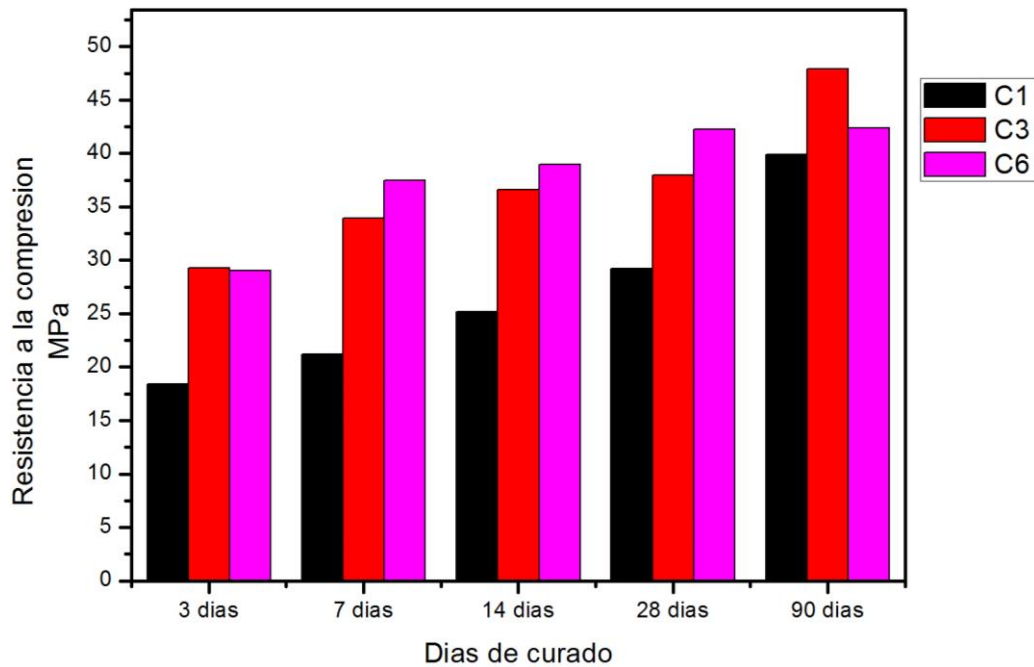


Figura 49.- Resistencia a la compresión para los sistemas C1, C3 y C6, considerando una base de 100% CPO para todos los sistemas.

4.2.3. SISTEMAS QUINARIOS.

Los sistemas quinarios C7 (60CPO-10EGAH-20CV-5MK-5HS) y C10(60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS), con 40% de sustitución de cemento, presentaron comportamientos distintos, para el sistema C7 se obtuvo una mayor RC a todas las edades. La diferencia entre estos dos sistemas se incrementó a 90 días, en donde, el sistema C7 obtuvo una RC 15.62% mayor a la del sistema C10.

Cabe mencionar, que la formulación del sistema C7 involucró un aumento de 5% en el contenido de CV y una disminución de igual porcentaje en la EGAH para niveles fijos de MK y HS. En base a esto, es posible señalar que este incremento en la RC pudiera estar relacionado con el efecto de dilución, el cual aumenta la relación a/c efectiva, aunado a las cualidades de la CV para promover sitios adicionales para la nucleación en la hidratación del CPO en edades tempranas^{195,196}. Además, la alta reactividad del MK y HS, a edades tempranas, reduce el contenido de CH que puede reaccionar con la EGAH a edades tardías,

debido a que el proceso de hidratación a estas edades dependerá principalmente de la porosidad y de la tortuosidad del gel C-S-H¹⁹⁷, por este motivo el proceso de hidratación solo p generarse de forma difusiva.

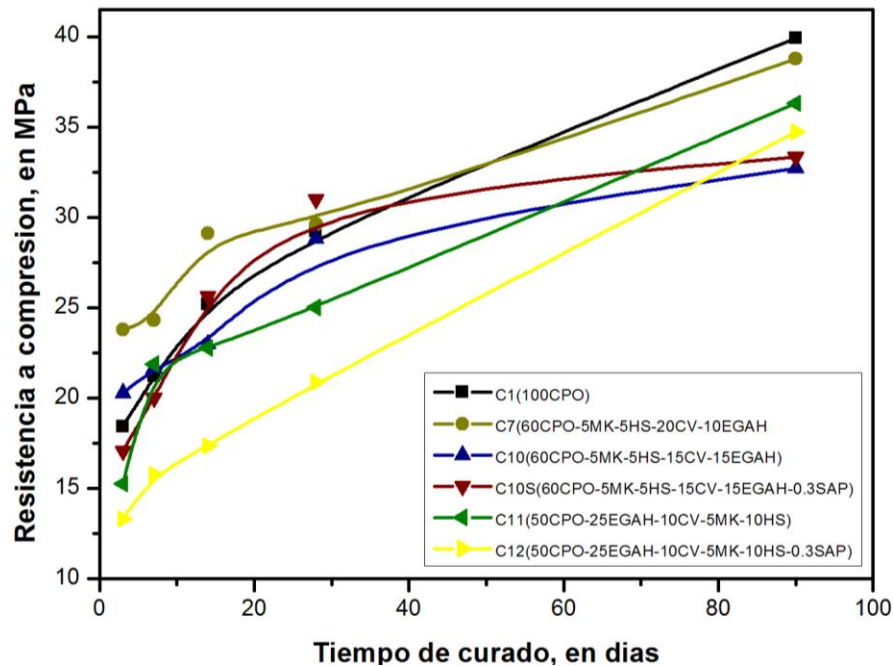


Figura 50.- Resistencia a la compresión de concretos realizados con CPO, desde 40 hasta 50% de sustitución de cemento.

Los sistemas C11(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS), C12(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS-0.3SAP) y C13(50CPC-25EGAH-10CV-5MK-10HS), con un 50% de sustitución de cemento, presentaron una lenta evolución de la RC, obteniendo a 3 días el 42.03%, 38.31% y 42.05% respectivamente de su RC a 90 días, mientras que a 28 días presentaron 68.92%, 60.09% y 61.10% de la RC final. Los valores antes presentados las resistencias a compresión a los 3 días fueron las menores de todas las mezclas, lo cual podría ser correspondido debido al efecto de dilución, i.e., bajo contenido de cemento para la formación de gel C-S-H, disminuyendo la producción de $(\text{CaOH})_2$, y por tanto limitando la reacción puzolánica del sistema en las primeras edades de curado. Además, se encontró una baja reactividad de la EGAH y la CV han sido referenciadas en este trabajo.

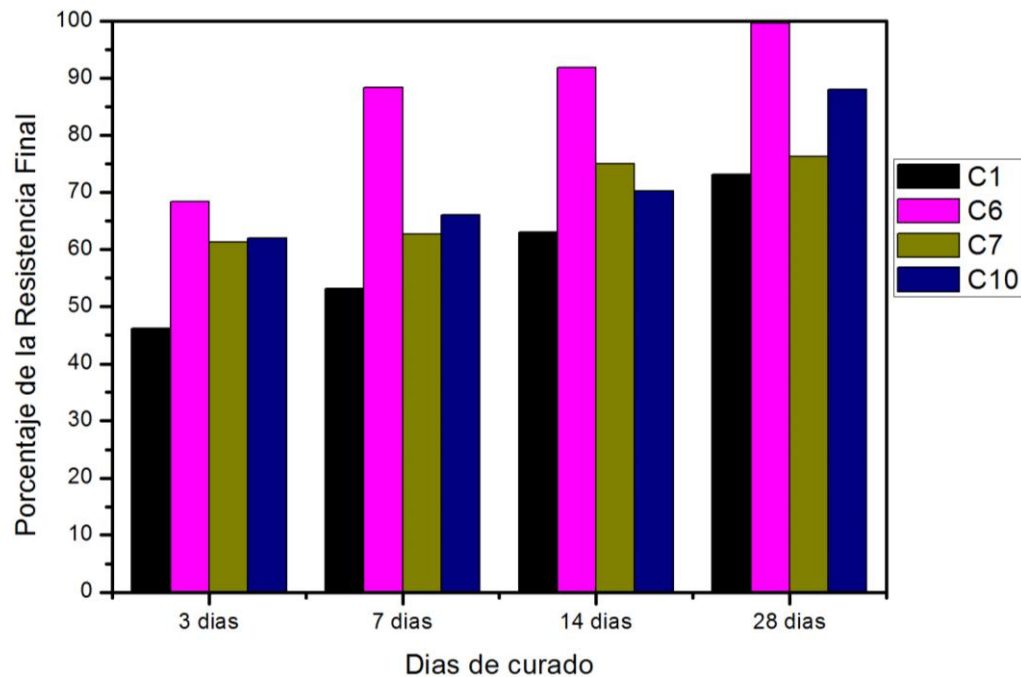


Figura 51.- Porcentaje de la resistencia final para las condiciones C1, C6, C7 y C10, con hasta 40% de sustitución de cemento.

En la siguiente Figura 52, se presentan los valores de resistencia a compresión considerando que los sistemas analizados tuviesen un 100% CPO, los resultados muestran para el sistema C11 presente el mejor comportamiento mecánico en su comparación a su porcentaje de cemento, lo cual fue debido a la alta reacción puzolánica presente en este sistema, ligeramente menor se observa también una buena resistencia para el sistema C7.

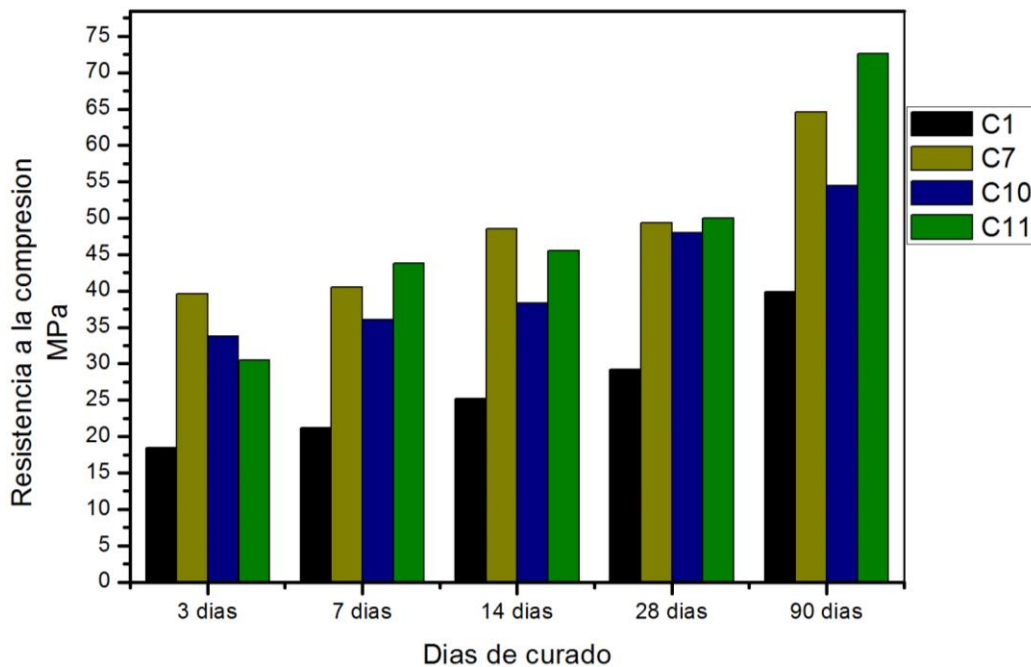


Figura 52.- Resistencia a la compresión para los sistemas C1, C7, C10 y C11, considerando una base de 100% CPO para todos los sistemas.

4.2.4. COMPARACIÓN ENTRE LOS SISTEMAS CON SAP Y SIN SAP.

Se ha reportado¹⁴⁸ que el uso de MCS puede modificar el proceso de absorción del polímero en la solución de los poros. El proceso de absorción de SAP, se relaciona con un cambio en la relación a/c efectiva dentro de la pasta, la cual podría verse modificada dependiendo de la absorción del polímero. En base a esto, Möning et al.¹⁹⁸, indicaron que la absorción del polímero se presenta en su mayoría en los primeros 5 minutos del mezclado. Además, Trtik et al.¹⁸⁶ encontraron que el proceso de absorción del polímero SAP fue de 3 horas, absorbiéndose el 90% en los primeros 35 minutos. Las divergencias en los tiempos de absorción podrían asociarse a la naturaleza del SAP. Jensen y Hansen et al.¹⁷⁹, describieron que el tamaño de partícula del SAP (cuando este presenta tamaños mayores a 200 micras), reduce su eficiencia, debido a que no tiene suficiente tiempo para absorber agua del mezclado; en el caso de que el tamaño de partícula sea alrededor de unas pocas micras, la menor área superficial activa

del SAP, reduce la absorción. En nuestro caso el tamaño de partícula fue mayor de 100 micras.

Mediante la prueba del teabag modificada, se obtuvo la relación a/c efectiva para cada uno de los sistemas con adiciones SAP y diferentes sustituciones de MCS, los resultados obtenidos mostraron la presencia de una disminución de la capacidad de absorción del SAP en presencia de los MCS.

Los sistemas con adición de polímeros superabsorbentes (C4, C10S y C12), presentaron una baja resistencia mecánica en los primeros 3 días de curado, con un porcentaje de 51.69%, 51.22% y 38.25% de su resistencia mecánica final para C4, C10S y C12 respectivamente. El desarrollo de la resistencia mecánica hasta los 90 días de curado fue acelerada después de los 7 días de curado, encontrando que estos sistemas presentaron a los 28 días el 70.23%(C4), 92.89%(C10S) y 60.10%(C12). En este caso, la complejidad de factores que modifican el comportamiento del concreto son diversos aspectos tales como, el consumo de agua de las adiciones, así como los efectos sinérgicos en el cemento compuesto.

En la búsqueda de determinar el efecto producido por el SAP en los diversos sistemas analizados, estos fueron comparados con los sistemas C3, C10 y C11, que presentan las mismas sustituciones, pero sin la adición del polímero superabsorbente. La comparativa entre los sistemas con adición y sin adición de SAP, muestran que cementos con SAP tienen una ligera disminución en la RC a edades tempranas. De manera que, a 3 días de curado, el sistema C4 presentó una disminución de 11.6% en comparación con el sistema C3. Al comparar los sistemas C10 y C10S, C11y C12 la disminución fue de 15.76% y 12.80% respectivamente, lo cual puede asociarse al incremento de vacíos generados por el polímero SAP¹²⁷. Cabe mencionar, que el comportamiento mecánico en presencia de SAP en las primeras edades presenta un comportamiento similar al de un agregado suave¹⁴⁸. Sin embargo, el polímero SAP puede reducir la autodesecación de la pasta de cemento^{127,199,200,201}, el cual es un proceso que no se presenta en las primeras edades de curado del concreto, por lo cual tiene un

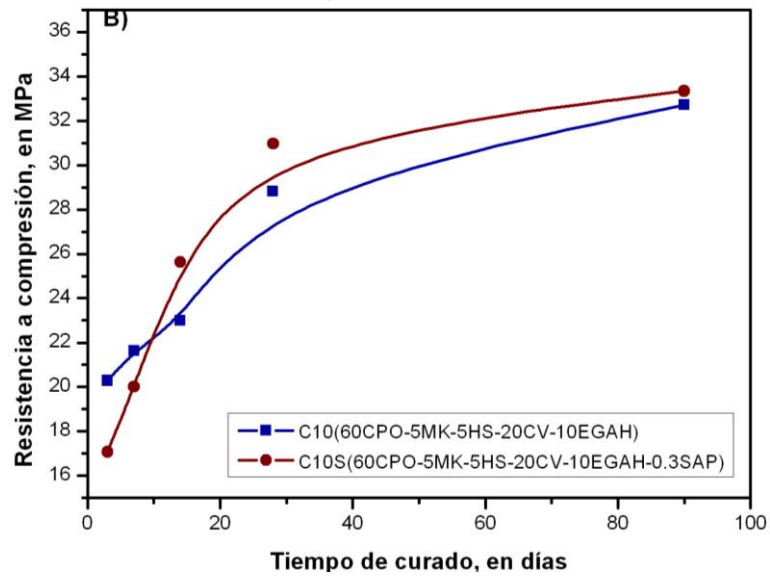
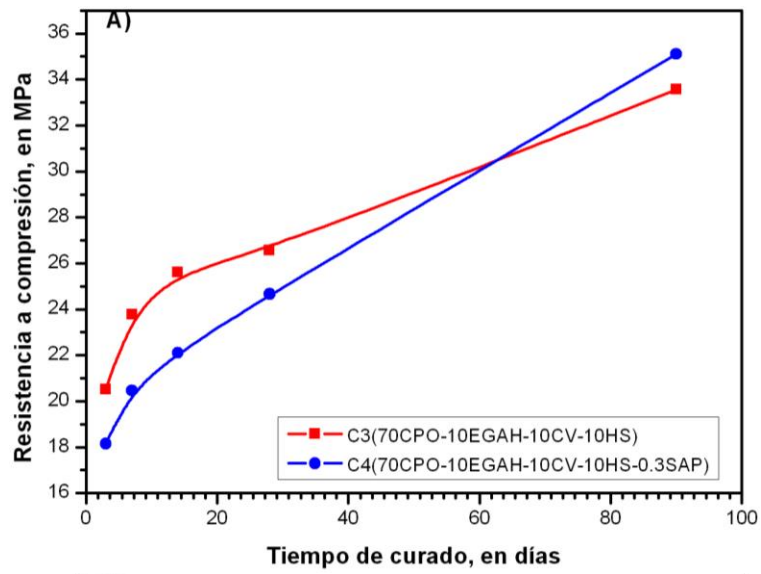
efecto limitado en los primeros días.

Otro aspecto a ser considerado es el aumento en el grado de hidratación del cemento, lo que significa una mayor producción de gel C-S-H, sin embargo, las alteraciones en la cinética y producción de dicho gel son referenciadas dependiendo de la naturaleza del SAP y de la fuerza iónica del líquido a absorber son importantes.

Los aspectos antes mencionados tienen una relación directa con la modificación de la relación a/c, la cual fue también analizada en este trabajo. En cuanto al desarrollo de la RC a los 90 días, se encontró un ligero incremento para las sustituciones de 30 y 40%, de 4.61% y 1.93% respectivamente con la incorporación de SAP. Sin embargo, para la sustitución de 50% existió un decremento de 4.36% en la RC. Este aumento en la RC se ha relacionado a que el SAP produce un incremento en el grado de hidratación, debido al curado interno que proveen las partículas de SAP. Además, es conocido el efecto que presenta el polímero SAP, en la prevención de grietas causadas por la autodesecación.

Estos efectos positivos y negativos del SAP, han sido previamente documentados; sin embargo, algunos otros factores pudiesen intervenir en el mecanismo de acción del SAP. En el caso de este estudio, el aumento de las sustituciones de cemento derivó en un decremento en la absorción del polímero. Las diferencias presentadas en las resistencias mecánicas a 90 días de curado sugieren un efecto limitado del SAP.

En la Figura 53, se muestra el comportamiento de los cementos con hasta un 30% de sustitución de CPO. En esta imagen puede observarse que el sistema de referencia C1 (100% CPO), posee una mayor RC a partir de los 14 días de curado en comparación con los otros sistemas. En cualquier caso, las adiciones utilizadas disminuyen la RC en comparación con el concreto de referencia (100CPO), lo cual sugiere limitados efectos positivos, en las interacciones físicas y químicas de los cementantes con el uso de MCS.



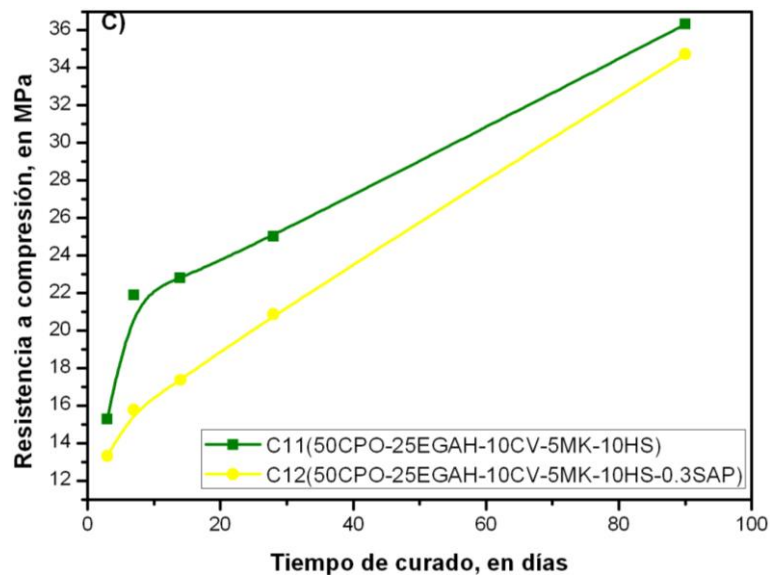


Figura 53.- Resistencia a la compresión de concretos realizados con CPO, comparando el efecto del polímero superabsorbente como método de curado interno, para distintas sustituciones de cemento.

En la Figura 54, mediante el porcentaje de la resistencia final es posible observar lo anteriormente descrito, el retraso en las reacciones de hidratación de los sistemas con adiciones SAP (C4, C10S y C12), en comparación con sus réplicas sin adiciones SAP.

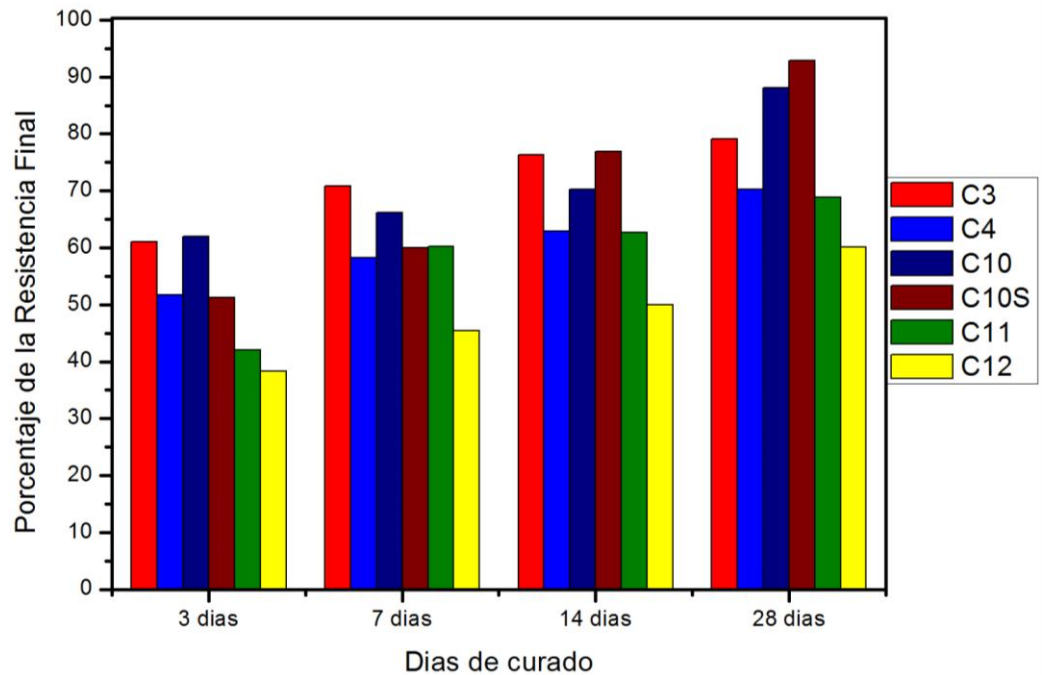


Figura 54.- Porcentaje de la resistencia final para las condiciones C3, C4, C10, C10S, C11 y C12.

