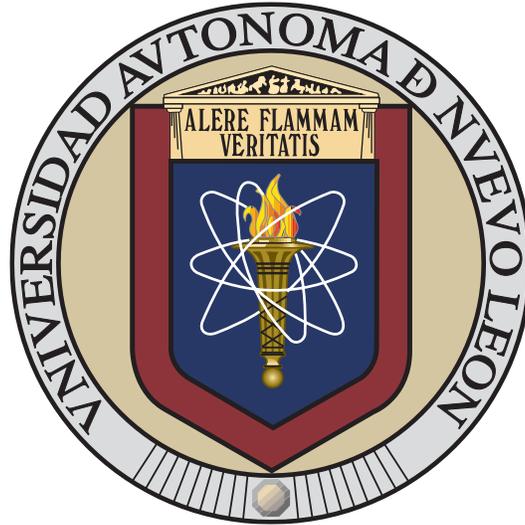


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN A EDADES TEMPRANAS  
DE CEMENTOS HÍBRIDOS SULFOALUMINOSOS”**

POR

**ING. ZAIRA STEPHANY SALAS AGUILLARES**

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON  
ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**JUNIO, 2024**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN A EDADES TEMPRANAS  
DE CEMENTOS HÍBRIDOS SULFOALUMINOSOS”**

**POR**

**ING. ZAIRA STEPHANY SALAS AGUILLARES**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON  
ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**JUNIO, 2024**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Síntesis y caracterización a edades tempranas de cementos híbridos sulfoaluminosos”, realizada por la estudiante Zaira Stephany Salas Aguillares, con número de matrícula 2129686, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano  
Director

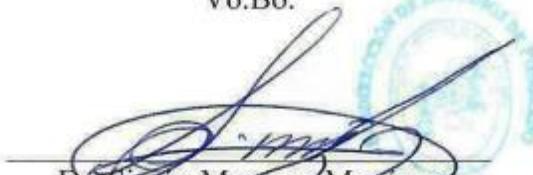
Dra. Marta Palacios Arévalo Co-director  
Co-Director

Dra. Ana María Guzmán Hernández  
Revisor

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos  
Revisor

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Simon Martinez Martinez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4379

Ciudad Universitaria, a 28 de junio de 2024.

# DEDICATORIA

Dedico este trabajo a quienes siempre me han apoyado:

*A mi **mamá**, por siempre inspirarme a ser una mujer fuerte, confiable, decidida, resiliente, leal y solidaria, como ella lo es.*

*A mi **papá**, por mostrarme que la vida está hecha para luchar por nuestros sueños, nunca darse por vencido, pero, sobre todo, para compartirla con quienes amamos.*

*A mis **hermanos: Lili y Arturo** de quienes he aprendido lo que es acompañamiento, diversión, comprensión, confidencialidad y apoyo.*

*A las mujeres de mi familia, pero principalmente a mis tías: **Yolanda, Leticia, Gaby**, quienes dieron todo de sí para que las nuevas generaciones tuvieran más oportunidades que las que ellas tuvieron.*

# AGRADECIMIENTOS

A Dios, por acompañarme y darme las fuerzas necesarias para superar los obstáculos, por darme la oportunidad de cumplir uno de mis sueños.

A mis padres, por apoyarme en cada paso que doy, por ser los primeros en confiar en mí, por apoyar mis decisiones y por ser mi sostén en este proyecto profesional y personal.

A mi pareja, quien ha sido un apoyo incondicional, tanto en lo académico como en lo personal.

A mis hermanos por el acompañamiento y por ayudarme a hacer de este proceso algo más ameno.

A mi asesora de tesis y gran amiga, la Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano, por su apoyo incondicional, todos los conocimientos compartidos, su escucha y su acompañamiento en lo profesional y en lo personal. Por tantas risas, pláticas y consejos, gracias.

Al equipo de investigación de cementos: Adri, Soorya, Erika, quienes me recibieron con la mejor disposición, por compartirme sus conocimientos y por su gran calidad como personas. Un especial agradecimiento a Loth y Luis, por la disposición, la paciencia para ayudarme y guiarme a lo largo de estos años, por los consejos en lo profesional y personal. Un agradecimiento sincero a Lucio, por el apoyo y la disposición. De igual manera agradezco a quienes llegaron al equipo durante estos años y también formaron parte de mi crecimiento: Ale, Melissa, Diego, Juan, Ricardo y Ana.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por darme la oportunidad de obtener una formación de posgrado con excelente calidad.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y todos sus investigadores que forman parte del posgrado de Materiales, por su calidad como investigadores y personas.

Al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc) por abrirme las puertas para la realización de una estancia de investigación donde me fue posible realizar gran parte de mi trabajo experimental. En especial agradezco a mi co-asesora de maestría, la Dra. Marta Palacios Arevalo, por los conocimientos compartidos, el asesoramiento, la paciencia y la disposición.

Un agradecimiento sincero a la Dra. Ana Fernández Jiménez y al cuerpo de investigadores y estudiantes de posgrado en el IETcc, a quienes tuve la dicha de conocer durante mi estancia.

Por hacerme sentir como en casa, y apoyarme en todo momento: Laura, Jimena, Pedro, Silvia, Sergio, Loli Pulido y Mari Cruz Alonso, muchas gracias.

A los doctores y las instalaciones del CIIIA, en especial a la Dra. María Lara y al Dr. Josué Aguilar por su apoyo en la caracterización de muestras. También agradezco a Eugenia y María, por su ayuda en estas caracterizaciones.

Al CENIM y el Laboratorio de Microscopía Electrónica (CSIC España), y en especial a Martin Maher, por el apoyo en la caracterización de muestras.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt) por el financiamiento que hizo posible la realización de este trabajo de investigación.

# INDICE DE CONTENIDO

<b>LISTA DE ILUSTRACIONES</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>VI</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>VIII</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 <b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.2 <b>Estructura de la tesis</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO II. ANTECEDENTES</b>	<b>5</b>
2.1 <b>Cemento</b>	<b>5</b>
2.2 <b>Cemento Sulfoaluminoso</b>	<b>5</b>
2.2.1 <b>Obtención de cemento sulfoaluminoso</b>	<b>7</b>
2.2.1.1 <b>Proceso de fabricación</b>	<b>7</b>
2.2.1.2 <b>Materias primas</b>	<b>7</b>
2.2.1.3 <b>Hidratación del CSA</b>	<b>8</b>
2.2.1.4 <b>Contenido de sulfato</b>	<b>10</b>
2.2.1.5 <b>Relación agua/cemento en CSA</b>	<b>11</b>
2.3 <b>Materiales Cementantes Suplementarios</b>	<b>11</b>
2.3.1 <b>Ceniza Volante</b>	<b>13</b>
2.3.1.1 <b>Proceso de obtención</b>	<b>13</b>
2.3.1.2 <b>Hidratación de la CV</b>	<b>13</b>
2.3.2 <b>Escoria de Alto Horno</b>	<b>13</b>
2.3.2.1 <b>Proceso de obtención</b>	<b>14</b>
2.3.2.2 <b>Hidratación de la EAH</b>	<b>14</b>
2.3.2.2.1 <b>Basicidad de escorias</b>	<b>14</b>

2.3.2.2.2	Hidraulicidad de escorias	15
<b>2.4</b>	<b>Cementos Activados Alcalinamente</b>	<b>15</b>
2.4.1	Precursores	16
<b>2.5</b>	<b>Activadores Alcalinos</b>	<b>16</b>
2.5.1	Soluciones de hidróxido-alkalino	16
2.5.1.1	Hidróxido de Sodio	17
2.5.1.2	Hidróxido de Potasio	17
2.5.2	Soluciones de silicato-alkalino	17
2.5.2.1	Silicato de Sodio	18
<b>2.6</b>	<b>Cementos Híbridos</b>	<b>18</b>
2.6.1	Cementos híbridos base CV	20
2.6.2	Cementos híbridos base EAH	21
2.6.3	Hidratación de CSA en medios alcalinos	21
<b>2.7</b>	<b>Reología de cementos</b>	<b>22</b>
2.7.1	Importancia en cementos	22
2.7.2	Fundamentos de la reología	22
2.7.2.1	Parámetros que afectan la reología de pastas	26
2.7.2.1.1	Finura de partículas	26
2.7.2.1.2	Tipo de precursor y activación alcalina	26
2.7.3	Ensayos de caracterización reológica	27
2.7.3.1	Cizallamiento oscilatorio	27
2.7.3.2	Curva de flujo	29
<b>2.8</b>	<b>Justificación</b>	<b>30</b>
<b>2.9</b>	<b>Hipótesis</b>	<b>30</b>
<b>2.10</b>	<b>Objetivos</b>	<b>30</b>
2.10.1	Objetivo general	30
2.10.2	Objetivos específicos	30
<b>CAPÍTULO III.</b>	<b>EXPERIMENTACIÓN</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Metodología experimental</b>	<b>32</b>
3.1.1	Precursores	34
3.1.1.1	Preparación de precursores	34
3.1.2	Caracterización materia prima	35
3.1.2.1	Análisis químico elemental: Fluorescencia por rayos X	35

3.1.2.1.1	Basicidad de escorias	35
3.1.2.1.2	Hidraulicidad de escorias	35
3.1.2.2	Análisis mineralógico y microestructural: Difracción por rayos X	35
3.1.2.3	Análisis mineralógico y microestructural: Microscopía electrónica de barrido	36
3.1.3	Pastas preliminares	37
3.1.3.1	Diseño	37
3.1.3.2	Preparación	38
3.1.3.3	Pruebas mecánicas: Resistencia a compresión	39
3.1.4	Pastas definitivas	39
3.1.4.1	Diseño	39
3.1.4.2	Preparación	40
3.1.5	Caracterización pastas definitivas	42
3.1.5.1	Trabajabilidad: Prueba de Mini-slump	42
3.1.5.2	Reología de pastas	45
3.1.5.2.1	Ensayo de Oscilación: Módulo elástico	46
3.1.5.2.2	Ensayo de Curva de flujo: Esfuerzo umbral de cizalla dinámico y viscosidad plástica	48
3.1.5.3	Pruebas mecánicas: Resistencia a compresión	50
3.1.5.4	Análisis mineralógico y microestructural: Difracción por rayos X	51
3.1.5.5	Análisis mineralógico y microestructural: Microscopía Electrónica de Barrido	52
3.1.5.5.1	Muestras a fractura (3 días de curado)	52
3.1.5.5.2	Muestras con mejores RC (28 días de curado)	53
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterización de la materia prima</b>	<b>55</b>
4.1.1	Cemento Sulfoaluminoso	55
4.1.2	Ceniza Volante	57
4.1.3	Escoria de Alto Horno	58
<b>4.2</b>	<b>Caracterización de pastas</b>	<b>61</b>
4.2.1	Propiedades físicas	61
4.2.1.1	Prueba de Mini Slump: Trabajabilidad	61
4.2.1.2	Reología de pastas	63
4.2.1.2.1	Oscilación: Módulo elástico	63
4.2.1.2.2	Curva de flujo: Esfuerzo umbral de cizalla dinámico y viscosidad plástica	67
4.2.2	Propiedades mecánicas	71
4.2.2.1	Resistencia a compresión	71

4.2.2.1.1	Variación de precursor	74
4.2.2.1.2	Variación en activadores alcalinos	74
4.2.2.1.3	Variación en condiciones de curado inicial (temperatura)	75
4.2.3	Propiedades microestructurales	78
4.2.3.1	Difracción por rayos X: Análisis cualitativo y fases presentes	78
4.2.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido: Análisis elemental y morfología	81
4.2.3.2.1	Muestras a fractura	81
4.2.3.2.2	Muestras con mejores RC	84
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES</b>		<b>90</b>
<b>5.1</b>	<b>Propiedades físicas</b>	<b>90</b>
<b>5.2</b>	<b>Propiedades mecánicas</b>	<b>91</b>
<b>5.3</b>	<b>Propiedades microestructurales</b>	<b>92</b>
<b>5.4</b>	<b>Observaciones y recomendaciones para trabajos futuros</b>	<b>92</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>		<b>94</b>
<b>ANEXO A – PRUEBA DE MINI-SLUMP</b>		<b>102</b>
<b>ANEXO B – PH DE DISOLUCIONES ALCALINAS</b>		<b>108</b>
<b>ANEXO C – VALORES DE <math>\tau_0</math>, K Y n</b>		<b>109</b>

# LISTA DE ILUSTRACIONES

- Ilustración I.1.** Producción global de cemento (gráfica superior), México (gráfica inferior).  
Fuente: Earth System Science Data. Disponible en:  
<https://essd.copernicus.org/articles/11/1675/2019/> 2
- Ilustración I.2.** Emisiones de CO<sub>2</sub>, directas de la producción de cemento (1970-2050) [9] 3
- Ilustración II.1.** Proceso de fabricación del cemento sulfoaluminoso, adaptado de [16,17] 7
- Ilustración II.2.** Microscopía electrónica de criobarrido a 260 min de hidratación. a) Muestra de cristales aciculares-hexagonales AFt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – tri). b) Cristales de capas finas AFm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – mono) [12]. 10
- Ilustración II.3.** Regiones de composición que conducen a diferentes tipos de producto en el sistema Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, a temperatura ambiente, Vail (1952) 18
- Ilustración II.4.** Curva de flujo de pasta cementante mostrando histéresis cuando la velocidad de cizalla crece y luego decrece. Adaptado de [58] 25
- Ilustración II.5.** Gráfica de deformación por oscilación en pastas de cemento Portland (PC) y escoria activada alcalinamente (AAS), con una frecuencia de 1 Hz. Adaptado de [69] 28
- Ilustración II.6.** Módulo de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función del tiempo de hidratación (min). Adaptado de [58] 29
- Ilustración II.7.** Curvas de flujo para CAA con a) silicato de sodio (waterglass) y b) NaOH como activación alcalina. Adaptado de [63] 30
- Ilustración III.1.** Preparación de precursores: a) Horno para secado a 110°C para CV y EAH, b) Tamizado con T-200 de EAH 34
- Ilustración III.2.** Pastilla de precursor para análisis por DRX 35
- Ilustración III.3.** Difractómetro de Rayos X. Ubicado en el CIIIA, UANL 36
- Ilustración III.4.** Microscopio Electrónico de Barrido. Ubicado en el laboratorio de materiales avanzados, UANL 37

<b>Ilustración III.5.</b> Pasta preliminar NS-NaOH 0.5 EAH: a) Buena trabajabilidad, b) Pasta después de fraguado inicial	39
<b>Ilustración III.6.</b> Síntesis de pasta NS-KOH 0.45 EAH: a) Pasta después de mezclado, b) Cubos con fraguado inicial en curado a humedad del 50%	41
<b>Ilustración III.7.</b> Prueba de cono mini-slump	43
<b>Ilustración III.8.</b> Agitador mecánico marca Heidolph. Ubicado en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC	46
<b>Ilustración III.9.</b> Aditamentos del reómetro: a) Plato con superficie dentada, b) Placa paralela superior con superficie dentada. Ubicados en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC	47
<b>Ilustración III.10.</b> a) Aditamentos montados en reómetro, b) Plato dentado con muestra de sistema híbrido sulfoaluminoso para ensayo reológico. Ubicados en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC	48
<b>Ilustración III.11.</b> Porciones de pasta híbrida sulfoaluminosa para ensayo de curva de flujo a diferentes intervalos de tiempo	49
<b>Ilustración III.12.</b> a) Reómetro marca NETZSCH modelo K nexus Ultra+ rheometer, b) Acercamiento a vaso y brazo rotacional con superficie estriada. Ubicado en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC	50
<b>Ilustración III.13.</b> Equipo de prueba a compresión ELE. Ubicado en laboratorio de materiales avanzados, UANL	50
<b>Ilustración III.14.</b> Proceso de molienda de pastas secas para su posterior caracterización por DRX	52
<b>Ilustración III.15.</b> Muestra a fractura para análisis MEB	52
<b>Ilustración III.16.</b> Procedimiento para muestras MEB: a) Recopilación de restos, b) Encapsulado con resina epóxica y endurecedor EpoFix, c) Pulido con acabado espejo	53
<b>Ilustración III.17.</b> Limpieza de probetas: a) Equipo de ultrasonido Aquasonic modelo 75T, ubicado en laboratorio CIDET-UANL, b) Vaso de precipitado con la probeta sumergida en alcohol isopropílico	53
<b>Ilustración III.18.</b> Quorum modelo Q150R ES. Ubicado en el CIIIA, UANL	54
<b>Ilustración III.19.</b> Microscopio Electrónico de Barrido. Ubicado en el CENIM, CSIC	54

<b>Ilustración IV.1</b> Micrografías MEB de cemento sulfoaluminoso anhidro: a) 500X y b) 1500X	56
<b>Ilustración IV.2.</b> Micrografías MEB de ceniza volante anhidra: a) 500X y b) 1500X	58
<b>Ilustración IV.3.</b> Micrografías MEB de escoria de alto horno anhidra: a) 1000X y b) 1500X	60
<b>Ilustración IV.4.</b> Micrografías MEB Sistema CV-NS-HK 7% con curado a 25°C: a) 1500X, b) 3000X y c) 6000X	82
<b>Ilustración IV.5.</b> Micrografías MEB Sistema EAH-NS-HK 7% con curado a 40°C: a) 1500X, b) 3000X y c) 6000X	83
<b>Ilustración IV.6.</b> Micrografías MEB Sistema CV-NS-HK 7% con curado a 40°C: a) 1500X, b) 3000X y c) 5000X	84
<b>Ilustración B.1.</b> pH-metro. Ubicado en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC	108

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura II.1.</b> Diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ para algunos de los MCS. Adaptado de [22,23]	12
<b>Figura II.2.</b> Clasificación de materiales con respecto a su composición, énfasis en cemento híbrido. Adaptado de [41]	19
<b>Figura II.3.</b> Línea del tiempo abarcando los conceptos vistos en el Capítulo II	20
<b>Figura II.4.</b> Comportamiento de fluidos newtonianos: a) Curva de flujo, b) Curva de viscosidad	23
<b>Figura II.5.</b> Curvas de: a) Flujo y b) Viscosidad, de los diferentes comportamientos reológicos	24
<b>Figura III.1.</b> Metodología experimental	32
<b>Figura III.2.</b> Metodología experimental de pastas	33
<b>Figura IV.1.</b> Patrón de difracción del cemento sulfoaluminoso anhidro	56
<b>Figura IV.2.</b> Patrón de difracción de la ceniza volante anhidra	58
<b>Figura IV.3.</b> Patrón de difracción de la escoria de alto horno anhidra	60
<b>Figura IV.4.</b> Diámetros mini-slump (mm) frente a los diferentes tiempos de ensayo (min): a) Sistemas activados con NS + KOH, b) Sistemas activados con NS + NaOH	63
<b>Figura IV.5.</b> Curvas de sistemas híbridos con a/s de 0.45: Módulo de cizallamiento elástico ( $G'$ ) frente a la Deformación de cizallamiento ( $\gamma^*$ )	64
<b>Figura IV.6.</b> Curvas de sistemas híbridos con a/s de 0.45: Módulo de cizallamiento elástico frente al tiempo (min). Nota: Todos los sistemas son 30% CSA + 70% precursor (CV o EAH)	65
<b>Figura IV.7.</b> Comparativa entre precursores CV y EAH en el módulo de cizallamiento elástico a través del tiempo: a) 3%NS+4%HK, b) 3%NS+4%HN, c) 2%NS+5%HK y d) 2%NS+5%HN. Nota: Todos los sistemas son 30% CSA + 70% precursor (CV o EAH)	66
<b>Figura IV.8.</b> Curvas de flujo. Comparativa entre activadores alcalinos KOH y NaOH, y sus dosificaciones internas en el esfuerzo de cizallamiento frente a la velocidad de cizallamiento	

en sistemas base CSA-CV: a) 3%NS+4%HK, b) 3%NS+4%HN, c) 2%NS+5%HK y d) 2%NS+5%HN 67

**Figura IV.9.** Curvas de flujo. Comparativa entre activadores alcalinos KOH y NaOH, y sus dosificaciones internas en el esfuerzo de cizallamiento frente a la velocidad de cizallamiento en sistemas base CSA-EAH: a) 3%NS+4%HK, b) 3%NS+4%HN, c) 2%NS+5%HK y d) 2%NS+5%HN 68

**Figura IV.10.** Valores de esfuerzo umbral de cizalla ( $\tau_0$ ) frente al tiempo de hidratación (min) de los sistemas híbridos sulfoaluminosos 69

**Figura IV.11.** Esfuerzo de cizalla dinámico frente a la fracción de volumen de sólidos a los primeros tres tiempos de hidratación ensayados (5 o 10, 30 y 60 minutos) 70

**Figura IV.12.** Gráficas de resistencias a compresión de sistemas de pastas con relación a/s de: a) 0.45 y b) 0.50 a las edades de 3, 5, 7 y 28 días de curado (CV: ceniza volante, EAH: escoria de alto horno, NS: silicato de sodio, HN: hidróxido de sodio, HK: hidróxido de potasio) 73

**Figura IV.13.** Gráficas de barras de resistencias a compresión de sistemas de pastas con relación a/s de: a) 0.45 y b) 0.50 a las edades de 3, 5, 7 y 28 días de curado (CV: ceniza volante, EAH: escoria de alto horno, NS: silicato de sodio, HN: hidróxido de sodio, HK: hidróxido de potasio), y temperaturas de c) 25°C y d) 40°C 77

**Figura IV.14.** Difractogramas de pastas híbridas sulfoaluminosas base CV con diferentes relaciones a/s y tipo de activador 79

**Figura IV.15.** Difractogramas de pastas híbridas sulfoaluminosas base EAH con diferentes relaciones a/s y tipo de activador 80

**Figura IV.16.** Micrografías MEB-BSE y análisis EDS del sistema híbrido sulfoaluminoso EAH-NS-HN 7%: a) 500X y b) 1500X 86

**Figura IV.17.** Micrografías MEB-BSE y análisis EDS del sistema híbrido sulfoaluminoso EAH-NS-HK 7%: a) 500X y b) 1500X 87

**Figura IV.18.** Micrografías MEB-BSE y análisis EDS del sistema híbrido sulfoaluminoso CV-NS-HK 7%: a) 500X y b) 1500X 89

# LISTA DE TABLAS

<b>Tabla III.1.</b> Materia prima y su origen	33
<b>Tabla III.2.</b> Especificaciones del silicato de sodio	34
<b>Tabla III.3.</b> Tabla de diferentes dosificaciones de activadores alcalinos.	38
<b>Tabla III.4.</b> Diseño de pastas preliminares.	38
<b>Tabla III.5.</b> Diseño de pastas definitivas.	40
<b>Tabla III.6.</b> Requerimientos a partir de Normativa.	44
<b>Tabla III.7.</b> Sistemas analizados mediante prueba de mini-slump.	44
<b>Tabla III.8.</b> Diseño de pastas estudiadas por análisis reológico.	45
<b>Tabla IV.1.</b> Composición química (% en peso) del Cemento Sulfoaluminoso.	55
<b>Tabla IV.2.</b> Propiedades físicas del cemento sulfoaluminoso.	55
<b>Tabla IV.3.</b> Composición química (% en peso) de la ceniza volante.	57
<b>Tabla IV.4.</b> Propiedades físicas de la ceniza volante.	57
<b>Tabla IV.5.</b> Composición química (% en peso) de la escoria de alto horno.	59
<b>Tabla IV.6.</b> Índices de basicidad (p) e índices de hidraulicidad (F) de la EAH.	59
<b>Tabla IV.7.</b> Propiedades físicas de la escoria de alto horno.	59
<b>Tabla IV.8.</b> Resumen de resultados obtenidos en prueba de mini-slump.	62
<b>Tabla IV.9.</b> Densidades de disoluciones (activadores alcalinos).	69
<b>Tabla IV.10.</b> Fracción de volumen de sólidos de los sistemas híbridos sulfoaluminosos.	69
<b>Tabla IV.11.</b> Valores de pH de las disoluciones (activadores alcalinos).	70
<b>Tabla IV.12.</b> Resistencias a compresión [MPa] de las pastas: sistemas híbridos sulfoaluminosos.	71