En la Figura 55, se muestra la comparativa entre los sistemas con CPO y CPC, encontrándose que el CPC produjo un mayor aumento en la RC en comparación con el cementante CPO a los 90 días de curado para los sistemas C5 y CPC10, en comparación con los sistemas C3 y C10, cuando el porcentaje de sustitución aumentó a una sustitución de 50%, el sistema con CPC C13 presentó una RC menor a todas las edades de curado que el sistema con CPO (C11).

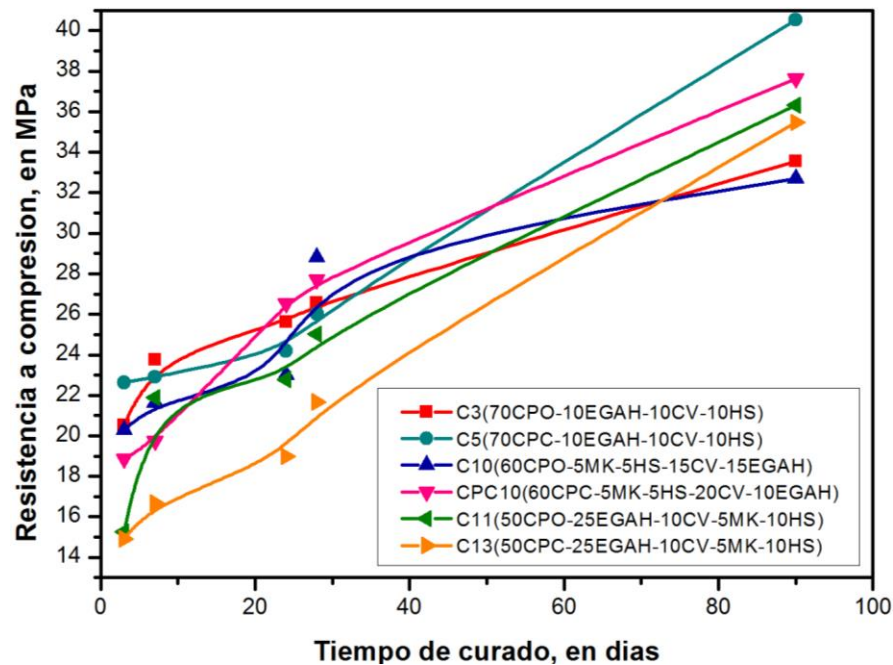


Figura 55.- Resistencia a la compresión de concretos realizados con CPO y CPC.

4.3. DIFRACCION DE RAYOS X.

Se analizaron todos los sistemas incluidos en esta investigación, los cuales abarcan distintos grados de sustitución de 30, 40 y 50%, en cementantes cuaternarios, quinaros y la referencia. Las distintas proporciones en peso de los MCS y el uso de SAP fueron analizados, observándose los efectos en el proceso de hidratación mediante el análisis de los productos encontrados. El seguimiento del proceso de hidratación fue obtenido a través de los patrones de DRX a 3, 7 y 90 días. Los productos de hidratación presentes se enlistan a continuación:

- ◆ Cuarzo ($-\text{SiO}_2$, PDF 0-89-8934).
- † Calcita (CaCO_3 , JCPDS 24-27).
- ^A Alita (Ca_3SiO_5 - C3S, PDF 0-05-0740).
- ^B Belita (Ca_2SiO_4 - C2S, PDF 0-049-1673).
- ★ Portlandita (CH, PDF 0-044-1481).
- × Dolomita

En la Figura 56, se presentan los patrones de difracción a los 3 días de todos los sistemas analizados, encontrándose un comportamiento distinto en la intensidad relativa entre todos los sistemas, es observable en el patrón, la presencia de los picos de Portlandita (CH) en la posición angular 2θ de 18.08° y 34.3° para todos los sistemas, lo cual es un comportamiento acorde a los concretos realizados con sustituciones suplementarias debido a que la reacción puzolánica se considera actúa después de los 7 días de curado. En cuanto a la fase alita, la presencia en la posición angular 2θ ($32.15, 32.49, 32.53^\circ$), se mantuvo en todos los sistemas presentes. La etringita ($9.09, 15.78^\circ$) no fue detectada a partir de los 3 días en ninguno de los sistemas analizados.

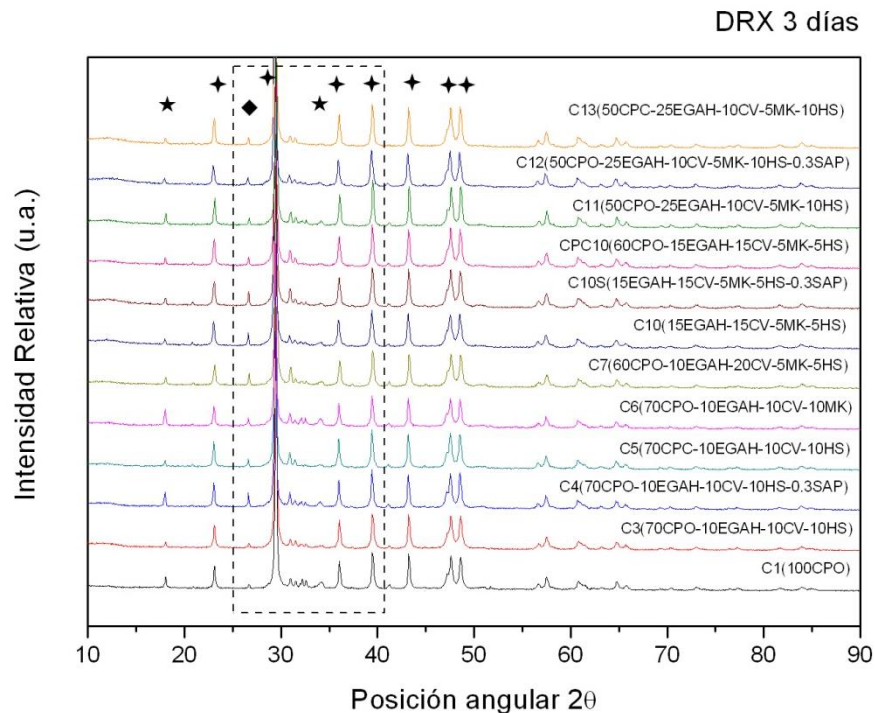


Figura 56.- Patrón de difracción de rayos X para todos los sistemas, a 3 días de curado.

En la siguiente Figura 57, se presenta el patrón de difracción a 7 días, en donde se observa en los sistemas C3, C6, C7, C10 y C10S, una disminución en la intensidad del pico de portlandita (CH), lo cual se asocia al comienzo de la reacción puzolánica en estos sistemas, este comportamiento es posible

relacionarlo con el alto porcentaje de la resistencia final que obtuvieron a los 7 días siendo de 70.79%, 88.37%, 62.75%, 66.12%, 60.02% respectivamente, estos valores fueron los más altos en comparación con todos los sistemas investigados. En cuanto a la fase alita la mayor intensidad se presentó en los sistemas C1, C3, C4 y C11, con un porcentaje de resistencia mecánica final de 53.14%, 70.79%, 58.27%, 60.28% lo cual se asocia a una mayor cantidad de fase anhidra de cemento a los 7 días. En el caso C1, C3 y C4, la mayor proporción de CPO, estaría relacionado con una mayor cantidad de fase alita, la cual al existir en mayor porcentaje requiere un mayor tiempo para su total hidratación. En el caso del sistema C6, la presencia de una intensidad baja en la fase alita podría estar relacionado con la rápido proceso de hidratación que presentó debido a que a los 7 días presentó el 92% de su resistencia final, es conocido que la hidratación del cemento genera alrededor de la partícula anhidra la formación de una capa de gel C-S-H, la difusión permite que agua externa penetre a través de esta capa y reaccione con el cemento anhidro en la superficie del núcleo y algunos de los iones disueltos se difunden hacia el exterior para formar nuevos productos de hidratación, como siempre en un cementante con un proceso de hidratación rápido como lo es el sistema C6, el proceso de hidratación a edades tardías podría verse limitado debido a la mayor densidad del gel C-S-H, limitando la difusiones de los iones anhidros del núcleo.

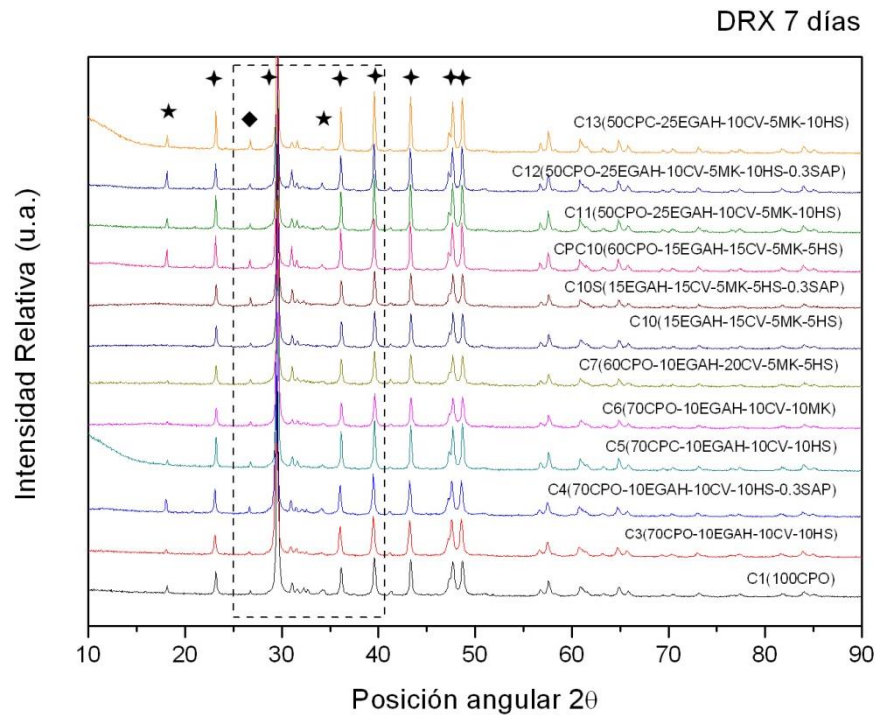


Figura 57.- Patrón de difracción de rayos X para todos los sistemas, a 7 días de curado.

El patrón de difracción a los 90 días, muestra la presencia de picos de Portlandita en la posición angular 18.08° y 34.3° para todos los sistemas, lo que muestra que para ninguno de los sistemas analizados la reacción puzolánica fue completa, lo cual ha sido sugerido por otros investigadores, que describen que el uso de dos o más MCS, disminuye la reacción puzolánica que tendrían por sí mismos. La intensidad de los picos de Alita y Belita (32.15 , 32.49 , 32.53°), para los sistemas C1, C3, C4, C6 y C7, demuestra que estos sistemas no pudieron completar el proceso de hidratación del cemento. La fase alita se mantuvo presente en los sistemas C1, C3, C4, C5, C6 y C7 con hasta 40% de sustitución, lo que corresponde a una hidratación incompleta de las partículas de cemento.

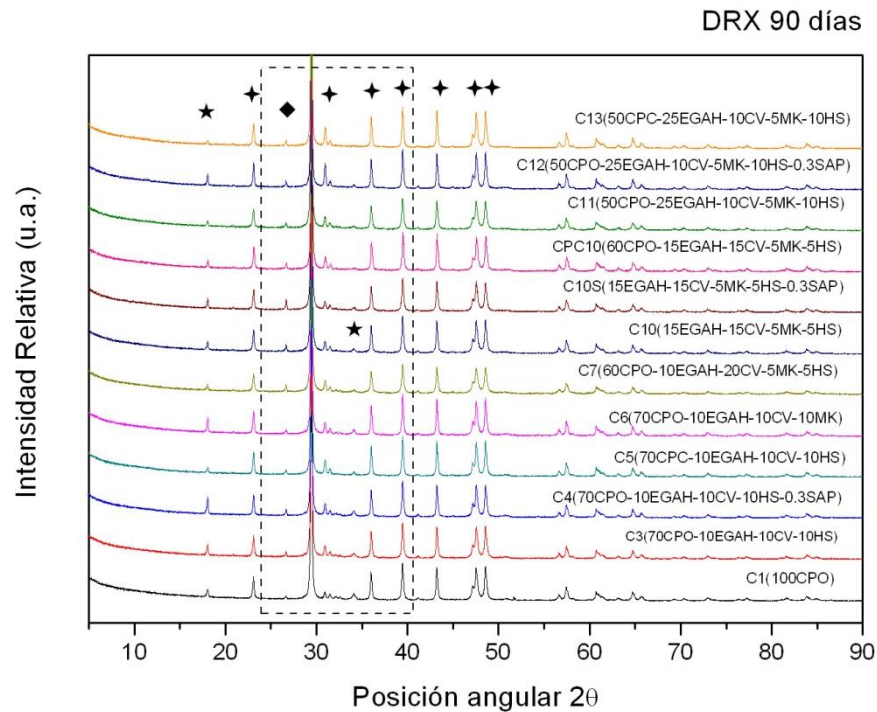


Figura 58.- Patrón de difracción de rayos X para todos los sistemas, a 90 días de curado.

En la Figura 59, se muestran la comparativa entre los patrones de difracción de rayos X, para 3, 7 y 90 días. En donde para los sistemas C1, C3, C4, C5, C6, C7, C10, C10S, mostraron un decremento en la intensidad de los picos de CH, lo cual se asocia al comienzo de la reacción puzolánica, sin embargo para los sistemas C11, C12 y C13, estos sistemas presentaron un incremento en la intensidad de los picos CH en el periodo de 3 a 7 días de curado, esto se relaciona a un retraso del proceso de hidratación para estos sistemas, este retraso está relacionado con el aumento de MCS, los cuales formarían una barrera física para la hidratación, además de disminuir la producción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a reaccionar en la reacción puzolánica.

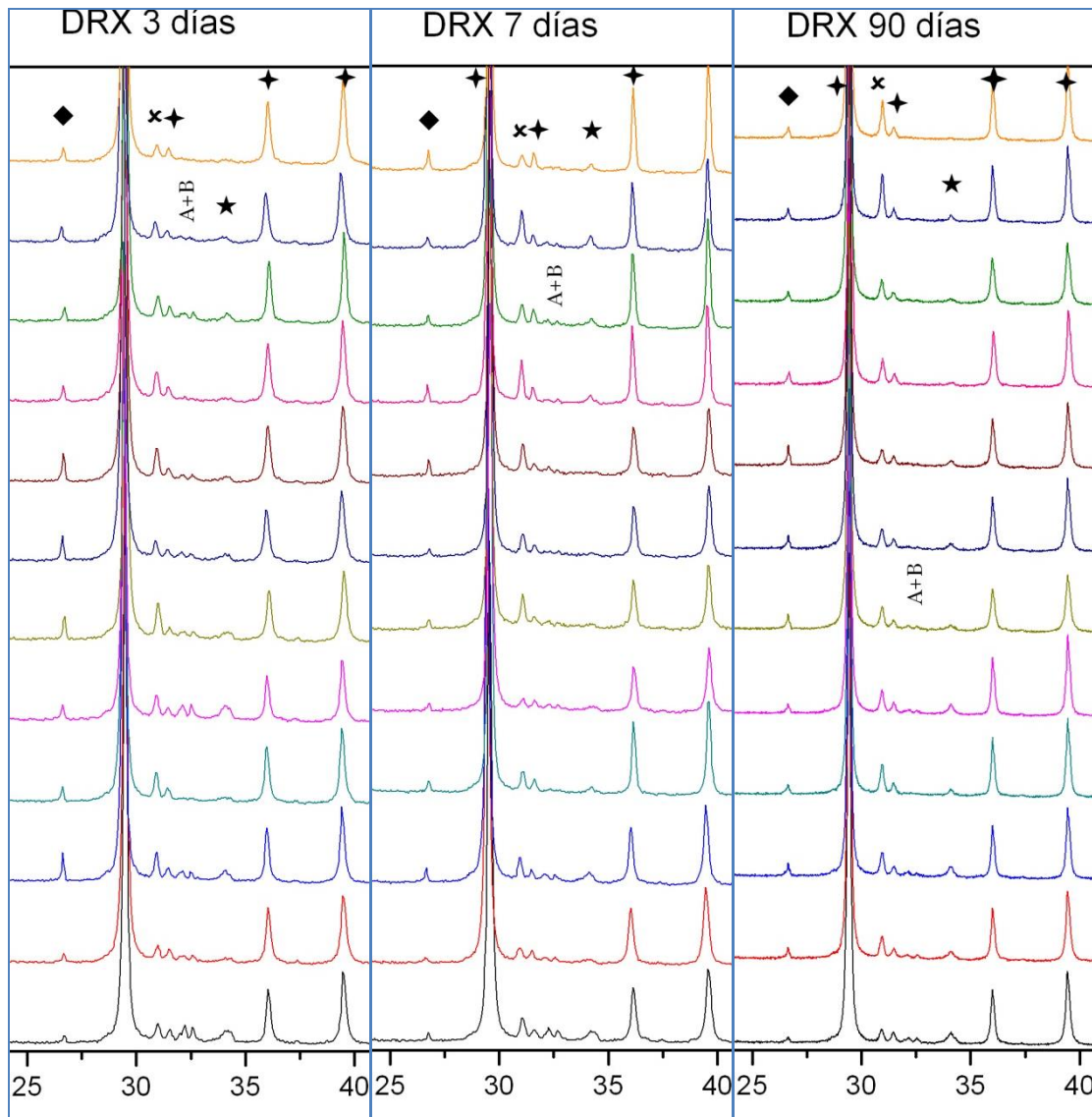


Figura 59.- Comparativa entre los patrones de difracción de rayos X.

4.3.1. DRX EN POLIMEROS SAP

En la Figura 60, se presenta la comparación entre los sistemas con SAP y sus réplicas sin SAP analizados a los 3 días de curado. La Portlandita (CH) en la posición angular 2θ de 18.08° y 34.3° , presentó diversos comportamientos, la intensidad del pico para el sistema C4 de 30% de sustitución de cemento fue de mayor intensidad en comparación con el sistema C3 de idénticas características sin adición de SAP, lo cual corresponde con el retraso en el proceso de

hidratación y de la reacción puzolánica del sistema lo que es acorde con la baja resistencia mecánica del sistema C4 a 3 días. La intensidad de la alita ($32.15, 32.49, 32.53^\circ$) para el sistema C4, fue ligeramente mayor que el sistema C3, lo cual sugiere un menor grado de hidratación del cemento para este sistema. En lo correspondiente a la comparación entre los sistemas C10 y C10S de 40 % de sustitución, no es posible identificar diferencia entre la intensidad de los picos de las fases alita y Portlandita, lo cual sugiere que el polímero (SAP) en este sistema tiene un efecto desestimable en la cinética de hidratación, este comportamiento está relacionado con la menor absorción del SAP para la solución de poro del sistema C10 (Prueba teabag modificada).

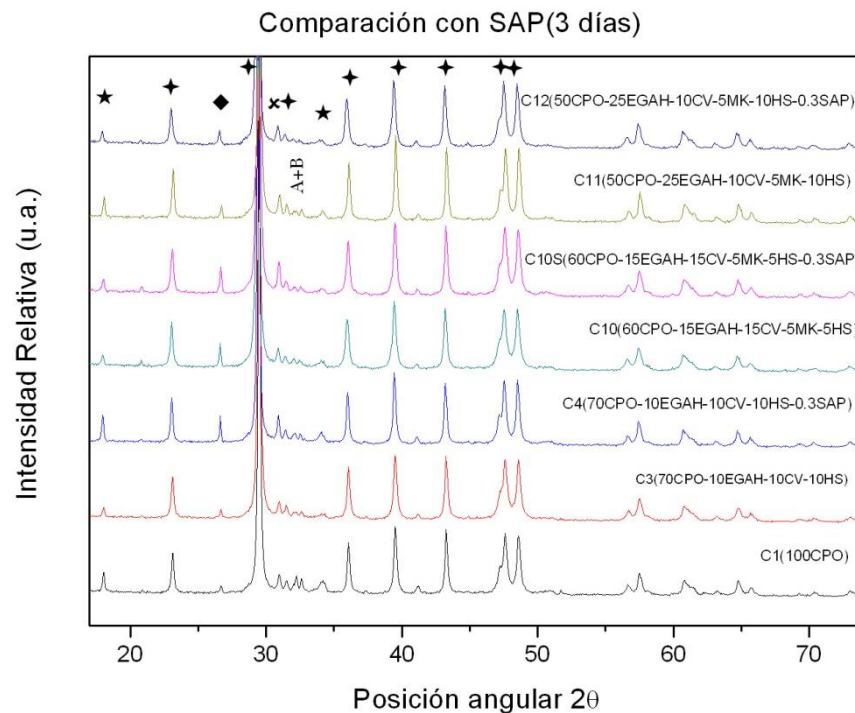


Figura 60.- Patrón de difracción de rayos X para las adiciones SAP, a 3 días de curado.

Los últimos sistemas a comparar son los sistemas C11 y C12 de 50% de sustitución, los cuales presentan el comportamiento diferente a los sistemas C3 y C4, en estos sistemas la intensidad del pico de Portlandita es mayor para el sistema C11 sin SAP, lo cual sugiere que para este sistema el polímero SAP produjo un mayor retraso en la cinética de hidratación superior a los 3 días, lo cual

es acorde al comportamiento presentado en los patrones a las siguientes edades de curado.

A los 7 días de curado los sistemas C1, C3, C4, C10, C10S y C11 presentaron un decremento en la intensidad de la fase Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la fase alita de la mezcla, lo cual corresponde a un mayor grado de hidratación del cemento y al inicio de la reacción puzolánica en este periodo. En sentido contrario el sistema C12 presentó un incremento en la intensidad relativa de la fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de los 3 a los 7 días curado, lo cual demuestra un retraso mayor en el proceso de hidratación debido al aumento en el porcentaje de MCS y la adición SAP, el proceso de hidratación debió llevarse en forma importante de modo difusivo.

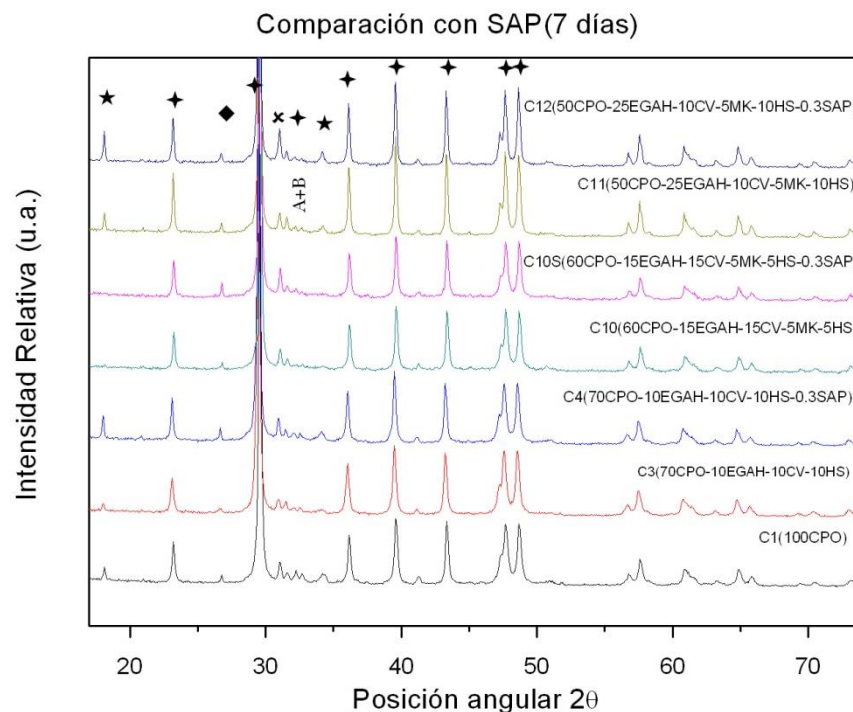


Figura 61.- Patrón de difracción de rayos X para las adiciones SAP, a 7 días de curado.

En la siguiente Figura 62, se muestra la comparación entre los sistemas con SAP y sin SAP para 90 días. A través de los patrones de difracción se encontró, que las adiciones SAP retrasan la reacción puzolánica de los sistemas, lo cual se muestra en la intensidad de los picos de Portlandita, en donde se presenta mayor

intensidad en los sistemas SAP (C4, C10S Y C12) en comparación con los sistemas C3, C10 y C11 sin adiciones SAP. La fase alita presentó picos de intensidad débil para todos los sistemas analizados.

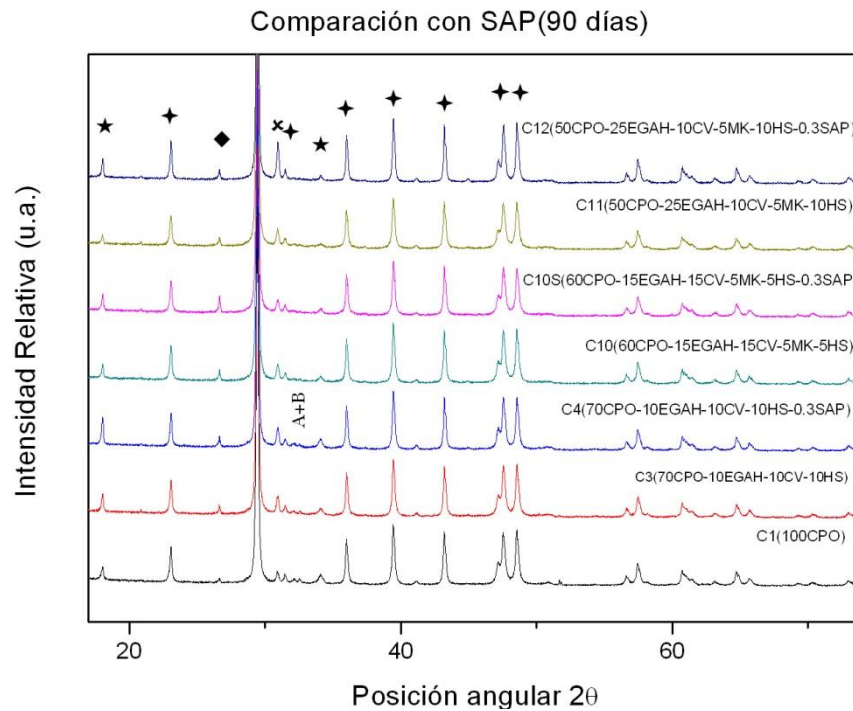


Figura 62.- Patrón de difracción de rayos X para las adiciones SAP, a 90 días de curado.

4.3.2. CALORIMETRIA ISOTERMICA.

La técnica de calorimetría fue utilizada para analizar 7 de los 12 sistemas considerados en esta investigación, dicha técnica es utilizada para evaluar el proceso de hidratación en sus periodos iniciales de hidratación (48 horas). Los sistemas analizados fueron considerados buscando representar todos los grados de sustitución en cemento CPO, los sistemas C10 (60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS) y C10S (60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS-0.3SAP) fueron descartados por considerarse sus proporciones similares al sistema C7. Esta técnica, se realiza con la finalidad de determinar el comportamiento del cementante en el proceso de hidratación de la pasta, el uso de adiciones cuaternarias y quiniarias, altera el proceso de hidratación de la mezcla, modificando la relación a/c de la pasta,

aspectos como el tamaño y distribución de partícula también pueden afectar el proceso de hidratación del cementante. El comportamiento que se obtienen a través de la prueba de calorimetría, describe la cinética de hidratación del cemento en las primeras edades de curado. La hidratación del cemento, es encontrada a producir la disolución de especies iónicas como SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ y K^+ incrementándose su concentración en los primeros minutos de hidratación generándose los productos de hidratación CH, etringita y CSH. Una capa metaestable de CSH es depositada sobre los granos de cemento, retrasando la hidratación debido a la pasivación de la superficie de los granos de cemento anhidro debido a que se restringe el acceso de agua y la difusión de iones para formar los productos de gel CSH, posteriormente la concentración de Ca^{+2} en la solución alcanza la sobresaturación ocasionando el inicio de la nucleación y el crecimiento del C-S-H^{202} y dando origen al periodo de aceleración.

El uso de MCS en las pruebas de calorimetría ha sido divulgado por diversos investigadores^{203,204,205} a reducir el calor de hidratación y a retrasar el proceso de hidratación, lo cual han asociado a la disminución del contenido de C_3S y C_3A , además la reacción puzolánica produce menor flujo de calor que el C_3S , este comportamiento también fue encontrado en los sistemas analizados encontrándose un mayor calor de hidratación para el sistema C1 (100CPO), disminuyendo gradualmente conforme se aumentaron los porcentajes de remplazo, efectos para el mismo porcentaje de remplazo pueden asociarse a la proporción y naturaleza de las adiciones, su efecto a generar sitios de nucleación y a la acción del polímero SAP. En la Tabla 15 se presentan los valores en horas, del inicio del periodo de aceleración, el cual se presenta después del periodo de inducción y permite conocer la afectación en la velocidad del proceso de hidratación, aunado a esto se añade la información del pico principal de hidratación.

Tabla 15.- Inicio del periodo de aceleración y Aparición del pico principal de hidratación.

Sistema	Inicio del Periodo de Aceleración (h)	Aparición del Pico Principal de hidratación (h)
C1	1.6	12.7
C3	2.1	12.4
C4	2.2	13.0
C6	1.8	12.3
C7	2.1	12.2
C11	2.3	12.4
C12	2.3	11.9

El sistema C1 (100CPO) presentó un menor periodo de inducción y una mayor intensidad de flujo de calor en comparación con los sistemas con MCS, este comportamiento es acorde a lo encontrado por otros investigadores^{206,207,208}, los cuales han reportado que la evolución del calor hidratación de pastas de cemento compuesto de EGAH, CV y MK es menor en comparación con las pasta de solo cemento, este comportamiento corresponde a un mayor requerimiento de agua por parte de los MCS y a la menor proporción de iones Ca^+ para el crecimiento de CH y C-S-H, aunado al comportamiento de las adiciones MCS, las cuales se involucran en la reacción puzolánica después de los 7 días de curado.

4.3.2.1. CALORIMETRIA ISOTERMICA EN MCS.

Los sistemas C3(70CPO-10EGAH-10CV-10HS), C7(60CPO-10EGAH-20CV-5MK-5HS), C11(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS), presentaron valores muy similares en cuanto a su periodo de pre-inducción, inducción e inicio en el periodo de aceleración y en el surgimiento del pico principal de hidratación, las diferencias pueden encontrarse en el flujo de calor de hidratación, encontrándose una disminución para las sustituciones de 40% y 50%, lo cual es esperable al disminuir el contenido de cemento. Estos comportamientos muestran que los efectos ocasionados por el porcentaje sustitución y la proporción de las adiciones no tiene

un efecto considerable sobre el retraso de la hidratación, lo cual en estos casos puede deberse al alto contenido de aditivo superplastificante el cual se ha encontrado inhibe la reacción del C_3A y del C_3S , retardando la reacción del cemento y por lo tanto la producción de $Ca(OH)_2$, en este caso la reacción puzolánica también es retrasada, además las diferencias en el contenido de cemento no demostraron cambiar el proceso de hidratación. El sistema C6 fue la mezcla que presentó la mayor evolución de calor de hidratación de los sistemas con MCS y el menor tiempo del periodo inducción, su inicio del periodo de aceleración se presentó a las 1.8 h y el proceso de desaceleración comenzó a las 12.3 h del inicio de la hidratación del cemento, mostrando lo referido en las pruebas anteriores, este sistema presento una aceleración en su proceso de hidratación. Se ha encontrado²⁰⁹ que la reacción puzolánica del metacaolín contribuye a mejorar el proceso de hidratación debido a su tamaño de partícula, el cual provee una mayor cantidad de sitios de nucleación.

En los sistemas C1, C6 y C7 se analizaron sus patrones calorimétricos, determinando mediante estas imágenes el tiempo de fraguado de estos sistemas, encontrándose acorde a lo descrito anteriormente en las pruebas anteriores. El sistema C1 presentó el mayor tiempo de fraguado final (8.96 h) de los sistemas analizados, este comportamiento se ha relacionado al efecto del contenido superplastificante en un sistema de 100%GPO, para el sistema C6 se observó el tiempo de fraguado inicial más bajo para los sistemas con MCS (2.66 h), lo cual reafirma la capacidad del Mk para acelerar el proceso de hidratación del cemento debido a su capacidad de generar sitios de nucleación. En cuanto al sistema C7, los valores de tiempos de fraguado inicial y final se mantuvieron en valores intermedios, el efecto de la reacción puzolánica al presentarse en edades de curado superiores a los 7 días, no es capaz de visualizarse mediante esta prueba, la difracción de rayos X mostró para este sistema un alta reacción puzolánica después de los primeros 14 días de curado. En la Figura 65, se presentó lo descrito con anterioridad, los tiempos de fraguado iniciales y finales para los sistemas C1, C6 y C7.

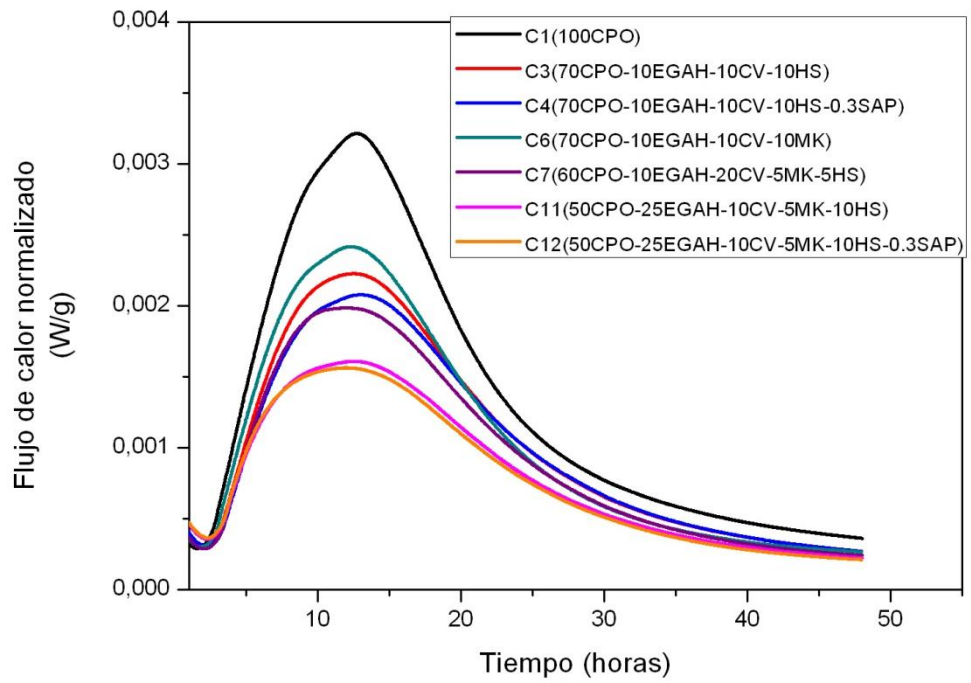


Figura 63.- Curvas de evolución de calor de hidratación.

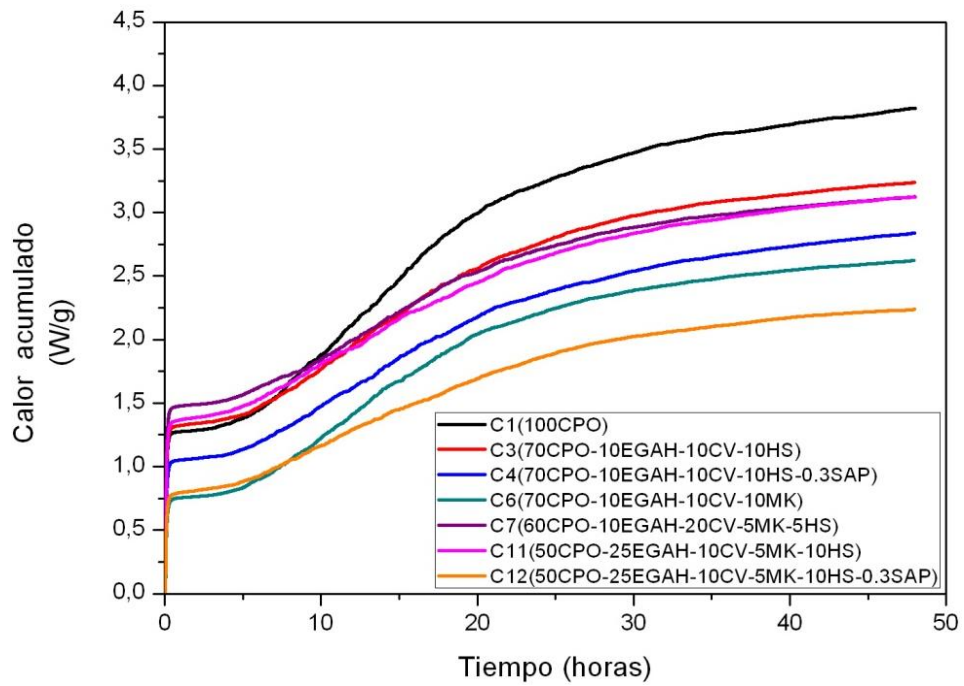


Figura 64.- Calor total liberado en las pastas de CPO.

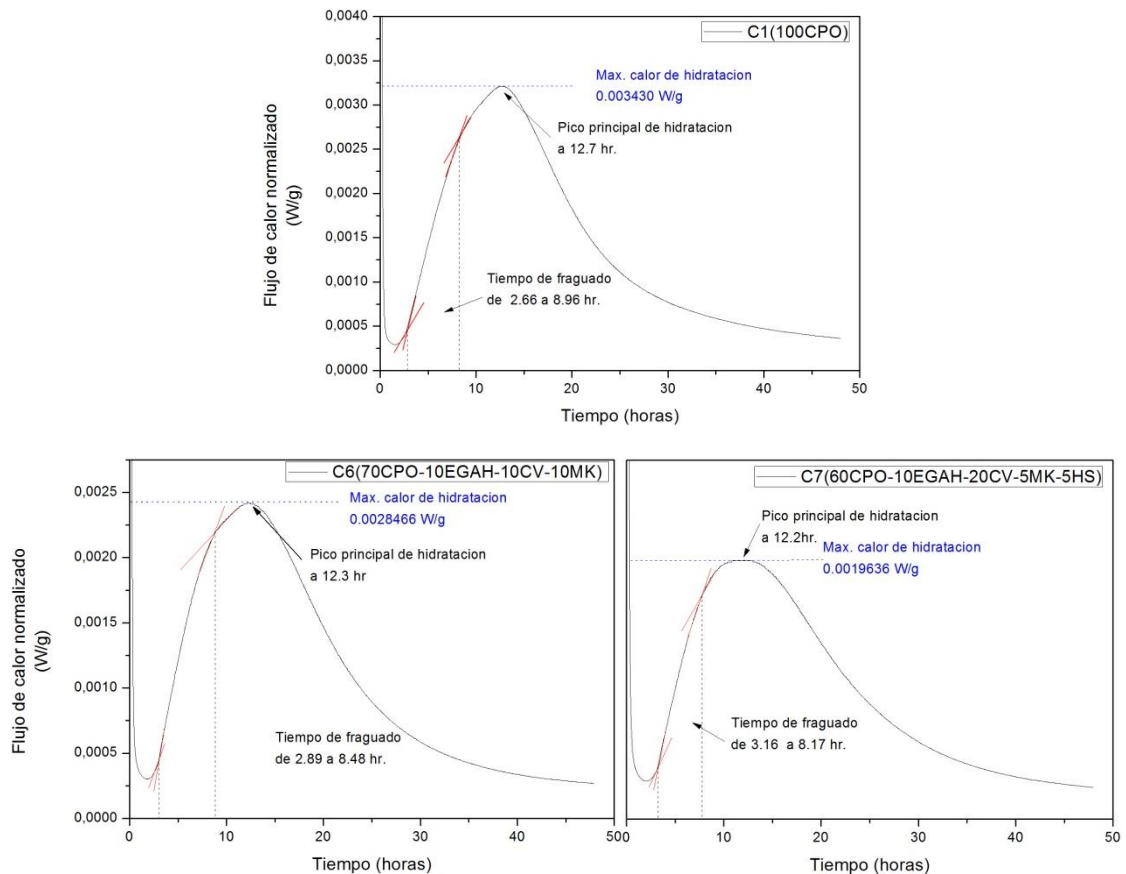


Figura 65.- Pruebas de calorimetría, con el periodo inicial y final de fraguado para los sistemas C1, C6y C7.

4.3.2.2. CALORIMETRIA SISTEMAS SAP Y SIN SAP.

El uso de polímeros SAP en el proceso de hidratación, ha sido un proceso recientemente investigado, sin embargo la revisión del fenómeno ocasionado por el polímero SAP en el proceso de hidratación y sobre todo su uso en cementantes cuaternarios y quinarios, es un proceso en espera de análisis. Los polímeros superabsorbentes modifican la relación a/c del sistema, el modo de funcionamiento del polímero SAP es a través del proceso de osmosis, el cual es dependiente del diferencial de concentración de iones (fuerza iónica) dentro del SAP y su entorno, el uso de agua potable con una mayor concentración iónica, podría limitar la absorción del polímero (prueba del teabag). En la Figura 66, se muestran los sistemas analizados SAP (C4 y C12), en comparación con los

sistemas C3 y C11 sin adiciones SAP, es posible mediante esta figura observar que la adición de SAP, disminuyó el flujo de calor de hidratación para ambos sistemas los cuales correspondiente a una disminución en el grado de hidratación de las partículas de cemento en las primeras edades de hidratación.

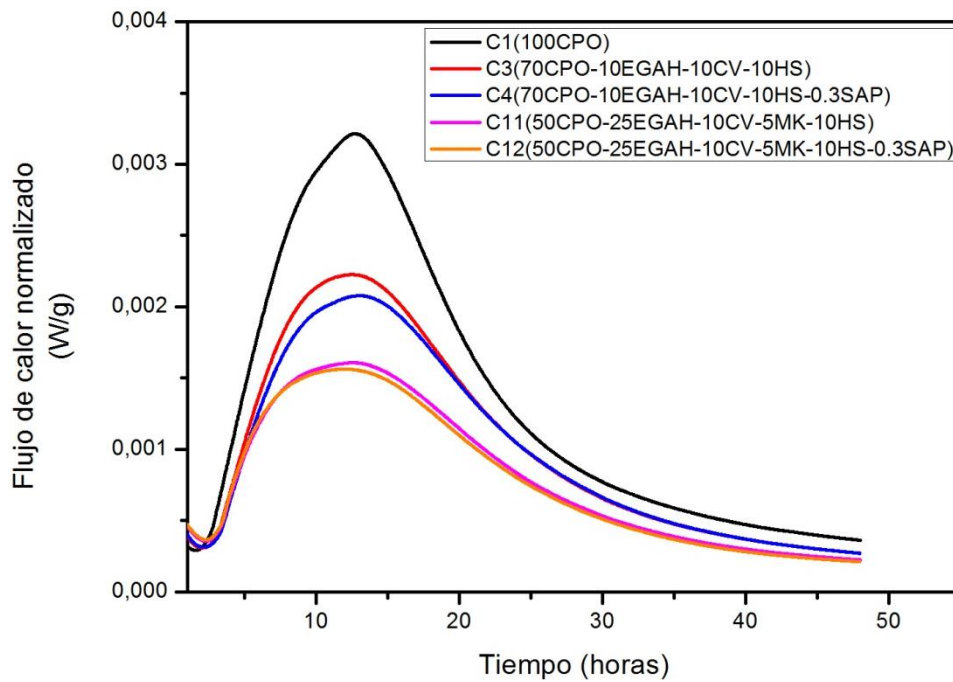


Figura 66.- Curvas de evolución de calor de hidratación, comparativa sistemas con y sin SAP.

El calor acumulado fue menor para los sistemas con adiciones SAP, lo cual es acorde al comportamiento descrito anteriormente. El uso de SAP retrasa el proceso de hidratación en las primeras edades de hidratación, el grado de hidratación es reducido, junto con el retraso en la aparición de productos de hidratación.

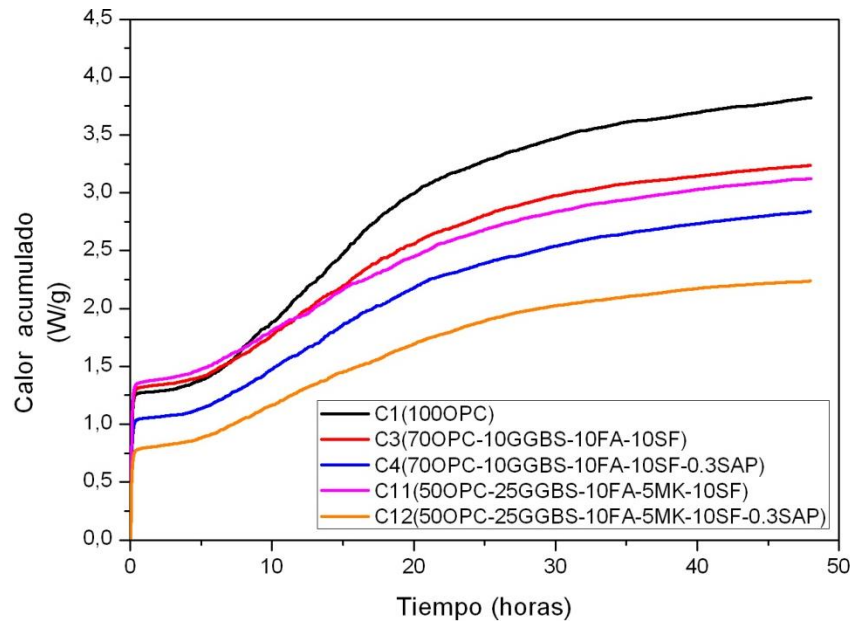


Figura 67.- Calor total liberado en las pastas de CPO, comparativa sistemas con y sin SAP.

El sistema C4 (70CPO-10EGAH-10CV-10HS-0.3SAP) en comparación con el sistema C3 (70CPO-10EGAH-10CV-10HS), presentó un adelanto en el tiempo de fraguado final de 0.46h, en cuanto al fraguado inicial los valores fueron muy similares, lo cual es acorde a lo descrito anteriormente, el SAP presenta su efecto en el periodo de aceleración. Con respecto al máximo calor de hidratación el sistema C4 con adiciones SAP obtuvo un decremento en el flujo de calor, además el pico principal se presentó 0.6 h después que el sistema C3.