<b>Tabla IV.13.</b> Principales óxidos en la matriz del sistema híbrido EAH-NS-HN7%.	85
<b>Tabla IV.14.</b> Principales óxidos en la matriz del sistema híbrido EAH-NS-HK7%.	87
<b>Tabla IV.15.</b> Principales óxidos en la matriz del sistema híbrido CV-NS-HK7%.	88

# ABREVIATURAS

**CSA:** Cemento sulfoaluminoso

**CV:** Ceniza volante

**EAH:** Escoria de alto horno

**CPO:** Cemento Portland ordinario

**MCS:** Materiales cementantes suplementarios

**NS:** Silicato de sodio ( $Na_2SiO_3$ )

**HN:** Hidróxido de sodio ( $NaOH$ )

**HN:** Hidróxido de potasio ( $KOH$ )

## Nomenclatura. Química del cemento:

**C:** CaO

**S:** SiO<sub>2</sub>

**A:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**S:** SO<sub>3</sub>

**H:** H<sub>2</sub>O

**F:** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**T:** TiO<sub>2</sub>

**C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S:** Ye'elimita

**C<sub>2</sub>S:** Silicato bicálcico (*belita*)

**C<sub>4</sub>AF:** Ferrito-aluminato tetracálcico  
(*ferrita*)

**CS:** Sulfato de calcio (*yeso*)

**CT:** Titanato de calcio

**C-A-S-H:** Silicoaluminato cálcico hidratado

**N-A-S-H:** Silicoaluminato sódico hidratado

## Nomenclatura. Técnicas de caracterización

**FRX:** Fluorescencia por rayos X

**DRX:** Difracción por rayos X

**MEB:** Microscopía electrónica de barrido

**RC:** Resistencia a compresión

**EDS:** Espectroscopía de dispersión de energía

### **Nomenclatura. Reología**

**$\tau$ :** Esfuerzo de cizalla

**$\tau_0$ :** Esfuerzo umbral de cizalla

**$\mu$ :** Coeficiente de viscosidad / viscosidad

**$\dot{\gamma}$ :** Velocidad de cizalla/ Velocidad de deformación

**$\gamma^*$ :** Deformación de cizallamiento compleja

**$G'$ :** Módulo elástico

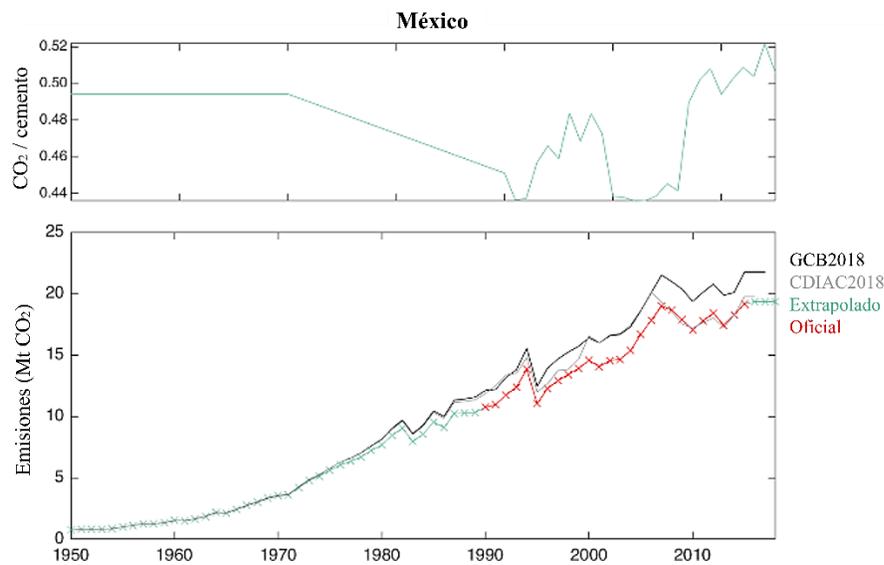
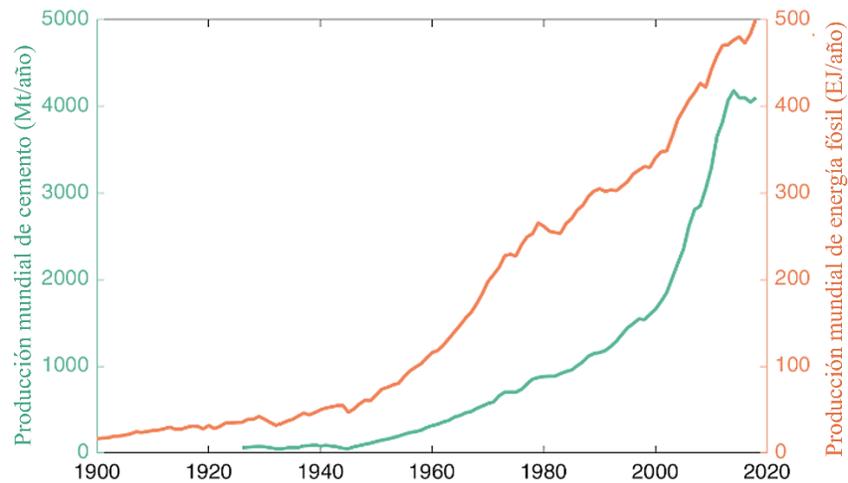
# Capítulo I. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Introducción

El ser humano siempre ha buscado satisfacer sus necesidades, y a lo largo de los años ha ido innovando, desarrollando y modificando la manera de cubrir dichas, por mencionar, el desarrollo de diferentes industrias, la energética, petrolera, automotriz o la construcción. A pesar de los grandes beneficios que han traído las industrias mencionadas, paralelamente se ha desarrollado una problemática, como es la huella carbono. Estas industrias son las responsables de un porcentaje que oscila el 40-43% en emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> [1,2].

Uno de los materiales que han revolucionado el desarrollo del ser humano, indiscutiblemente es el cemento y en consecuencia el concreto. Resaltando que el cemento es el segundo recurso más solicitado por la humanidad solo después del agua. Por ello, la industria del cemento es una de las industrias más grandes, siendo la producción del cemento una de las actividades más frecuentemente empleadas por el hombre. Su impacto en el medio ambiente es muy relevante, siendo emisora de alrededor del 5-8% de CO<sub>2</sub> a nivel mundial [2–8]. Se estima que cada tonelada de cemento producido genera 0.9-0.95 toneladas de CO<sub>2</sub> [3,6]. En la ilustración I.1 se muestra la producción de cemento a nivel mundial y en México. Posteriormente, una gráfica con las emisiones de CO<sub>2</sub> correspondientes a los principales países productores de cemento y México es vista en la ilustración I.1.

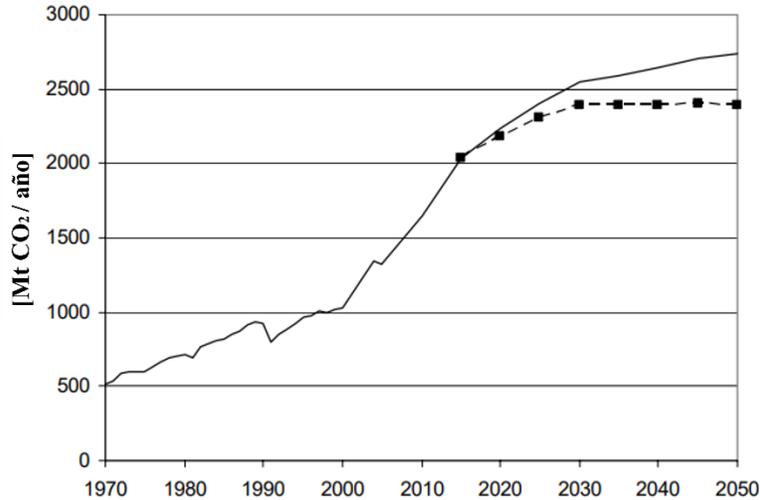
A pesar de la creciente fabricación de cemento debido a la alta demanda en el mundo, hoy en día se busca, de forma exhaustiva, reducir su impacto medioambiental. Para ello se han desarrollado diferentes líneas de investigación, de las cuales se resaltan para este trabajo principalmente dos: reducción de la relación Clinker-cemento (incluso con la adopción de cementos mixtos), y la innovación en la fabricación del cemento, por ejemplo, aquellos elaborados con materiales cementantes suplementarios (MCS) [1,3–5,8].



**Ilustración I.1.** Producción global de cemento (gráfica superior), México (gráfica inferior).  
Fuente: Earth System Science Data. Disponible en:  
<https://essd.copernicus.org/articles/11/1675/2019/>

Para esta investigación, se buscará contribuir de forma positiva con una alternativa viable de obtención, que busque la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> mediante:

- El reemplazo del cemento Portland ordinario (CPO) por uno menos contaminante: el cemento sulfoaluminoso (CSA) y;
- La sustitución parcial del cemento utilizado con materiales cementantes suplementarios (MCS), buscando mantener o mejorar sus propiedades mecánicas estandarizadas.



**Ilustración I.2.** Emisiones de CO<sub>2</sub>, directas de la producción de cemento (1970-2050) [9]

Los MCS a utilizar en este trabajo son las cenizas volantes (CV) y las escorias de alto horno (EAH). Estos materiales provienen de desechos industriales. La CV proviene de las plantas generadoras de electricidad y la EAH se obtiene de la fundición del acero en un alto horno, por lo que su producción no genera un impacto directo.

Por otro lado, el cemento sulfoaluminoso (CSA) se conoce como un cemento de baja huella carbono debido a su modo de obtención. El CSA genera una producción de CO<sub>2</sub> entre el 25 y 35% menor que el emitido en la producción de CPO [3], ya que el porcentaje de caliza que se introduce al horno para la fabricación del clinker es destacablemente inferior a aquel del CPO [4]. Además, la temperatura y energía empleada en horno es menor y su composición incluye algunos subproductos industriales [3,7]. Esto lo posiciona como un cementante menos contaminante, que conserva o mejora las propiedades mecánicas estandarizadas del concreto. El CSA cuenta con propiedades específicas ya estudiadas como un fraguado y endurecimiento rápidos y una reducción en la contracción en comparación al CPO, así como una buena resistencia a sulfatos y al calor [3,4,7].

En este trabajo se elaborarán cementos híbridos sulfoaluminosos, con 30% de CSA y 70% de MCS (CV y EAH). Se buscará obtener su correcta síntesis, y una caracterización a edades tempranas (3,5,7 y 28 días) será realizada. Estudios de esta índole no han sido reportados en la literatura, por lo que el estudio se espera que tenga un impacto positivo en la investigación relacionada a esta área de cementos, o de manera más amplia; de la construcción.

## 1.2 Estructura de la tesis

La presente tesis está dividida en cinco capítulos, los cuales están repartidos de la siguiente manera:

**Capítulo II.** Este capítulo presenta los antecedentes de esta investigación. Algunos conceptos como *cemento sulfoaluminoso*, *material cementante suplementario*, *cemento activado alcalinamente* y *cemento híbrido* son descritos, junto con su origen y características. Una descripción sobre los precursores y activadores alcalinos utilizados en este trabajo. Asimismo, la propiedad de reología es abordada, incluyendo sus fundamentos y sus modelos reológicos; así como algunos estudios reológicos reportados pertinentes para el análisis de este trabajo. Por último, los objetivos, la justificación y la hipótesis son mostrados.

El **Capítulo III** describe la metodología utilizada para la realización de este estudio. Las tres secciones que componen el capítulo son 1) precursores, 2) pastas preliminares y 3) pastas definitivas. Aquí se describe la preparación de los materiales, las caracterizaciones empleadas, junto a sus parámetros; y los procedimientos seguidos para los ensayos. El diseño de las pastas para cada estudio es igualmente expuesto.

En el **Capítulo IV** se presentan los resultados y discusiones obtenidos durante este trabajo de investigación. Este capítulo comprende la caracterización de la materia prima, así como la caracterización física, microestructural y mecánica de las pastas híbridas base cemento sulfoaluminoso y ceniza volante/escoria de alto horno.

**Capítulo V.** Por último, este capítulo presenta las conclusiones principales de esta tesis.

## Capítulo II. ANTECEDENTES

En este apartado se presenta una revisión bibliográfica pertinente para este trabajo de investigación. Los temas abordados parten de conceptos fundamentales para la realización de este estudio como: cemento, cemento sulfoaluminoso y materiales cementantes suplementarios. Para entender mejor estos conceptos, también se aborda su modo de obtención, hidratación y algunos factores que pueden influir en su comportamiento, como el contenido de sulfatos o la relación agua/cemento. Enseguida, los precursores usados en este trabajo son descritos, así como su modo de obtención e hidratación. Los activadores alcalinos, composición y modo de empleo en cementos activados alcalinamente son igualmente abordados en este capítulo. Después, se describe de forma breve la definición de un cemento híbrido y algunas de las principales características descritas por la bibliografía. En la siguiente parte se introduce una revisión bibliográfica con respecto a la reología de cementos, fundamentos y modelos básicos. Los factores que afectan la reología en pastas son igualmente descritos. Finalmente, la justificación, la hipótesis y los objetivos de este trabajo de investigación son mencionados.

### 2.1 Cemento

El cemento es un material cerámico, obtenido de la combinación de compuestos inorgánicos, principalmente de arcillas y calizas, las cuales se obtienen de la naturaleza. En la literatura [10] se define como un polvo, que mezclado con agua forma una masa plástica, fácil de moldear (pasta), que fragua con el tiempo y se endurece gradualmente aumentando su resistencia.

El cemento Portland ordinario (CPO) es un cemento convencional utilizado en la construcción. Su producción se lleva a cabo en un horno rotatorio a una temperatura de aproximadamente 1450°C, calentando proporciones seleccionadas de materiales calcáreos y arcillosos u otros materiales conteniendo sílice, alúmina u óxidos de hierro, formando bolas conocidas como clinker. Este material se enfría y se tritura finamente para obtener un polvo, al cual se adiciona sulfato de calcio (yeso) para tener como resultado el cemento Portland comercial [11].

### 2.2 Cemento Sulfoaluminoso

El cemento sulfoaluminoso (CSA) es considerado como un cemento más amigable con el medio ambiente comparado con el CPO, partiendo de sus inferiores emisiones de CO<sub>2</sub> producidas durante su fabricación. Estas emisiones son reducidas en un rango de 0.25-0.35 ton de CO<sub>2</sub> por cada ton de CSA producido [12,13]. La reducción de emisiones se atribuye

en gran parte a la temperatura de clinkerización, la cual es reducida a  $\sim 1250^{\circ}\text{C}$ , lo que equivale a  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de clinkerización del cemento Portland, reduciendo así hasta 0.4 toneladas de emisiones de  $\text{CO}_2$  por cada tonelada de CSA producido [12]. Por otro lado, el consumo de electricidad derivado de la molienda en la producción del clinker CPO es de aproximadamente 0.09 toneladas de  $\text{CO}_2$  por tonelada de clinker producido, mientras que para el clinker de CSA se reduce este consumo de energía gracias a su molienda más fácil (en comparación a un CPO), dando como resultado una reducción de emisión de hasta  $\sim 0.02$  toneladas de  $\text{CO}_2$ .

El CSA contiene altos niveles de ye'elimita (sulfato de trialuminato tetracálcico o también llamada sal de Klein). La fase principal del clinker de CSA es entonces, la  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  (ye'elimita) y su segunda fase más encontrada es  $\text{C}_2\text{S}$  (silicato dicálcico o también conocida como belita) [12,13].

Las propiedades y usos de este tipo de material están influidos por la composición química y mineralógica del clinker, la cantidad y el tipo de portador de sulfato, la relación a/s y la mezcla de CSA con otros materiales (CPO, cenizas, escorias, etc.).

El CSA se desarrolló en los años setentas del siglo anterior en China. Su composición en cementos comerciales contiene 50-80 % peso de ye'elimita y 30-10 % peso de silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ). El Clinker de CSA también tiene las fases CT,  $\text{C}_4\text{AF}$  (ferroaluminato tetracálcico),  $\text{CS}$  (sulfato de calcio anhidro),  $\text{C}_3\text{A}$  (aluminato tricálcico) y otras, donde C =  $\text{CaO}$ , A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S =  $\text{SiO}_2$ ,  $\underline{\text{S}}$  =  $\text{SO}_3$  [12,14,15]. Su contenido de A ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de  $\underline{\text{S}}$  ( $\text{SO}_3$ ) oscila los 30-40 % peso y 8-14 % peso respectivamente. Sin embargo, la literatura [12] menciona la existencia de una amplia variedad de composiciones mineralógicas presentes en los cementos sulfoaluminosos. Dentro de esta amplia variedad, [14,15] nombran algunas como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), gehlinita ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), mayenita ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), ternisita ( $\text{C}_5\text{S}_2\underline{\text{S}}$ ), periclasa ( $\text{MgO}$ ) y sulfato de calcio di-hidratado ( $\text{CSH}_2$ ).

La diversificación de composiciones proporciona diferentes propiedades a edades distintas, por ejemplo, reportes de un CSA con alto contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó el 90% de su resistencia a ocho días tras un día de hidratación, debido a los altos contenidos de  $\text{C}_4\text{A}_3\underline{\text{S}}$  (ye'elimita),  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (mayenita) y CA. Por otra parte, un CSA con mayores cantidades de  $\text{SiO}_2$  desarrolló mayores resistencias mecánicas tras veintiocho días de hidratación, siendo el  $\text{C}_2\text{S}$  el responsable [12].

Es importante recordar que el CSA no busca reemplazar en su totalidad al CPO, ya que económicamente no es factible debido a la alta demanda de aluminio para la fabricación de su clinker. Sin embargo, el CSA está siendo utilizado para aplicaciones especiales. El uso de este material es para aplicaciones donde se busca un fraguado rápido, una resistencia a edades tempranas o una compensación en contracción [12,13]. Después de algunos años, se analizó su uso en aplicaciones estructurales [12]. Además, el interés por el uso de cementos

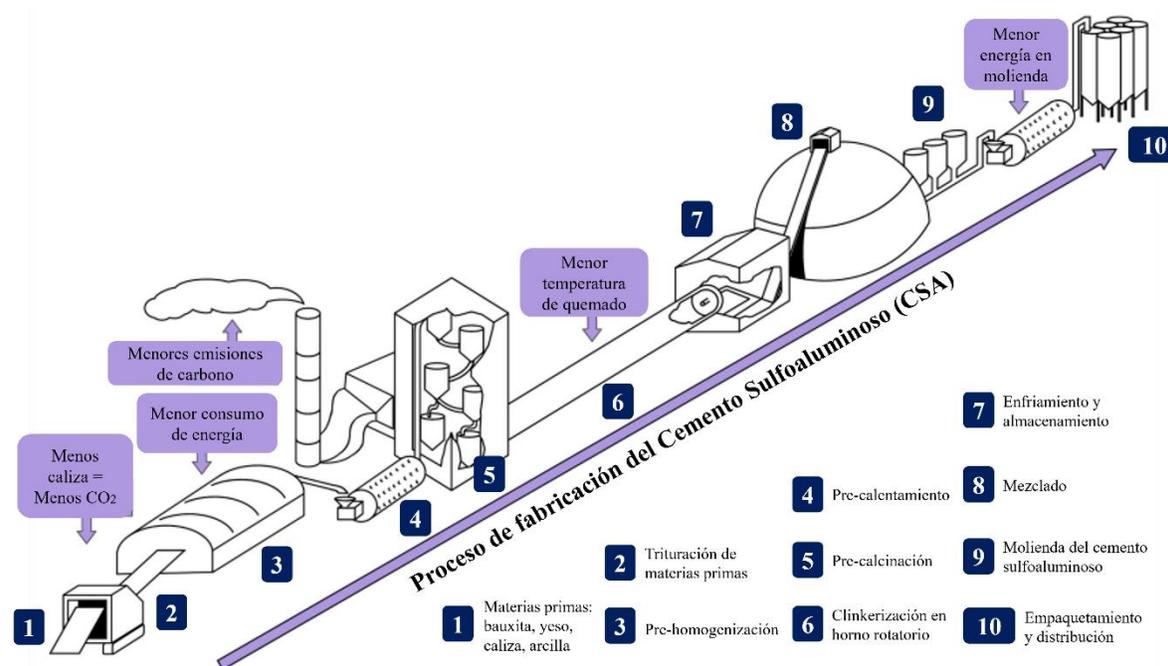
alternativos ha ido aumentando en los últimos años, y con ello, el CSA se ha posicionado como una opción factible debido a sus beneficios medioambientales.

## 2.2.1 Obtención de cemento sulfoaluminoso

### 2.2.1.1 Proceso de fabricación

El clinker que contiene ye'elimita suele producirse mezclando una fuente de calcio, silicio/aluminio y azufre. Los clinkers de CSA se preparan en hornos rotatorios a una temperatura oscilando los 1250-1350°C. Durante la clinkerización, las reacciones dependen de la composición de la mezcla de la materia prima [12]. En la ilustración II.1 se muestra el proceso de fabricación del CSA [16,17], enfatizando sus ventajas frente a la producción del CPO, por ejemplo: un menor consumo de energía y una menor temperatura de quemado.

En [13] se describe su obtención por medio de la mezcla de clinker con diferentes cantidades de un regulador de fraguado de sulfato de calcio como el yeso ( $CSH_2$ ), basanita ( $CSH_{0.5}$ ) o anhidrita ( $CS$ ), o bien una mezcla de ellos. Es por esto, que su proceso de hidratación dependerá de su composición y, además, de la dosificación de sus fuentes de sulfato cálcico [13].



**Ilustración II.1.** Proceso de fabricación del cemento sulfoaluminoso, adaptado de [16,17]

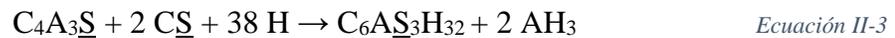
### 2.2.1.2 Materias primas

Como fuente de calcio suele usarse la piedra caliza, arcilla y/o bauxita y yeso. La bauxita es una formación de suelo o roca compuesta principalmente por minerales de hidróxido de aluminio [18]. Otras materias primas son el silicio/aluminio y el azufre. Una disponibilidad

en materiales de desecho industrial que contiene altas cantidades de alúmina (como las cenizas volantes), es clave para una producción económica de CSA.

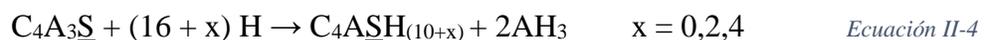
### 2.2.1.3 Hidratación del CSA

Al entrar en contacto el agua con el cemento, tiene lugar el primer efecto llamado humectación del cemento y a su vez, el inicio de la disolución de la ye'elimita ( $C_4A_3\underline{S}$ ). Este proceso exotérmico no puede registrarse en su totalidad en un calorímetro debido al tiempo necesario de mezclado y estabilización [12]. Inmediatamente pasada la humectación, se presenta alguna de las siguientes reacciones:



Donde C = CaO, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S = SO<sub>3</sub>, H = H<sub>2</sub>O [12].