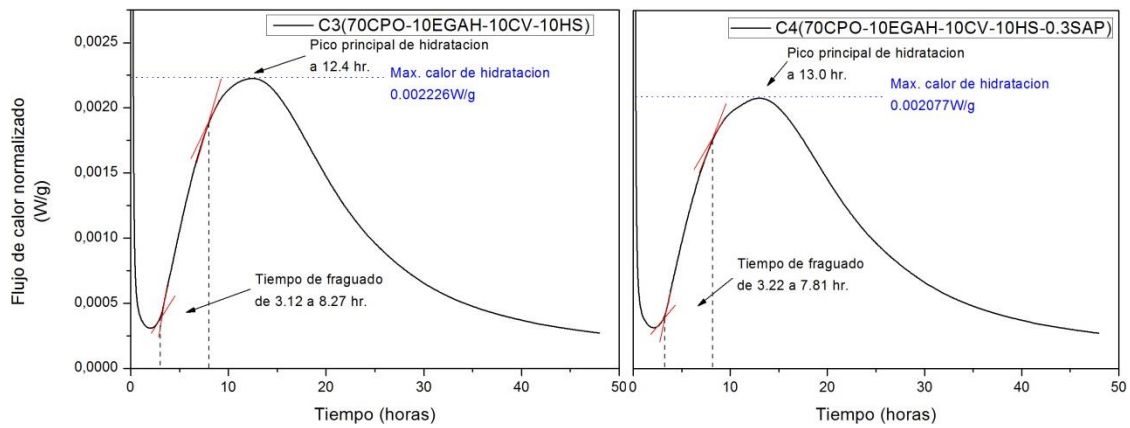


Figura 68.- Comparativa entre gráfico de calorimetría para con/sin adiciones SAP, para el sistema con 70%CPO-10%EGAH-10CV-10HS.

En la Figura 69, se muestra la evolución del calor de hidratación en los periodos de inducción para los sistemas C3 y C4. En el periodo de inducción no se encontró diferencia apreciable relacionada con el uso del SAP, el cambio en la evolución del calor de hidratación se mostró en el periodo de aceleración, donde el sistema C3 le correspondió una mayor pendiente, lo que se relaciona con un mayor grado de hidratación en este periodo.

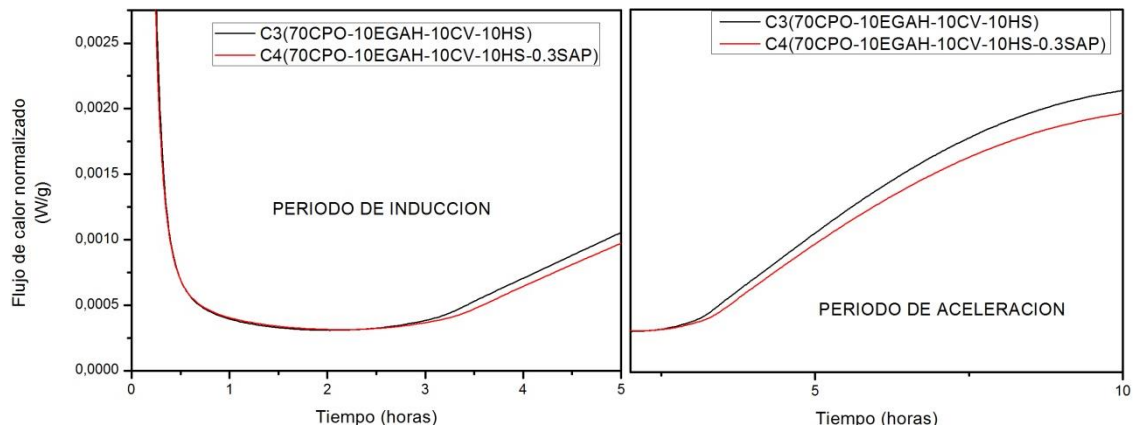


Figura 69.- Acercamiento a los periodos de inducción y aceleración, sistemas C3 y C4.

El sistema C11 (50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS-0.3SAP) en comparación con el sistema C12 (50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS) mostró tiempos de inicio y final de fraguado muy similares. El calor de hidratación disminuyó para el sistema C12 y el pico principal de hidratación se adelantó 0.5 h en relación al sistema C11,

este adelanto en el pico de hidratación podría estar relacionado con el inicio de la desorción del polímero SAP.

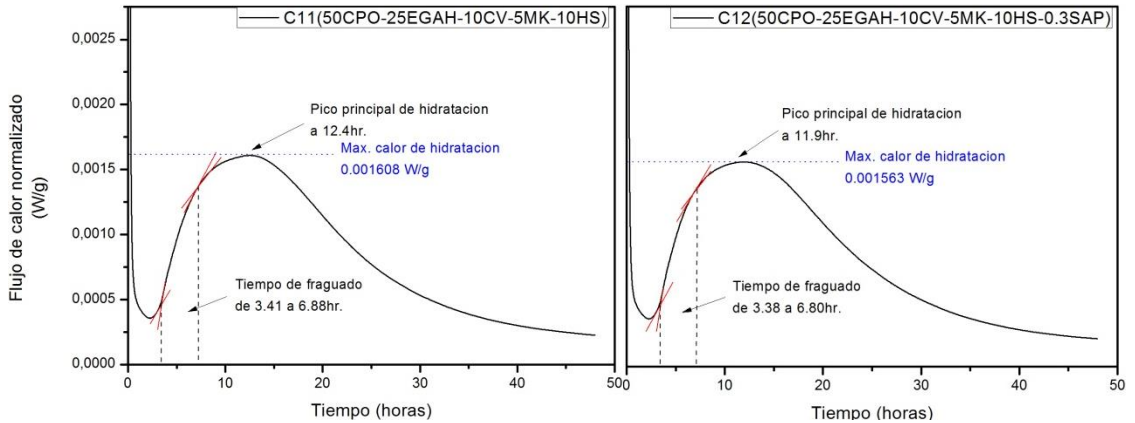


Figura 70.- Comparativa entre gráfico de calorimetría para con/sin adiciones SAP, para el sistema con 50%CPO-25%EGAH-10CV-5MK-10HS.

En la Figura 71, se observa que no existe una diferencia en el periodo de inducción entre ambos sistemas, en cuanto al periodo de aceleración se presentó un ligero aumento en la pendiente para el sistema C12.

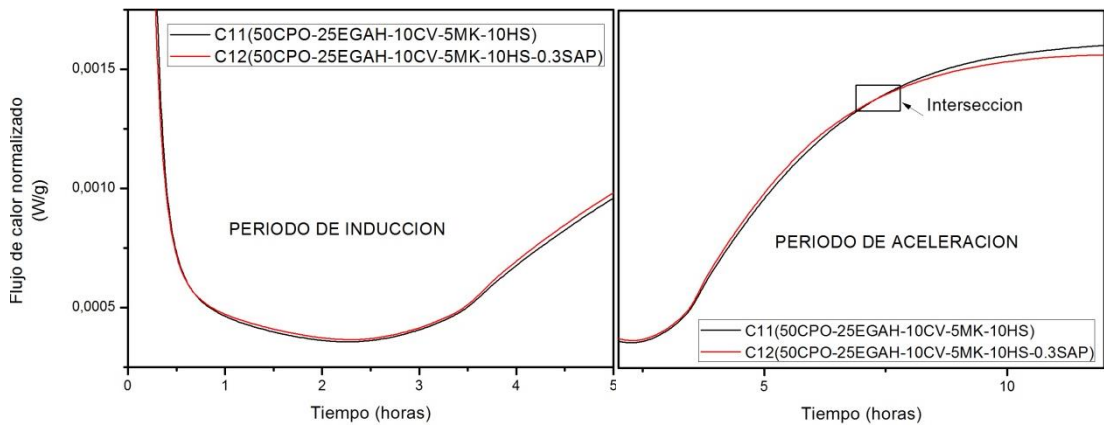


Figura 71.- Acercamiento a los periodos de inducción y aceleración, sistemas C11 y C12.

Las adiciones SAP no modificaron el periodo de inducción de los sistemas, lo cual es acorde a lo descrito por otros investigadores²¹⁰, este comportamiento podría estar relacionado a que el proceso de absorción del SAP ha sido descrito a completarse hasta en un periodo de 3 horas después de realizada la mezcla,

debido a este motivo la cinética de hidratación en las primeras etapas podría no ser afectado, debido a la baja absorción de los polímeros en este periodo.

En el periodo de aceleración, se observaron cambios en la pendiente, observándose el retraso de la cinética de hidratación y la disminución del calor de hidratación para las adiciones SAP, este comportamiento sugiere la reducción de las reacciones de hidratación de las fases de cemento, lo cual podría estar relacionado al retraso en el proceso de hidratación y de la reacción puzolánica, debido al proceso de absorción-desorción del SAP y al cambio en la reología de dichos sistemas. Por otra parte, la formación de complejos con los iones Ca^{2+} y Al^{3+} con las partículas SAP y a la absorción de iones principalmente de Si dentro del SAP, debido al proceso de absorción (osmosis), se reduce la capacidad de absorción del SAP.

4.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Los 12 sistemas analizados en la presente investigación fueron analizados en el SEM para probetas curadas a 28 días, con la finalidad de analizar el desarrollo de la microestructura, morfología y composición elemental de los productos de hidratación, utilizando imágenes por electrones retrodispersados (IERD).

Las Imágenes de electrones retrodispersados (IERD) nos permiten observar la microestructura de diversos tipos de concretos mediante el contraste de tonalidades de grises: de manera que los elementos de mayor número atómico presentan una mayor brillantez. En orden descendiente de brillantez para las pastas de cemento, es posible observar el orden siguiente: (1) Fases anhidras, (2) Hidróxido de calcio, (3) Productos de hidratación (más oscuros los externos que los internos) y (4) Porosidad (negro). Es posible además observar la presencia de dos regiones, los productos internos (PI) alrededor de los granos de cemento y los productos externos (PE) los cuales son hidratos formados en los espacios inicialmente ocupados por agua.

A través de las imágenes de IERD, es posible observar las siguientes características de los productos de hidratación:

Reactividad de los materiales de reemplazo. La reacción puzolánica, hidráulica y el tamaño de partícula de los materiales de reemplazo ayudaron a densificar la matriz de los CC y a reducir su porosidad, debido a la formación de una cantidad adicional de gel C-S-H, sin embargo estas reacciones no consumieron en su totalidad la fase CH de los CC, lo cual se observa en las reflexiones de esta fase en los patrones de difracción de rayos X, los distintos porcentajes de sustitución y proporciones de los MCS modificaron el grado de estas reacciones, debido a los efectos sinérgicos producidos por las características de los MCS (Tamaño de partícula, interacción física y química entre distintos MCS y a la reactividad de cada material). La porosidad del sistema C1(100%CPO) fue la menor de todos los sistemas analizados, debido a la reacción incompleta de las partículas de MCS. La presencia de anillos alrededor de la CV, EGAH y HS fue identificada en la Figura 72,73,74 y 76 Los granos de EGAH presentaron una tonalidad de gris más oscura, lo que indica la generación de productos de hidratación por un mecanismo en estado sólido a edades tardías²¹¹.

Ben Haha y cols.²¹² realizaron un estudio sobre el desarrollo de la hidratación y microestructura de EGAH activadas alcalinamente, donde encontraron que los productos de hidratación de EGAH fueron C-S-H e hidrotalcita entremezclada. Los granos de CV también presentaron anillos de reacción, sin embargo, su tonalidad fue más clara que la CV anhidra causada por la incorporación de Ca^{+2} para formar C-S-H.

La densificación de los CC está relacionada con lo siguiente: (a) formación de nuevos productos de hidratación, tipo C-S-H, mediante el consumo de CH debido a las reacciones puzolánica e hidráulica de los materiales de reemplazo, (b) aceleración de las reacciones de hidratación iniciales del CP ya que algunas de

las partículas de los materiales de reemplazo actuaron como sitios de nucleación, y (c) el consumo de CH que causó una mayor reactividad en los CC.

Hidróxido de Calcio. La presencia de CH en el sistema C1, fue el más evidente de todos los sistemas analizados debido a la ausencia de la reacción puzolánica y del mayor contenido de CPO en este sistema. Los sistemas con adiciones SAP presentaron una mayor presencia de CH, lo cual es acorde a lo encontrado en los patrones de difracción de rayos X. Las adiciones SAP retrasaron la reacción puzolánica dificultando el proceso de hidratación de la mezcla debido a los cambios en la reología, estos cambios en la reología fueron encontrados mediante las pruebas de fluidez, las cuales mostraron una disminución de la fluidez de la mezcla con el uso del SAP.

En la Figura 72, se presentan las microestructuras del sistema C1 a los 28 días de curado, en donde se observó la presencia de partículas totalmente hidratadas en combinación con la presencia de partículas de cemento parcialmente hidratadas, es aún posible observar la presencia de productos internos en el sistema, el retraso en la hidratación del cemento fue relacionado con el uso del aditivo superplastificante inhibiendo la reacciones en los primeros 28 días, aumentándose esta proporción para los 90 días de curado, este comportamiento puede corroborarse con el aumento en la resistencia mecánica de este sistema después de los 28 días y los patrones de difracción de rayos X, los cuales mostraron la presencia de fase alita (anhidra).

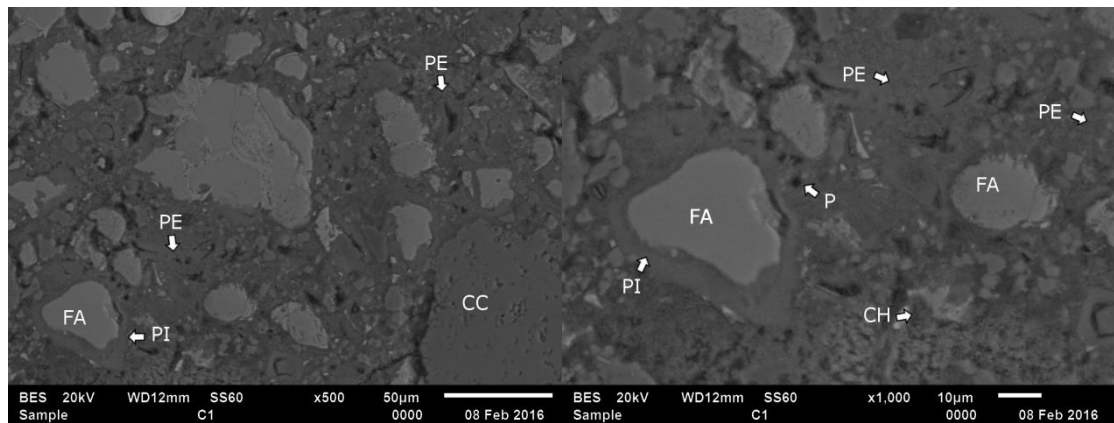


Figura 72.-Micrografía por electrones retrodispersados del sistema C1 (100CPO), izq. 1000X y der. 500X.

En el sistema C4, la microestructura mostró la presencia de fase anhidra y partículas parcialmente reaccionadas de HS EGAH y CV. La fase anhidra además presentó una disminución en comparación con el sistema de referencia. Esto sugiere un mejor desarrollo del proceso de hidratación de esta mezcla a los 28 días en comparación con el sistema de referencia (ver RC a 28 días), siendo ligeramente mayor para el sistema C4. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente la evolución del sistema C1, se presentó después de los 28 días. Los poros ocasionados por el uso del SAP, son observables en la imagen, esta porosidad disminuye la resistencia mecánica del concreto principalmente en las primeras edades de hidratación, a edades tardías la porosidad total puede contrarrestarse con una mejor hidratación de la pasta, además del efecto que produce el SAP en evitar la autodesecación de la pasta de cemento, el cual se produce debido a la disminución de la humedad relativa de los CC en edades tardías.

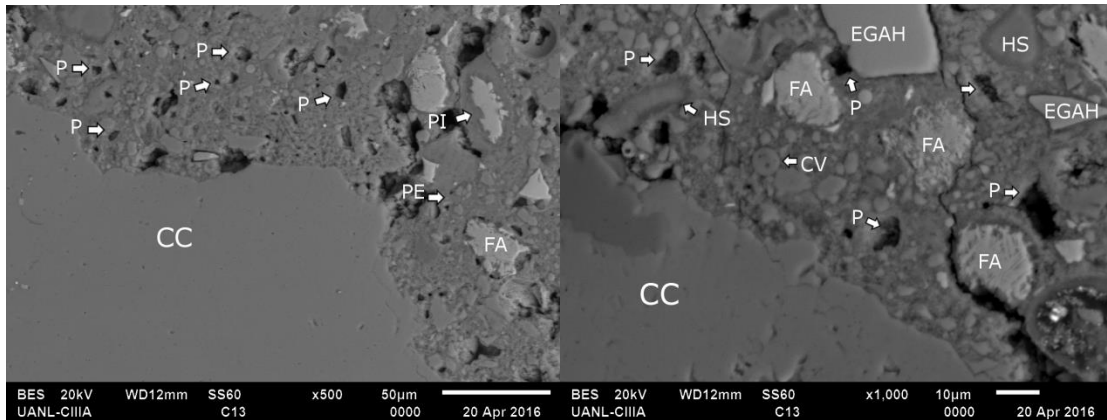


Figura 73.-Micrografía por electrones retrodispersados del sistema C4 (70CPO-10EGAH-10CV-10HS-0.3SAP), izq. 1000X y der. 500X.

En las imágenes de la microestructura presente del sistema C10, con un 40% de sustitución es posible encontrar una mayor proporción de partículas de CV, EGAH, MK y HS sin reaccionar, este comportamiento puede relacionarse con una baja reacción puzolánica. Cabe señalar que este comportamiento se observó mediante DRX (CH a 90 días de curado), entre los factores que afectarían este proceso, se encuentran que en el caso del humo de sílice las partículas se encuentran aglomeradas lo cual dificulta la hidratación de las partículas interiores, además de limitar la producción de sitios de nucleación debido al aglomeramiento, reduciendo su potencial reacción. Además, la combinación de estos cementantes inhibe la reacción de los otros un fenómeno documentado para cementantes ternarios, en los cuales se eligen como cementantes materiales de características opuestas, uno de ellos proporciona trabajabilidad en la mezcla mientras que el otro es un material altamente reactivo con la reacción puzolánica, en este caso el EGAH es un MCS reactivo a edades tardías, mientras que la CV clase F es muy poco reactiva, lo cual es observable en las pruebas de calorimetría, los materiales MK y HS son altamente reactivos y compiten en el mismo periodo de tiempo por la producción de gel C-S-H, interfiriendo cada uno con la reacción del otro .

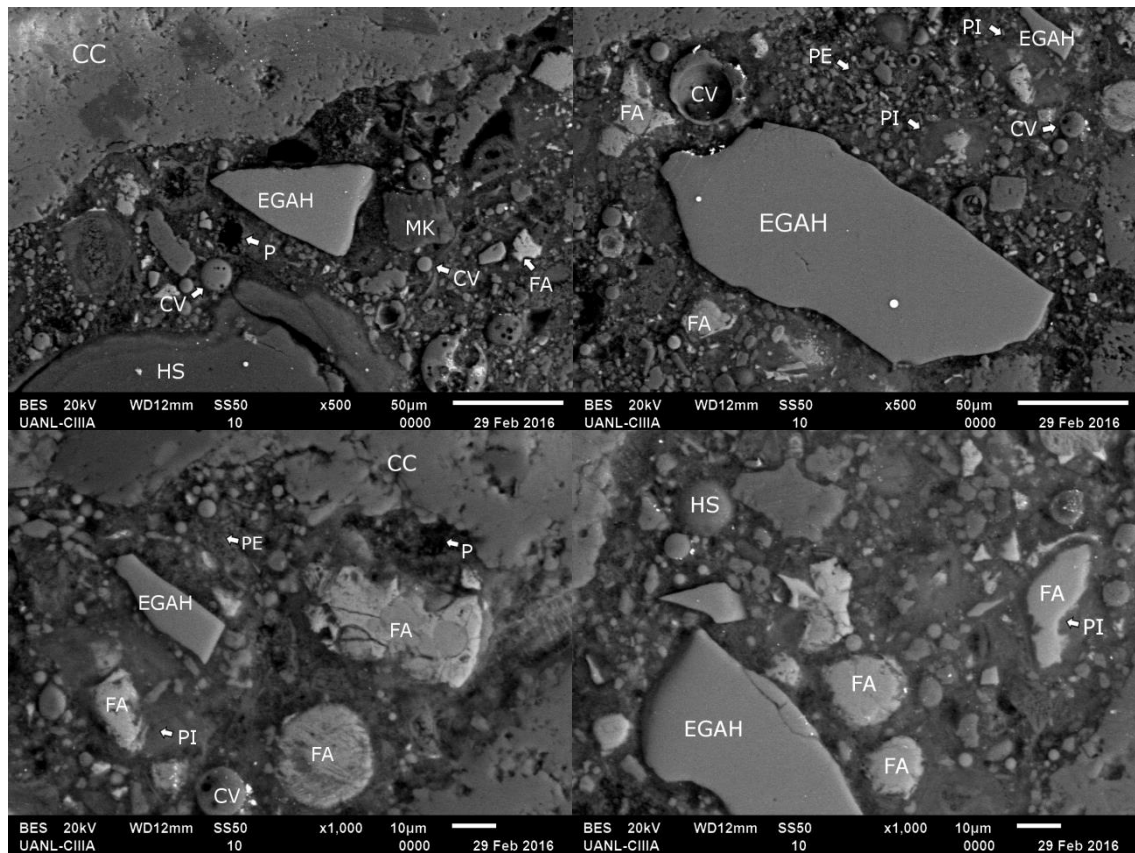


Figura 74.-Micrografía por electrones retrodispersados del sistema C10, izq. 1000X y der. 500X.

En el sistema C10S con 40% de sustitución, al igual que en el sistema C10, es posible encontrar la presencia de partículas de FA sin reaccionar y partículas aglomeradas de humo de sílice. La porosidad ocasionada por el uso del SAP, es más complicada de visualizar ya que el tamaño de la porosidad por el uso de SAP está relacionado con la absorción que presenta el polímero en el sistema, lo que fue encontrado en el sistema C4.

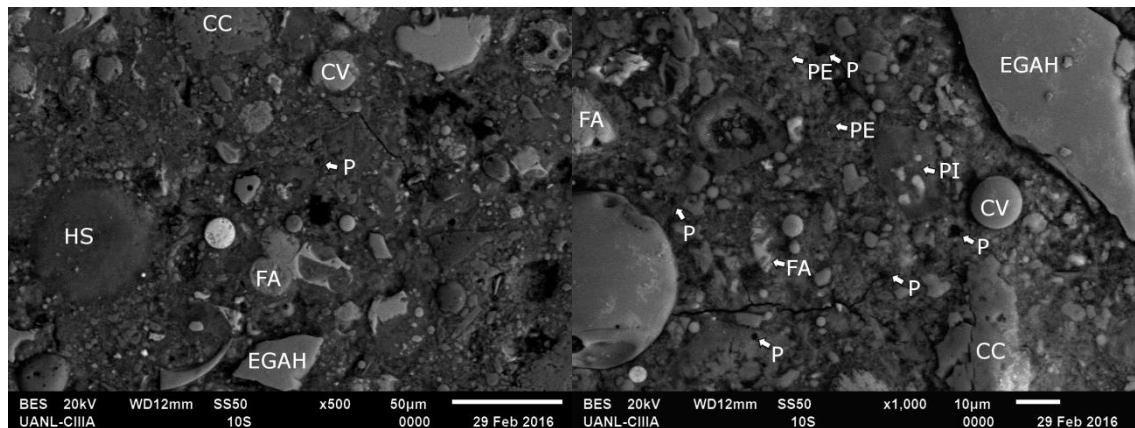


Figura 75.-Micrografía por electrones retrodispersados del sistema C10S, izq. 1000X y der. 500X.

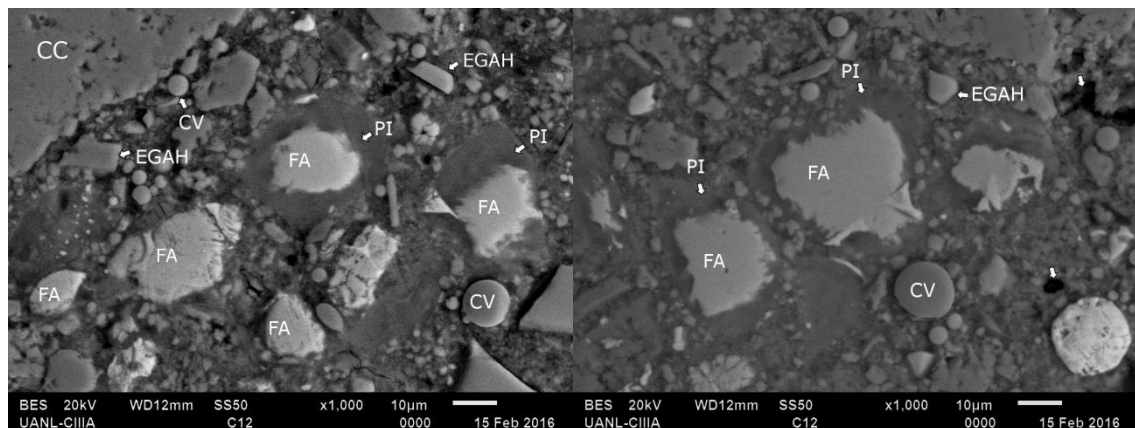


Figura 76.-Micrografía por electrones retrodispersados del sistema C12, izq. 1000X y der. 500X.

En los sistemas C5, C10R y C13, es posible encontrar un mayor grado de partículas reaccionadas a los 28 días, lo cual puede estar relacionado a un menor tamaño de partícula del cemento CPC30R, y a su mayor contenido de CaO.

En el análisis de las imágenes SEM mostradas, en porcentajes de sustitución superiores al 40%. Se observa un alto grado de partículas parcialmente reaccionadas, en porcentajes de sustitución superiores al 40%. Estas imágenes demuestran que los efectos sinérgicos en la presencia de cementantes cuaternarios y quinarios son complejos, limitando la producción de una cantidad adicional de gel C-S-H producido por la reacción puzolánica. Esto está directamente relacionado con la reducción del CH, como resultado de la

disminución del contenido de cemento, aunado a la disminución de CH por la hidratación del cemento, los patrones de DRX muestran la presencia de CH en todos los sistemas a los 90 días de curado, lo cual indica que la menor cantidad de la fase CH, no pudo ser totalmente reaccionado por los MCS, mostrando que estos sistemas cuaternarios y quíntarios con altos grados de sustitución presentan efectos sinérgicos que limitan la reacción puzolánica

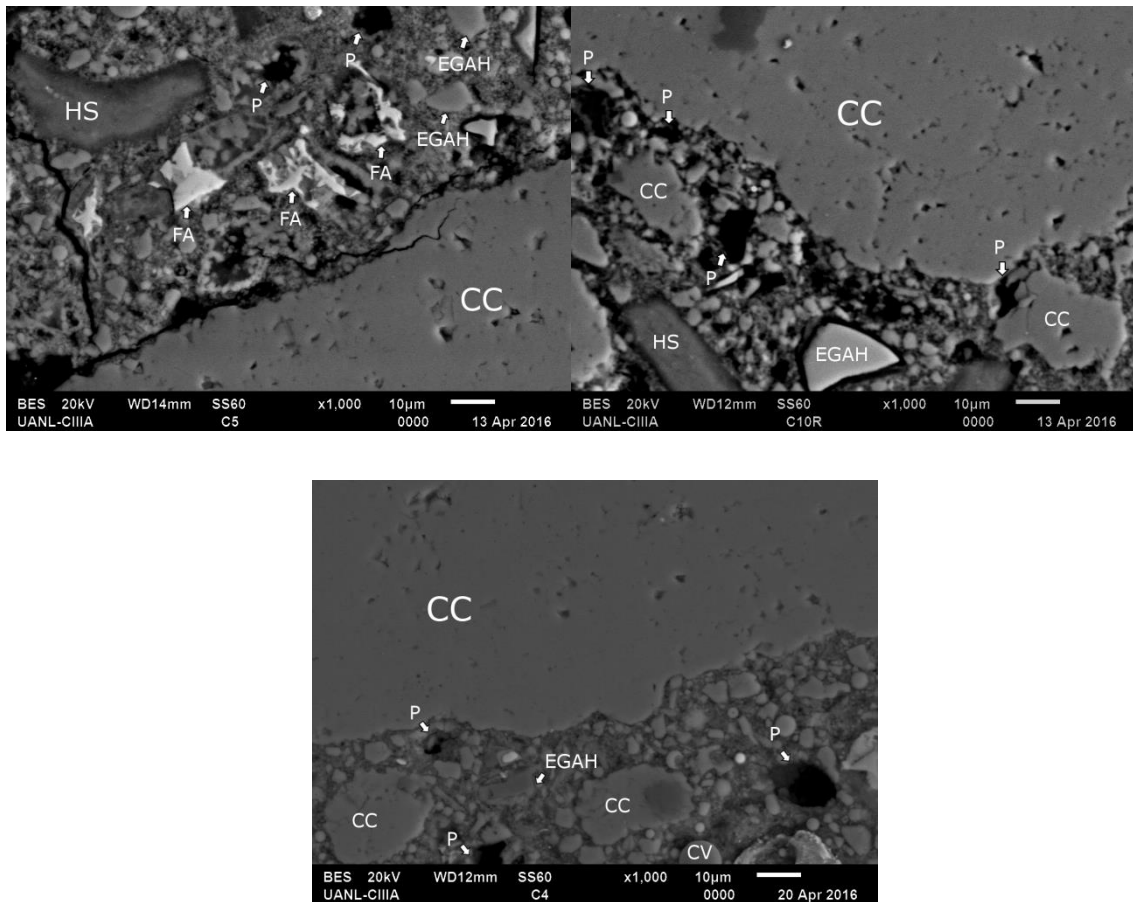


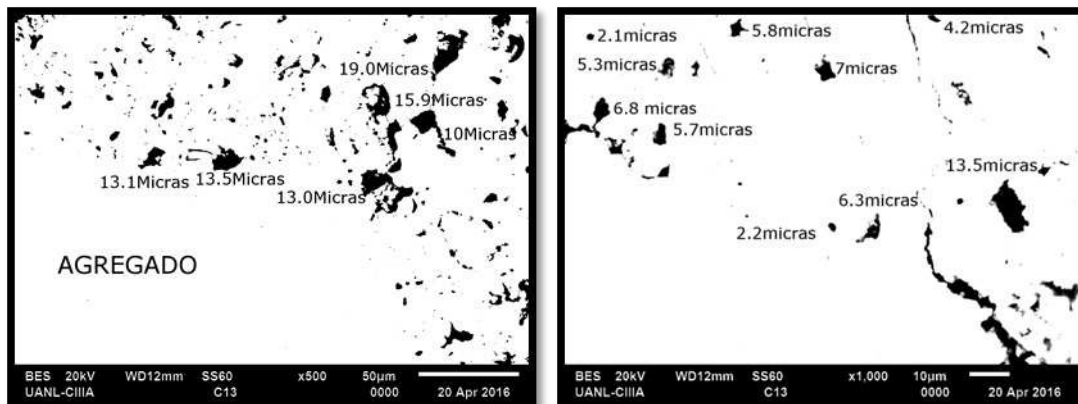
Figura 77.-Micrografía por electrones retrodispersados del sistema C5, C10R y C13, 500X.

4.5. POROSIDAD

4.5.1. POROSIDAD DE LOS SISTEMAS CON ADICIONES SAP.

La porosidad provocada por el uso de SAP, es un aspecto primordial a ser revisado en los concretos, diversos investigadores han referido que el SAP, produce una mayor porosidad debido al hinchamiento que este presenta al absorber agua. Sin embargo, se ha reportado su efecto en reducir la porosidad del sistema, incrementando el grado de hidratación y evitando el proceso de autodesecación de la pasta. Por tal motivo la revisión del tamaño del poro, se asocia a la absorción que presenta el SAP, en los diversos sistemas.

En la Figura 78, se muestra la distribución y tamaño de la porosidad para el sistema C4 con 30% de sustitución, en donde es posible encontrar porosidades con tamaños de 19 micras, porosidades de mayor tamaño están relacionadas con las creadas por el SAP, presentando una forma irregular debido a la naturaleza del SAP. Se ha reportado que dichas porosidades disminuyen la resistencia mecánica en las primeras edades generando oquedades dentro del concreto^{127,142}.



Figura

78.-Porosidad del sistema C4, 28 días de curado.

El sistema C10S presentó porosidades de tamaños de hasta 14.7 micras, mostrando una disminución en el diámetro de las porosidades presentes en comparación con el sistema C4 con 30% de sustitución.

En las Figura 80, se muestra la distribución y tamaño de las porosidades para el sistema C12 con 50% de sustitución, encontrándose tamaños que llegan hasta 10.9 micras de diámetro, lo cual son tamaños en el rango encontrado para el sistema C10S. Las diferencias encontradas en las porosidades de estos sistemas están relacionadas con la magnitud de agua absorbida por el SAP.

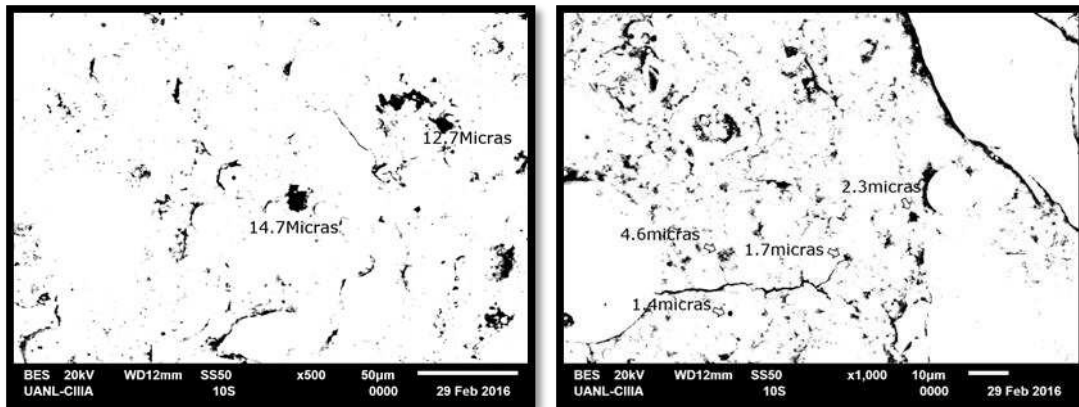
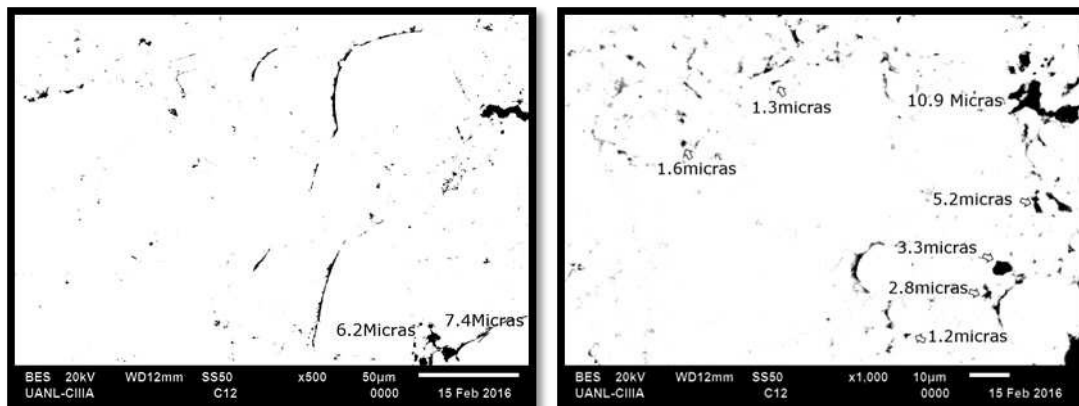


Figura 79.-Porosidad del sistema C10S, 28 días de curado.



Figura

80.-Porosidad del sistema C12, 28 días de curado.

Porosidades mayores debidas a la naturaleza pueden presentarse en la pasta de cemento. En este caso se muestran regiones analizadas de la pasta.

4.6. ANÁLISIS DE IMÁGENES.

El análisis de imágenes realizado siguió el procedimiento descrito por Scrivener, en este caso la porosidad del agregado fue descartada. El software utilizado fue el programa Gimp versión 2.8¹⁶⁶, el cual detecta niveles de grises de 0 a 255. El brillo, el contraste y el umbral permanecieron constantes para cada imagen. Las condiciones de operación del equipo fueron las mismas para todos los sistemas

El análisis de imágenes, ha sido utilizado por diversos investigadores para determinar el contenido de porosidad en pastas de cemento²¹³. La cuantificación se relaciona con la proporción de píxeles más oscuros²¹⁴. Scrivener et al²¹⁵, han utilizado el análisis de imágenes para estudiar la distribución de las fases presentes en la microestructura, entre las cuales se encuentran los granos de cemento anhidro, hidróxido de calcio, C-S-H y la porosidad. Este análisis se realiza mediante las diferencias en las tonalidades de gris. Zhao et al²¹⁶, sugirieron un método para determinar el porcentaje de la porosidad mediante imágenes, en donde utilizaron 10 micrografías obtenidas mediante IERD.

4.6.1. POROSIDAD DE LA PASTA.

La porosidad obtenida a través del análisis de imágenes de MEB a 28 días, muestran una disminución de la porosidad para el sistema C1(100CPO), en comparación con los otros sistemas analizados, demostrando que las sustituciones de cemento por los MCS, no pudieron disminuir la porosidad mediante la reacción puzolánica, la cual en algunos casos fue bastante limitada, los efectos sinérgicos en los sistemas cuaternarios y quíntarios fueron limitados lo cual es posible observar en las imágenes MEB. Los sistemas con adiciones SAP, mostraron una menor porosidad que los sistemas sin esta adición, lo cual sugiere un mayor grado de hidratación de estos sistemas, reduciendo la porosidad por la precipitación de nuevos productos de hidratación.

Los sistemas con cemento CPO que presentaron un menor grado de porosidad fueron los sistemas C6 y C7, los cuales presentaron un porcentaje de porosidad de 12.67% y 14.73% respectivamente. Estos sistemas mostraron comportamientos mecánicos similares a los 28 días de curado de 29.57 y 29.61 MPa respectivamente. Sin embargo, hacia los 90 días la presencia de una mayor reacción puzolánica de parte del sistema C7, se observó en un aumento de 23.5% en su resistencia mecánica hacia los 90 días. Las mayores porosidades fueron encontradas para los sistemas C10 y C11 con 19.79 y 19.67 respectivamente, lo cual estaría relacionada con el alto porcentaje de sustitución y la limitada reacción puzolánica.

Tabla 16.-Porosidad de las pastas.

C1	C3	C4	C5	C6	C7	C10	C10S	CPC10R	C11	C12	C13
9.44	16.75	16.44	13.64	12.67	14.73	19.79	13.08	18.00	19.67	14.59	11.50

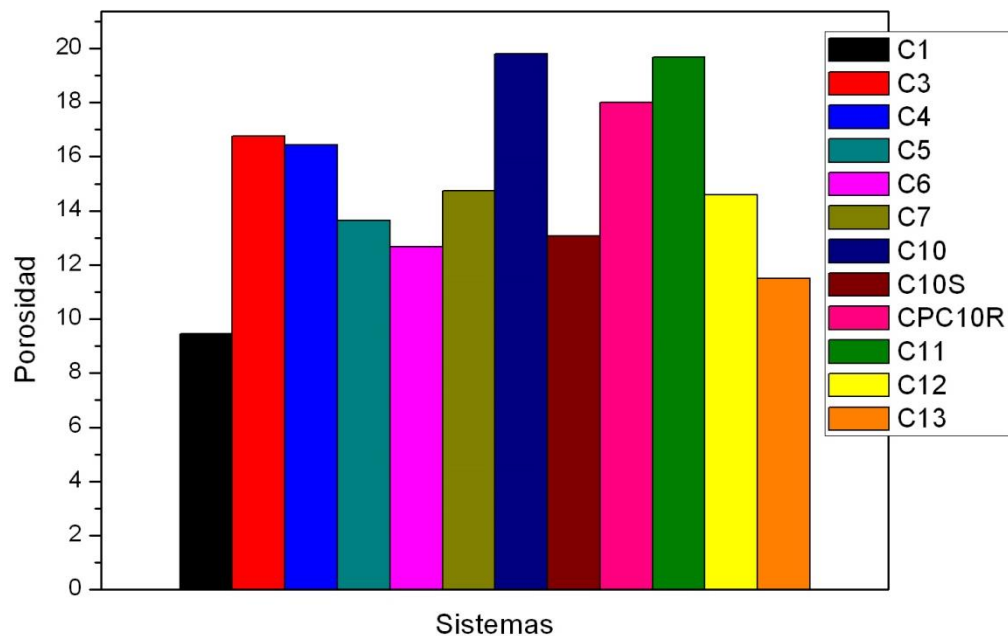


Figura 81.-Porosidad de la pasta, 28 días de curado.

4.7. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA.

En la búsqueda de analizar, el efecto que producen los diferentes materiales de remplazo en la composición de los productos de hidratación, se realizaron una serie de microanálisis por EDS para los especímenes sometidos a 28 días de curado. La obtención de las imágenes se realizó mediante electrones retrodispersados, en donde se hicieron análisis puntuales en las pastas. Para cada muestra se realizaron 40 microanálisis, de los cuales 20 correspondieron a productos internos (PI), 20 a los productos externos (PE) y 20 en la zona de transición; el tiempo de análisis fue de 30 segundos.

4.7.1. C-S-H EXTERNO.

En diversas investigaciones^{217,218,219,220,221} se ha encontrado que el gel C-S-H, en cementos compuestos con el uso de EGAH, CV y otras adiciones, la relación Ca/Si son menores a la relación que presenta la pasta de CP, lo cual es posible observar en nuestra investigación para los sistemas realizados con cemento CPO, encontrando relaciones menores de Ca/Si en comparación con el sistema C1(100%CPO), la disminución de las relaciones se presentó conforme aumento el porcentaje de sustitución, lo cual es acorde a una disminuciones de iones Ca^{2+} en el sistema. Este comportamiento es debido a que el uso de materiales de remplazo presenta altos contenidos de sílice, lo cual ha sido reportado por Taylor¹⁹ señalando que el Si proveniente de los materiales puzolánicos es utilizado en dos sentidos: a) Para Disminuir la relación Ca/Si del C-S-H que se forma en el CP y (b) para formar C-S-H adicional por medio de la reacción puzolánica. Esta reducción ocurre por un incremento en el contenido de Si-OH y por la presencia de enlaces Si-O-Si entre las capas de la estructura de gel C-S-H¹⁹, disminuyendo la carga negativa, la cual es balanceada por el Ca^{+2} . Además, se ha reportado que existe una disminución de la relación Ca/Si, debido a la descalcificación del C-S-H en cementos compuestos. En la Tabla 17, se presentan los valores promedio obtenidos para todas las muestras de los porcentajes atómicos de Al, Si, S y Ca y las relaciones atómicas de Ca/Si, Al/Ca y S/Ca.

Tabla 17.-Promedio de relaciones Ca/Si, Al/Ca y S/Ca (C-S-H Externo).

SISTEMA	Ca	Si	Al	S	Na	Si/Ca	Ca/Si	Al/Ca	S/Ca
C1	27.347	12.113	2.151	1.676	1.05	0.443	2.258	0.079	0.061
C3	25.371	11.173	1.737	1.211	0.828	0.44	2.271	0.068	0.048
C4	26.855	11.631	3.061	1.214	1.459	0.433	2.309	0.114	0.045
C5	24.137	10.597	3.405	2.873	1.019	0.439	2.278	0.141	0.119
C6	25.659	11.34	3.424	1.858	0.612	0.442	2.263	0.133	0.072
C7	23.951	11.794	4.239	2.185	0.572	0.492	2.031	0.177	0.091
C10	25.277	14.312	2.625	1.228	0.604	0.566	1.766	0.104	0.049
C10S	23.583	13.157	3.317	1.364	0.933	0.558	1.793	0.141	0.058
CPC10	21.651	10.814	4.598	1.255	1.131	0.4995	2.022	0.2124	0.058
C11	25.604	12.248	2.909	1.132	0.588	0.478	2.09	0.114	0.044
C12	24.41	12.633	3.356	1.367	0	0.518	1.932	0.137	0.056
C13	27.595	14.553	7.435	1.765	1.113	0.527	1.896	0.269	0.064

Las relaciones Ca/Si de mayor magnitud son relacionadas con una menor reacción del cementante para generar el gel C-S-H. En los sistemas con adiciones SAP, se presentan comportamientos divergentes, para el sistema C4(SAP) la relación fue mayor que el sistema C3, entre los sistemas C10 y C10S (SAP) las diferencias encontradas fueron mínimas pudiendo desestimar dicha diferencia, mientras que para el sistema C11 y C12(SAP), el sistema C11 sin adiciones presento un valor de mayor magnitud, estos comportamientos están relacionados a los cambios reológicos de las mezclas por las adiciones SAP y al grado de absorción de cada sistema.

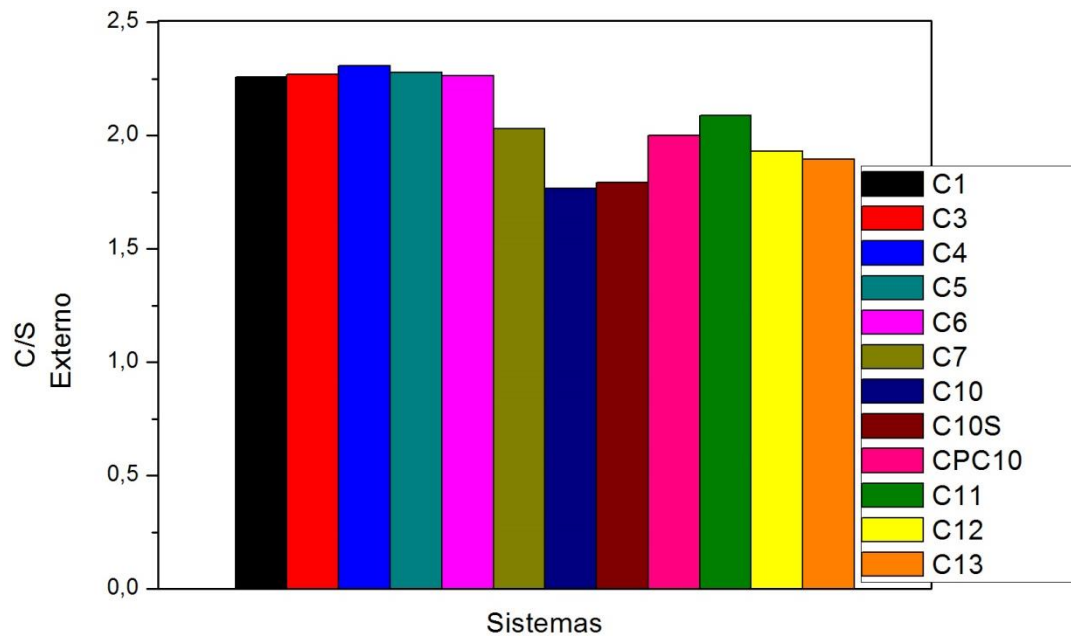


Figura 82.-C-S-H Externo.