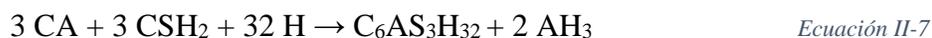
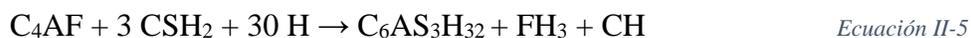
La ecuación II-1 indica la formación de etringita ( $C_6A\underline{S}_3H_{32}$ ) (ver ilustración II.2), también llamada AFt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – tri), por la reacción de  $C_4A_3\underline{S}$  con sulfato de calcio (yeso) soluble y agua. La formación de etringita engloba un proceso de solución-precipitación [19]. Esta reacción también existe en presencia de anhidrita o basanita, aunque a ritmos diferentes, como se muestra en las ecuaciones II-2 y II-3. La formación de etringita continuará mientras los sulfatos de calcio estén presentes. La etringita es la principal fase cristalina de hidratación junto con el hidróxido de aluminio amorfo (gibbsita). Esta otra fase en forma de gel es formada en estas reacciones y se le conoce como gel gibbsita (AH<sub>3</sub>). Este gel precipita como una fase amorfa o poco cristalizada. Cuando ya no existan suficientes sulfatos para reaccionar con la fase ye'elimita, comenzará la siguiente reacción, que es:



En la ecuación II-4 se muestra la reacción que corresponde a la hidratación de la ye'elimita para formar una fase de tipo AFm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – mono) con diferentes contenidos de agua, según su tiempo de hidratación, la relación agua/cemento y el ensamblaje inicial de la fase de cemento. Esta reacción existe cuando se consumen los sulfatos de calcio y es de tipo exotérmica [12].

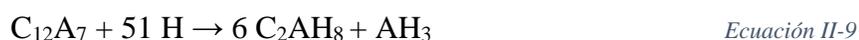
Las dos reacciones descritas previamente son aquellas que tienen lugar en la hidratación temprana del CSA, las cuales son fundamentales para las propiedades del concreto como las altas resistencias tempranas, la formación de una matriz densa y la durabilidad [12].

Teniendo en mente la gran variedad de CSA existentes, la literatura no reporta la descripción de cada reacción de hidratación posible. No obstante, algunas de las fases secundarias también reaccionan con el agua o con el sulfato cálcico lo que contribuye a un endurecimiento rápido, según las siguientes ecuaciones [12]:



Las reacciones mostradas producen AFt y se producen en las primeras horas de hidratación [12].

Más adelante, dependiendo del sulfato cálcico disponible, se pueden tener reacciones alternativas para la hidratación directa de las siguientes fases:

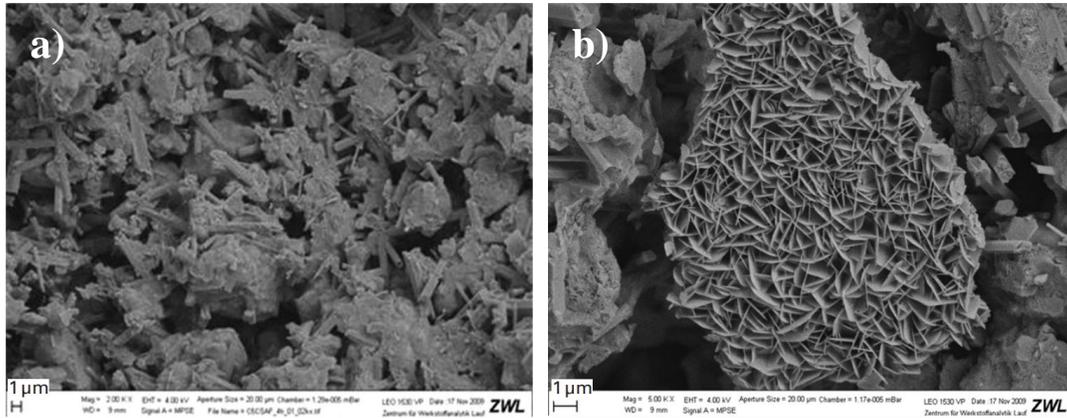


Algunas de estas reacciones también producen hidróxidos de Al o de Fe ( $AH_3$  o  $FH_3$ ) que inicialmente son amorfos, lo que impide que sean detectados por la técnica de difracción de rayos X (DRX). Sin embargo, su existencia puede confirmarse mediante técnicas de análisis térmico [12]. Después de un tiempo, estas fases amorfas ricas en aluminio pueden cristalizar como gibbsita ( $AH_3$ ) [12].

Otra reacción de hidratación que puede existir es la formación de yeso a partir de la basanita y el agua, liberando calor, según la siguiente ecuación:



Durante este proceso de hidratación suelen presentarse tres principales problemas: a) disolución de fases cristalinas anhidras, b) aparición de fases como etringita cristalina (AFt) y geles amorfos como el hidrato de hidróxido de aluminato ( $AH_3$ ) y c) consumo de agua restante. Estas reacciones se mostraron al inicio de esta sección (ecuaciones II-1 a II-5).



**Ilustración II.2.** Microscopía electrónica de crio-barrido a 260 min de hidratación. a) Muestra de cristales aciculares-hexagonales AFt ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{tri}$ ). b) Cristales de capas finas AFm ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{mono}$ ) [12].

Por último, la literatura [13] indica otros productos de hidratación que podrían obtenerse dependiendo de las fases secundarias presentes en los cementos CSA, por ejemplo, geles C-S-H, estratlingita, katoita, monocarboaluminato o hidrogarnet.

#### 2.2.1.4 Contenido de sulfato

El contenido de sulfato añadido al clinker CSA y su reactividad juega un papel importante en el control de la hidratación de la ye'elimita y del desempeño final de pastas/morteros/concretos [12]. Además, la solubilidad del sulfato influirá en la relación de formación de las principales fases hidratadas (AFt y AFm).

Grandes cantidades de sulfato de calcio proporcionan iones de calcio y sulfato suficientes para la formación de altas cantidades de etringita. Esto puede llevar a un comportamiento expansivo debido a la formación de fases tipo AFt dentro de la matriz endurecida. Este es un riesgo importante que existe en la hidratación del CSA, ya que estos materiales pueden contener cantidades elevadas de  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ . No obstante, en la literatura se reporta que en una pasta de cemento sulfoaluminoso, los cristales de etringita se dispersan en la zona de interfase y a granel, por lo que, solo aquella etringita confinada en la zona de interfase es la que provoca expansión. El resto depositado en los huecos no suele provocar expansiones. Por lo tanto, los cristales de etringita formados en soluciones de poros de baja alcalinidad (como aquella del CSA) causarán baja o nula expansión [19].

Por el contrario, cantidades bajas de sulfato de calcio promueven la formación de fases tipo AFm (monosulfoaluminato), una vez que los iones de sulfato se han agotado, lo que se traduce en una fluidez reducida y un aumento en la demanda de agua. Esto puede generar un problema de fraguado prematuro o falso fraguado.

La literatura [13] indica una modificación fuertemente ligada entre la cantidad de sulfato cálcico utilizado, con la relación de masa de etringita a monosulfato y la cantidad de agua

requerida para llevar a cabo las reacciones de hidratación. Asimismo, se reporta una afectación en cantidad de etringita formada debido a la reactividad de sulfato cálcico (solubilidad y velocidad de disolución) a edades tempranas. Todo esto sirvió para esclarecer la gran importancia de la selección de la fuente de sulfato para obtener las propiedades esperadas.

#### 2.2.1.5 *Relación agua/cemento en CSA*

La relación agua/cemento afecta la microestructura de pastas/morteros/concretos, proporcionando agua para hidratar las fases, además de dar porosidad (espacio) para que los productos hidratados puedan precipitar. La relación entre porosidad y el grado de hidratación afecta de manera relevante el comportamiento y rendimiento final del material.

Con una baja relación agua/cemento, la matriz cementante base CSA tendrá una estructura densa de poros, ya que el espacio disponible para crear sus productos de hidratación será inferior. Otra problemática que puede generar una baja relación a/c es la autodesecación, debido a la falta de agua requerida para llevar a cabo la formación de etringita. Esto podría generar un efecto crítico en las propiedades de expansión tardía, ya que grandes cantidades de partículas de cemento quedarán sin hidratar después del fraguado, y que, posteriormente en presencia de agua externa, formará etringita secundaria a partir de la reactividad de las fases anhidras [12]. En caso contrario, una alta relación agua/cemento hará los cementos dimensionalmente estables, aun teniendo altos niveles de  $ye'$  ya que existirá agua suficiente para hacer reaccionar completamente la  $C_4A_3S$  a edad temprana. Sin embargo, la microestructura de estas pastas será más porosa.

La porosidad de pastas está entonces, directamente ligada a la relación a/c. Bajas relaciones a/c llevarán a bajas porosidades, potencializando las resistencias mecánicas. La desventaja de estos sistemas es la pérdida de plasticidad en las primeras horas de hidratación [12]. Lo anterior puede afectar su viscosidad. En el caso opuesto, con altas relaciones a/c provocará microestructuras altamente porosas lo que se traducirá en menores resistencias mecánicas. En la literatura se reportan relaciones agua/cemento muy variadas para la hidratación de CSA. Esto se justifica debido a la diversa composición del CSA, lo que impide definir una demanda de agua general teórica para lograr la hidratación completa. A pesar de la gran variedad de relaciones a/c utilizadas por diferentes autores, el rango de relación a/c más frecuentemente utilizado oscila los 0.5 y 0.6 [12].

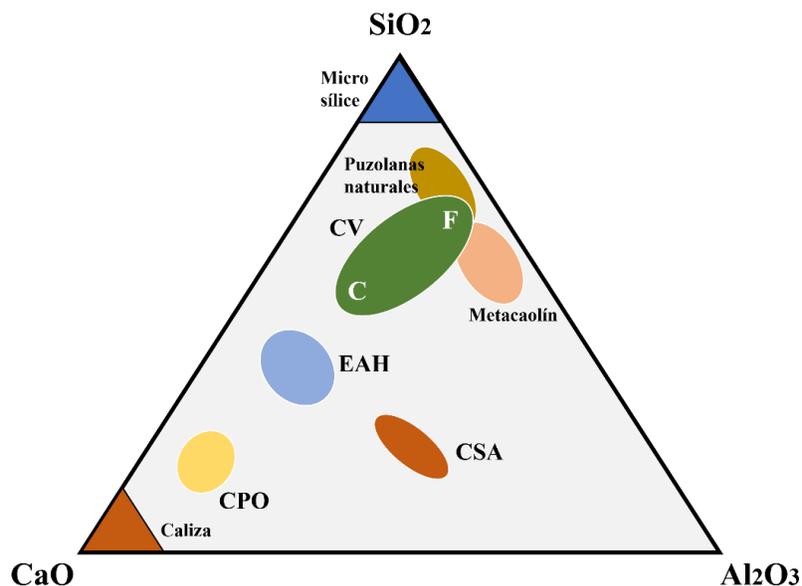
### **2.3 Materiales Cementantes Suplementarios**

Los materiales cementantes suplementarios (MCS) se adicionan al concreto como parte del sistema cementante. Se suelen usar como adición o sustitución parcial del cemento usado, dependiendo de las propiedades de cada material y de las propiedades esperadas. Además, usualmente se usan para mejorar una propiedad particular del concreto; resistencia a la reactividad álcali-agregado, así como la optimización de las propiedades propias del

concreto. Sin mencionar, el punto de vista de la conservación del medio ambiente y de la energía [11].

Estos materiales cementantes suplementarios pueden tener distintos procesos de hidratación de acuerdo con efectos de a) disolución, el cual es un proceso que ocurre al reemplazar parte del cemento con un agregado mineral, lo que disminuye la cantidad total de cemento y aumenta la proporción de agua respecto al cemento, lo que resulta en una menor formación de productos hidratados del cemento para un mismo nivel de hidratación; b) físico, este proceso existe cuando se rellenan espacios entre partículas de cemento, alterando la porosidad inicial, lo que puede cambiar la cantidad de agua necesaria para la trabajabilidad, según la granulometría y proporción de las adiciones; y c) químico, el cual se forma a partir de la reacción entre el material cementante suplementario y el hidróxido de calcio, una vez que se han producido las reacciones de hidratación. Estos tres procesos fueron resumidos según lo reportado por [20,21].

En la figura II.1 se presenta el diagrama ternario  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  para algunos de los MCS. En el diagrama pueden apreciarse los materiales utilizados en este estudio: CSA, CV y EAH. Esto permite visualizar las relaciones de óxidos de estos materiales con respecto a aquellos convencionales como el CPO o bien, sus materias primas como la caliza. Esto permite un mejor entendimiento sobre las posibles reacciones que pueden resultar tras adicionar estos MCS en la producción de sistemas híbridos.



**Figura II.1.** Diagrama ternario  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  para algunos de los MCS. Adaptado de [22,23]

### **2.3.1 Ceniza Volante**

La ceniza volante (CV) es un aluminosilicato mayormente amorfo. La CV es descrita como un vidrio de silicato conteniendo sílice, alúmina, hierro y calcio como constituyentes mayoritarios, y magnesio, azufre, sodio, potasio y carbono como minoritarios [24].

Dentro de sus características, la literatura [24] menciona que la CV es un polvo finamente dividido parecido al cemento Portland con partículas típicamente esféricas y vítreas [19,25]. La composición química depende de la composición mineral de la parte inorgánica del carbón, según [26]. Igualmente, una composición con relativamente pocas fases minerales es mencionada, siendo no más de cinco o seis componentes: minerales arcillosos, pirita, cuarzo y uno o dos carbonatos de calcio, hierro y magnesio.

El tamaño de la partícula CV varía entre poco menos de 1  $\mu\text{m}$  y los 100  $\mu\text{m}$ , teniendo un promedio de 20  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, su densidad relativa varía entre 1.9 y 2.8 y su color es generalmente gris o marrón [19,27].

La dosificación depende de su reactividad y de los efectos deseados en el concreto [24]. Dentro de las propiedades puzolánicas de la ceniza volante, las cruciales para una buena calidad del material son: bajo contenido de carbono, alto contenido en vidrio, bajo contenido en álcalis y alta finura [10].

Este material es factible como material base en la fabricación de cementos activados alcalinamente debido a su alta producción a nivel mundial, siendo de aproximadamente 1000 millones de toneladas producidas anualmente [28].

#### *2.3.1.1 Proceso de obtención*

A partir de lo reportado en la literatura [19,25,27] se describe la ceniza volante como un subproducto de la combustión del carbón pulverizado en plantas generadoras de electricidad. Durante la combustión, sus impurezas se funden en suspensión y se transportan hacia afuera de la cámara por los gases de escape gracias a precipitaciones electrostáticas o mecánicas. En este proceso, el material fundido se enfría y se solidifica en forma de pequeñas esferas vítreas llamadas cenizas volantes. Después, se colectan con precipitadores electrostáticos o de filtros de bolsa.

#### *2.3.1.2 Hidratación de la CV*

Para su correcta activación, se recomienda  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para reaccionar con agua a temperatura ambiente, formando compuestos de silicato de calcio y aluminato de calcio capaces de desarrollar resistencia [27].

### **2.3.2 Escoria de Alto Horno**

Los autores [25,27] indican que la escoria de alto horno (EAH) se produce de la escoria siderúrgica de alto horno, la cual es un cemento hidráulico no metálico que contiene silicatos y aluminosilicatos de calcio.

La escoria granulada de alto horno molida tiene un tamaño de partícula que oscila los 45  $\mu\text{m}$ , con una densidad relativa entre 2.85 y 2.95. Su composición química puede variar en un amplio rango dependiendo de la naturaleza del mineral, de la composición de la caliza, del consumo de coque y del tipo de hierro fabricado [26].

#### 2.3.2.1 *Proceso de obtención*

La escoria se desarrolla durante el proceso de fundido del acero en un alto horno (a 1500°C), después se enfría en agua rápidamente para prevenir la formación de cristales de gran tamaño, formando este material granulado vítreo. La literatura [19,25] describe el proceso de obtención radicando en el funcionamiento de un alto horno, cuando el mineral de óxido de hierro se reduce a ion metálico, al mismo tiempo que los componentes de sílice y alúmina se combinan con cal y la magnesia, para formar una escoria fundida que se acumula sobre el hierro fundido en la parte inferior del horno. Finalmente, la escoria de alto horno sale del horno como una corriente fundida a una temperatura que oscila entre los 1400 y 1500°C. La transformación en productos aptos para diferentes usos depende de su tratamiento posterior. Dicha escoria tendrá diferentes propiedades según el proceso de enfriamiento. Para confirmar lo anterior, es pertinente resaltar que la literatura [24] menciona propiedades hidráulicas distintas entre escorias enfriadas por aire y escorias enfriadas por agua.

#### 2.3.2.2 *Hidratación de la EAH*

Este material se hidrata y endurece de forma similar al cemento Portland en presencia de agua y un activador (NaOH o CaOH) [24]. A su vez, la literatura [26] menciona que la escoria finamente molida, normalmente escoria granulada de alto horno, puede activarse mediante una solución de hidróxido sódico o potásico, o carbonato, pero preferentemente mediante silicato (vidrio de agua).

Para un completo análisis de la escoria de alto horno es importante evaluar el grado de reactividad y/o hidráulica. Para ello se cuenta con diferentes indicadores empíricos (índice de basicidad e índice de hidráulica) que son usualmente utilizados para correlacionar el análisis químico y las propiedades técnicas de escorias de alto horno [29].

##### 2.3.2.2.1 *Basicidad de escorias*

El índice de basicidad se determina a partir de su composición química. A continuación, se muestran algunas ecuaciones para determinar el índice de basicidad (p):

$$p1 = \frac{CaO}{SiO_2} \quad p2 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} \quad p3 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

*Ecuaciones II-12. Ecuaciones para obtención de índice de basicidad*

Según la literatura [29–32] cuando el índice de basicidad es  $> 1$ , las escorias son consideradas *básicas*, suelen ser más reactivas químicamente y tener un mayor potencial hidráulico, lo que las vuelve un material atractivo para su uso como precursor en cementos activados alcalinamente.

### 2.3.2.2.2 Hidraulicidad de escorias

Las escorias de alto horno son reconocidas por tener una capacidad hidráulica latente, lo que significa que cuando están finamente molidas y son amasadas con agua tienen la capacidad de fraguar y endurecer en largos periodos de tiempo. El índice de hidraulicidad (F) se puede calcular con la ayuda de su composición química, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$F1 = 100 - SiO_2 \quad F2 = \frac{100 - SiO_2}{SiO_2} \quad F3 = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$$
$$F4 = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3 - 10}{SiO_2 + 10} \quad F5 = \frac{CaO + 1.4 MgO + 0.64 Al_2O_3}{SiO_2}$$
$$F6 = CaO + 0.5 MgO + Al_2O_3 - 2.05$$

*Ecuaciones II-13. Ecuaciones para obtención de índice de hidraulicidad*

Cabe mencionar que el índice F3 es uno de los más usados para conocer la hidraulicidad de las escorias [31,32], cuyo valor debe ser mayor o igual que 1 – 1.4. El autor [31] también menciona que cuanto más desordenada es la estructura del material, mayor será su hidraulicidad, por lo que un alto nivel de ésta, es considerado un alto nivel de reactividad de la escoria.

## 2.4 Cementos Activados Alcalinamente

Un aglutinante activado por álcali requiere la adición de un componente alcalino en forma acuosa. Estos componentes suelen ser soluciones alcalinas en forma de hidróxidos y silicatos de metales alcalinos concentrados [33].

Las principales fases aglutinantes de estos cementos activados alcalinamente (CAA) se derivan de la reacción de aluminosilicatos procedentes de arcillas calcinadas, cenizas volantes de carbón y/o escorias metalúrgicas, con una solución alcalina que acelera el proceso de reacción e induce la formación de fases aglutinantes fuertes e insolubles. Asimismo la literatura [33] menciona que hoy en día se desarrollan y definen como materiales aptos para la industria de la construcción que a su vez, ayudan a la conservación del medio ambiente.

En la literatura [34] se reporta un trabajo significativo para la comprensión de los CAA, según Glukhovsky, quien los clasificó principalmente en dos grupos: sistemas de “enlace alcalino”  $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  y sistemas de enlace álcali-alcalino-tierra  $Me_2O-MO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (donde Me: Na, K, etc., y M: Ca, Mg, etc.), centrándose las investigaciones de las últimas décadas, en aquellas del segundo grupo. En la literatura [34] se recopila una significativa cantidad de trabajos reportados con respecto a los CAA; clasificación, características e impacto en la actualidad. Por otro lado, García-Lodeiro [35] resume el mecanismo propuesto por Glukhovsky, para las reacciones producidas en la activación

alcalina de aluminosilicatos (pudiendo ser CV, EAH, etc.), en tres etapas: a) Destrucción-Coagulación, b) Coagulación-Condensación y, c) Condensación-Cristalización.

#### **2.4.1 Precursores**

Entre los principales precursores utilizados en CAA se encuentran la ceniza volante y la escoria de alto horno. Estos materiales cementantes suplementarios (MCS) ofrecen ventajas sobre funcionamiento e impacto ambiental en comparación a un cemento Portland ordinario en aplicaciones del área de la construcción, principalmente para resistencias altas a sulfatos [33]. El uso de escorias de alto horno en cementos data a los años 1870s en Francia y Alemania, y la ceniza volante fue utilizada alrededor de los 1930s en Estados Unidos. Para el precursor CV, [28] menciona la diversificación de autores quienes reportan evoluciones en resistencias mecánicas de pastas y morteros base ceniza activada alcalinamente. Asimismo, una influencia ocasionada principalmente por la dosificación de la mezcla y las condiciones de curado es descrita, evidenciando una variación en las propiedades de la ceniza volante activada alcalinamente.

Algunas de las ventajas reportadas en CAA son descritas por algunos autores, por mencionar, altas resistencias mecánicas a edades tempranas (un día), las cuales siguen aumentando de forma lenta con el paso del tiempo, buena durabilidad frente a ataques químicos de medios agresivos como el agua de mar, ataque por sulfatos, ataques ácidos, además, son resistentes a temperaturas elevadas, tienen menor calor de hidratación, inmovilizan residuos nucleares y tienen mayor ahorro de energía [28,30,33,36].

### **2.5 Activadores Alcalinos**

Los activadores químicos son necesarios para iniciar las reacciones en los CAA, por lo general, se usan hidróxidos alcalinos o silicatos de alto pH.

#### **2.5.1 Soluciones de hidróxido-alkalino**

Los hidróxidos más utilizados para una síntesis de cementos activados alcalinamente son de sodio y/o potasio [33,37]. Los hidróxidos alcalinos se producen electrolíticamente a partir de sales de cloruro, lo que introduce a los cementos activados alcalinamente un consumo de energía y emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a este proceso.

Provis [37] resalta una escasa existencia de publicaciones sobre el uso de pequeñas proporciones de uno o ambos de estos activadores. Las propiedades para considerar en estos activadores son esencialmente la viscosidad y el calor de disolución. El calor de disolución es relevante debido a un incremento significativo en la temperatura de soluciones conteniendo concentraciones elevadas de alguno de estos o ambos activadores, lo cual sería un problema. Sin embargo, el calor real liberado en la disolución no será significativo en la preparación de la mezcla debido a su bajo porcentaje. El NaOH tiene un aumento en su

entalpía depreciable a temperatura ambiente, sin embargo, esto aumentaría en función del incremento de la temperatura.

Asimismo, [37] señala que el calor de disolución aumenta proporcionalmente con el tamaño del catión, por lo que, las soluciones con altos niveles de KOH van a tener un calor de disolución mayor a aquellos observados para NaOH.

Los materiales base CV activados por hidróxidos suelen requerir un curado térmico (60°C o más, dependiendo la naturaleza de la CV). Esto es aceptable en la producción de concreto prefabricado, pero difícil para aplicaciones *in situ* [33].

#### 2.5.1.1 *Hidróxido de Sodio*

El hidróxido de sodio (NaOH) es uno de los hidróxidos activadores más comunes utilizados para síntesis en CAA. Es el más barato y el más disponible de los hidróxidos alcalinos [37]. También tiene una baja viscosidad. Su solubilidad a 25°C es de 53.3 % peso (28.57 m<sup>1</sup>).