El incremento de la relación $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ ha sido relacionado con la reacción de los MCS y con la incorporación de Al en la estructura del gel C-S-H, formando productos tipo C-A-S-H¹⁹, lo cual ha sido encontrado para escorias activadas²²². De la misma forma, el incremento en la relación Al/Ca se ha encontrado aumentar a mayor porcentaje de reemplazo, lo cual se relaciona a una mayor relación Al/Ca dentro de la estructura gel C-S-H, indirectamente esta relación es asociada a un aumento en la reactividad del MCS. Con respecto a la relación $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$, el análisis debe realizarse para sistemas con igual porcentaje de sustitución, en el caso de los sistemas C7 y C10 con 60%CPO, mostraron diferencias desestimables entre ellas no pudiendo establecerse entre ellas una diferencia en la reacción de la escoria. Los sistemas con adiciones SAP (C4, C10S y C12) presentaron en todos los casos, valores de menor magnitud en comparación con sus réplicas sin adiciones SAP, lo cual está relacionado con una menor formación de gel C-A-S-H para los sistemas con el polímero.

Tabla 18.-Promedio de relaciones Ca/Si+Al.

Sistema	Ca/Si+Al
C1	1.917
C3	1.965
C4	1.828
C5	1.724
C6	1.738
C7	1.494
C10	1.492
C10S	1.432
CPC10	1.405
C11	1.689
C12	1.527
C13	1.255

4.7.2. C-S-H INTERNO.

Se analizaron los productos internos de los sistemas C1, C10, C10S y C12, los cuales presentaron valores menores de relación Ca/Si comparados con los productos externos. La composición química de los productos internos, tiende a modificarse con el tiempo, encontrando un tiempo de estabilización a partir de los 28 días^{223,224}. Los sistemas C1, C10, C10S y C12, fueron los sistemas con productos internos más notorios, la presencia de los mismos se asocia al retraso en el proceso de hidratación presentado por estos sistemas.

Tabla 18.-Promedio de relaciones Ca/Si, Al/Ca y S/Ca (C-S-H Interno).

Sistema	Ca	Si	Al	S	Na	Si/Ca	Ca/Si	Al/Ca	S/Ca
C1	27.762	13.490	1.525	1.120	0.537	0.4859	2.058	0.0549	0.0403
C10	22.33	16.777	4.75	1.535	0.7181	0.7513	1.331	0.2127	0.0687
C10S	23.823	14.681	2.3001	1.3059	0.7245	0.6163	1.6227	0.0965	0.0548
C12	25.837	15.634	1.5972	0.8446	0	0.6051	1.6526	0.0618	0.0327

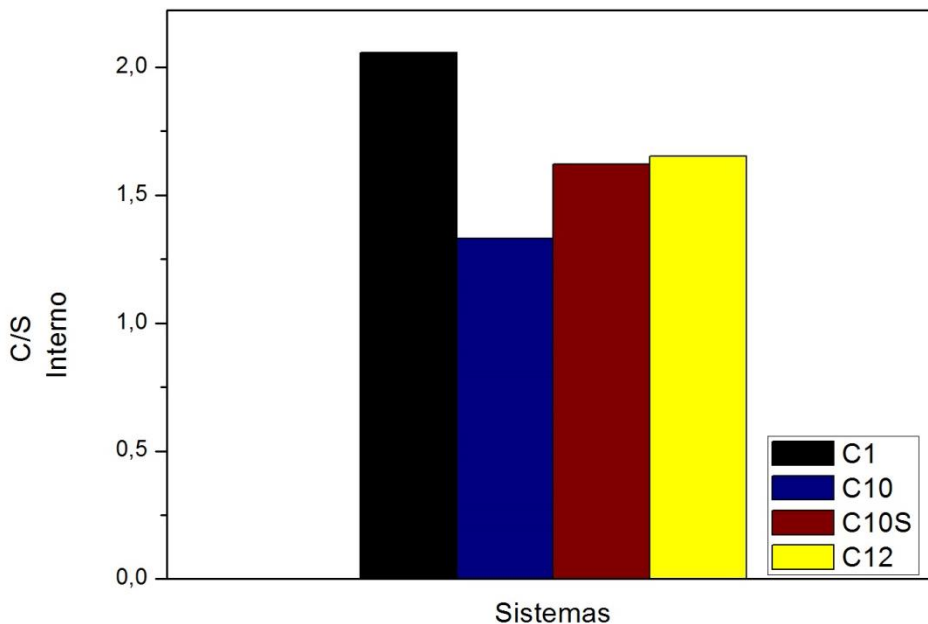


Figura 83.-CSH Interno.

4.8. ZONA DE TRANSICION.

La zona de transición ha sido encontrada a presentar una mayor debilidad mecánica debido al efecto pared que se presenta con el agregado^{107,225}, lo cual incrementa la presencia de CH^{104} y etringita alrededor del agregado. La zona de transición fue analizada a una distancia promedio de 5 micras, encontrándose una mayor relación Ca/Si, con respecto al resto de la pasta de cemento, lo cual se asocia a una mayor cantidad de Portlandita en las zonas cercanas del agregado. Las adiciones de MCS redujeron la relación Ca/Si conforme el grado de sustitución fue incrementando, lo cual está relacionado con la disminución de Ca en el cementante, aunado a una reducción de la fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ debido a la reacción puzolánica presente en los sistemas. El sistema C6 presentó una relación Ca/Si de 4.709, siendo este valor el mayor presentado de todos los sistemas analizados. Este comportamiento es acorde a la baja resistencia mecánica de dicho sistema, debido a la debilidad de la zona de transición, lo cual puede observarse en la alta intensidad de los picos de CaOH_2 , aun a los 90 días. En los sistemas con adiciones SAP, se observa para el sistema C4 y C10S un incremento en su relación Ca/Si en comparación con sus réplicas sin adiciones SAP C3 y C10, lo

cual se asocia a una mayor debilidad de los sistemas SAP en la zona de transición, en caso contrario el sistema C12 (SAP) en comparación del sistema C11, presentó para el primero una menor relación Ca/Si, en este caso asociado a una mayor resistencia mecánica en la zona de transición para el sistema con la adición SAP.

Tabla 19.-Promedio de relaciones Ca/Si, Al/Ca y S/Ca (Zona de transición) 5 micras de distancia.

SISTEMA	Ca	Si	Al	S	Na	Si/Ca	Ca/Si	Al/Ca	S/Ca
C1	27.24	7.113	3.08	2.34	1.987	0.261	3.829	0.113	0.086
C3	28.18	8.65	2.352	1.584	0.965	0.307	3.258	0.083	0.056
C4	36.49	10.98	2.886	1.688	1.472	0.301	3.323	0.079	0.046
C5	23.38	7.875	3.631	1.504	1.174	0.337	2.969	0.155	0.064
C6	31.81	6.755	3.393	1.598	0.099	0.212	4.709	0.107	0.05
C7	27.23	9.893	3.303	2.026	0.522	0.363	2.753	0.121	0.074
C10	26.2	11.72	25.11	1.463	0.864	0.448	2.234	0.959	0.056
C10S	29.5	8.067	2.711	1.392	0.243	0.273	3.657	0.092	0.047
CPC 10	21.42	10.31	5.117	1.343	0.971	0.482	2.077	0.239	0.063
C11	25.2	10.25	3.939	1.504	0.771	0.407	2.46	0.156	0.06
C12	23.74	11	46.4	1.57	0.000	0.463	2.158	1.955	0.066
C13	31.79	14.28	7.13	1.563	0.967	0.449	2.227	0.224	0.049

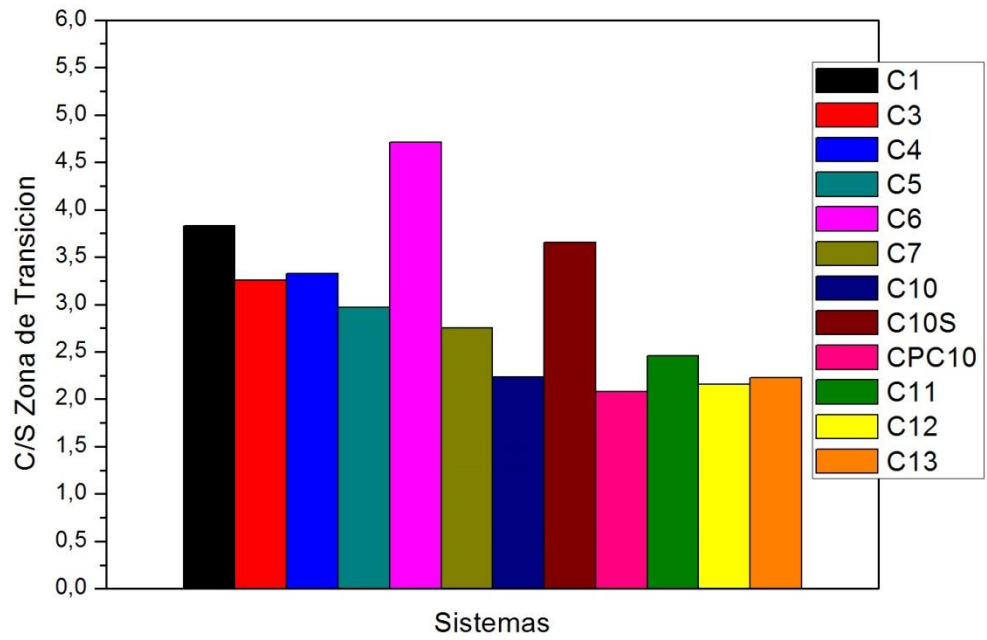


Figura 84.- Relación C/S. en la zona de transición.

CAPÍTULO 5

5. Discusión General.

En este capítulo, se presenta la discusión general sobre los resultados obtenidos en la presente investigación, poniéndose especial interés en la explicación del proceso de hidratación del cemento con diversos contenidos de sustituciones de cemento por MCS, haciéndose énfasis en factores tales como el tamaño de partícula, reactividad del MCS (amorficidad). Además, se hace una revisión de los efectos sinérgicos que pudieran presentarse en estos sistemas. En un aspecto complementario, se analiza el efecto que producen las adiciones SAP en el proceso de hidratación del cementante, la porosidad creada por el polímero, así como su efecto en la resistencia mecánica del concreto.

5.1. EFECTO DE LOS MCS.

El uso de MCS con el cemento para la producción de concreto, es un fenómeno ampliamente investigado en sustituciones binarias y ternarias en la búsqueda de desarrollar cementantes que proporcionen mejores propiedades físicas y mecánicas, para cumplir dicho propósito principalmente son tres aspectos a considerar: (1) la reacción puzolánica de estos materiales, (2) Su efecto para generar sitios de nucleación y (3) su morfología para ayudar a densificar la matriz cementante. El uso de cementantes binarios y ternarios se sustenta debido a que la Portlandita presente, es un recurso limitado que solo puede reaccionar con cierta cantidad del material cementante usado para la reacción puzolánica, si este material dificultase la trabajabilidad de la mezcla el uso de otro material cementante que la proporcionase sería justificado. En nuestra investigación, el estudio de cementantes cuaternarios y quinarios, busca como finalidad establecer si las sustituciones con más adiciones de MCS, pudiesen presentar un efecto positivo en la resistencia mecánica, considerando especialmente analizar efectos propios de la morfología del material, más allá de la reacción puzolánica presente.

El uso de MCS disminuyó la resistencia mecánica para todos los sistemas realizados con CPO, en comparación con el sistema de referencia de 100%CPO, este comportamiento descrito mediante las pruebas realizadas muestra que la reacción puzolánica fue limitada, lo cual es posible demostrar mediante los patrones de DRX y las imágenes SEM, donde se encuentra a la vista la reacción parcial de los MCS. El análisis de cementantes cuaternarios y quinarios con distintos grados de sustitución, mostró que el desempeño de los sistemas estaría más relacionado con los efectos sinérgicos en los MCS, se ha referenciado anteriormente que un efecto sinérgico es aquel que potencializa un comportamiento, en comparación con el efecto que proporciona cada uno de los MCS. En diversas investigaciones de cementantes ternarios, resalta el uso de un material con alta reactividad puzolánica, en combinación con un material con baja reactividad pero que proporciona una alta trabajabilidad a la mezcla,

principalmente utilizando HS (reactivo) y CV (poco reactivo) priorizando en un mayor porcentaje el material no reactivo. En nuestra investigación los resultados fueron acorde a lo anterior a pesar de presentar sistemas cementantes más complejos, los sistemas que mejores resistencias mecánicas presentaron con el uso de MCS, fueron aquellos en donde la proporción de elementos reactivos (MK y HS) fue mucho menor que la proporción de MCS no reactivos (CV y EGAH).

El sistema con adiciones MCS de mayor resistencia mecánica fue el sistema C7 (60CPO-10EGAH-20CV-5MK-5HS) con 40 % de sustitución, el cual presenta pequeños cambios en el porcentaje de EGAH y CV para el sistema C10 (60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS, modificando la resistencia mecánica final en un 15.63%. El aumento del porcentaje de CV y disminución del EGAH, muestra la importancia de los efectos sinérgicos, ya que como ha sido referenciado la CV clase F posee muy baja actividad puzolánica, sin embargo sus capacidades para mejorar la trabajabilidad son de suma importancia, ya que mejoró las propiedades mecánicas del sistema C7.

Los dos sistemas con mayor resistencia mecánica a los 90 días fueron los sistemas C7(60CPO-10EGAH-20CV-5MK-5HS) y C11(50CPO-25EGAH-10CV-5MK-10HS), los cuales presentan un porcentaje de EGAH+CV de 30 y 35% respectivamente, ambas adiciones tienen una baja reactividad en las primeras edades de curado, caso contrario el uso de MK y HS son adiciones altamente reactivas en las primeras edades de curado. En el sistema C10 (60CPO-15EGAH-15CV-5MK-5HS) a pesar de presentar un porcentaje EGAH+CV de 30%, proporciones iguales de EGAH y CV no generaron una buena interacción química y física entre las adiciones.

La utilización de cementantes cuaternarios y quinaris para nuestra investigación, ha significado el estudio de sistemas complejos en los cuales tendencias como lo son, el aumento en el porcentaje de sustitución en el decremento de la resistencia mecánica no son del todo claros. En estos sistemas su resistencia mecánica estaría relacionada a factores tales como la el porcentaje de sustitución (efecto

dilución) de cemento, pero también a factores como la interacción física entre dichos materiales y su capacidad para no limitar el efecto de las otras adiciones. Los comportamientos obtenidos sugieren que el uso de sistemas cuaternarios complica la predicción del comportamiento mecánico de las estructuras, además de no mostrar un aumento en la resistencia mecánica de las estructuras, en otro aspecto el efecto en la fluidez fue muy bueno para todos los sistemas.

El sistema C6 (70CPO-10EGAH-10CV-10MK) presentó una baja resistencia mecánica a los 90 días, lo que se relacionó a una baja reacción puzolánica encontrada a través de los patrones de difracción de rayos X y a los altos valores mostrados en la zona de transición, lo cual se relaciona a la debilidad de este sistema en esta zona, el análisis de este sistema muestra una suma de elementos no reactivos (EGAH y CV) del 20% en comparación con el elemento reactivo (MK) del 10%, esta baja relación entre elementos reactivos y no reactivos tuvo efectos en la reacción puzolánica. Este sistema presentó un alto porcentaje de su resistencia final a los 3 días, debido a la alta fineza de la CV y MK, lo cual facilita el aumento de los sitios de nucleación, sin embargo esta alta reacción en las primeras edades interfirió con el desarrollo de la resistencia mecánica a edades tardías debido a la dificultad de reaccionar la EGAH, cuando los espacios para la generación de nuevos productos a edades tardías son muy limitados.

La zona de transición disminuyó en su relación Ca/Si, conforme el incremento del grado de sustitución de cemento por adiciones MCS aumentó, en el caso del sistema C6 este presentó la mayor relación Ca/Si, lo cual está relacionado a la baja relación puzolánica del sistema, lo cual pudo encontrarse en la alta intensidad en la intensidad relativa de la Portlandita Ca(OH)_2 , en los patrones de difracción de rayos X.

5.3. EFECTOS DEL SAP EN LOS CEMENTOS COMPUESTOS.

El proceso de absorción del SAP, para los diferentes sistemas analizados presentó la siguiente complicación, las comparativas encontradas mediante las técnicas utilizadas para caracterizar estos concretos, presentó divergencias dependiendo del porcentaje de sustitución de MCS en el cemento y de la interacción física y química de las adiciones entre sí, y con las partículas de cemento, efectos en la resistencia mecánica, calorimetría, porosidad y la relación C/S fueron analizados, la descripción de este fenómeno se explica de la forma siguiente:

La adición de polímeros SAP modificó la relación a/c efectiva dentro de los sistemas cementantes, sin embargo aunado a ello efectos en la reología de los sistemas fueron encontrados. El uso de MCS en sustitución de cemento disminuyó el porcentaje de absorción de agua por el sistema (prueba del teabag modificada), encontrándose una menor modificación de la relación a/c efectiva, lo cual está relacionado a las diferencias tan mínimas en la resistencias mecánica de los sistemas con adiciones y sin adiciones SAP, aunado a ello el retraso en el proceso de hidratación de los sistemas SAP, sobre todo por el cambio en la reología del material, generó una menor reacción puzolanica de los sistemas con adiciones SAP, lo cual puede ser visto en las pruebas de calorimetría y difracción de rayos X, en el caso del sistema C10 y C10S el comportamiento obtenido a través de la resistencia mecánica y los patrones de difracción de rayos X, muestran que no existe una diferencia considerable entre ambas, lo cual indica que la cinética de hidratación no fue modificada por el uso del SAP, lo cual puede relacionarse a la menor absorción del SAP para este sistema y por lo tanto una baja afectación en la reología de la mezcla.

El proceso de absorción del SAP, es un proceso controlado principalmente por osmosis inversa, la cual se desarrolla debido a que el polímero presenta una alta concentraciones de iones Na^+ en su estructura, dichos iones para equilibrarse con su entorno proceden a absorber agua dentro del polímero hasta equilibrar ambas

concentraciones dentro y fuera del polímero, sin embargo se ha demostrado que la hidratación del cemento genera la disolución del cemento en iones los cuales después reaccionan para generar los productos de hidratación de la mezcla, la disolución de las partículas de cemento y de los MCS, se diluyen de distinta forma, en este caso la disolución estará gobernada por el tamaño de partícula y por la presencia de álcalis en el cementante y por el PH presente en la solución, los cuales modifican la fuerza iónica de la solución modificando la rel. a/c de la mezcla. Este planteamiento es relacionado mediante los sistemas C3, C4, C10, C10S, C11 y C12, encontrándose que los polímeros SAP disminuían la resistencia mecánica en las primeras edades aumentándolas después de los 28 días, sin embargo para el sistema C12, un incremento en la resistencia no pudo ser encontrado debido al SAP, lo cual puede estar relacionado a la mayor absorción del SAP en la solución de poro como lo sugiere la prueba del teabag modificada, disminuyendo el contenido de agua libre en el sistema y dificultando la hidratación de las partículas de cemento en comparación con las otras porosidades. Además las porosidades SAP obtenidas mediante el análisis de imágenes demostraron que las porosidades ocasionadas por el SAP, disminuían su tamaño entre mas era el porcentaje de sustitución del MCS. Aunado a eso la porosidad total de los especímenes fue menor con las adiciones SAP, lo cual demuestra la efectividad del polímero en incrementar el grado de hidratación y disminuir las grietas por la autodesecación de la pasta.

El uso de adiciones SAP en los sistemas demostró modificar la cinética de hidratación en el periodo de aceleración, cambios en el periodo de pre-inducción e inducción no fueron encontrados mediante las imágenes de calorimetría. Adema se encontró que la adiciones SAP disminuyeron el calor de hidratación y limitaron la reacción puzolánica del cementante lo cual fue mostrado mediante el análisis de la intensidad de los picos de portlandita, para los sistemas con adición SAP en comparación con los sistemas sin adición, los cuales mostraron una mayor intensidad en esta fase y la fase alita del concreto, dicho comportamiento se relacionó debido a que los iones de Si y Al son absorbidos con el agua dentro del

SAP, disminuyendo la cantidad de estos iones en la mezcla para el desarrollo de la reacción puzolánica. Además la intensidad del pico CH fue mayor para el sistema C4 de 30% de sustitución en comparación con los sistemas C10S (40% de sustitución) y C12 (50% de sustitución), lo cual reafirma que la absorción del SAP en sustituciones de 40 y 50% fue menor, por lo tanto una disminución en la cantidad de iones de Si y Al es esperada, lo cual generaría una disminución en su efecto de inhibir la reacción puzolánica.

El uso de adiciones SAP fue desestimable en la cinética de hidratación en el periodo de pre-inducción e inducción, las modificaciones en la cinética fueron encontrados en el periodo de aceleración y desaceleración para todas las mezclas, sin embargo el proceso de absorción no solo modifica este comportamiento en las primeras edades, el proceso de desorción es sugerido modifica la cinética en estos periodos. La modificación en la reología fue medida a través de la prueba de fluidez, en donde los resultados obtenidos muestran una afectación más allá de la absorción del SAP, lo cual sugiere la afectación de dicho polímero que interactúa físicamente en la solución.

El análisis de los patrones de difracción de rayos X, a través de los tiempos de curado analizados demuestra que las adiciones SAP, reducen la eficiencia de la reacción puzolánica lo cual puede observarse mediante la mayor intensidad de la fase CH para los sistemas SAP, en comparación con los sistemas sin adición. El sistema C12, mostro un incremento en la intensidad CH del periodo de 3 a 7 días, este retraso en el proceso de hidratación puede relacionarse con el comportamiento presentado mediante la prueba de calorimetría, el cual mostró un retraso en el tiempo de fraguado, el cual se atribuyó al mayor grado de absorción del SAP y por lo tanto el proceso de hidratación disminuye su cinética hasta la desorción de las partículas SAP y hasta la presencia del proceso de auto-dsecación de la pasta. El retraso en el proceso de hidratación al añadir partículas SAP es identificable debido a la mayor intensidad de las fases alita y portlandita, a través de todas las edades de curado, este comportamiento es acorde a la

resistencia mecánica obtenidas en donde las resistencias mecánicas fueron inferiores para los especímenes con adiciones SAP en las primeras edades de curado.