El uso de este activador tiende a formar estructuras zeolíticas [37], especialmente en curados de periodo largo en condiciones húmedas o en un periodo corto a temperatura elevada. A su vez, el fenómeno de eflorescencia (formación de cristales blancos de carbonato sódico o bicarbonato) es un problema frecuente en materiales de esta índole con concentraciones muy elevadas en soluciones de hidróxido. Esto se debe a una reacción de álcali con el CO<sub>2</sub> atmosférico. Este problema es antiestético, pero no daña la estructura del material.

#### 2.5.1.2 *Hidróxido de Potasio*

El hidróxido de potasio (KOH) es un activador comúnmente utilizado para cementos activados alcalinamente. La solubilidad del KOH a 25°C es de aproximadamente 60 % peso (21 m) [37]. La formación de zeolita es también encontrada en sistemas con este activador. En la literatura [37] se reporta una cristalización suprimida en sistemas KOH/CV en comparación con sistemas NaOH/CV. Un problema también discutido es la carbonatación en materiales activados con KOH.

### 2.5.2 **Soluciones de silicato-alcalino**

Los silicatos alcalinos se producen a partir de sales de carbonato y sílice mediante fusión para formación de vidrio. Después el vidrio se disuelve en agua caliente para formar una solución viscosa y pegajosa, también conocida como vidrio líquido.

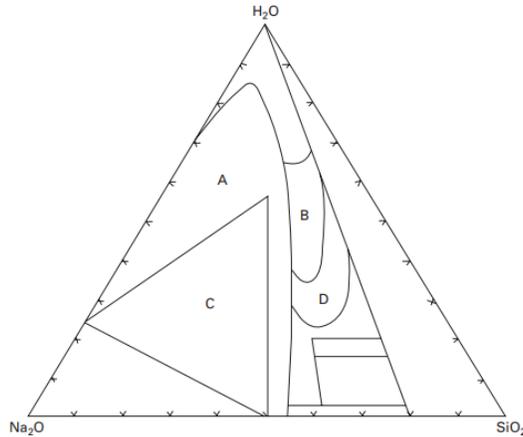
Por otro lado, una mejor trabajabilidad es mencionada para los materiales activados con silicatos debido a una mayor viscosidad en soluciones de este activador, en comparación a las soluciones de hidróxidos alcalinos [33].

---

<sup>1</sup> Molalidad. Cantidad de moles de soluto presentes en un kilogramo de solvente.

### 2.5.2.1 Silicato de Sodio

El silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) es una sustancia que al entrar en contacto con el agua se disuelve en ella para terminar formando una solución alcalina. El uso de este activador complementa la activación de cementos activados alcalinamente, en combinación con un hidróxido. Las diferentes regiones del sistema ternario  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (ilustración II.3) son descritas a detalle [37]. Todas las composiciones de soluciones de silicato de sodio comúnmente usadas se encuentran en la región en la que se espera una precipitación de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .



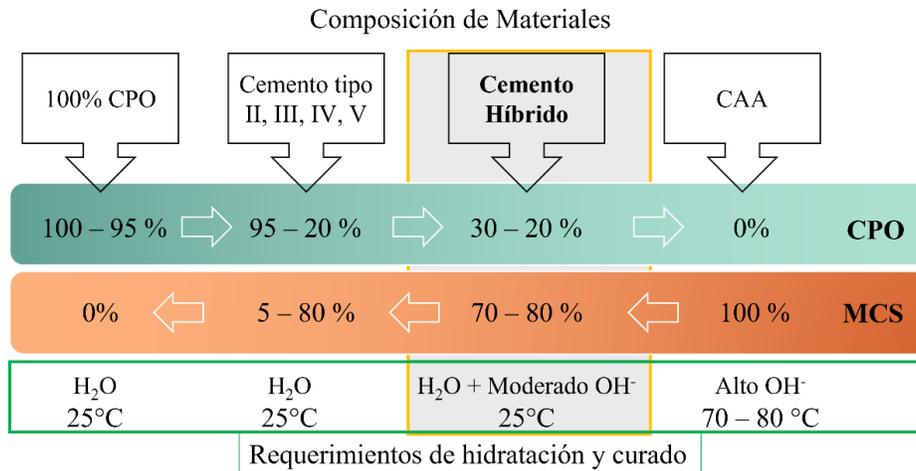
**Ilustración II.3.** Regiones de composición que conducen a diferentes tipos de producto en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , a temperatura ambiente, Vail (1952)

A. Fernández-Jiménez y A. Palomo [38] reportan una clara mejoría en resistencias mecánicas de pastas que son activadas mediante silicato de sodio, sin embargo, igualmente resaltaron una disminución en la trabajabilidad. Esto ha podido ser estudiado en este trabajo. Los resultados se reportan en el Capítulo IV.

## 2.6 Cementos Híbridos

Los cementos híbridos son cementos activados alcalinamente con  $\leq 30\%$  cemento y  $\geq 70\%$  de cementos activados alcalinamente base MCS. Estudios sobre los fundamentos y el factor clinker de este tipo de cemento han sido reportados desde aproximadamente el año 2012 [35,39,40].

La figura II.2 muestra un diagrama con las composiciones de los diferentes materiales cementantes. En ella, se aprecia el porcentaje de CPO que contiene cada material, así como sus condiciones de hidratación y curado. En el caso de este trabajo de investigación, los cementos híbridos tendrán CSA y no CPO. Sin embargo, la figura es de ayuda para el mejor entendimiento del tema.



**Figura II.2.** Clasificación de materiales con respecto a su composición, énfasis en cemento híbrido. Adaptado de [41]

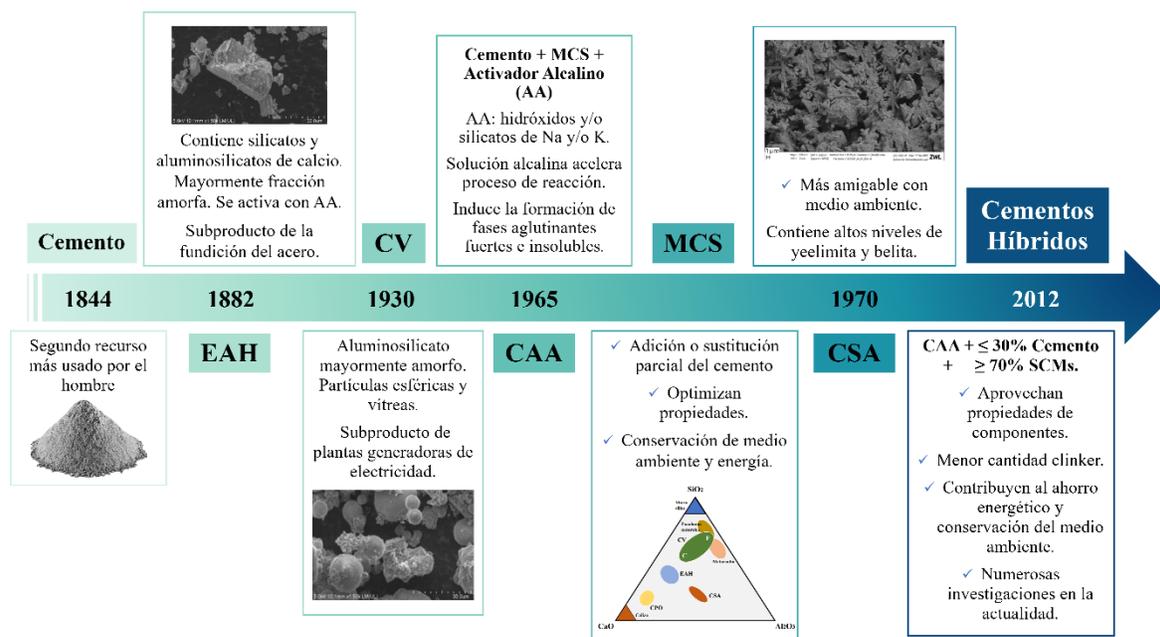
Los cementos híbridos tienen las siguientes características [40,42,43]:

- Versatilidad.
- Aprovechan las propiedades de las materias primas que lo componen.
- Reducen cantidad de clínker en la mezcla.
- Contribuyen al ahorro energético y conservación del medio ambiente.

Además, los cementos híbridos son objeto de numerosas investigaciones en la actualidad y prometen desarrollar características similares o superiores a aquellas del CPO.

Algunos ejemplos de cementos híbridos binarios estudiados son mencionados por Shagñay *et al.* [42], haciendo énfasis en aquellos que son cemento Portland + cementos de aluminato de calcio, cemento Portland + cementos belíticos sulfoaluminosos y cemento Portland + cementos de aluminosilicato alcalinamente activados. También se reporta por diversos autores, para el último sistema binario, una fomentación a la precipitación de los geles (N,C)-A-S-H, N-A-S-H y C-A-S-H a temperatura ambiente, conocidos por su gran aporte al buen desarrollo de resistencia mecánica, y los cuales dependen de los precursores usados y sus porcentajes [41,42,44 – 46]. Shi *et al.* [34] realizaron una recopilación de trabajos reportados a lo largo del tiempo en cuanto a cementos se refiere, haciendo énfasis en aquellos que pudieran ser una alternativa factible ante el CPO. En este aspecto, los cementos híbridos son destacados por ser materiales tecnológicamente viables para su aplicación en la construcción. Asimismo, algunos autores afirman una consideración a los cementos híbridos como alternativa a los sistemas convencionales de CPO [35,41,47,48], o bien en aplicaciones más específicas [49,50], debido a las características de esta nueva generación de cementos. A partir de lo mencionado por Palomo *et al.* [44] se puede clasificar los cementos híbridos en dos grupos: A, donde se encuentran los materiales que cuentan con un bajo nivel de cemento Portland y un alto nivel (~70%) de adiciones minerales (cemento + EAH, cemento + CV,

cemento + EAH + CV, y otros); grupo B, que comprende los materiales que no contienen cemento Portland (EAH + CV, escoria fosforosa + EAH + CV, y otros). Con el objetivo de presentar un resumen de este capítulo, se presenta la figura II.3 donde se observa una línea del tiempo con los conceptos aquí mencionados, resaltando algunas de sus características principales, así como los años aproximados en los que la literatura reporta su incorporación a los materiales de construcción, o bien, al mundo de la investigación.



**Figura II.3.** Línea del tiempo abarcando los conceptos vistos en el Capítulo II

A pesar de la basta literatura aquí mencionada, actualmente no se reportan cementos híbridos base CSA y EAH/CV con silicato de sodio e hidróxido de sodio, y silicato de sodio e hidróxido de potasio, como activadores. No obstante, a continuación, se presentan algunos trabajos que han sido reportados para cementos híbridos base EAH/CV y CPO.

### 2.6.1 Cementos híbridos base CV

Un sistema híbrido con 70% CV y 30% CPO activado alcalinamente mediante NaOH y silicato de sodio mostró que, en la presencia de aluminio, un gel C-S-H sigue el comportamiento  $C-S-H \rightarrow C-(A)-S-H \rightarrow C-A-S-H$ , y que, en la presencia de suficiente calcio, un gel N-A-S-H se comporta según  $N-A-S-H \rightarrow (N,C)-A-S-H \rightarrow C-A-S-H$  [45]. El autor menciona que estos geles no comprometen el comportamiento mecánico (resistencia a compresión) del cemento, pues sus resistencias a la compresión (RC) aumentan conforme el tiempo. Ambas tendencias son atribuidas al efecto de que el gel C-A-S-H es el más termodinámicamente estable. Otro trabajo fue reportado con cementos híbridos conteniendo ceniza volante, metacaolín y Portland en diferentes porcentajes, conservando para el CPO un 20%, y usando NaOH y silicato sódico como activadores alcalinos [48]. Los resultados mostraron una síntesis exitosa obteniendo RC similares a las de un CPO. Por último,

Barboza-Chavez [48] reporta un buen comportamiento de la CV en presencia de activadores alcalinos. Los geles encontrados fueron N-A-S-H y C-(N)-A-S-H. Asimismo, Palomo *et al.* [47] resume a partir de otros trabajos que, en cementos con 30% de CPO y 70% CV (tipo F) los productos de hidratación son el gel C-S-H, que en presencia de Al y álcalis se convertirá en gel (C,N)-A-S-H; y el gel N-A-S-H, que en presencia de Ca tenderá a formar el gel (N,C)-A-S-H. Un estudio enfocado en sistemas híbridos base CV (70-80%) + CPO (20-30%), con activación alcalina sódica reportó una formación del gel C-A-S-H a partir del gel convencional C-S-H (producto de hidratación del CPO) en presencia de Al y Na. A su vez, el Ca existente en el sistema modificó la estructura de un gel N-A-S-H (producto de la hidratación de la CV) en un gel (N,C)-A-S-H [51].

### **2.6.2 Cementos híbridos base EAH**

Un cemento híbrido base escoria granulada de alto horno (80%) y CPO (20%) con activación alcalina de NaOH más silicato de sodio fue reportado con resistencias a la compresión 4.5 o hasta 10.8 veces mejor que un sistema de referencia (CPO 100%), con activación alcalina de NaOH y NaOH más silicato de sodio respectivamente, a edades de hidratación tempranas [52]. Además, el autor describe una microestructura densa y compacta, presentando los geles C-S-H, C-A-S-H y gehlenita hidratada. En este trabajo se reporta un mejor comportamiento de los sistemas cuando se tiene una mezcla de ambos activadores (hidróxido y silicato).

La literatura [49] reporta trabajos con éxito para probar cementos híbridos en aplicaciones, por ejemplo: protección pasiva contra incendios de estructuras de acero (20% CPO + 80% CV/EAH + sulfato de sodio). Otros trabajos han reportado resultados que aún necesitan futuras investigaciones para mejorar su posible aplicación, por ejemplo, concretos base cementos híbridos para su uso convencional en la construcción *in situ* (20-30% CPO + 70-80% EAH + NaOH y silicato sódico) [53]; donde su principal problemática fue la baja trabajabilidad presentada por estos concretos. Con esto se corrobora la importancia de estudios enfocados en la reología de pastas híbridas en sus primeras horas de hidratación.

### **2.6.3 Hidratación de CSA en medios alcalinos**

Un estudio buscó la síntesis de CSA en tres diferentes medios: agua, 8-M NaOH y 4 (% en peso) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [42]. El autor reportó una cinética de hidratación acelerada en la presencia de álcalis, teniendo como consecuencia menores RC, frente al sistema de referencia sintetizado con agua. La presencia de etringita fue encontrada para aquellos sistemas realizados con agua, a diferencia de aquellos hidratados en condiciones alcalinas, donde el hidrato encontrado para el cemento CSA fue la fase “U”. Asimismo, Tambara [54] encontró thenardita y la fase “U” en CSA hidratado en medios alcalinos (NaOH) con pH elevados (>12), a la edad de 28 y 90 días.

## 2.7 Reología de cementos

### 2.7.1 Importancia en cementos

La alta resistencia mecánica, estabilidad dimensional y durabilidad son las principales características del desempeño final de los materiales base cemento. Con el objetivo de alcanzar este rendimiento, el control de las propiedades reológicas de los productos en fresco es necesaria [12]. Aranda y De la Torre [12] también resaltan una frecuente caracterización reológica de cementos mediante su trabajabilidad. La trabajabilidad de pastas de cementos es un índice que indica qué tan fácil se mezcla o se transporta, asimismo, es un indicativo de su habilidad para rellenar huecos.

A su vez, en la literatura [13,55] se reporta que un adecuado control del comportamiento reológico en pastas de cemento es un punto clave para poder mejorar la trabajabilidad en morteros y concretos, y para obtener mezclas más homogéneas y por ende, con mejores propiedades mecánicas en general y más específicamente, con mejores resistencias a compresión. Además, el estudio reológico de estos materiales permite optimizar el proceso de mezclado, ayudando por consecuencia a tener una mejor transportación, colado y compactado *in situ* [55,56]. Igualmente, una evaluación de la evolución del fraguado de pastas de cemento, mediante el seguimiento de sus valores de viscosidad; midiendo los tiempos de hidratación muy tempranos, es mencionada por la literatura [13]. Lo anterior permite conocer y controlar el comportamiento de pastas frescas de cemento.

Para el caso de cementos con sistemas de alto nivel en la fase ye'elimita, las primeras horas de hidratación son muy importantes debido a la gran cantidad de etringita formada. La plasticidad/trabajabilidad dependen fuertemente de esta reacción de hidratación [12].

La falta de resultados reportados sobre estudios reológicos en cementos activados alcalinamente sigue siendo un área que requiere atención, visto desde un punto científico y tecnológico [36].

### 2.7.2 Fundamentos de la reología

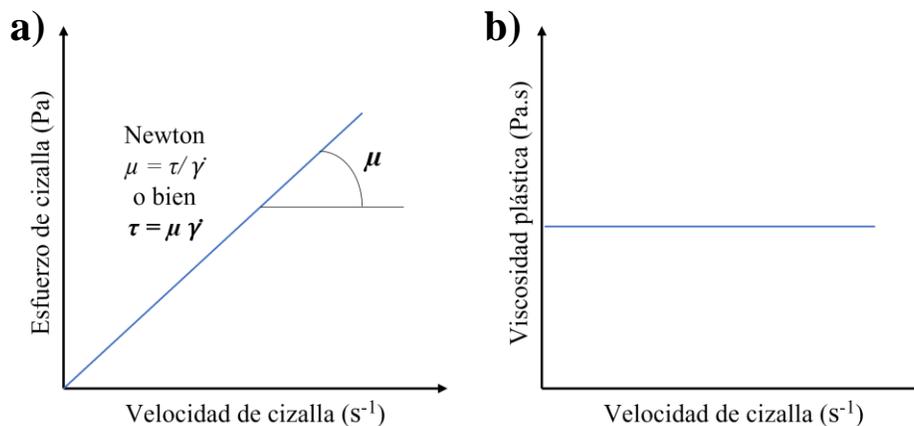
Robert Hooke anunció la ley de la deformación en 1678, "*Ut tensio sic vis*", es decir, la deformación de un cuerpo es proporcional al esfuerzo cortante que la produce. Después, en 1685 Isaac Newton anunció la ley del flujo de fluidos que establece que la velocidad de deformación del fluido es proporcional a la tensión de cizallamiento. Sin embargo, fue hasta 1929 cuando se adoptó la definición de reología [57].

La reología es la ciencia que estudia el flujo de la materia [57], también puede definirse como el estudio del comportamiento del flujo [58]. En reología se suelen utilizar diversos experimentos con pequeñas deformaciones. Dentro de las técnicas más utilizadas están la relajación de tensiones, la fluencia y las oscilaciones sinusoidales [59].

El flujo es frecuentemente estudiado y medido por medio del cizallamiento y los parámetros de éste. Los parámetros reológicos más utilizados son el esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) y la velocidad de deformación o velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ), los cuales se calculan a partir de la medición del torque y la velocidad de flujo. La viscosidad o más bien conocida como coeficiente de viscosidad ( $\mu$ ) se mide en Pa·s según el SI y ésta representa la resistencia del material a fluir [58]. La viscosidad se define como:

$$\mu = \tau / \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación II-14}$$

Los fluidos suelen caracterizarse de manera general como newtonianos o no newtonianos. Los primeros son aquellos que presentan una viscosidad independiente de la velocidad de cizalla y del esfuerzo (figura II.4-a), además, la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla (figura II.4-b) y el tiempo. Estos fluidos se ven influidos únicamente por la temperatura y la presión. Los fluidos no newtonianos son fluidos cuya viscosidad es función de la velocidad de deformación. Existen algunos tipos de fluidos no newtonianos como Bingham (comportamiento plástico), fluidificantes (pseudoplástico) y dilatantes [58,60,61].



**Figura II.4.** Comportamiento de fluidos newtonianos: a) Curva de flujo, b) Curva de viscosidad

El modelo reológico de Bingham es uno de los más simples para describir un flujo no newtoniano. Además, es uno de los modelos al cual se ajustan materiales cementantes como pastas, morteros y concretos. Para este modelo, se sigue la siguiente ecuación:

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación II-15}$$

Donde  $\tau$  es el esfuerzo de cizalla,  $\tau_0$  es el esfuerzo umbral de cizalla,  $\mu$  es el coeficiente de viscosidad y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizalla.

El esfuerzo umbral de cizalla es un valor que corresponde al esfuerzo inicial que se debe superar para que el material fluya. Suele asociarse a la floculación. Por otro lado, la viscosidad (que puede entenderse como la pendiente de la recta) se asocia al tamaño de los flóculos [62].

Por otro lado, los fluidos fluidificantes o también conocidos como pseudoplásticos (shear thinning) son otro tipo de fluidos no newtonianos. Estos materiales presentan una disminución en la viscosidad cuando se incrementa la velocidad de cizalla.

En el caso contrario, encontrando materiales que tengan un aumento de viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla, estos se denominan fluidos dilatantes (shear thickening). Para el modelo matemático de estos fluidos, la viscosidad, llamada viscosidad aparente, se entiende como la tangente en cada punto de la curva de flujo. Estos fluidos se ajustan a la ley de potencia y se pueden calcular mediante:

$$\tau = K + \dot{\gamma}^n \quad \text{Ecuación II-16}$$

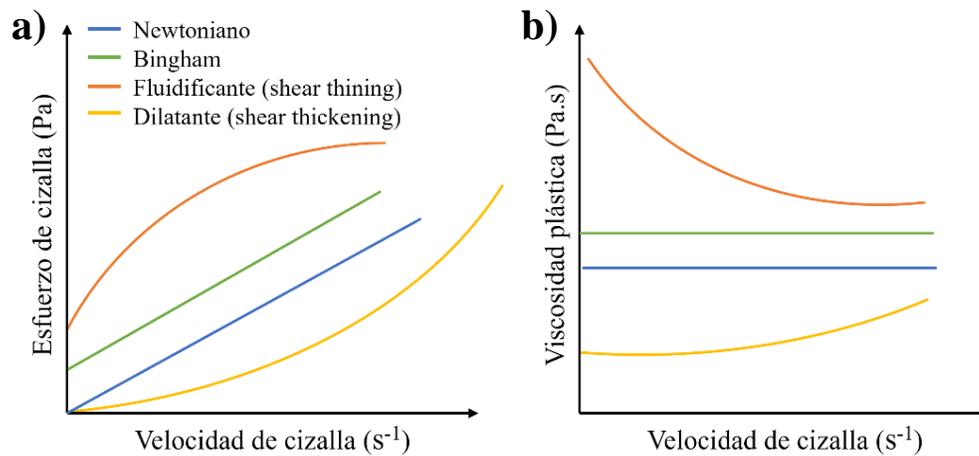
Donde K es un factor de consistencia y n es el índice de fluidez.

Por último, el modelo Herschel-Bulkley es un modelo reológico que se utiliza cuando el material se rige por la ley de la potencia, y además, presenta un valor de esfuerzo umbral de cizalla. Algunos autores reportan un buen ajuste de este modelo para pastas de cementos [58,63]. Su modelo matemático se puede describir con la siguiente ecuación:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Ecuación II-17}$$

La figura II.5 representa, a modo de ejemplo, las curvas de flujo y viscosidad de cada uno de los modelos reológicos vistos en esta subsección.

Otros modelos reológicos utilizados para el análisis de pastas de cemento, y sus ecuaciones matemáticas, son mostrados en [55].