La resistencia mecánica con el uso de las adiciones SAP, mostró un ligero desarrollo mecánico para los sistemas C4 y C10S, encontrándose un ligero decremento en la resistencia mecánica para el sistema C12, este comportamiento se debe a varios factores que modifican la capacidad de absorción del SAP. La modificación de la fuerza iónica en la solución del poro modificó la relación a/c para cada sistema, aumentando la relación a/c nominal obtenida, un aumento en la relación a/c ha sido relacionado a un incremento en la porosidad y disminución de la resistencia. Un especial énfasis debe darse al proceso de absorción-desorción del sistema debido a que la cinética de este proceso para los distintos sistemas puede ser, la diferencia en una desorción dentro del proceso de fraguado, o que este proceso se dé totalmente de forma difusiva. En nuestros experimentos el uso de SAP no modificó la cinética de hidratación en los primeros dos periodos de pre inducción e inducción, lo cual nos sugiere que a estas etapas aún se presenta el proceso de absorción de sistema, en cambio la desorción del polímero la hemos relacionado a partir del periodo de aceleración en donde el equilibrio en la concentración iónica cambia debido a la disolución del cementante y el polímero libera cierta cantidad de agua para mantener el equilibrio. El aspecto principal que tendría que ver con el bajo efecto en la resistencia mecánica es la limitada reacción puzolánica que presentan los sistemas SAP y este comportamiento estaría relacionado con el retraso en la evolución de hidratación del cementante y a la disminución en la fuerza iónica en la solución del poro debido a la absorción del SAP.

CONCLUSIONES.

- Los cementantes cuaternarios quíntarios no lograron mejorar la resistencia mecánica debido a una parcial reacción puzolánica de estos cementantes en comparación con la referencia (100%CPO).
- La resistencia mecánica de cementantes ternarios está relacionada no solamente con el porcentaje de sustitución del cemento sino también con la interacción física y química entre las adiciones MCS.
- Las mejores resistencias mecánicas se obtuvieron para cementantes quíntarios con distintos grados de sustitución cuando la EGAH y CV sumados representaron el 30% por ciento de la sustitución de cemento, ambas adiciones con baja reactividad en las primeras edades de hidratación. El HS y MK no debieron superar el 15% de las sustituciones, por lo cual el desarrollo mecánico es mayor cuando las adiciones no reactivas están en mayor proporción generando efectos positivos en la dilución, generando sitios de nucleación y no interfiriendo en la reacción puzolánica de las fases reactiva de HS y MK.
- El uso de porcentajes equivalentes de EGAH y CV para el sistema C10(60CPO-15EGA-15CV-5MK-5HS), mostraron resistencias mecánicas menores que cuando la proporción fue mayor de alguna de las dos adiciones C7(60CPO-10EGA-20CV-5MK-5HS) y C12(50CPO-25EGA-10CV-5MK-10HS), lo cual muestra la importancia de la interacción entre los MCS, donde la morfología, disolución y la capacidad para generar sitios de nucleación es muy importante.
- El uso de adiciones SAP, no modificaron la cinética de hidratación en los periodos de inducción y pre inducción, cambios fueron encontrados a partir del periodo de aceleración.
- El polímero SAP retraso la hidratación de los cementantes, además de retrasar la reacción puzolánica del sistema.
- La relación a/c es modificada en la presencia del SAP, valores distintos son encontrados dependiendo de la fuerza iónica presente en el sistema.

- La porosidad de la pasta fue disminuida por el uso de las adiciones SAP, lo cual está relacionado a la eficacia en el grado de hidratación del cemento y a la disminución de la aparición de grietas causadas por la auto desecación de la pasta.

-
- ¹ IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- ² K.L. Scrivener, y R.J. Kirkpatrick; "Innovation in use and research on cementitious material"; Cement and Concrete Research. Vol. 38 (2) (2008); pp. 115-127.
- ³CEMBUREAU. (2015). Activity Report 2014. Mayo 2015, de CEMBUREAU Sitio web:http://www.cembureau.eu/sites/default/files/Activity%20Report%202014_website_1.pdf.
- ⁴ IPCC, 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A. (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
- ⁵ www.un.org, 20 de enero de 2011.
- ⁶ NASA and NOAA. (2017). NASA, NOAA Analyses Reveal Record-Shattering Global Warm Temperatures in 2016. January 2017, de NASA GISS Sitio web: <https://www.nasa.gov/press-release/nasa-noaa-data-show-2016-warmest-year-on-record-globally>.
- ⁷ C. Chen, P. Zhang, G. Zeng, J. Deng, Y. Zhou, H. Lu; "Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid"; *Chemical Engineering Journal*, Vol.158, No.3 2010; pp. 616–622.
- ⁸ A. Ehrenberg;"Granulated blastfurnace slag State of the art and potentials for the future"; *6th European Slag Conference*, October, 20th-22nd (2010), Madrid.
- ⁹ Torbed: "Energy & amorphous silica production from rice husk", (2011).
- ¹⁰ ASTM C219 - 14^a, "Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement".
- ¹¹ Norma NMX-C-414-ONNCCE-2010, "Industria de la construcción-Cementantes-Especificaciones y método de ensayo".
- ¹² P. C. Hewlett; "Portland cement: Classification and Manufacture"; Lea's Chemistry of Cement and Concrete; Elsevier Science & Technology Books; Fourth Edition; January 2004.
- ¹³ I. Jawed, J. Skalny and J.F. Young; "Hydration of Portland Cement"; Ed. P. Barnes, Structure and Performance of Cement, Applied Science Publishers LTD., Cap. 6, 1983.
- ¹⁴ P. Khumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro; "Concrete: Microestructure, Properties and Materials", Third Edition, Mc. Graw-Hill.
- ¹⁵ D. L. Rayment, A. J. Majumdar; "The composition of the C-S-H phase in Portland cement pastes"; Cement and Concrete Research, Vol. 12, 1982; pp. 753-764.
- ¹⁶ D. L. Rayment, E. E. Lachowski; "The analysis of OPC pastes: a comparison between analytical electron microscopy and electron probe microanalysis"; Cement and Concrete Research Vol. 14, 1984; pp. 43-48.

-
- ¹⁷ Karen L. Srivener; "Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification"; *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, 2004; pp. 935- 945.
- ¹⁸ S. A. Rodger, G. W. Groves; "Electron microscopy study of ordinary Portland cement pulverized fuel ash blended pastes"; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, 1989; pp. 1037-1039.
- ¹⁹ H.F.W. Taylor; "The chemistry of Portland cement manufacture"; *Cement chemistry*; Editorial Thomas Telford; Second Edition; 1997.
- ²⁰ Steven H. Kosmatka, Beatrix Kerkhoff, William C. Panarese, y Jussara Tanesi. (2004). *Diseño y Control de Mezclas de Concreto*. Estados Unidos de America: PCA.
- ²¹ ASTM C 595, "Especificación Normalizada para Cementos Adicionados Hidráulicos".
- ²² John Newman & Ban Seng Choo; "Advanced Concrete Technology – Constituent Materials"; Published by Elsevier Ltd; 2003.
- ²³ ASTM C 618, "Especificación normalizada para Ceniza Volante de Carbón y Puzolana Natural en Crudo o Calcinada para Uso en Concreto".
- ²⁴ M. Ahmaruzzaman; "A review on the utilization of fly ash"; *Progress in Energy and Combustion Science*; No. 36, (2010); pp. 327-363.
- ²⁵ S. Popovics; "Properties, Specifications and Testing", *Concrete Materials*, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A, 1992.
- ²⁶ R.Siddique, M.I. Khan; *Supplementary Cementing Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin, 2011
- ²⁷ Seung Heun Lee, Hong Joo Kim, Etsuo Sakai, Masaki Daimon; Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes; *Cement and Concrete Research*; Vol. 33, 2003; pp.763–768.
- ²⁸ A. Shvarzman, K. Kovler, G.S Grader; "The effect of Dehydroxylation/Amorphization Degree on Pozzolanic Activity of Kaolinite"; *Cement and Concrete Research*. Vol. 33, 2003; pp.405-416.
- ²⁹ Janeth Torres Agredo, Ruby Mejía de Gutiérrez; "Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con MK"; *Dyna*, Noviembre 2007; Vol. 4; No. 153; Universidad Autónoma de Colombia; pp. 61-67.
- ³⁰ M. A. Caldarone, K. A. Gruber, R.G. Burg; "High-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture"; *Concrete International: design and construction*, 1994; pp. 37-40.
- ³¹ S. Wild, J.M. Khatib, A. Jones; "Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, 1996; pp. 1537-1544.
- ³² Juan Camilo Restrepo G. et al. (2006); "Efectos de la adición de metacaolín en el cemento Pórtland"; *Dyna*; Vol. 73; No.150; Noviembre 2006; pp. 131-141.
- ³³ J. Yajun and J.H. Cahyadi; "Simulation of silica fume blended cement hydration", *Materials and Structures*, Vol. 37, July 2004; pp. 397-404.

-
- ³⁴ J.A. Rossignolo; "Interfacial interactions in concretes with silica fume and SBR latex"; *Construction and Building Materials*, Vol. 23, 2009; pp. 817–821.
- ³⁵ R. Siddique; "Waste Materials and By-Products in Concrete"; Chapter 1: Ground Granulated Blastfurnace Slag; Springer, 2008.
- ³⁶ Ivan Odler; *Special Inorganic Cements – Modern Concrete Technology Series* (E. & F.N. Spon); Taylor & Francis Routledge; 2000; ISBN 9780203302118.
- ³⁷ M. Moranville-Regourd, Cements made from blast furnace slag, in: P.C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998, pp. 633–674.
- ³⁸ Xiao-Yong Wang, Han-Seung Lee, Ki-Bong Park, Jae-Jun Kim, Jay S. Golden; "A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends"; *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, 2010; pp. 468-477.
- ³⁹ P. Rossi P; "Influence of fibre geometry and matrix maturity on the mechanical performance of ultra-high-performance cement-based composites"; *Cement and Concrete Composite*, Vol. 37, 2013; pp. 246-248.
- ⁴⁰ A.S. El-Dieb; "Mechanical, durability and microstructural characteristics of ultra-high strength self-compacting concrete incorporating steel fibres"; *Materials and Design*, Vol.30, 2009; pp. 4286-4292.
- ⁴¹ A.M.T. Hassan, S. W. Jones, G.H. Mahmud; "Experimental test methods to determine the uniaxial tensile and compressive behavior of ultra-high performance fibre reinforced concrete (UHPCFRC)"; *Construction and Building Materials*, Vol.37, 2012; pp. 874:882.
- ⁴² M. Regourd, J.H. Thomassin, P. Baillif, J.C. Touray; "Blast-furnace GGBS Hydration surface analysis"; *Cement and Concrete Research*, Vol.13, 1983; pp. 549-556.
- ⁴³ F. Curcio, B.A. De Angelis and S. Pagliolico; "Metakaolin as Pozzolanic microfiller for High-Performance Mortars"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, 1998; pp. 803-809.
- ⁴⁴ Zh. Shui, T. Sun, Zh. Fu and G. Wang; "Dominant Factors on the Early Hydration of Metakaolin-Cement Paste"; *Journal of Wuhan University of Technology*, Vol. 25, 2010; pp. 849-852.
- ⁴⁵ E.H. Kadri, S. Kenai, K. Ezziane; "Influence of Metakaolin and Silica Fume on the Heat of Hydration and Compressive Strength Development of Mortar. *Applied Clay Science*"; Vol.53, 2011; pp. 704-708.
- ⁴⁶ A.S. Brykov, A.S. Vasil'ev, M.V. Mokeev; "Hydration of Portland cement in the presence of aluminum-containing setting accelerators"; *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol.86, 2013; pp. 793–801.
- ⁴⁷ M.D.A. Thomas, P.B. Bamforth; "Modeling chloride diffusion in concrete effect of fly ash and slag"; *Cement and Concrete Research*, Vol.29, 1999; pp.487–95.
- ⁴⁸ E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S.H. Lee, M. Daimon; "Hydration of fly ash cement"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005; pp. 1135–1140.
- ⁴⁹ M.J. Shannag; "High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume"; *Cement and Concrete Composite*, Vol. 22, 2000; pp.399–406.

- ⁵⁰ Y.S. Yoon, J.P. Won, S.K. Woo, Y.C. Song; “Enhanced durability performance of fly ash concrete for concrete-faced rockfill dam application”; *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002; pp. 23–30.
- ⁵¹ G.J. Osborne; “Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete”; *Cement and Concrete Composite*, Vol.21, 1999; pp.11–21.
- ⁵² R. Yu, P. Spiesz and H.J.H. Brouwers; “Effect of mineral admixtures on the properties of a sustainable ultra-high performance concrete (UHPC); *High Performance Fiber Reinforced Cement Composites*, Vol.1, (June 3, 2015); pp. 45-52.
- ⁵³ M. I. Khan, C. J. Lynsdale, P. Waldron; “Porosity and strength of PFA/SF/OPC ternary blended paste”; *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000; pp. 1225-1229.
- ⁵⁴ The American heritage dictionary of the English language. 4th ed. Houghton Mifflin Company; 2006, from Dictionary.com [October 13, 2008]. <<http://dictionary.reference.com/browse/synergy>>.
- ⁵⁵ G.C. Isaia; “Synergic action of fly ash in ternary mixtures with silica fume and rice husk ash”. In: *Proceedings 10th international congress on the chemistry of cement*, vol. 3. Gothenburg, Sweden; 1997.
- ⁵⁶ S. Popovics; “Portland cement-fly ash-silica fume systems in concrete”; *Advanced Cement Based Materials*, Vol.1, 1993; pp. 83–91.
- ⁵⁷ M.I. Khan; “Permeation of high performance concrete”; *Journal in Materials in Civil Engineering*, Vol. 15, 2003; pp.84–92.
- ⁵⁸ N. Bouzoubaâ, A. Bilodeau, V. Sivasundaram, B. Fournier, D.M. Golden; “Development of ternary blends for high-performance concrete”; *ACI Materials Journal* Vol. 101, No.1, 2004; pp.19–29.
- ⁵⁹ M.L. Nehdi, J. Sumner; “Optimization of ternary cementitious mortar blends using factorial experimental plans”; *Materials and Structures*, Vol. 35, No. 252, 2002; pp. 495–503.
- ⁶⁰ J.K. Weng, B.W. Langan, M.A. Ward; “Pozzolanic reaction in Portland cement, silica fume, and fly ash mixtures”; *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol. 24, 1997; pp. 754–60.
- ⁶¹ A.K.H. Kwan, H.H.C. Wong; “Packing density of cementitious materials: part 2 – packing and flow of OPC + PFS + CSF”; *Materials and Structures*, Vol.41, 2008; pp.773–84.
- ⁶² S.A. Abo-El-Enein, G. El-kady, T.M. El-Sokkary, M. Gharieb; “Physico mechanical properties of composite cement pastes containing silica fume and fly ash”; *HBRC Journal*, Vol. 11, 2015; pp. 7–15.
- ⁶³ P.T. Durdziński, M.B. Haha, K.L. Scrivener; “Durability of quaternary cements containing calcareous fly ash, slag and limestone”, (2015); pp. 434–440.
- ⁶⁴ P. Pipilikaki, M. Katsioti, “Study of the hydration process of quaternary blended cements and durability of the produced mortars and concretes”; *Construction and Building Materials*, Vol. 23, 2009; pp. 2246–2250.

- ⁶⁵ Dodson, V.; Concrete Admixtures, Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN 0-442-00149-5, (1990); pp. 211.
- ⁶⁶ S. Chandra, M. J. Bjornstrom ; “Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars – Part I”; Cement and Concrete Research Vol. 32, 2002; pp. 1605–1611.
- ⁶⁷ F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, Cement and Concrete Composite, Vol. 29, No.4, 2007; pp. 251–262.
- ⁶⁸ W. Guo, N. Sun, J. Qin, J. Zhang, M. Pei, Y. Wang; “Synthesis and properties of an amphoteric polycarboxylic acid-based superplasticizer used in sulfoaluminate cement” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 125, No.1, 2012; pp. 283–290.
- ⁶⁹ E.Sakai, T.Kasuga, T.Sugiyama, K.Asaga, M.Daimon; “Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement”; Cement and Concrete Research; Vol. 36, 2006; pp. 2049–2053.
- ⁷⁰ V.S. Ramachandran, V.M. Malhotra, C. Jolicoeur, N. Spiratos; “Superplasticizer properties and applications in concrete”; Ottawa, Canada: CANMET; 1998; pp. 404.
- ⁷¹ M. Daimon, D.M. Roy; “Rheological properties of cement mixes: methods preliminary experiments and adsorption studies”; Cement and Concrete Research; Vol. 8, 1978; pp. 753–64.
- ⁷² M. Toledano-Prados, M. Lorenzo-Pesqueira, B. González-Fonteboa, S. Seara-Paz; “Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash cements”; Construction and Building Materials, Vol. 48, 2013; pp. 628–635.
- ⁷³ J. Gołaszewski, J. Szwabowski; “Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars”; Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 2, 2004; pp. 235–248.
- ⁷⁴ L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank; “Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements”; Journal of Colloid and Interface Science; Vol. 347, No.1, 2010; pp. 15–24.
- ⁷⁵ F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez; “Polycarboxylate superplasticiser admixtures: Effect on hydration, microstructure and rheological behavior in cement pastes”; Advances Cement Research, Vol. 17, 2005; pp. 77–89.
- ⁷⁶ C.M. Neubauer, M. Yang, H.M. Jennings; “Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspension: effects of admixture”; Advanced Cement- Based Materials, Vol. 8, 1998; pp.17–27.
- ⁷⁷ G. Sun, L. Wang, L.-T. Weng, J. Zhang, Z. Li, G. Chen; “Determination of adsorption mechanism of polycarboxylate-ether based superplasticizers using crystallization, thermal and mass spectrometry methods”; RSC Advances, Vol.4, 2014; pp. 25479-25485.
- ⁷⁸ A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi; “Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amounts”; Cement and Concrete Composite; Vol.31, 2009; pp. 153–162.

- ⁷⁹ Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen; "Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions"; *Journal of Colloid and Interface Science*; Vol. 336, 2009; pp. 624–633.
- ⁸⁰ M. Kumar, S.K. Singh, N.P. Singh; "Heat evolution during the hydration of Portland cement in the presence of fly ash, calcium hydroxide and super plasticizer"; *Thermochimica Acta*, Vol. 548, 2012; pp. 27–32.
- ⁸¹ F. Kreppelt, M. Weibel, D. Zampini, M. Romer; "Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces—a study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002; pp. 187–198.
- ⁸² I. Carazeanu, E. Chirila, M. Georgescu, Investigation of the hydration process in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -plast.
- ⁸³ J. Plank, C. Hirsch; "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption"; *Cement and Concrete Research*; Vol. 37, 2007; pp. 537–542.
- ⁸⁴ F. Ridi, E. Fratini, P. Luciani, F. Winnefeld, P. Baglioni; "Tricalcium silicate hydration reaction in the presence of comb-shaped superplasticizers: boundary nucleation and growth model applied to polymer-modified pastes", *Journal of Physical Chemistry C*; Vol. 116, 2012; pp. 10887–10895.
- ⁸⁵ W. Chiang, E. Fratini, F. Ridi, S. Lim, Y. Yeh, P. Baglioni, S. Choi, U. Jeng, S. Chen; "Microstructural changes of globules in calcium–silicate–hydrate gels with and without additives determined by small-angle neutron and X-ray scattering"; *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 398, 2013; pp. 67–73.
- ⁸⁶ H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, S. Hanehara. "Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the initial hydration of clinker having different burning degree"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, (1984); pp. 645–656.
- ⁸⁷ C. Jolicoeur, M.A. Simard; "Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts"; *Cement and Concrete Composites*; Vol. 20, 1998; pp. 87–101.
- ⁸⁸ K. Yamada, T. Takahashi; "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No.2, 2000; pp. 197–207.
- ⁸⁹ P.J. Anderson, D.M. Roy; "The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of cement"; *Cement and Concrete Research*, Vol.18, 1988; pp.980–986.
- ⁹⁰ G. Ferrari, T. Cerulli, P. Clemente, M. Dragoni; "Adsorption of naphthalene sulfonate superplasticizer by cement particles through gel permeation chromatography. In: Proceeding of the 5th CANMET/ACI international conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete"; Rome Italy, 1997; pp.869–892.
- ⁹¹ Z.L. Chong, Q.F. Nai, D.L.Yong DL, J.C. Rong; "Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005; pp. 867–873.

- ⁹² H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka, D. Sawaki; "Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, 1992; pp.1115–1129.
- ⁹³ B. Felekoglu, K. Tosun, B. Baradan; "Compatibility of a polycarboxylate-based superplasticiser with different set-controlling admixtures"; *Construction and Building Materials*, Vol.25, 2011; pp.1466–1473.
- ⁹⁴ S.Pourchet, S.Liautaud, D.Rinaldi, I.Pochard; "Effect of there partition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, (2012); pp. 431–439.
- ⁹⁵ S. Pourchet, C. Comparet, L. Nicoleau, A. Nonat; "Influence of polycarboxylate superplasticizers on tricalcium silicate hydration"; *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montréal, Canada, 8–13 July, 2007, pp. 132–145.
- ⁹⁶ O. Burgos-Montes, M. Palacios, P. Rivilla, F. Puertas; "Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions"; *Construction and Building Materials*, Vol.31, 2012; pp. 300–309.
- ⁹⁷ N. Spiratos, M. Pagé, N.P. Mailvaganam, V.M. Malhotra, C. Jolicieur; "Superplasticizers for concrete". *Fundamentals, technology and practice*. 2nd ed. Canadá: Quebec; 2006.
- ⁹⁸ H. Vikan, H. Justenes, F. Winnefeld, R. Figi; "Correlating cement characteristics with rheology of paste"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007; pp.1502–1511.
- ⁹⁹ T. Zhang, S. Shang, F. Yin, A. Aishaha, A. Salmaiah, T.L. Ooi; "Adsorptive behaviour of surfactants on surface of Portland cement"; *Cement and Concrete Research*, Vol.31, 2001; pp.1009–1015.
- ¹⁰⁰ O. Stranel, T. Sebok; "Relationships between the properties of ligninsulphonates and parameters of modified samples with cement binders. Part I. Characterizing ligninsulphonates and studying their sorption properties"; *Cement and Concrete Research*, Vol.27, 1997; pp.185–191.
- ¹⁰¹ T.Y. Shi, Y. Tanigawa, H. Mori, Y. Kurokawa; "A study of effect of superfine powders on fluidity of cement paste"; *Transaction Japanese Concrete Institute*, Vol. 20, 1998; pp. 223–228.
- ¹⁰² J.L. Gallias, R. Kara-Ali, J.P. Bigas; "The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes"; *Cement and Concrete Research*, Vol.30, 2000; pp. 1543–1549.
- ¹⁰³ A. Bessa, J.P. Bias, J.L. Gallias; "Assessment method of the effect of mineral admixtures on water and superplasticizer requirement of mortars"; *French Journal of Civil Engineering* Vol. 8, 2004; pp.181–201.
- ¹⁰⁴ P. Shafigh, M.Z. Jumaat, H. Mahmud, U.J. Alengaram; "Oil palm shell lightweight concrete containing high volume ground granulated blast furnace slag"; *Construction and Building Materials*, Vol. 40, 2013; pp.231–238.
- ¹⁰⁵ X. Wu, D.M. Roy; "Slag cement utilization: rheological properties and related characterization"; *Cement and Concrete Research*, Vol.14, 1984; pp. 521–528.