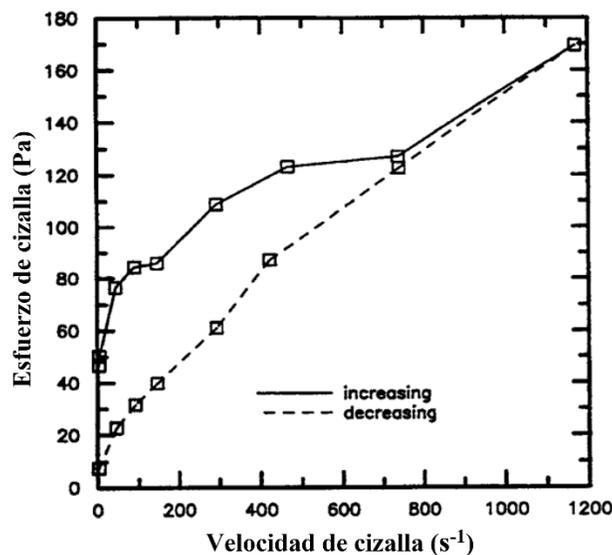
**Figura II.5.** Curvas de: a) Flujo y b) Viscosidad, de los diferentes comportamientos reológicos

Un fenómeno que puede presentarse en fluidos no newtonianos es la tixotropía, o su opuesto, la anti-tixotropía. La tixotropía ocurre cuando la viscosidad del material cambia con el tiempo mientras la muestra es sometida a una velocidad de cizalla. Este fenómeno suele producir

histéresis en los resultados obtenidos por el reómetro [58], por lo que puede observarse gráficamente (ver ilustración II.4). La tixotropía es reversible, es decir, al eliminar la velocidad de deformación, volverá gradualmente a su valor inicial. Este fenómeno suele acompañar al comportamiento pseudoplástico.

Entonces, un fluido tixotrópico es aquel que presenta una disminución de viscosidad cuando se aplica un esfuerzo de cizalla, debido a modificaciones en la estructura del material, y se recupera al quitar dicho esfuerzo, recuperando su estructura original a través del tiempo [60]. Por el contrario, un fluido anti-tixotrópico es aquel que demuestra un aumento en la viscosidad al aplicar una velocidad de cizalla constante durante un periodo de tiempo. Una forma de medir la tixotropía es a través del cálculo del área dentro del bucle de histéresis generado en una gráfica donde se represente el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla. A mayor área, más tixotrópico es el material.

A pesar de que algunos materiales cementantes presenten un comportamiento tixotrópico, es de importancia recordar que esto podría existir únicamente en sus primeros minutos u horas de hidratación, ya que, con el paso del tiempo, a partir del primer contacto del cemento y el agua, se llevarán a cabo reacciones de hidratación irreversibles. Por esto la trabajabilidad de las pastas se verá comprometida y la tixotropía podrá ser observada solamente a cortos tiempos de hidratación. Esto puede resumirse en la existencia de reacciones por floculación y defloculación a cortos tiempos de reacción, y la existencia de procesos de hidratación a tiempos más largos.



**Ilustración II.4.** Curva de flujo de pasta cementante mostrando histéresis cuando la velocidad de cizalla crece y luego decrece. Adaptado de [58]

### 2.7.2.1 Parámetros que afectan la reología de pastas

La finura del cemento (o precursor) y la relación agua/sólidos en pastas frescas son dos de los factores más impactantes en la fluidez de la pasta [64]. No obstante, la relación a/s no será una variable por considerar en el análisis reológico de este trabajo de investigación, por lo que no se indagará en este parámetro.

Otros factores que influyen en la reología de pastas son la distribución y el tamaño de partícula, superficie específica y forma de las partículas, composición química, tiempo e intensidad de mezclado y temperatura [55,65,66]. Asimismo, Macosko [59] resalta la susceptibilidad de un análisis reológico a ser influenciado ante la microestructura del material por analizar. Los parámetros explicados a continuación son aquellos que coinciden con las variables que se consideraron en el diseño de pastas a estudiar mediante reología en el presente estudio.

#### 2.7.2.1.1 Finura de partículas

En la literatura se ha demostrado que el límite elástico, el esfuerzo umbral de cizalla y la viscosidad plástica aumentan con la superficie específica de las partículas del cemento [55,62]. Vom Berg [65] menciona que los parámetros reológicos son función de la superficie específica del cemento, y se puede entender matemáticamente a través de las ecuaciones:

$$\tau_0 = a_1 \cdot S_v^{3.83} \quad \mu = a_2 \cdot S_v^{2.47} \quad \text{Ecuaciones II-18}$$

Donde  $S_v$  es la superficie específica del cemento y  $a_1$  y  $a_2$  dependen de la relación agua/cemento. Con estas ecuaciones se puede concluir que, a mayor superficie específica, mayores valores de esfuerzo umbral de cizalla ( $\tau_0$ ) y viscosidad ( $\mu$ ) se obtienen.

Adiciones de materiales con partículas finas, como la CV, en las pastas, aumentan la fracción de empaquetamiento máxima, dando un efecto de mayor fluidez y trabajabilidad [55]. Este mismo fenómeno podría ocurrir cuando se usa algún material con partículas finas, como el cemento sulfoaluminoso y la escoria de alto horno. Los valores de Blaine para cada material usado en los sistemas analizados en este trabajo son mostrados en el Capítulo IV.

#### 2.7.2.1.2 Tipo de precursor y activación alcalina

Debido a la forma geométrica, la rugosidad y el tamaño de las partículas que conforman las pastas, la fluidez de estas puede verse afectada. Además, la composición química de los activadores alcalinos juega un papel importante en el comportamiento reológico de pastas.

Rubio-Hernández [55] reporta que cuando cenizas volantes de forma esférica sustituyen a las partículas amorfas convencionales de un cemento, las pastas pueden tener valores de viscosidad inferiores, aunque la relación a/s disminuya. Sin embargo, el autor indica que cuando se tienen elevadas cantidades de CV, la fluidez puede decaer debido a la elevada superficie específica de este precursor, ya que esta provoca una mayor demanda de agua. Tattersall [67] observó que, un reemplazamiento de cemento por ceniza volante reduce  $\tau_0$  y

$\mu$ . Dai *et al.* [68] encontraron una disminución en la viscosidad plástica debido a la forma esférica de las CV añadidas.

Struble y Ji [58] reportan un aumento en el valor del límite elástico en pastas con sustituciones bajas de cenizas volantes, mientras que cuando se sustituía por cantidades elevadas de CV, el límite elástico disminuía.

Por otro lado, cuando se reemplaza cemento por escoria de alto horno, se dice de manera general, que se mejora la trabajabilidad. Sin embargo, esto puede variar en función de las variables de cada mezcla y la microestructura de las escorias de alto horno. Palacios *et al.* [63] encontraron una reducción en el esfuerzo de cizalla y un aumento en la viscosidad plástica en cementos reemplazados por una alta cantidad de escorias.

Un trabajo reportado por Dai *et al.* [69] muestra límites elásticos dinámicos más bajos en escorias activadas alcalinamente que en pastas de cemento Portland. Asimismo, en otro trabajo, Dai *et al.* [69] obtuvieron valores de límite elástico dinámico más bajos en escorias activadas alcalinamente con silicato de sodio que en escorias activadas alcalinamente con hidróxido de sodio. Con respecto a la viscosidad, la activación de pastas con silicato de sodio mostró valores superiores frente a la escoria activada por NaOH e incluso frente a las pastas de referencia (cemento Portland).

Por otra parte, algunos trabajos [63,70] reportan un aumento en el esfuerzo de cizalla cuando se agregan escorias. Esto es atribuido a la morfología, con gran número de aristas, de las partículas del material [70]. Palacios *et al.* [63] observaron que los valores de esfuerzo de cizallamiento en escorias activadas con silicato de sodio son mucho mayores que aquellos obtenidos para escorias activadas con NaOH y de las pastas base cemento Portland. En cuanto a la viscosidad, se reportaron mayores valores para una pasta activada alcalinamente (NaOH) base escoria, comparada a una pasta base cemento Portland.

Finalmente, diversos autores indican una dependencia de las pastas hacia la activación alcalina, en cuanto a comportamiento reológico se refiere [63,70]. Esto pudo comprobarse con la literatura aquí presentada.

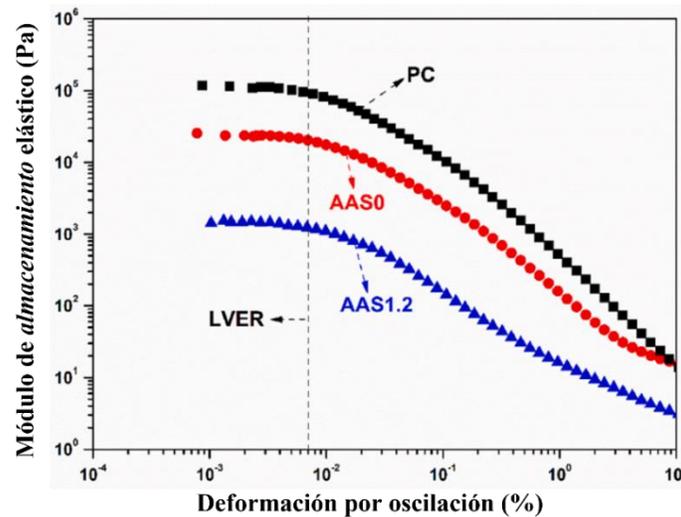
### **2.7.3 Ensayos de caracterización reológica**

#### *2.7.3.1 Cizallamiento oscilatorio*

Con esta técnica, se aplica un esfuerzo de deformación oscilatoria midiendo la tensión del material. Mediante esta prueba se determina el módulo (G) o la viscosidad ( $\mu$ ). La deformación aplicada es del tipo función sinusoidal. Además, este ensayo permite medir el grado en que la tensión está en fase con la deformación. Esto es debido a que, cuando se aplican deformaciones muy pequeñas (< 1%), las partículas permanecen en contacto entre ellas y presentan un comportamiento elástico, permitiendo conservar la microestructura del material, haciendo que la pasta se comporte como un sólido. Por otro lado, cuando se aplican deformaciones de mayor grado, las partículas se separan y la pasta adquiere un

comportamiento líquido. Por todo esto, se dice que el cizallamiento oscilatorio proporciona información reológica de pastas, siendo esta información relevante, tanto por encima como por debajo del límite elástico [58].

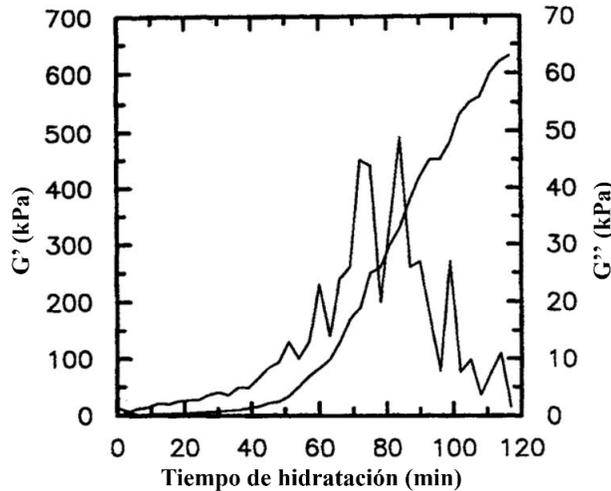
El módulo de *almacenamiento* elástico ( $G'$ ) es una medida de la respuesta elástica del material. Este módulo  $G'$ , junto con el módulo de pérdida ( $G''$ ), componen el módulo dinámico ( $G^*$ ). El módulo  $G'$  y  $G''$  usualmente se grafican en función de la deformación de cizallamiento compleja ( $\gamma^*$ ), medido a una cierta frecuencia de oscilación. En la ilustración II.5 se presenta una gráfica a modo de ejemplo de  $G'$  frente a  $\gamma^*$ , en donde lo que ha buscado el autor [69] es analizar propiedades viscoelásticas de pastas en sus regímenes no destructivos. Para esto, se determinó el valor de la región viscoelástica lineal (LVER: *Linear viscoelastic region*), y así, poder garantizar la obtención de resultados dentro del LVER del material. En este trabajo de investigación, para llevar a cabo el análisis reológico, se ha buscado encontrar el  $G'$  máximo (o LVER) con el objetivo de realizar un estudio reológico sin destruir la microestructura de las pastas.



**Ilustración II.5.** Gráfica de deformación por oscilación en pastas de cemento Portland (PC) y escoria activada alcalinamente (AAS), con una frecuencia de 1 Hz. Adaptado de [69]

Asimismo,  $G'$  puede medirse en función del tiempo, con el fin de observar los cambios ocasionados por las reacciones de hidratación en las pastas [58]. En la ilustración II.6 se puede observar a modo de ejemplo, una gráfica de  $G'$  y  $G''$  frente al tiempo de hidratación de una pasta con relación a/s de 0.40.

En este trabajo de investigación se ha buscado encontrar las curvas de  $G'$  frente al  $\gamma^*$ , y también de  $G'$  frente al tiempo de hidratación. Los resultados son mostrados en el Capítulo IV.



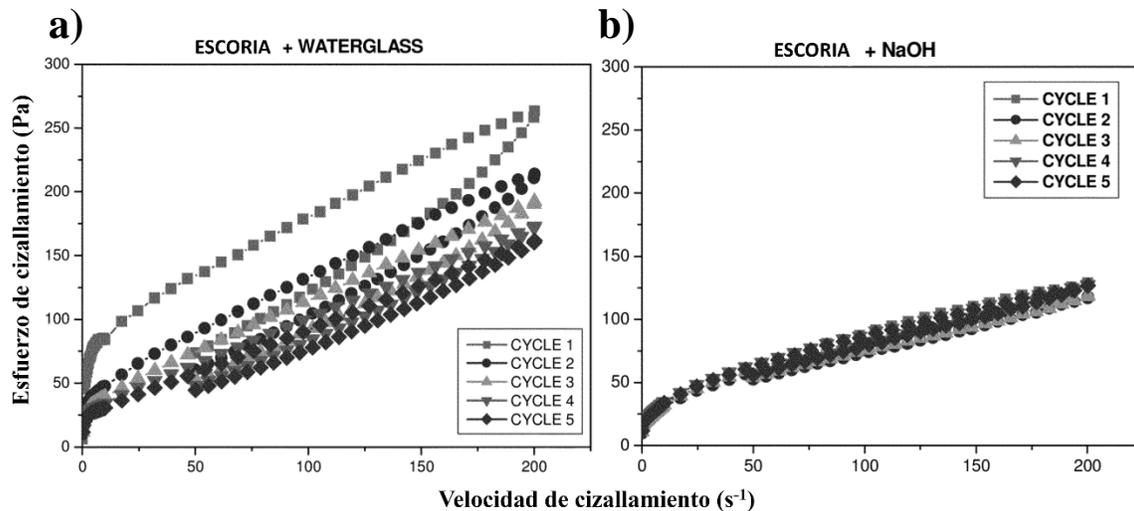
**Ilustración II.6.** Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) en función del tiempo de hidratación (min). Adaptado de [58]

### 2.7.3.2 Curva de flujo

El ensayo de curva de flujo (FCT: *Flow Curve Test*) ajustada a un modelo reológico (alguno de los vistos en este capítulo), determina el valor de esfuerzo umbral de cizalla dinámico.

Para realizar este ensayo, primeramente, se somete la muestra de pasta a una pre-cizalla (a una alta velocidad) con el fin de tener las mismas condiciones iniciales en todos los sistemas por analizar mediante esta prueba, generando un historial de cizalla igual para cada uno, minimizando así los efectos de tixotropía que pudiesen existir. Después, la muestra está sujeta a dos etapas: una creciente y una decreciente. En la primera, la muestra es sometida a una velocidad de cizallamiento creciente, partiendo de cero hasta una velocidad alta (usualmente  $100 \text{ s}^{-1}$ ) [62,69], en aproximadamente un rango de tiempo de dos a cinco minutos. Luego, la etapa decreciente tiene lugar, en la cual la velocidad se reduce desde su máximo hasta cero en el mismo intervalo de tiempo que en la etapa creciente.

Los resultados obtenidos en este ensayo suelen presentar gráficas con el esfuerzo de cizallamiento frente a la velocidad de cizallamiento. En la ilustración II.7 se puede observar una gráfica de curva de flujo con su etapa creciente y decreciente, dando origen a la histéresis mostrada en cada ciclo. En este trabajo Palacios *et al.* [63] encontraron que cementos activados alcalinamente base escoria, con activación alcalina de silicato de sodio (waterglass), (ver ilustración II.7-a) tuvieron un comportamiento reológico ajustable al modelo Herschel-Bulckley, mientras que CAA base escoria, activados con hidróxido de sodio (NaOH), (ver ilustración II.7-b) presentaron un ajuste reológico al modelo Bingham.



**Ilustración II.7.** Curvas de flujo para CAA con a) silicato de sodio (waterglass) y b) NaOH como activación alcalina. Adaptado de [63]

## 2.8 Justificación

La demanda de cemento a nivel mundial ha ido incrementando y por consecuencia la huella carbono. Lo que se busca es fabricar un cemento híbrido sulfoaluminoso con propiedades similares o superiores a las de un CPO reduciendo su impacto ambiental con el uso de desechos industriales.

## 2.9 Hipótesis

La síntesis de cementos híbridos sulfoaluminosos con adición de materiales cementantes suplementarios y soluciones activadoras, mejorará hasta en un 20% las propiedades mecánicas que proporciona el cemento Portland ordinario, reduciendo la huella carbono por el uso de desechos industriales como ceniza volante (CV) y escoria de alto horno (EAH).

## 2.10 Objetivos

### 2.10.1 Objetivo general

Evaluar las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales a edades tempranas de cementos híbridos sintetizados a partir de cemento sulfoaluminoso, ceniza volante y escoria de alto horno.

### 2.10.2 Objetivos específicos

- Caracterizar las materias primas: conglomerante y precursores.
- Diseñar pastas preliminares variando el porcentaje de activador para encontrar los sistemas con mejor trabajabilidad.

- Evaluar las propiedades mecánicas a 3 días en sistemas preliminares, mediante prueba de compresión.
- Sintetizar cementos híbridos sulfoaluminosos con silicato de sodio con NaOH y silicato de sodio con KOH, como activadores.
- Llevar a cabo el análisis reológico a edades tempranas (1-6 h).
- Evaluar las propiedades mecánicas a 3, 5, 7 y 28 días, mediante prueba de compresión.
- Caracterizar morfología y realizar el análisis elemental de las pastas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).
- Realizar la comparativa de propiedades mecánicas de sistemas realizados con aquellas del CPO.

# Capítulo III. EXPERIMENTACIÓN

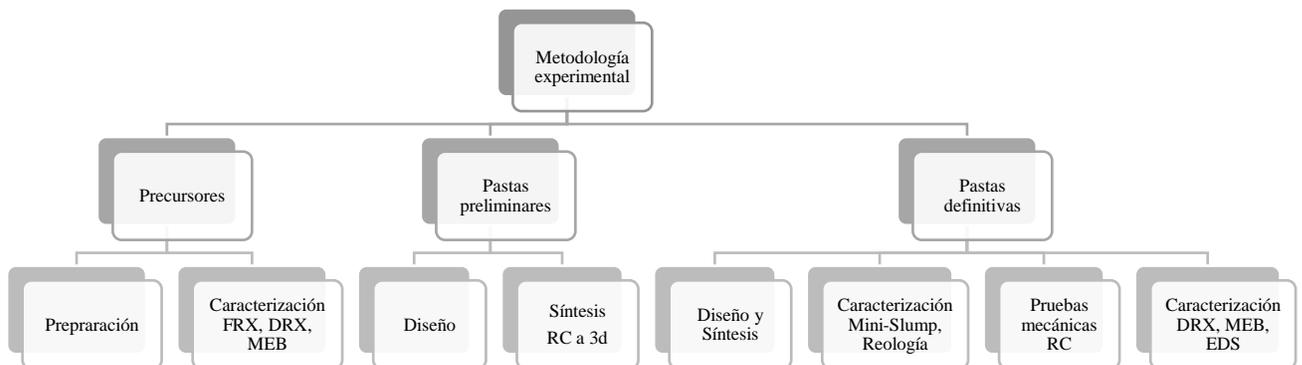
Este capítulo aborda el proceso experimental empleado en el presente trabajo de investigación, el cual se divide en tres secciones primordiales: precursores, pastas preliminares y pastas definitivas. En la primera sección, se detalla la preparación inicial de los precursores utilizados en este estudio, así como su caracterización. Posteriormente, en la segunda sección, se expone el diseño y síntesis de las pastas preliminares. Esta fase se complementa con la realización de un ensayo mecánico a una edad de tres días de curado, con el fin de determinar la resistencia mecánica de las pastas diseñadas en edades muy tempranas, las cuales, a su vez, son comparadas con los datos recopilados en la literatura. En la tercera sección, se proporciona una descripción detallada del diseño y síntesis definitivos de los sistemas híbridos sulfoaluminosos. Asimismo, se expone la metodología seguida para los ensayos y las caracterizaciones de los sistemas híbridos en su estado fresco (mini-slump y reología), y su estado endurecido (RC y microestructura) a diferentes edades propuestas.

Los materiales bases para esta investigación incluyeron:

- Conglomerante: cemento sulfoaluminoso.
- Precursores: ceniza volante y escoria de alto horno.
- Activadores alcalinos: Silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH).

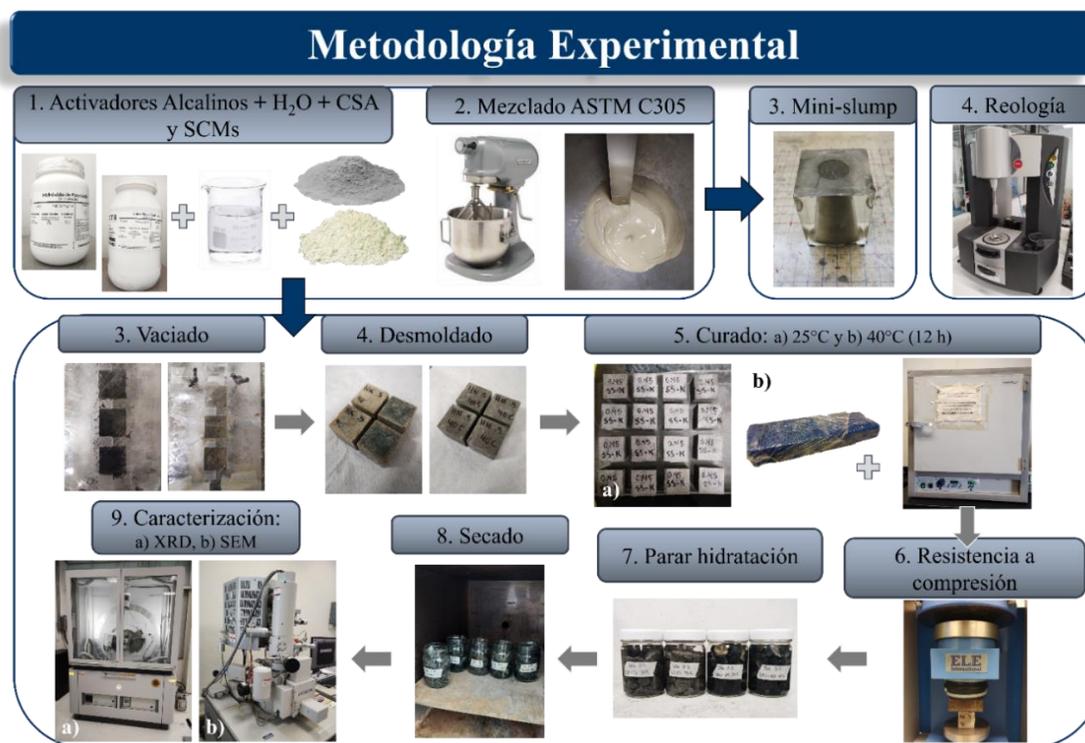
## 3.1 Metodología experimental

En el siguiente mapa conceptual se resume la metodología experimental empleada en este estudio de investigación. Tal y como se ilustra en la figura, cada una de las tres secciones primordiales se desglosa en subsecciones, las cuales serán descritas en este capítulo.



**Figura III.1.** Metodología experimental

Con el propósito de presentar de manera más nítida la metodología empleada en este estudio, se exhibe la siguiente figura, la cual resume los pasos seguidos para la elaboración de las pastas definitivas, según cada técnica de caracterización:



**Figura III.2.** Metodología experimental de pastas

Para la realización de las pastas de cemento híbrido sulfoaluminoso, se detallan en la siguiente tabla la materia prima empleada y el origen de cada uno de estos materiales:

**Tabla III.1.** Materia prima y su origen

Materia prima	Origen
Cemento sulfoaluminoso de calcio	Cemento Fraguamax de Cementos Chihuahua.
Ceniza volante tipo F	Cementos Monterrey.
Escoria de alto horno	Altos Hornos de México (AHMSA), Monclova, Coahuila.
Agua bidestilada	
Silicato de Sodio	Reactivo químico de grado industrial. (Ver tabla III.2)
Hidróxido de Sodio	Reactivo químico de grado industrial. Pureza de 97.70%.
Hidróxido de Potasio	Reactivo químico de grado industrial. Pureza de 87.67%.

La decisión de utilizar agua bidestilada se fundamentó en la intención de prevenir la interferencia de otros iones en la disolución activadora y, finalmente, en la pasta resultante.

Las especificaciones del activador alcalino, en este caso, el silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), se presentan en la tabla III.2.

**Tabla III.2.** Especificaciones del silicato de sodio

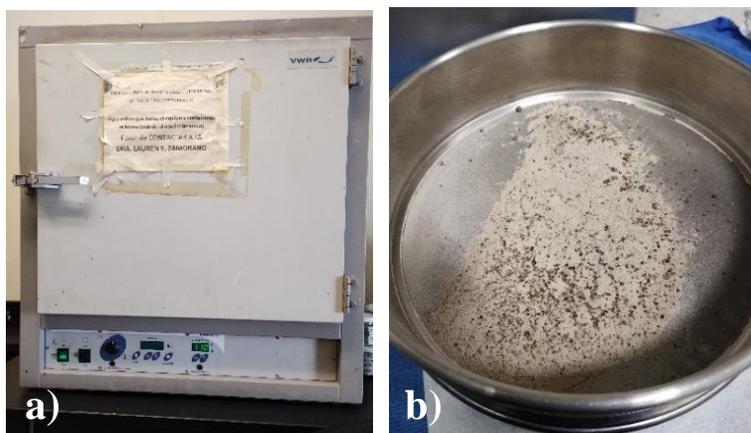
Determinación o compuesto	Valor
Silicio (%p, Si)	17.60
Silicio (%p, $\text{SiO}_2$ )	37.86
Sodio (%p, Na)	8.70

### 3.1.1 Precursores

#### 3.1.1.1 Preparación de precursores

Primero, la EAH fue sometida a un proceso de secado a  $120^\circ\text{C}$  con el propósito de eliminar la humedad del material. Posteriormente, se llevó a cabo una molienda utilizando un molino de bolas para obtener el tamaño de partícula deseado ( $< 75 \mu\text{m}$ ).

Una vez logrados los tamaños de partícula adecuados, tanto la ceniza volante (CV) como la escoria de alto horno (EAH) se sometieron a un proceso de secado en un horno a una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante tres días, para eliminar la humedad existente en los polvos. Luego, la EAH fue tamizada a través de la malla no. 200 para eliminar los residuos de la molienda. Ver ilustración III.1.



**Ilustración III.1.** Preparación de precursores: a) Horno para secado a  $110^\circ\text{C}$  para CV y EAH, b) Tamizado con T-200 de EAH

### 3.1.2 Caracterización materia prima

#### 3.1.2.1 Análisis químico elemental: Fluorescencia por rayos X

La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) ha posibilitado la obtención de información tanto cualitativa como cuantitativa acerca de los óxidos presentes en las materias primas empleadas en este trabajo de investigación.

Este estudio permitió conocer la composición química elemental de los materiales. Los resultados fueron usados para determinar el tipo de ceniza volante, así como identificar la cantidad de óxidos existentes en la materia prima, estos datos son fundamentales para llevar a cabo las reacciones de hidratación en las pastas. Cabe destacar que el análisis mediante FRX se realizó con las muestras en estado de polvo.

Por otra parte, para realizar un análisis exhaustivo de la escoria de alto horno, es muy importante evaluar su grado de reactividad y/o hidraulicidad. Para este propósito, se dispone de diversos indicadores empíricos, como el índice de basicidad y el índice de hidraulicidad, los cuales son comúnmente utilizados para correlacionar el análisis químico y las propiedades técnicas de escorias de alto horno [29].

##### 3.1.2.1.1 Basicidad de escorias

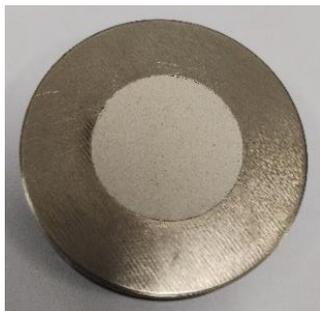
El índice de basicidad fue calculado a partir de la composición química obtenida mediante FRX. Las ecuaciones empleadas para la determinación de la basicidad fueron aquellas presentadas en el Capítulo II.

##### 3.1.2.1.2 Hidraulicidad de escorias

El índice de hidraulicidad (F) se determinó con la ayuda de la composición química, utilizando las ecuaciones presentadas en el Capítulo II.

#### 3.1.2.2 Análisis mineralógico y microestructural: Difracción por rayos X

El objetivo de esta caracterización es identificar mediante difracción por rayos X (DRX) las fases cristalinas presentes en los materiales a través de un análisis cualitativo. Para la caracterización mediante esta técnica, el conglomerante y los precursores en forma de polvo se colocaron en un porta-muestras, formando una *pastilla*, como se muestra en la ilustración III.2. Luego, se introdujeron al difractómetro y se procedió con el análisis.



**Ilustración III.2.** Pastilla de precursor para análisis por DRX

Esta caracterización se realizó en un difractorómetro de la marca PANalytical (ilustración III.3). El difractorómetro está equipado con tubo de cobalto, emitiendo radiación monocromática y cuenta con un detector  $\text{Co } \alpha$  ( $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$ ).

El análisis se efectuó en el intervalo de  $2\theta$ , que abarcó desde 5 hasta 90 grados, con un “time/step” de 19.125 segundos y un “step/size” de 0.01313 grados, con una duración de ~8 minutos. La corriente utilizada fue de 40 mA y la tensión de 40 kV.



**Ilustración III.3.** Difractorómetro de Rayos X. Ubicado en el CIHA, UANL

### 3.1.2.3 *Análisis mineralógico y microestructural: Microscopía electrónica de barrido*

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de caracterización cualitativa que proporciona información detallada sobre la microestructura de un material, mediante procesos físicos basados en la interacción entre un haz de electrones y la muestra.

En esta etapa, la caracterización con MEB fue empleada para examinar la morfología de los materiales, tanto el cemento como los precursores. Esto permitió realizar un análisis mineralógico de la estructura de las materias primas utilizando electrones secundarios.

Para llevar a cabo esta caracterización, los precursores en forma de polvo se colocaron sobre una cinta de carbono. Luego, se eliminó cualquier polvo que no se hubiera adherido correctamente utilizando un soplador de aire, y finalmente, se introdujeron en el microscopio electrónico de barrido.



**Ilustración III.4.** Microscopio Electrónico de Barrido. Ubicado en el laboratorio de materiales avanzados, UANL

La caracterización se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca HITACHI, modelo SU8020 (ilustración III.4). Este microscopio se empleó para obtener micrografías de los precursores, con electrones secundarios, con un voltaje de aceleración de 5 o 10 kV y a magnificaciones de 500, 1000 y 1500X, según fuera necesario.

### **3.1.3 Pastas preliminares**

#### *3.1.3.1 Diseño*

Se ha buscado fabricar pastas con buenas propiedades mecánicas, utilizando un 30% de CSA y un 70% de CV o EAH, junto con un 7% de activador. Para lograrlo, se realizaron diversas pruebas preliminares para evaluar la trabajabilidad y se midió la resistencia a compresión a una edad de tres días de curado en un ambiente con humedad al 50%.

Las dosificaciones de los activadores (NaOH o KOH, junto con silicato de sodio) se determinaron mediante el método de “sodio equivalente”, variando la relación  $n^2$ -OH/silicato de sodio, como se detalla en la tabla III.3, hasta encontrar la dosificación más adecuada según los objetivos de este estudio.

Una vez establecida la dosificación óptima para estos sistemas, se procedió al diseño preliminar de pastas. Este diseño se presenta en la tabla III.4, teniendo como variables los precursores, los activadores alcalinos y la relación agua/sólidos en las pastas híbridas.

---

<sup>2</sup> n: K o Na según sea el caso.

**Tabla III.3.** Tabla de diferentes dosificaciones de activadores alcalinos.

Dosificaciones de activador									
	CSA	Precursores		Activadores			Dosificación		
		CV	EAH	KOH	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH	1	2	3
<b>Prel-1 y 2</b>	30%	70%	-		7%		X		
	30%	70%	-		7%			X	
	30%	70%	-		7%				X
<b>Prel-3 y 4</b>	30%	70%	-		7%		X		
	30%	70%	-		7%			X	
	30%	70%	-		7%				X
<b>Prel-5 y 6</b>	30%	-	70%		7%		X		
	30%	-	70%		7%			X	
	30%	-	70%		7%				X
<b>Prel-7 y 8</b>	30%	-	70%		7%		X		
	30%	-	70%		7%			X	
	30%	-	70%		7%				X

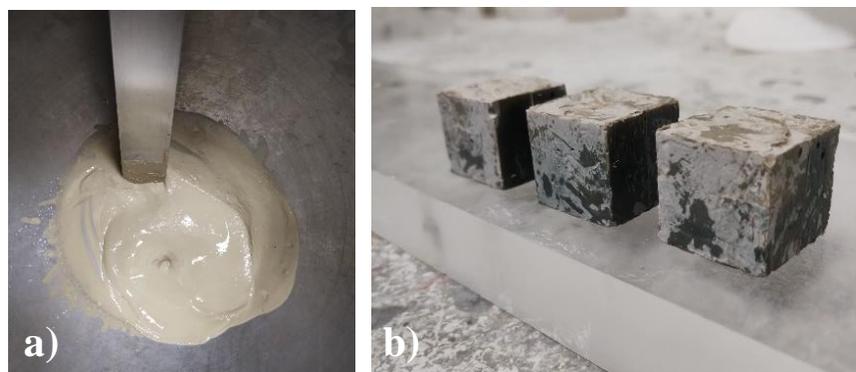
*Prel: Preliminar*

**Tabla III.4.** Diseño de pastas preliminares.

Sistemas de pastas								
	CSA	Precursores		Activadores			a/s	
		CV	EAH	KOH	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH	0.45	0.5
<b>Prel-1</b>	30%	70%	-		7%		X	
<b>Prel-2</b>	30%	70%	-		7%			X
<b>Prel-3</b>	30%	70%	-		7%		X	
<b>Prel-4</b>	30%	70%	-		7%			X
<b>Prel-5</b>	30%	-	70%		7%		X	
<b>Prel-6</b>	30%	-	70%		7%			X
<b>Prel-7</b>	30%	-	70%		7%		X	
<b>Prel-8</b>	30%	-	70%		7%			X

### 3.1.3.2 Preparación

Una vez que se logró obtener pastas con una adecuada trabajabilidad, se procedió a verter la mezcla en moldes, para obtener cubos con dimensiones de 25 mm x 25 mm (ilustración III.5). Estas muestras tuvieron un proceso inicial de fraguado de 24 h, para posteriormente ser desmoldadas y sometidas a un proceso de curado en un ambiente con un 50% de humedad relativa, hasta alcanzar la edad de ensayo deseada.



**Ilustración III.5.** Pasta preliminar NS-NaOH 0.5 EAH: a) Buena trabajabilidad, b) Pasta después de fraguado inicial

### 3.1.3.3 Pruebas mecánicas: Resistencia a compresión

El ensayo de resistencia mecánica se llevó a cabo midiendo la resistencia a compresión (RC) de las pastas preliminares después de tres días de curado en un ambiente con un 50% de humedad. El ensayo se realizó utilizando el equipo de ELE International, como se muestra en la ilustración III.13.

Para cada uno de los sistemas, se ensayaron cuatro cubos. Asimismo, se tomaron las medidas de las aristas de cada cubo utilizando un vernier digital. Con el área real de cada cubo, se procedió a realizar la corrección de los resultados obtenidos en el equipo ELE International. Finalmente, se obtuvo una resistencia a compresión final para cada sistema, considerando los resultados de los cuatro cubos ensayados. Este proceso se basó en la norma ASTM C109/C109M-08 [71].

Los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de aplicación de carga de 0.5 kN/s, con un límite de falla del 20% para las pastas preliminares.

## 3.1.4 Pastas definitivas

### 3.1.4.1 Diseño

A partir de los resultados obtenidos en las pastas preliminares, se estableció el diseño definitivo para el presente trabajo. Este diseño contempló un 30% de CSA como conglomerante, un 70 % de precursor (CV/EAH) y un 7% de activador alcalino (Silicato de Sodio + NaOH o Silicato de Sodio + KOH). Se consideraron relaciones agua/sólidos de 0.45 y 0.50, y temperaturas de curado de 25 y 40°C con el fin de realizar una comparativa entre su comportamiento reológico y sus resistencias a la compresión.

Las dosificaciones de los activadores alcalinos se determinaron mediante el método de “sodio equivalente”, alcanzando una activación final del 7%.

Este conjunto de parámetros se resume de manera más clara en la siguiente tabla:

**Tabla III.5.** Diseño de pastas definitivas.

Sistemas de pastas									
CSA	Precursores		Activadores			a/s		Curado	
	CV	EAH	KOH	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	NaOH	0.45	0.5	25°C	40°C
30%	70%	-	7%			X		X	
30%	70%	-	7%			X			X
30%	70%	-	7%				X	X	
30%	70%	-	7%				X		X
30%	70%	-		7%		X		X	
30%	70%	-		7%		X			X
30%	70%	-		7%			X	X	
30%	70%	-		7%			X		X
30%	-	70%	7%			X		X	
30%	-	70%	7%			X			X
30%	-	70%	7%				X	X	
30%	-	70%	7%				X		X
30%	-	70%		7%		X		X	
30%	-	70%		7%		X			X
30%	-	70%		7%			X	X	
30%	-	70%		7%			X		X

De esta manera, se tuvieron un total de 16 sistemas, manteniendo dos parámetros constantes: el porcentaje total de activación (7%) y el porcentaje de CSA usado. Las variables consideradas en este estudio se pueden clasificar de la siguiente manera:

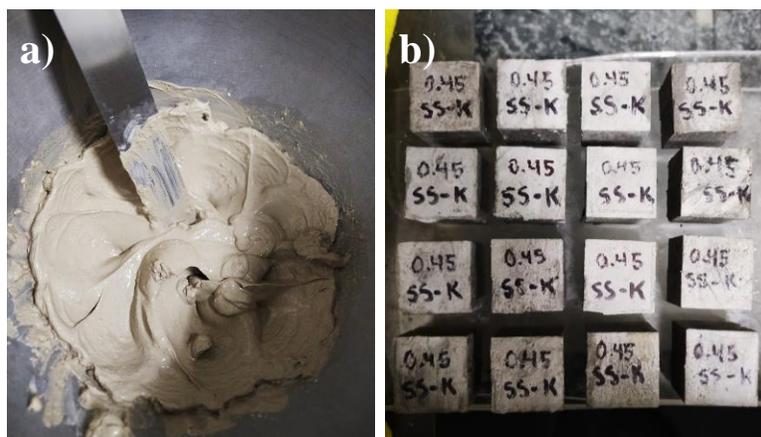
- Precursor: 8 sistemas con CV y 8 sistemas con EAH.
- Tipo de activador: 8 sistemas con silicato de sodio + NaOH (NS-NaOH) y 8 sistemas con silicato de sodio + KOH (NS-KOH).
- Relación agua/sólidos (a/s): 8 sistemas con a/s de 0.45 y 8 sistemas con a/s de 0.50.
- Temperatura de curado: 8 sistemas curados a 25°C y 8 sistemas curados a 40°C.

Estas variables han sido analizadas y discutidas en el Capítulo IV del presente trabajo.

#### 3.1.4.2 Preparación

Se prepararon pastas híbridas utilizando como base el cemento sulfoaluminoso y CV/EAH, con una activación de las disoluciones alcalinas al 7%. Se fabricaron cubos de los sistemas definitivos, detallados en la tabla III.5, con dimensiones de 25 x 25 mm. Estos cubos experimentaron un proceso inicial de fraguado en el molde durante: a) 24 horas a 25°C, y b) 12 horas a 40°C seguido de 12 horas adicionales a 25°C. Posteriormente, se sometieron a un proceso de curado en un ambiente con humedad del 50%, para luego medir su resistencia a las diferentes edades seleccionadas.

La ilustración III.6, a modo de ejemplo, muestra una de las pastas definitivas analizadas en este trabajo de investigación.



**Ilustración III.6.** Síntesis de pasta NS-KOH 0.45 EAH: a) Pasta después de mezclado, b) Cubos con fraguado inicial en curado a humedad del 50%

La metodología empleada para la síntesis de las pastas fue la siguiente:

- i. Se prepararon las dos activaciones alcalinas. Para la primera, que consistía en la mezcla de silicato de sodio (NS) + NaOH, se pesaron por separado estos dos activadores alcalinos, así como agua bidestilada. Luego, se procedió a la dilución de los tres componentes juntos utilizando un agitador magnético en un vaso de precipitado. Tras obtener la disolución alcalina, se observó un aumento notable de la temperatura debido a la reacción exotérmica, por lo que la disolución se dejó reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para la segunda activación, utilizando NS + KOH, se repitieron los mismos pasos descritos previamente.
- ii. Se procedió al pesaje de los polvos (CSA + CV/EAH), tratando de homogenizar al máximo el precursor (ya sea CV o EAH) con el conglomerante (CSA). Después se llevó a cabo la mezcla conforme a la normativa ASTM C305-06 [72]. El proceso de mezclado se realizó en un agitador mecánico, siguiendo los siguientes tiempos: 30 segundos para la absorción inicial de los sólidos en los líquidos, donde solo se añadieron los polvos al contenedor del agitador que ya contenía la disolución alcalina correspondiente; 30 segundos de mezclado a baja velocidad; 15-30 segundos para incorporar los polvos que pudieran haberse adherido a las paredes; y 1 minuto de mezclado de alta velocidad, dando un tiempo total de mezclado de 2.5 minutos.
- iii. Las pastas obtenidas se vaciaron en un molde previamente encerado para evitar daños a las probetas, en conformidad con la norma ASTM C31/C31M-09 [73]. El vaciado se realizó en dos capas. Para la primera capa, se vació la mezcla hasta la mitad de cada espacio del molde, y se compactó manualmente con 32 golpes utilizando un prisma rectangular de neopreno, con el fin de eliminar el aire

atrapado. A continuación, se aplicaron 20 golpes al molde con la ayuda de un martillo, simulando un proceso de vibración. En la segunda capa, se llenó cada espacio del molde hasta su máxima capacidad con la mezcla, y se procedió a seguir el mismo procedimiento de compactación que en la primera capa.

- iv. Una vez llenos los moldes, se nivelaron con la ayuda de una espátula para eliminar el exceso de pasta.
- v. Enseguida, con el objetivo de evitar pérdidas de agua por evaporación, se cubrieron con una película plástica. Su fraguado inicial se llevó a cabo de esta forma (aún en los moldes) durante un periodo de 24 horas. En el caso del curado a temperatura ambiente, el molde se dejó reposar en un área libre de vibraciones y a una temperatura de 25°C. Para el curado a 40°C, después de transcurridas las primeras 2 horas de fraguado, se envolvieron en más película plástica, se colocó un paño húmedo y finalmente se emplearon en plástico para prevenir la pérdida de agua en las pastas. El molde, ya envuelto en película plástica, se introdujo en un horno a una temperatura de 40°C durante 12 horas (ver figura III.2; paso 5-b).
- vi. Tras completarse el proceso de fraguado inicial de 24 horas para cada uno de los sistemas realizados, se desmoldaron las probetas siguiendo la norma ASTM C31/C31M-09 [73]. Enseguida, todos los sistemas (ya sea curados a 25° o a 40°C) se llevaron al ambiente de curado con la humedad al 50%. Para esto, se colocaron los cubos sobre placas de acrílico elevadas dentro de un contenedor plástico tapado, con agua en el fondo para mantener el nivel de humedad (ver figura III.2; paso 5-a).
- vii. Una vez alcanzadas las distintas edades de ensayo, se realizaron las pruebas mecánicas correspondientes. Este paso será detallado con mayor profundidad en el apartado 3.1.5.3.

### **3.1.5 Caracterización pastas definitivas**

#### *3.1.5.1 Trabajabilidad: Prueba de Mini-slump*

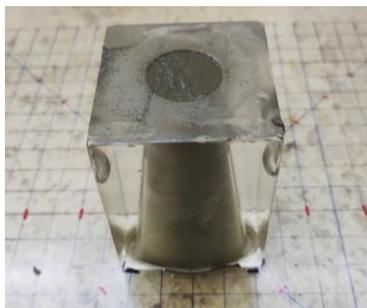
Para determinar la trabajabilidad de las pastas se emplea la prueba de cono mini-slump, misma que proporciona información sobre la consistencia de una pasta a través de ensayos a dos, cinco y treinta minutos, respectivamente. Para esta prueba, la pasta fue mezclada siguiendo la norma ASTM C305-06 [72], conforme a lo indicado en la normativa<sup>3</sup>. Luego, se colocó el cono de mini-slump sobre una placa de acrílico en una superficie libre de vibraciones para asegurar mediciones adecuadas. Después, la pasta fue vertida en el cono (como se muestra en la ilustración III.7), utilizando una espátula, y compactada mediante 15 golpes con una varilla para eliminar el aire atrapado. Inmediatamente después, se comenzó a tomar el tiempo. Al llegar el primer intervalo de medida, el cono fue levantado de forma rápida y continua en dirección vertical. A continuación, se midieron dos diámetros perpendiculares. Todas las mediciones se llevaron a cabo en los primeros 30 segundos

---

<sup>3</sup> Standard Test Method for Measurement of Cement Paste Consistency Using a Mini-Slump Cone.

posteriores al levantamiento del cono, tal como se indica en la norma. Este procedimiento se repitió para los otros intervalos de tiempo.

Una vez obtenidas las áreas a dos, cinco y treinta minutos, fue posible determinar si la pasta cumplía con los criterios para ser considerada *trabajable* a partir de su consistencia. Además, se calculó el índice de falso fraguado (FSI: False Set Index) y el índice de endurecimiento (SI: Stiffening Index). Los resultados se presentan en el Capítulo IV.



**Ilustración III.7.** Prueba de cono mini-slump

El cálculo de área ( $A_n$ ), FSI y SI respectivamente, se realizaron a partir de:

- Cálculo del área a los diferentes intervalos de tiempo:

$$A_n = (d^2 \times \pi) / 4 \quad \text{Ecuación III-1}$$

Donde  $A_n$  es el área de la pasta medida a los diferentes intervalos ( $\text{mm}^2$ ) y  $d$  es el diámetro (mm).

*Nota:* Si  $A_n$  es inferior a  $1500 \text{ mm}^2$ , es probable que la mezcla sea rígida y tenga mala trabajabilidad.

- Cálculo del False Set Index (FSI):

$$FSI = A_5/A_2 \quad \text{Ecuación III-2}$$

Donde  $A_5$  es el área de la pasta medida a los 5 minutos ( $\text{mm}^2$ ) y  $A_2$  es el área de la pasta medida a los 2 minutos ( $\text{mm}^2$ ).