- ¹⁰⁶ C. Schröfl, M. Gruber, J. Plank; "Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, 2012; pp. 1401–1408.
- ¹⁰⁷ J.P. Ollivier, J.C. Maso, B. Bourdette; "Interfacial transition zone in concrete"; *Advanced Cement Based Materials*, Vol.2, 1995; pp.:30–38.
- ¹⁰⁸ K. Scrivener, A.K. Crumby, P. Laugesen; "The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete"; *Interface Science*, Vol. 12, 2004; pp. 411–421.
- ¹⁰⁹ G. Prokopski, J. Halbiniak; "Interfacial transition zone in cementitious materials"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000;579–583.
- ¹¹⁰ P. Stroeven, M. Stroeven; Reconstructions by SPACE of the interfacial transition zone; *Cement and Concrete Composite*; Vol. 23, 2001; pp.189–200.
- ¹¹¹ D.N. Winslow, M.D. Cohen, D.P. Bentz, K.A. Snyder, E.J. Garboczi; "Percolation and pore structure in mortars and concrete"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, 1994; pp. 25–37.
- ¹¹² D. Bonen; "Calcium hydroxide deposition in the near interfacial zone in plain concrete"; *Journal of American Ceramic Society*; Vol. 77, (1994); pp. 193–196.
- ¹¹³ D.P. Bentz, E.J. Garboczi; "Simulation studies of the effects of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interfacial zone"; *ACI Materials Journal*, Vol.88, 1991; pp. 518–29.
- ¹¹⁴ J.M. Gao, C.X. Qian, H.F. Liu, B. Wang, L. Li; "ITZ microstructure of concrete containing GGBS"; *Cement and Concrete Research*, Vol.35, 2005; pp.1299–1304.
- ¹¹⁵ R. Akcaoglu, M. Tokyay, T. Celik; "Assessing the ITZ microcracking via scanning electron microscope and its effect on the failure behavior of concrete"; *Cement and Concrete Research*; Vol. 35, (2005); pp. 358–363.
- ¹¹⁶ S. Erdem, A.R. Dawson, N.H. Thom; "Influence of the micro- and nanoscale local mechanical properties of the interfacial transition zone on impact behavior of concrete made with different aggregates"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, (2012); pp. 447–458.
- ¹¹⁷ P. Xie, J.J. Beaudoin; "Modification of transition zone microstructure—silica fume coating of aggregate surfaces"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, (1992); pp. 597–604.
- ¹¹⁸ M.D. Cohen, A. Goldman, W.F. Chen; "The role of silica fume in mortar—transition zone versus bulk paste modification"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, (1994); pp. 95–98.
- ¹¹⁹ K. Wu, H. Shi, L. Xu, G. Ye, G. De Schutter; "Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 79, 2016; pp.243–256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.018>

- ¹²⁰ C.G. Lynam; "Growth and Movement in Portland Cement Concrete"; Oxford University Press, London, 1934; pp. 25 - 45.
- ¹²¹ P. Fontana, S. Pirskawetz, F. Weise, B. Meng; "Detection of early-age cracking due to restrained autogenous shrinkage, in: Conference on Advances in Construction Materials, Stuttgart, Germany, 2007; pp. 489–496.
- ¹²² B. Craeye, M. Geirnaert, G.D. Schutter; "Super absorbing polymers as an internal curing agent for mitigation of early-age cracking of high-performance concrete bridge decks, Construction and Building Materials, Vol. 25, (2011); pp. 1–13.
- ¹²³ A. Bentur, S. Igarashi, K. Kovler; "Prevention of autogenous shrinkage in high strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates"; Cement and Concrete Research, Vol. 31 (11), (2001); pp. 1587–1591.
- ¹²⁴ Y.D. Han, J. Zhang, Y.M. Luosun, T.Y. Hao; "Effect of internal curing on internal relative humidity and shrinkage of high strength concrete slabs"; Construction and Building Materials, Vol. 61, (2014); pp. 41–49.
- ¹²⁵ T.C. Powers, T.L. Brownard; "Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Bull. 22, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S.A., reprinted from J. Am. Concr. Inst. (Proc.), vol. 43 (1947). pp. 101–132, 249–336, 469–505, 549–602, 669–712, 845–880, 933–992.
- ¹²⁶ H.J.H. Brouwers; "The work of Powers and Brownard revisited: Part 1"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 34(9), 2004; pp. 1697–1716. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.031>
- ¹²⁷ O.M. Jensen, P.F. Hansen; "Water-entrained cement-based materials I . Principle and theoretical background", 31(October) 2000; pp. 1–13.
- ¹²⁸ T. Voigt, G. Ye, Z.H. Sun, S.P. Shah, K. Van Breugel; "Early age microstructure of Portland cement mortar investigated by ultrasonic shear waves and numerical simulation"; Cement and Concrete Research, Vol. 35 (5), (2005); pp. 858–866.
- ¹²⁹ O.M. Jensen; "Autogenous phenomena in cement-based materials (Ph.D. thesis)"; Aalborg University, Denmark, 2005.
- ¹³⁰ R. Henkensiefken, T. Nantung, W.J. Weiss; "Reducing restrained shrinkage cracking in concrete: examining the behavior of self-curing concrete made using different volumes of saturated lightweight aggregate", in: National Concrete Bridge Conference, St. Louis, MO, 2008.
- ¹³¹ P. Lura, J. Bisschop; "On the origin of eigenstresses in lightweight aggregate concrete"; Cement and Concrete Composite, Vol. 26, (2004); pp. 445–452.
- ¹³² A. Radlinska, F. Rajabipour, B. Bucher, R. Henkensiefken, G. Sant, W.J. Weiss; "Shrinkage mitigation strategies in cementitious systems: a closer look at differences in sealed and unsealed behavior", Transportation Research Record, Vol. 2070, (2008); pp. 59– 67.
- ¹³³ RILEM, Internal curing of concrete—State of the art. Rep. 41, in: K. Kovler, O.M. Jensen (Eds.), RILEM Publications S.A.R.L., Bagneux, France, 2007.

- ¹³⁴ P. Lura, O. Jensen, S. I. Igarashi; "Experimental observation of internal water curing of concrete"; *Materials and Structures*, Vol. 40, (2007); pp. 211-220.
- ¹³⁵ V. Mechtcherine, M. Gorges, C. Schroeﬂ, A. Assmann, W. Brameshuber, A. Ribeiro, D. Cusson, J. Custódio, E. Silva, K. Ichimiya, S.I. Igarashi, A. Klemm, K. Kovler, A. Mendonça Lopes, P. Lura, V. Nguyen, H.W. Reinhardt, R. Filho, J. Weiss, M. Wyrzykowski, G. Ye, S. Zhutovsky; "Effect of internal curing by using superabsorbent polymers (SAP) on autogenous shrinkage and other properties of a high-performance fine-grained concrete: results of a RILEM round-robin test"; *Materials and Structures*, (2013); pp. 1-22.
- ¹³⁶ M. Wyrzykowski, P. Lura; "REDUCTION OF AUTOGENOUS SHRINKAGE IN OPC AND BFSC PASTES WITH INTERNAL CURING". In *XIII Conference on Durability of Building Materials and Components REDUCTION*, 2015; pp. 999–1005.
- ¹³⁷ Y. Lo, A.P. Gao y Jeary; "Microstructure of pre-wetted aggregate on lightweight concrete"; *Building and Environment*, Vol. 34, (1999); pp. 759-764.
- ¹³⁸ S. Zhutovsky, K. Kovler, A. Bentur; "Autogenous curing of high-strength concrete using pre-soaked pumice and perlite sand", *Proc. The 3rd International Seminar on Self-desiccation and its Importance in Concrete Technology*, Lund, Sweden, 14-15 June 2002, Ed. B. Persson and G. Fagerlund, Lund University, Sweden, 2002; pp.161-173.
- ¹³⁹ P. Lura, D.P. Bentz, D.A. Lange, K. Kovler, A. Bentur, A.; "Pumice aggregates for internal water curing", *PRO 36: Proc. Int. RILEM Symposium. on Concrete Science and Engineering- A tribute to Arnon Bentur*, 2004, Evanston, Eds. Kovler, Marchand, Mindess, and Weiss; pp. 137-151.
- ¹⁴⁰ B. Persson, G. Fagerlund; Eds., "Self-desiccation and its importance in concrete technology", Lund, Sweden, 1997.
- ¹⁴¹ Monnig S.; "Superabsorbing additions in concrete applications, modelling and comparison of different internal water sources. Phd Thesis, University of Stuttgart, (2009); pp. 164.
- ¹⁴² P. Lura, F. Durand, A. Loukili, K. Kovler, O.M. Jensen; "Compressive strength of cement pastes and mortars with superabsorbent polymers", in: O.M. Jensen, P. Lura, K. Kovler (Eds.), *RILEM Proc. PRO 52 Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation*, RILEM Publications S.A.R.L., Bagneux, France, 2006; pp. 117–126.
- ¹⁴³ B. Craeye; "Reduction of autogenous shrinkage of concrete by means of internal curing (Master thesis)"; *Magnel Laboratory for Concrete Research*, Ghent University, 2006 (in Dutch).
- ¹⁴⁴ R. Henkensiefken, D.P. Bentz, T. Nantung, W.J. Weiss; "Volume change and cracking in internally cured mixtures made with saturated lightweight aggregate under sealed and unsealed conditions"; *Cement and Concrete Composite*, Vol. 31, (2009); pp. 427–437.
- ¹⁴⁵ J.K. Kim, C.S. Lee; "Prediction of differential drying shrinkage in concrete"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, (1998); pp. 985–994.
- ¹⁴⁶ J.K. Kim, C.S. Lee; "Moisture diffusion of concrete considering self-desiccation at early ages"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, (1999); pp. 1921–1927.

- ¹⁴⁷ J. Justs, M. Wyrzykowski, F. Winnefeld, D. Bajare, P. Lura; "Influence of superabsorbent polymers on hydration of cement pastes with low water-to-binder ratio"; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 115, (2014); pp. 425-432.
- ¹⁴⁸ V. Mechtcherine, H.W. Reinhardt; "Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction", in: V. Mechtcherine, H.W. Reinhardt (Eds.) RILEM State-of-the-Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP, 2012.
- ¹⁴⁹ S. Laustsen, M. Hasholt, O. Jensen; "Void structure of concrete with superabsorbent polymers and its relation to frost resistance of concrete"; *Materials and Structures*, (2013); p.p. 1-12.
- ¹⁵⁰ M. Wyrzykowski, P. Lura; "Controlling the coefficient of thermal expansion of cementitious materials – A new application for superabsorbent polymers; *Cement and Concrete Composites*, Vol. 35, (2013); pp. 49-50.
- ¹⁵¹ H.X.D. Lee, H.S. Wong, N.R. Buenfeld; "Self-sealing of cracks in concrete using superabsorbent polymers"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 79, 2016; pp. 194–208. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.008>
- ¹⁵² M.Tsuji, A.Okuyama, K.Enoki, S.Suksawang; "Development of new concrete admixture preventing from leakage of water through cracks"; *JCA Proc. Cement and Concrete*, Vol. 52, (1998); pp. 418–423.
- ¹⁵³ O.M. Jensen; "Use of superabsorbent polymers in concrete"; *Concrete International*, January 2013; pp. 48–52.
- ¹⁵⁴ H. Beushausen, M. Gillmer, M. Alexander; "The influence of superabsorbent polymers on strength and durability properties of blended cement mortars"; *Cement and Concrete Composites*, Vol. 52, 2014; pp. 73–80. <http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.008>
- ¹⁵⁵ ASTM C1240-15, Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures.
- ¹⁵⁶ ASTM C33-15, Especificación Normalizada para Agregados para Concreto.
- ¹⁵⁷ ASTM C127-04, Historical Standard: Método de Ensayo Normalizado para Determinar la Densidad, la Densidad Relativa (Gravedad Específica), y la Absorción de Agregados Gruesos.
- ¹⁵⁸ ASTM C128-04, Historical Standard: Método de Ensayo Normalizado para Determinar la Densidad, la Densidad Relativa (Gravedad Específica), y la Absorción de Agregados Finos.
- ¹⁵⁹ ASTM C188 – 15, Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement.
- ¹⁶⁰ LarsWadso; "The Study of Cement Hydration by Isothermal Calorimetry"; *Building Materials*, Lund University, Sweden.
- ¹⁶¹ J. Bensted; "Some applications of conduction calorimetry 10 cement hydration"; *Advanced Cement Research*. Vol. I, 1987; pp. 35-44.
- ¹⁶² L. Pelletier; "Conduction Calorimetry Thermometric TAM Air"; *EMPA Concrete / Construction Chemistry Laboratory*.

- ¹⁶³ ASTM C39-15, Método de Ensayo Normalizado para Resistencia a la Compresión de Especímenes Cilíndricos de Concreto.
- ¹⁶⁴ ASTM C619-15, Standard Practice for Capping Cylindrical Concrete Specimens.
- ¹⁶⁵ C. Famy, K. L. Scrivener, A.K. Crumbie; "What causes differences of C-S-H gelb grey levels in backscattered electron images?"; Cement and Concrete Research, Vol. 32; pp. 1465, 2002.
- ¹⁶⁶ <http://www.gimp.org/>
- ¹⁶⁷ A. Elsharief, M.D. Cohen, J. Olek; "Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone"; Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003; pp.1837–1849.
- ¹⁶⁸ C.C. Castellano, V.L. Bonavetti; "CEMENTOS MEZCLAS : INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE ESCORIA", (2013).
- ¹⁶⁹ Cindy Arlenn Iñiguez Sánchez, "Microestructura y propiedades mecánicas de cementos compuestos: efecto de la reactividad de adiciones puzolánicas e hidráulicas" Tesis de Grado en Doctor en Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
- ¹⁷⁰ Grisel García Guillen, "Estudio del proceso de hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolin, utilizando dos aditivos superplastificantes" Tesis de Grado en Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- ¹⁷¹ J. Daube, R. Bakker; "Portland Blast-Furnace Slag Cement: A review"; Blended Cement, ASTM STP 897, G. Frohnsdorff Edition, American Society for Testing and Materials, Philadelphia,5 , 1986.
- ¹⁷² H.G. Smolczyk; "Slag Structure and Identification Slags"; 7th International Congress on the chemistry of cement, Vol. 1; Principal Reports, Sub-theme III-1, 1980.
- ¹⁷³ Sabria Malika Mansour, Mohamed Tahar Abadlia, Karim Bekkour; "Improvement of Rheological Behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin"; European Journal of Scientific Research No. 3. Vol. 42. (2010); pp. 428-438.
- ¹⁷⁴ Prinya Chindapasirt; "Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste"; Cement and Concrete Composites. Vol. 27. (2005); pp. 425-428.
- ¹⁷⁵ A. Fernández-Jiménez. A. Palomo. M. Criado; "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement a descriptive model"; Cement and Concrete Research. Vol. 35. 2004; pp. 1204- 1209.
- ¹⁷⁶ Bouzoubaa N.. Zhang M. H.. Bilodeau A.. and Malhotra V. M.; "The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker"; Cement and Concrete Research. No. 27. 1997; pp. 1861-1874.
- ¹⁷⁷ H. Justines; "Hydraulic binders based on condensed silica fume and slaked lime"; Proceedings 9th ICC. New Delhi. Vol. 3; pp. 284-290.
- ¹⁷⁸ H. Justines; "A ²⁹SiMAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume

and the hydration of di- and tricalcium silicate”; *Advances in Cement Research* No. 3; pp. 111-116.

¹⁷⁹ O.M. Jensen, P.F. Hansen; “Water-entrained cement based materials-II. Implementation and experimental results; *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002; pp. 973-978.

¹⁸⁰ EDANA(2005) Recommended test method: Polyacrylate Superabsorbent Powders — Determination of the Free Swell Capacity in Saline by Gravimetric Measurement, NWSP 240.0.R2

¹⁸¹ D.P. Bentz, C.F. Ferraris, M.A. Galler, A.S. Hansen, J.M. Guynn; “Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement–fly ash pastes”; *Cement and Concrete Research*, Vol.42; 404–409.

¹⁸² O.M. Jensen; “Use of superabsorbent polymers in construction materials. In: Sun W. et al. (eds) *Proceedings of the first international conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*, 13-15 October (Nanjing, China), 2008; pp. 757-764.

¹⁸³ V. Mechtcherine, L. Dudziak, J. Schulze, H. Stähr; “Internal curing by superabsorbent polymers. Effects on materials properties of self-compacting fibre reinforced high performance concrete”. In: Jensen OM, Lura P., Kovler K., (eds) *Proc of Int Rilem Con on Volume changes of hardening concrete: Testing and Mitigation*, (Lingby, Denmark), 2006; pp. 87-96.

¹⁸⁴ ASTM C 1611 Standard Test Method for Slump Flow of Self-Consolidating Concrete.

¹⁸⁵ L. Dudziak, V. Mechtcherine, Mitigation of volume changes of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) by using Super Absorbent Polymers. *Proc. Of 2nd. International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, E. Fehing et al eds., kassel University press Gmbh, 2008; pp. 425-432.

¹⁸⁶ P. Trtik, B. Muench, W.J. Weiss, G. Herth, A. Kaestner, E. Lehmann, P. Lura; “Neutron tomography investigation of water release from superabsorbent polymers in cement paste. *International Conference On Materials Science and 64th RILEM Annual*, 2010.

¹⁸⁷ D. Bonen, S.L. Sarkar; “The Superplasticizers adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss”; *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, 1995; pp. 1423-1434.

¹⁸⁸ A. M. Betioli, P. J. P. Gleize, D. A. Silva, V. M. John, R. G. Pileggi; “Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry”; *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, (2009); pp. 440-445.

¹⁸⁹ F. Puertas, T. Vázquez; “Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes”; *Materiales de Construcción*, Vol. 51, No. 262, 2001, pp. 53-61.

¹⁹⁰ Johann Plank, Dai Zhimin, Helena Keller, Friedrich v. Hössle, Wolfgang Seidl; “Fundamental mechanisms for polycarbozylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement”; *Cement and Concrete Research*, Vol. 40 (2010); pp. 45-57.

¹⁹¹ J. Bensted; “Cement-Science – Is it simple, cement”, *Wapno Beton*, vol. VI/LXVII, No. 1, 2001; pp. 6-19.

- ¹⁹² J. Stark, B. Möser, A. Eckart; "New Approach to Cement Hydration", ZKG International, Vol. 54, No. 2, 2001; pp. 114-119.
- ¹⁹³ M. Liu, J. Lei, L. Guo, X. Du, J. Li; "The application of thermal analysis, XRD and SEM to study the hydration behavior of tricalcium silicate in the presence of a polycarboxylate superplasticizer"; *Thermochimica Acta*, vol. 613, 2015; pp. 54-60. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.020>.
- ¹⁹⁴ J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva; "Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, (2011) ; pp.1289–1309.
- ¹⁹⁵ W.A. Gutteridge, J.A. Dalziel; "Filler Cement—the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement.1. A fine nonhydraulic filler"; *Cement and Concrete Research*, Vol.20, 1990; pp. 778–782.
- ¹⁹⁶ W.A. Gutteridge, J.A. Dalziel; "Filler cement—the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement.2. Fine hydraulic binders"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, 1990; 853–861.
- ¹⁹⁷ M.NARMLUK; " Hydration kinetics of fly ash-portland cement paste with low water to cementitious powder ratio"; Vol. 3, 2004; pp. 1-6.
- ¹⁹⁸ S. Möning; "Water saturated super-absorbent polymers", 2005.;
- ¹⁹⁹ O.M. Jensen, P.F. Hansen; "Water-entrained cement-based materials"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001; pp. 647–654. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X)
- ²⁰⁰ A.E. Brüdern, V. Mechtcherine, Multifunctional use of SAP in strain-hardening cement-based composites, in: O.M. Jensen, M.T. Hasholt, S. Laustsen (Eds.), *International RILEM Conference On Use Of Superabsorbent Polymers And Other New Additives In Concrete*, RILEM Publications S.A.R.L., Lyngby 2010, pp. 11–22.
- ²⁰¹ K. Kovler; "Effect of superabsorbent polymers on the mechanical properties of Concrete". In: V. Mechtcherine, H.W. Reinhardt, editors. *Application of superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction, state of the art report*. New York: Springer; 2012; pp. 99–114.
- ²⁰² S.D. Wang and K.L. Scrivener; "Hydrations products of alkali activated slag cement"; *Cement and Concrete Research*; Vol.25, 1995; pp. 561.
- ²⁰³ M. Nili, A.M. Salehi; "Assesing the efectiveness of pozzolans in massive high-strength concrete"; *Construction and building materials*, Vol. 24, 2010; pp. 2108-2116.
- ²⁰⁴ A.K. Schindler, K.J. Folliard; "Influence of Supplementary cementing material son heat hydration of concrete In: *Advances in cement and concrete IX Conference*, 2003, Ooper Mountain Resort, Colorado USA.
- ²⁰⁵ P.B. Bamforth; "In situ measurement of the effect of partial Portland Cement replacement using either fly ash or ground granulated blast furnance slag on the performance of mass concrete, *Proceedings of the Institution of Civil Engineering*, Vol. 69, 1980; pp. 777-780.

- ²⁰⁶ R. Talero, V. Rahhal; "Calorimetric comparison of portland cements containing silica fume and metakaolin"; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol. 96, (2009); pp. 383-393.
- ²⁰⁷ V. Rahhal, R. Talero; "Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions"; *Construction and Building Materials* Vol. 23, (2009); pp. 3367-3374.
- ²⁰⁸ B. W. Langan, K. Weng, M. A. Ward; "Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement"; *Cement and Concrete research*, Vol. 32; (2002); pp. 1045-1051.
- ²⁰⁹ I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayová, C. Varga; "Metakaolin sand-blended cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties"; *Construction and Building Materials*, No. 24 (2010); pp. 791-802.
- ²¹⁰ S. Klemm; "Charakterisierung der Zementhydrataion mit einer in-situ Kombination von Warmeflusskalorimetrie und chemischem Schwinden (in German). Internship Thesis, Empa, Switzerland and Technical University of Freiberg, Germany 2009; pp100.
- ²¹¹ M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, and F. Winnefeld; "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – Part I: Effect of MgO"; *Cement and Concrete Research*, (2011).
- ²¹² M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach; "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blastfurnace slags"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011; pp. 301.
- ²¹³ S. Sahu, S. Badger, N. Thaulow, and R.J. Lee, "Determination of water:cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, 2004; pp.987.
- ²¹⁴ S. Diamond, "The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, 2004; pp. 919.
- ²¹⁵ K.L. Scrivener, and P.L. Pratt, "The characterization and quantification of cement and concrete microstructures," pp. 61-68 in *Pore Structure and Construction Materials Properties*, Proc. of 1st Int'l Cong. RILEM/AFREM, Edited by J.C. Maso, 1987.
- ²¹⁶ H. Zhao, and D. Darwin, "Quantitative backscattered electron analysis of cement paste," *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, 1992; pp. 695.
- ²¹⁷ L. Y. Gómez-Zamorano, Tesis de Doctorado, "Geothermal waste as a replacement material of Portland cement pastes", Mayo 2004.
- ²¹⁸ R. Doug Hooton; "Canadian use of ground granulated blast-furnace slag as a supplementary cementing material for enhanced performance of concrete"; *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol. 27, 2000; pp. 754.
- ²¹⁹ I.G. Richardson, and J.G. Cabrera; "The nature of C-S-H in model slag-cements"; *Cement and Concrete Composites*, Vol. 22, 2000; pp. 259.
- ²²⁰ H.S.Pietersen, "Reactivity of fly ash and slag in cement"; PhD Thesis, Technische Universiteit, Delft, 1993.

-
- ²²¹ M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, and R.F. Bleszynski, "The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes". *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999; pp.1915.
- ²²² C. Shi, P. Krivenko, D. Roy, "Alkali-activated cements and concretes". Taylor & Francis (2006).
- ²²³ L.E. Copeland, and D.L. Kantro; "Hydration Of Portland Cement", Principal paper, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement; Vol. 2,1968; pp. 387.
- ²²⁴ B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, and P. Lunk, "Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007; pp. 483.