*Nota:* Si  $FSI$  es mayor a 1.3, es probable que la mezcla muestre tendencias de falso asentamiento.

- Cálculo del Stiffening Index (SI):

$$SI = A_{30}/A_5 \quad \text{Ecuación III-3}$$

Donde  $A_{30}$  es el área de la pasta medida a los 30 minutos ( $\text{mm}^2$ ) y  $A_5$  es el área de la pasta medida a los 5 minutos ( $\text{mm}^2$ ).

*Nota:* Si  $SI$  es menor a 0.85, es probable que la mezcla endurezca inaceptablemente rápido.

La tabla III.6 presenta un resumen de los requerimientos que las pastas debían satisfacer para ser consideradas aptas para su análisis en el reómetro, asegurando así que el proceso de fraguado inicial no afectara la precisión de los resultados obtenidos en el análisis reológico.

**Tabla III.6.** Requerimientos a partir de Normativa.

	Valor	Debe ser	
<b>Trabajabilidad</b>	Área ( $mm^2$ )	>	1500
<b>FSI</b>	$A_5/A_2$	<	1.3
<b>SI</b>	$A_{30}/A_5$	>	0.85

Las pastas que fueron sometidas al análisis mediante la prueba mini-slump están detalladas en la tabla III.7. El objetivo de este estudio fue determinar las distintas dosificaciones de activación alcalina que mantuvieran una buena trabajabilidad, para posteriormente realizar su análisis reológico. Por lo tanto, se analizaron variaciones en la dosificación interna, manteniéndose el 7% total de activación alcalina utilizada en este estudio. Sin embargo, también se consideró un nuevo porcentaje: 8%.

**Tabla III.7.** Sistemas analizados mediante prueba de mini-slump.

<b>SISTEMAS ENSAYADOS POR PRUEBA MINI-SLUMP</b>						
	Sistema	% Activ	Dosificación			a/s
			SS	NaOH	KOH	
1	CSA-CV	7	3	4		0.5
2	CSA-CV	7	3		4	0.5
3	CSA-CV	7	3.5	3.5		0.5
4	CSA-CV	7	3.5		3.5	0.5
5	CSA-CV	7	2	5		0.5
6	CSA-CV	7	2		5	0.5
7	CSA-CV	8	3	5		0.5
8	CSA-CV	8	3		5	0.5
9	CSA-EAH	7	3	4		0.5
10	CSA-EAH	7	3		4	0.5
11	CSA-EAH	7	3.5	3.5		0.5
12	CSA-EAH	7	3.5		3.5	0.5
13	CSA-EAH	7	2	5		0.5
14	CSA-EAH	7	2		5	0.5
15	CSA-EAH	8	3	5		0.5
16	CSA-EAH	8	3		5	0.5

Costa *et al.* [74] reportan relaciones a/s cercanas a 0.6 para asegurar la fluidez de pastas analizadas por reología. No obstante, en esta etapa de estudio se optó por mantener la mayor

relación de a/s (0.50), que previamente había sido objeto de análisis, anticipando una mejor trabajabilidad frente a los sistemas con a/s de 0.45. Los resultados obtenidos desempeñaron un papel fundamental en la selección de los sistemas que fueron sometidos a un análisis reológico.

### 3.1.5.2 Reología de pastas

El análisis reológico fue realizado en los primeros minutos y horas de fraguado de los sistemas híbridos sulfoaluminosos. Antes de realizar esta etapa, se analizaron los resultados de la prueba de mini-slump, los cuales se presentan en el Capítulo IV del presente trabajo de investigación. Diversos autores [58,74 –77] reportan una relación significativa entre esta prueba y algunos parámetros reológicos, como el límite elástico, la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizallamiento dinámico. El propósito de la prueba del cono mini-slump fue identificar aquellos sistemas que demostraran una buena trabajabilidad. En caso contrario, se consideraría una modificación en la metodología de mezclado para analizar los sistemas que hayan presentado una baja trabajabilidad según los resultados de la prueba de mini-slump.

Diversos factores en el proceso de mezclado, como el tiempo y/o la velocidad de amasado, son variables críticas que influyen significativamente en la consistencia de una pasta [56,62–64,78]. Por lo tanto, se optó por modificar la velocidad de amasado en los sistemas híbridos de esta etapa de estudio reológico. Un aumento en la velocidad (rpm) de las pastas reflejó una mayor fluidez aparente, por lo que se decidió seguir con el diseño original de los sistemas, es decir, no aumentar su relación a/s, tal como se muestra en esta subsección.

Las variables consideradas en este análisis fueron los dos precursores (CV y EAH) y las diferentes dosificaciones de activación alcalina, tal y como se presenta en la tabla III.8.

**Tabla III.8.** Diseño de pastas estudiadas por análisis reológico.

	Sistema	% Activ	Dosificación interna			a/s
			NS	NaOH	KOH	
1	CSA-CV	7	3	4		0.45
2	CSA-CV	7	3		4	0.45
3	CSA-CV	7	2	5		0.45
4	CSA-CV	7	2		5	0.45
5	CSA-EAH	7	3	4		0.45
6	CSA-EAH	7	3		4	0.45
7	CSA-EAH	7	2	5		0.45
8	CSA-EAH	7	2		5	0.45

Para llevar a cabo los ensayos reológicos, se prepararon pastas de los sistemas mostrados en la tabla III.8. Como se puede apreciar, la relación de a/s se mantuvo en 0.45 gracias al

aumento de fluidez logrado mediante la modificación en el proceso de amasado. De esta manera, fue posible evaluar los sistemas que presentaron mejores propiedades mecánicas en este estudio (aquellos con  $a/s$  de 0.45).

El equipo utilizado para el análisis reológico fue el reómetro de la marca NETZSCH, modelo K nexus Ultra+ rheometer (ilustración III.12-a). El amasado de las pastas destinadas a este análisis se llevó a cabo utilizando un agitador mecánico de marca Heidolph, equipado con una varilla agitadora (ilustración III.8). El tiempo y la velocidad de amasado se determinaron a través de una prueba preliminar de mezclado en el sistema con la menor y mayor trabajabilidad, según los resultados de la prueba mini-slump. La metodología y la intensidad de mezclado fueron establecidas y se mantuvieron constantes para todos los sistemas y ensayos, con el objetivo de reducir cualquier factor que pudiera influir en los resultados presentados por el reómetro [64]. El proceso de amasado de las pastas fue distribuido de la siguiente manera: agitación mecánica inicial a una velocidad de 200 rpm durante 30 segundos, seguidos de una velocidad de 800 rpm por 2.5 minutos adicionales.

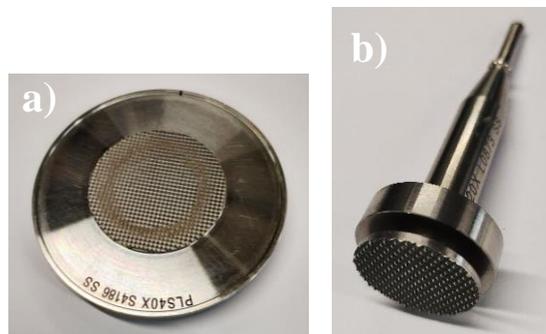
A continuación, se describen los ensayos realizados en el reómetro.



**Ilustración III.8.** Agitador mecánico marca Heidolph. Ubicado en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC

#### 3.1.5.2.1 Ensayo de Oscilación: Módulo elástico

Para el ensayo de oscilación, se colocó una pequeña cantidad de cada pasta en el reómetro, utilizando un plato modelo PLS40X-S4186-SS con una superficie dentada (ver ilustración III.9-a) con el fin de prevenir fenómenos de deslizamiento de las pastas. Asimismo, se utilizó una placa paralela superior modelo P20X-L0873-SS, la cual también contaba con una superficie dentada (ver ilustración III.9-b).



**Ilustración III.9.** Aditamentos del reómetro: a) Plato con superficie dentada, b) Placa paralela superior con superficie dentada. Ubicados en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC

En este ensayo, se realizó cada pasta con 10 gramos de polvos (30% CSA + 70% CV/EAH) junto con la disolución alcalina correspondiente para cada pasta y cada etapa, mediante agitación mecánica, para posteriormente tomar una pequeña porción de la mezcla y colocarla en el plato con superficie dentada.

Para llevar a cabo este ensayo, fue necesario realizar las siguientes etapas:

**A. Determinación del módulo elástico ( $G'$ ) frente a la deformación de cizallamiento compleja ( $\gamma^*$ )**

Para esta etapa, se colocó una pequeña porción de la pasta recién mezclada en el plato inferior con superficie dentada, antes de colocar el plato superior en su posición y cubrirla para prevenir evaporación. Enseguida, se inició el ensayo. La amplitud de deformación se incrementó de 0.01 a 10% a una frecuencia constante de 1.0 Hz, con un gap de 1 mm y a una temperatura de  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  mediante ajuste Peltier. Después de transcurrir  $\sim 13$  minutos, se obtuvo la gráfica de  $G'$ . Este dato fue necesario para la etapa B. Cabe destacar que este proceso se repitió para cada pasta, ya que el valor de  $G'$  es propio de cada sistema. La obtención del valor  $G'$  se llevó a cabo con el propósito de evitar la interrupción de las fases o productos de hidratación que ocurren en los primeros minutos y horas en cada sistema.

Con el valor de  $G'$ , se buscó el punto de deformación por cizallamiento ( $\gamma^*$ ) en donde el  $G'$  fuera el valor máximo. Esto quiere decir que a ese valor de  $\gamma^*$  (medido en %) se pueden realizar los siguientes ensayos sin romper fases de los sistemas.

Posteriormente, esto hizo posible el análisis de la gráfica del módulo de elasticidad frente al tiempo (etapa B) sin modificar o perturbar las reacciones de hidratación en cada pasta. Con los valores obtenidos en esta etapa logró determinarse el  $\gamma^*$  a utilizar en la etapa B para todos los sistemas, ya que dicho valor fue aproximadamente el mismo en todos los sistemas híbridos sulfoaluminosos.

### B. Curva de módulo de elasticidad ( $G'$ ) frente al tiempo (min)

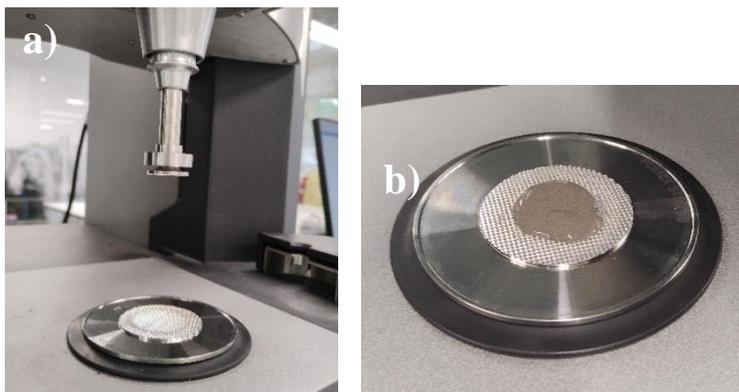
Una vez obtenidos los valores de  $\gamma^*$  donde  $G'$  está en su punto máximo, se procedió a la etapa B, utilizando otros 10 gramos de polvos y su correspondiente disolución alcalina, siguiendo el mismo procedimiento. En esta etapa, una pequeña porción de cada pasta recién mezclada se colocó en el reómetro, como fue descrito en la etapa A, y se procedió con el análisis reológico, el cual tuvo una duración de aproximadamente 4.5-5 horas, dependiendo la consistencia de cada pasta. Los ensayos fueron realizados a una temperatura de  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  mediante ajuste Peltier, con un gap de 1 mm, y a una velocidad constante de  $\gamma^*$  correspondiente de cada sistema.

En esta etapa se determinó tanto la viscosidad como el comportamiento elástico de cada pasta a lo largo del tiempo, durante sus primeras horas de hidratación.

Igualmente, se pudo identificar el momento, durante el proceso de fraguado inicial de la pasta, en el que comienzan a formarse fases y/o productos de hidratación. Estos eventos quedaron reflejados en una alteración del módulo elástico.

#### 3.1.5.2.2 Ensayo de Curva de flujo: Esfuerzo umbral de cizalla dinámico y viscosidad plástica

Para este ensayo, se utilizaron los mismos aditamentos descritos en el ensayo de oscilación (ilustración III.10-a). Para cada ensayo, se colocó una pequeña parte de la mezcla (ver ilustración III.10-b) en el plato dentado descrito en el ensayo de oscilación.



**Ilustración III.10.** a) Aditamentos montados en reómetro, b) Plato dentado con muestra de sistema híbrido sulfoaluminoso para ensayo reológico. Ubicados en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC

Las pastas se ensayaron en el reómetro a los intervalos de tiempo de 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 y 270 minutos después del primer contacto entre polvos y líquidos y su correspondiente mezclado. Estos tiempos variaron en algunos sistemas dependiendo de la consistencia y de la rigidez de cada pasta. Los ensayos fueron realizados a una temperatura

de  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  mediante ajuste Peltier. Cada ensayo tuvo una duración aproximada de 5 minutos, estando repartidos de la siguiente manera: 1 minuto de pre-cizallamiento a una velocidad constante de  $100\text{ s}^{-1}$ , seguido de 2 minutos a una velocidad creciente de 0 a  $100\text{ s}^{-1}$ , y finalmente 2 minutos adicionales a una velocidad decreciente de  $100$  a  $0\text{ s}^{-1}$ .

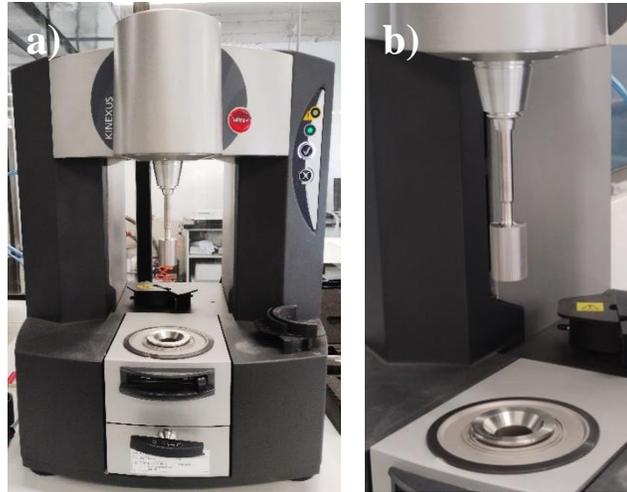
Cada pasta se elaboró con 100 gramos de polvos (CSA + CV/EAH), con su correspondiente disolución alcalina, mediante agitación mecánica. Después, el total de la mezcla se dividió en porciones de aproximadamente 15g, tapándose, con el fin de alcanzar los diferentes intervalos de tiempo sin perturbar la pasta al momento de tomar una porción para cada ensayo (ver ilustración III.11).



**Ilustración III.11.** Porciones de pasta híbrida sulfoaluminosa para ensayo de curva de flujo a diferentes intervalos de tiempo

Asimismo, se realizaron ensayos de viscosidad mediante el ensayo manual de viscosidad, ya incorporado en el reómetro, a las diferentes disoluciones alcalinas. Para ello, se introdujo aproximadamente 50g de cada disolución en el reómetro utilizando un vaso modelo PC25G-JP0002-SS con superficie estriada diseñada para evitar fenómenos de deslizamiento. Asimismo, se utilizó un brazo rotacional modelo C25G-L1050-SS igualmente con superficie estriada (ver ilustración III.12).

Cabe mencionar que la realización de la experimentación correspondiente a la reología de pastas fue realizada en una estancia de investigación en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC, bajo la supervisión y asesoramiento de la Dra. Marta Palacios.



**Ilustración III.12.** a) Reómetro marca NETZSCH modelo K nexos Ultra+ rheometer, b) Acercamiento a vaso y brazo rotacional con superficie estriada. Ubicado en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC

### 3.1.5.3 Pruebas mecánicas: Resistencia a compresión

Las pruebas mecánicas de resistencia a compresión (RC) se llevaron a cabo mediante la evaluación de la RC de los cubos de pastas de los diferentes sistemas, los cuales contaban con dimensiones de 25 x 25 mm, empleando el equipo ELE International (ver ilustración III.13). Dichos ensayos se efectuaron a tiempos de curado de tres, cinco, siete y veintiocho días para cada uno de los sistemas.



**Ilustración III.13.** Equipo de prueba a compresión ELE. Ubicado en laboratorio de materiales avanzados, UANL

Se ensayaron cuatro cubos para cada edad seleccionada (3, 5, 7 y 28 días) y para cada uno de los sistemas. Posteriormente, se registraron las dimensiones de las aristas de cada cubo utilizando un vernier digital. A partir del área real de cada cubo, se procedió a corregir los resultados obtenidos en el equipo ELE International. Finalmente, se obtuvo una resistencia a compresión definitiva para cada edad y sistema, considerando únicamente los cubos

ensayados cuyos resultados estuvieran dentro de la desviación estándar. Este procedimiento se basó en la norma ASTM C109/C109M-08 [71].

Los ensayos se realizaron con una velocidad de aplicación de carga de 0.5 kN/s, con un límite de falla del 20% para las pastas definitivas.

Una comparativa entre los sistemas estudiados en este trabajo y los resultados previamente reportados en la literatura para un CPO, es mostrada más adelante.

Después de los ensayos mecánicos, las caracterizaciones por DRX, MEB y MEB-EDS se llevaron a cabo de la siguiente manera:

- i. Se tomaron fragmentos del centro de las pastas fraguadas y ensayadas a cada una de las edades especificadas en este estudio.
- ii. Estos fragmentos se depositaron en un recipiente no absorbente con alcohol isopropílico, donde permanecieron durante cuatro días con el propósito de detener las reacciones de hidratación en las pastas.
- iii. Una vez que la hidratación se detuvo, se realizó un secado a una temperatura de 45°C con el fin de eliminar el alcohol presente de los sistemas híbridos.

Al completar estos tres pasos, las muestras de cada sistema híbrido estuvieron preparadas para su posterior caracterización.

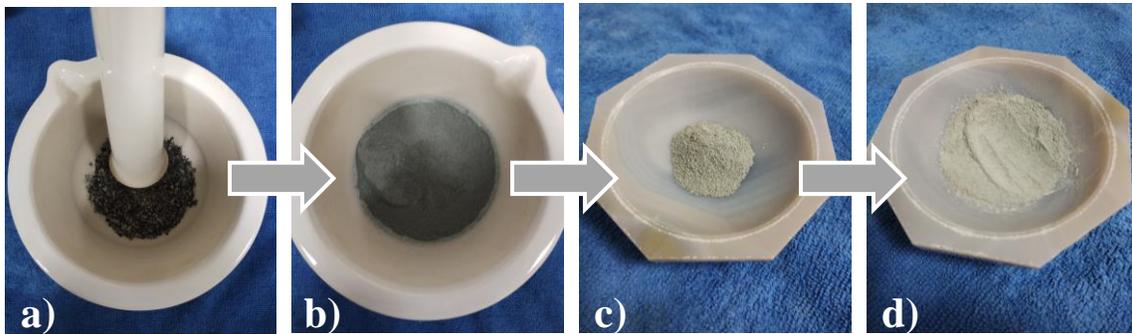
Los pasos i-iii se ilustran gráficamente en la figura III.2 (Paso 7 y 8).

En los siguientes apartados se detallan los pasos subsecuentes específicos para cada técnica de caracterización correspondientes a las propiedades microestructurales.

#### *3.1.5.4 Análisis mineralógico y microestructural: Difracción por rayos X*

El análisis cualitativo mediante DRX siguió el procedimiento descrito continuación:

- i. Los fragmentos previamente secados fueron molidos en un mortero (ver ilustración III.14-a) con el objetivo de reducir el tamaño de partícula, obteniendo un polvo grueso (ver ilustración III.14-b).
- ii. Después, el polvo grueso fue trasladado a un mortero de ágata (ver ilustración III.14-c) para continuar moliéndolo hasta obtener un polvo fino (ver Ilustración III.14-d)
- iii. El polvo fino se colocó en el porta-muestras, formando una pastilla, tal como fue mostrado en la ilustración III.2.
- iv. Por último, la muestra se sometió al análisis en el difractor de rayos X.



**Ilustración III.14.** Proceso de molienda de pastas secas para su posterior caracterización por DRX

#### 3.1.5.5 *Análisis mineralógico y microestructural: Microscopía Electrónica de Barrido*

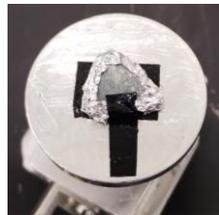
Esta técnica de caracterización fue utilizada para obtener micrografías de las muestras curadas a una edad de 3 días, utilizando electrones secundarios, así como de muestras a 28 días de curado, utilizando electrones retrodispersados. Además, se realizó un análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) en las muestras de 28 días de curado que presentaron las mejores resistencias a compresión.

##### 3.1.5.5.1 Muestras a fractura (3 días de curado)

El análisis de muestras a fractura siguió el siguiente procedimiento:

- i. Se extrajo una pequeña muestra de la pasta previamente ensayada a los días de curado especificados (con su respectiva retención de hidratación y secado).
- ii. Se envolvió en papel aluminio para facilitar la conductividad en el microscopio.
- iii. Se eliminó cualquier residuo de polvo con la ayuda de un soplador.
- iv. Se empleó cinta de carbono para permitir el flujo de corriente entre la muestra y el porta-muestras.

La ilustración III.15 muestra un ejemplo de la preparación descrita anteriormente.



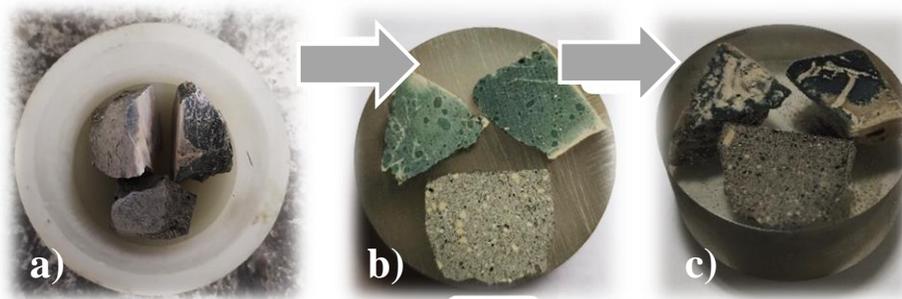
**Ilustración III.15.** Muestra a fractura para análisis MEB

La caracterización se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca HITACHI, modelo SU8020 (ilustración III.4). Este microscopio se empleó para obtener micrografías de las muestras con electrones secundarios, con un voltaje de aceleración de 2 kV y a magnificaciones de 1500, 3000 y 6000X, según deseado.

### 3.1.5.5.2 Muestras con mejores RC (28 días de curado)

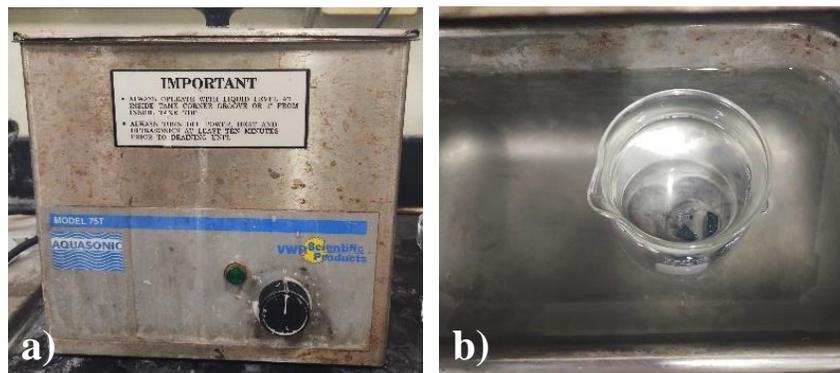
La preparación de muestras para la caracterización MEB-EDS de sistemas definitivos se describe a continuación:

- i. Primero se extrajo una pequeña muestra de las pastas ensayadas que presentaron las mejores propiedades mecánicas.
- ii. Esta muestra se encapsuló en resina epóxica con el endurecedor EpoFix, como se muestra en las ilustraciones III.16-a y III.16-b.
- iii. Después, la probeta fue sometida a un proceso de pulido con la ayuda de alcohol isopropílico y lijas de granulometría progresiva: 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1200, 2400, 4000. El acabado final de espejo (ver ilustración III.16-c) se logró empleando un paño y pasta de diamante de 0.5 y 1 micra.



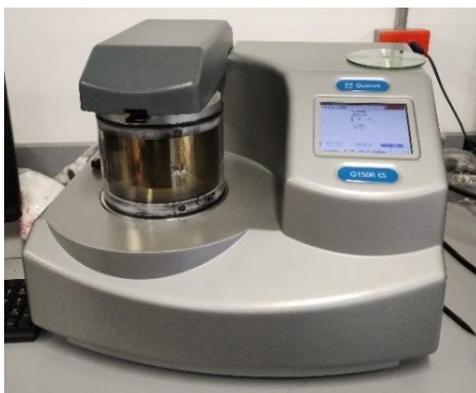
**Ilustración III.16.** Procedimiento para muestras MEB: a) Recopilación de restos, b) Encapsulado con resina epóxica y endurecedor EpoFix, c) Pulido con acabado espejo

- iv. Una vez que las probetas fueron pulidas, se sumergieron en un vaso de precipitado lleno de alcohol isopropílico (como se muestra en la ilustración III.17-b), para poder realizar su limpieza utilizando el equipo de ultrasonido de la marca Aquasonic, modelo 75T, durante un minuto (véase ilustración III.17-a).



**Ilustración III.17.** Limpieza de probetas: a) Equipo de ultrasonido Aquasonic modelo 75T, ubicado en laboratorio CIDET-UANL, b) Vaso de precipitado con la probeta sumergida en alcohol isopropílico

- v. Para concluir el proceso, las probetas fueron recubiertas con una capa de oro utilizando el equipo Quorum modelo Q150R ES (ilustración III.18). Este recubrimiento de oro se realizó con el propósito de mejorar la conductividad de las muestras y garantizar la obtención de imágenes de buena resolución en el microscopio electrónico de barrido.



**Ilustración III.18.** Quorum modelo Q150R ES. Ubicado en el CIIIA, UANL

La caracterización se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de marca HITACHI, modelo S-4800 (ilustración III.19). Las micrografías de las muestras se obtuvieron mediante el uso de electrones retrodispersados (MEB-BSE), así como un análisis realizado mediante EDS, con un voltaje de aceleración de 15 kV y a magnificaciones de 500 y 1500X, según deseado.

La caracterización MEB-EDS fue realizada en una estancia de investigación en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC, bajo la supervisión y asesoramiento de la Dra. Marta Palacios.



**Ilustración III.19.** Microscopio Electrónico de Barrido. Ubicado en el CENIM, CSIC

# Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados más relevantes obtenidos en la caracterización de la materia prima y de los sistemas híbridos estudiados en este trabajo.

## 4.1 Caracterización de la materia prima

### 4.1.1 Cemento Sulfoaluminoso

El análisis químico del cemento sulfoaluminoso, obtenido mediante FRX, se muestra en la tabla IV.1. El cemento sulfoaluminoso utilizado en este trabajo presenta una composición química basada principalmente en CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> con % en peso de 55.09, 15.04, 13.80 y 12.51 respectivamente. Estos óxidos son muy importantes en la formación de productos de hidratación de un cemento sulfoaluminoso. El elevado contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SO<sub>3</sub> se presentan debido a la materia prima usada en el proceso de fabricación del CSA: la bauxita.

**Tabla IV.1.** Composición química (% en peso) del Cemento Sulfoaluminoso.

Óxido (% peso)	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
CSA	12.51	55.09	15.04	0.94	0.88	13.80	0.70	0.68

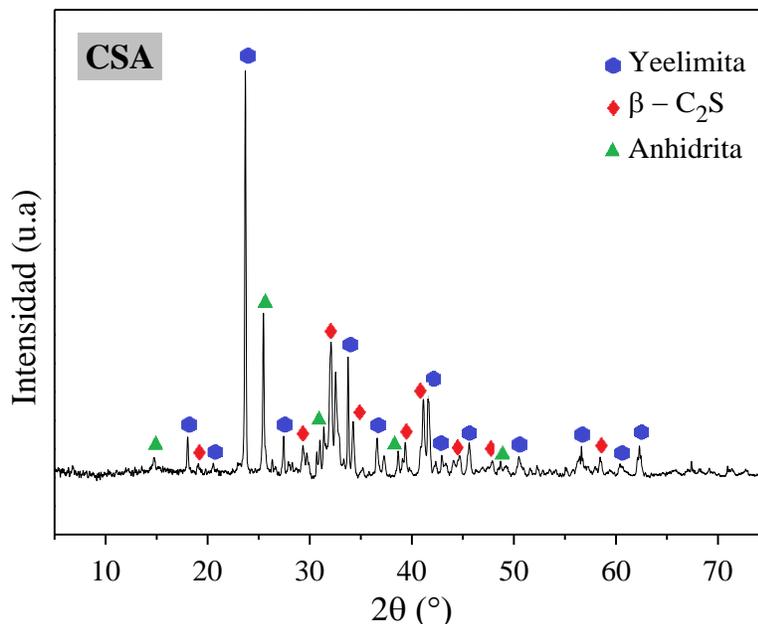
En la tabla IV.2 se muestra la densidad y la finura (Blaine) del cemento sulfoaluminoso. Su grado de finura indica que es un material que podría reaccionar más rápidamente que un cemento convencional (3500 – 4000 cm<sup>2</sup>/g), ya que las partículas finas se hidratan más rápido que las más de mayor tamaño [79]. A su vez, es esperado un aumento en el esfuerzo umbral de cizalla y la viscosidad plástica, debido a la relevancia de la superficie específica dentro de los parámetros reológicos [55,62,64,65].

**Tabla IV.2.** Propiedades físicas del cemento sulfoaluminoso.

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.9
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	6661

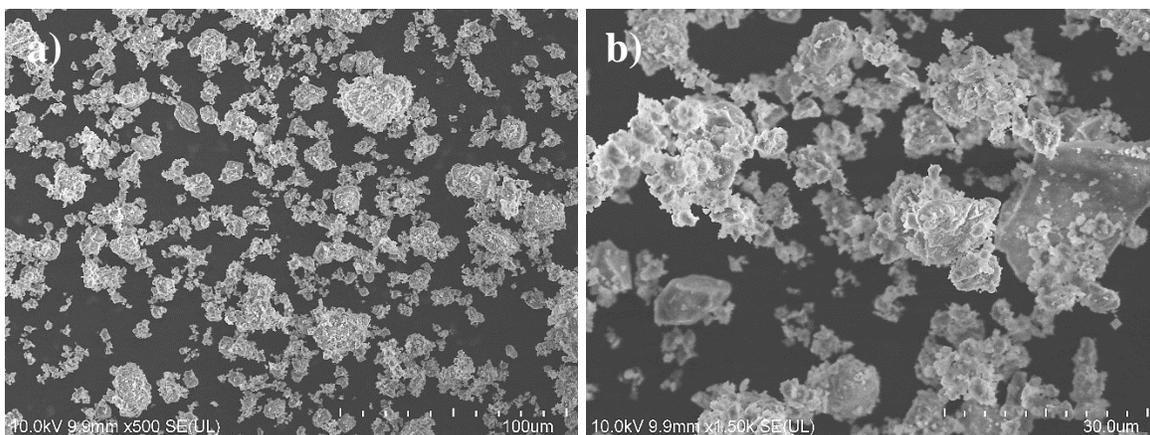
La composición mineralógica del CSA se muestra en la figura IV.1. Este patrón de difracción fue obtenido mediante DRX. En el difractograma se observan reflexiones características de las fases cristalinas reportadas para un CSA: ye'elimita (Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>; 2θ = 23.67°, 27.41° y 33.72°) Carta de Referencia (CR) 00-042-1478, belita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; 2θ = 32.02°, 32.15° y 32.58°) CR 01-086-0398 y anhidrita (CaSO<sub>4</sub>; 2θ = 25.45°, 31.36° y 38.64°) CR 01-072-0503.

Estas fases son obtenidas de las materias primas usadas en la fabricación del clínker del CSA, como se estableció en el Capítulo II. La presencia de ye'elimita indica que este material es rico en calcio y aluminio, la fase belita la existencia de calcio y sílice y la anhidrita la presencia de sulfatos de calcio anhidros.



**Figura IV.1.** Patrón de difracción del cemento sulfoaluminoso anhidro

La morfología del CSA es de tipo irregular (ver ilustración IV.1), con superficie rugosa; como se puede observar en las imágenes de MEB obtenidas a 500 y 1500X, debido a su proceso de molienda.



**Ilustración IV.1** Micrografías MEB de cemento sulfoaluminoso anhidro: a) 500X y b) 1500X

### 4.1.2 Ceniza Volante

La tabla IV.3 presenta el análisis químico de la ceniza volante realizado con la técnica FRX. Como se puede observar, la composición química de la CV tiene principalmente los óxidos de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un porcentaje en peso de 76.46 y 11.50 respectivamente, lo que indica que la ceniza volante tiene altos niveles de sílice y alúmina, por lo que será considerado un material del tipo silicoaluminoso.

Con este análisis químico se determina que la CV es del tipo F, ya que la suma de sus óxidos principales (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 90.59%) es mayor al 70%, según la norma ASTM C618-08a [80]. A su vez, el contenido de SO<sub>3</sub> es inferior al 5%, y el contenido de CaO es inferior al 10%, establecidos en la norma [80].

**Tabla IV.3.** Composición química (% en peso) de la ceniza volante.

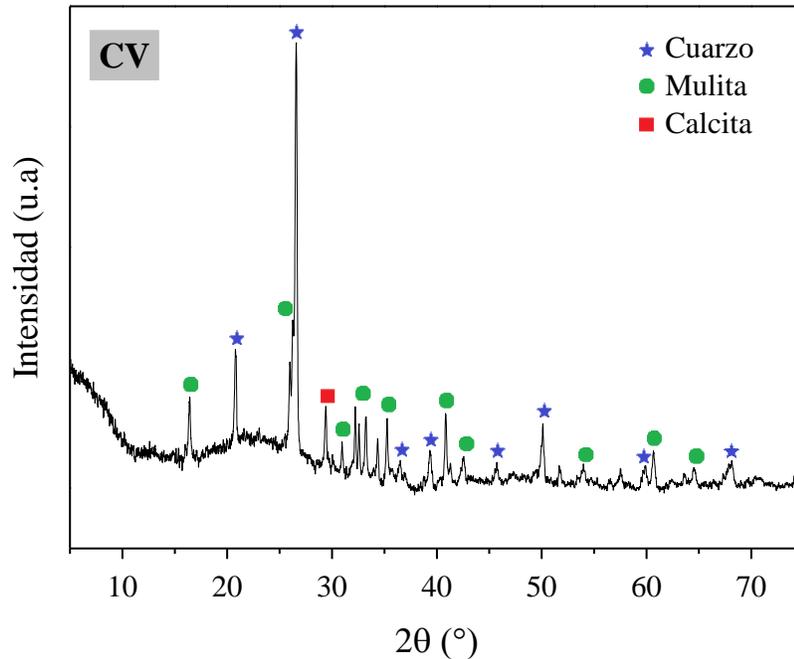
Óxido (% peso)	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
CV	76.46	5.85	11.50	2.63	0.36	1.44	0.86	0.56	0.14

En la tabla IV.4 se encuentran la densidad y la finura (Blaine) de la ceniza volante. El grado de finura indica una buena velocidad de reacción.

**Tabla IV.4.** Propiedades físicas de la ceniza volante.

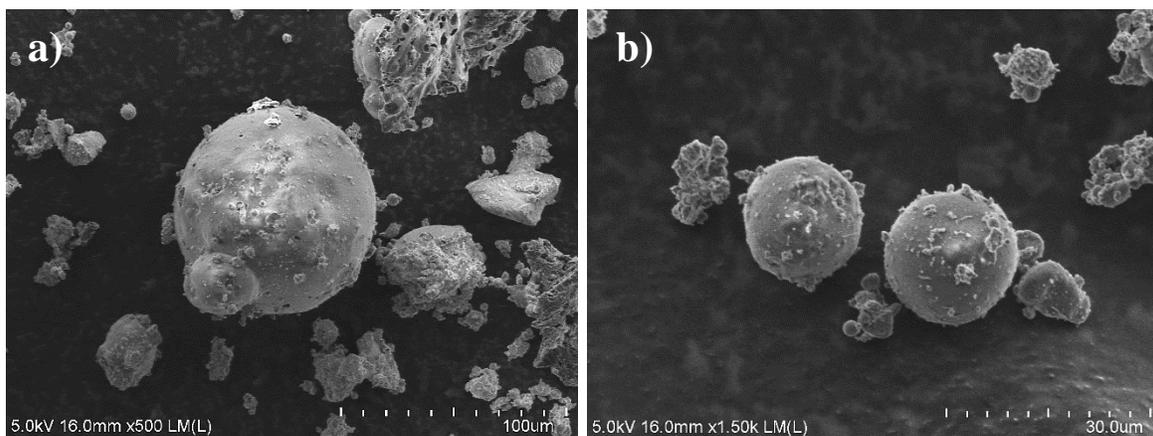
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.1
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3077

En la figura IV.2 se muestra la composición mineralógica de la ceniza volante obtenida mediante DRX. Este difractograma permite apreciar el alto contenido de fracción amorfa del material debido al halo amorfo existente en el intervalo aproximado entre  $2\theta = 20^\circ$  y  $35^\circ$ . Esto indica que el material tiene buen nivel de reactividad, y tendrá una rápida reacción en el proceso de activación alcalina. Asimismo, se pueden observar como principales fases cristalinas el cuarzo (SiO<sub>2</sub>;  $2\theta = 20.83^\circ$ ,  $26.61^\circ$  y  $50.10^\circ$ ) Carta de Referencia (CR) 01-078-1252, la mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>;  $2\theta = 16.41^\circ$ ,  $25.97^\circ$ ,  $33.21^\circ$ ,  $35.27^\circ$ ,  $40.86^\circ$  y  $60.70^\circ$ ) CR 00-015-0776 y calcita (CaCO<sub>3</sub>;  $2\theta = 29.40^\circ$ ) CR 01-081-2027 en las reflexiones del patrón de difracción. Otros autores han reportado estas fases cristalinas en cenizas volantes clase F [48,62,81,82].



**Figura IV.2.** Patrón de difracción de la ceniza volante anhidra

La morfología de la ceniza volante anhidra se ha analizado mediante MEB y en la ilustración IV.2 se muestran las micrografías obtenidas a 500 y 1500X. Como se puede observar este material presenta partículas de forma esférica, debido a su proceso de obtención. Se aprecian cenosferas, que son características de este material, con diversos tamaños que oscilan entre las 2 y 90 micras (ver ilustración IV.2-a y IV.2-b).



**Ilustración IV.2.** Micrografías MEB de ceniza volante anhidra: a) 500X y b) 1500X

#### 4.1.3 Escoria de Alto Horno

La composición química de la escoria de alto horno obtenida por FRX es mostrada en la tabla IV.5. El análisis químico presenta una composición basada principalmente en  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO con valores en % de peso de 41.71, 35.96, 9.04 y 5.75 respectivamente. El alto nivel de CaO lo hace considerarse un material cementante.

**Tabla IV.5.** Composición química (% en peso) de la escoria de alto horno.

Óxido (% peso)	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
EAH	35.96	41.71	9.04	0.63	5.75	2.04	0.84	2.76

El índice de basicidad e hidraulicidad se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla IV.6.** Índices de basicidad (p) e índices de hidraulicidad (F) de la EAH.

<b>Basicidad</b>	p1	p2	p3
	1.16	1.32	1.05
<b>Hidraulicidad</b>	F1	F2	<b>F3</b>
	64.04	1.78	<b>1.57</b>
	F4	F5	F6
	1.01	1.54	51.57

Los resultados obtenidos en la tabla IV.6 indican un comportamiento adecuado de la escoria utilizada en este trabajo, teniendo un índice de basicidad (p1, p2 y p3) > 1, por lo que se considera una escoria básica, con una hidraulicidad F3 de 1.57; lo que se traduce como un precursor con muy buenas propiedades hidráulicas y reactividad química.

En la tabla IV.7 se encuentran la densidad y la finura (Blaine) de la escoria de alto horno. El grado de finura indica una buena velocidad de reacción. La finura es muy similar a aquella encontrada para la CV, por consecuencia, este factor no será una variable por considerar en la comparativa de sistemas realizados con CV o con EAH.

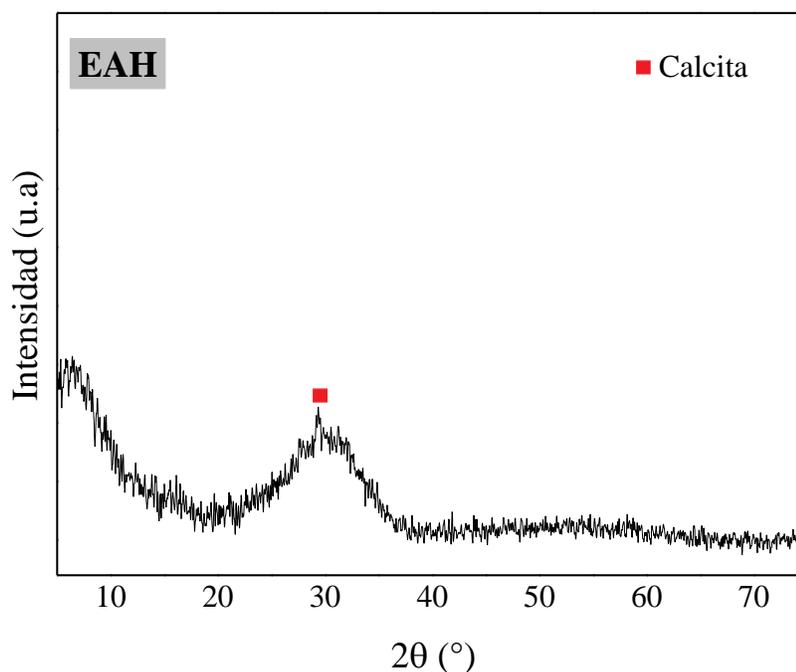
**Tabla IV.7.** Propiedades físicas de la escoria de alto horno.

<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>2.8</b>
<b>Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>	3127

Por método Rietveld se determinó que la escoria posee un 97% de contenido de fracción amorfa, por lo que este material puede ser considerado como un precursor susceptible a ser activado alcalinamente.

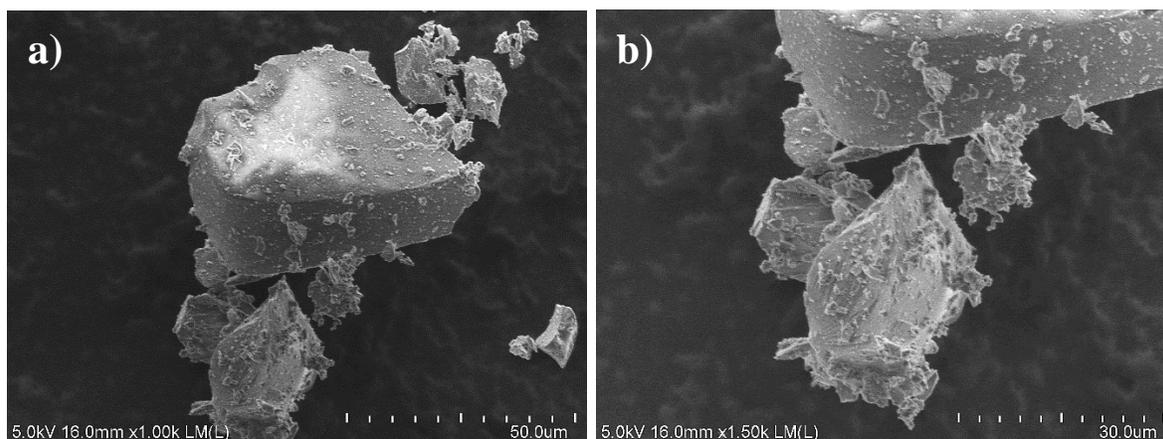
En la figura IV.3 se presenta el patrón de DRX de la escoria de alto horno utilizada en este trabajo. En el difractograma puede distinguirse un halo amorfo existente en el intervalo entre  $2\theta = 23^\circ$  y  $37^\circ$ , teniendo su punto máximo aproximadamente en  $2\theta = \sim 30^\circ$ . Esto confirma que el material tiene un elevado contenido en fracción amorfa, por lo que es considerado un material con alta reactividad en los sistemas desarrollados en el presente trabajo de

investigación. Como única fase cristalina observada en el difractograma se tiene la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ;  $2\theta = 29.44^\circ$ ) CR 01-085-1108. Esto coincide con lo reportado en [81,83,84].



**Figura IV.3.** Patrón de difracción de la escoria de alto horno anhidra

La ilustración IV.3 muestra las micrografías de la EAH obtenidas por MEB a 1000 y 1500X. Las partículas observadas en las micrografías presentan una morfología irregular y angular debido a la molienda que tuvo este material en su proceso de obtención, tal como lo reporta la literatura [24]. Pequeños fragmentos de escoria se observan adheridos a la superficie de las escorias de mayor tamaño (ver ilustración IV.3-b).



**Ilustración IV.3.** Micrografías MEB de escoria de alto horno anhidra: a) 1000X y b) 1500X

## 4.2 Caracterización de pastas

### 4.2.1 Propiedades físicas

#### 4.2.1.1 Prueba de Mini Slump: Trabajabilidad

Con la prueba del cono mini-slump se pudo conocer la trabajabilidad de las pastas con relación a/s de 0.50. Los resultados de cada sistema se muestran en la tabla IV.8. En base a los resultados, se puede observar que existe una variación en la consistencia de las pastas dependiendo las dos variables que tuvieron lugar en este análisis físico: los precursores y los activadores alcalinos. Ver anexo I para observar a detalle las imágenes y resultados obtenidos en esta prueba.

Se puede observar que, con la ceniza volante, se tiene una consistencia más viscosa que aquella obtenida con la escoria de alto horno como precursor. Sin embargo, la diferencia no es tan pronunciada.

Por otro lado, cuando se observa desde el punto de vista del activador alcalino se puede apreciar una consistencia muy diferenciada entre los dos distintos activadores (NS + NaOH o NS + KOH), independientemente de su dosificación interna. Cambios pronunciados son igualmente apreciables en las pastas cuando se varía su dosificación o su porcentaje de activación alcalina. En general, se puede decir que en un sistema con activación NS + NaOH la trabajabilidad es mejor, que aquella para un sistema sintetizado mediante activación NS + KOH.

Asimismo, cuando se aumenta la cantidad de silicato de sodio, la trabajabilidad disminuye. Este efecto se le atribuye principalmente a la disminución de agua usada para sistemas con silicato de sodio, ya que la humedad contenida en este activador es considerada, lo que provoca una disminución de agua bidestilada dentro de estos sistemas. Además, una mayor viscosidad (lo que puede traducirse en pérdida de fluidez) en cementos base escoria con activación alcalina de silicato de sodio, en comparación a cementos base escoria con activación mediante hidróxido de sodio (a constante porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) fue reportada anteriormente [69].

Se puede observar que los sistemas con un 8% de activación alcalina (señalados en color azul en la tabla IV.8) presentan muy bajos o nulos niveles de trabajabilidad. Por lo que este porcentaje de activación no se analizó mediante reología.

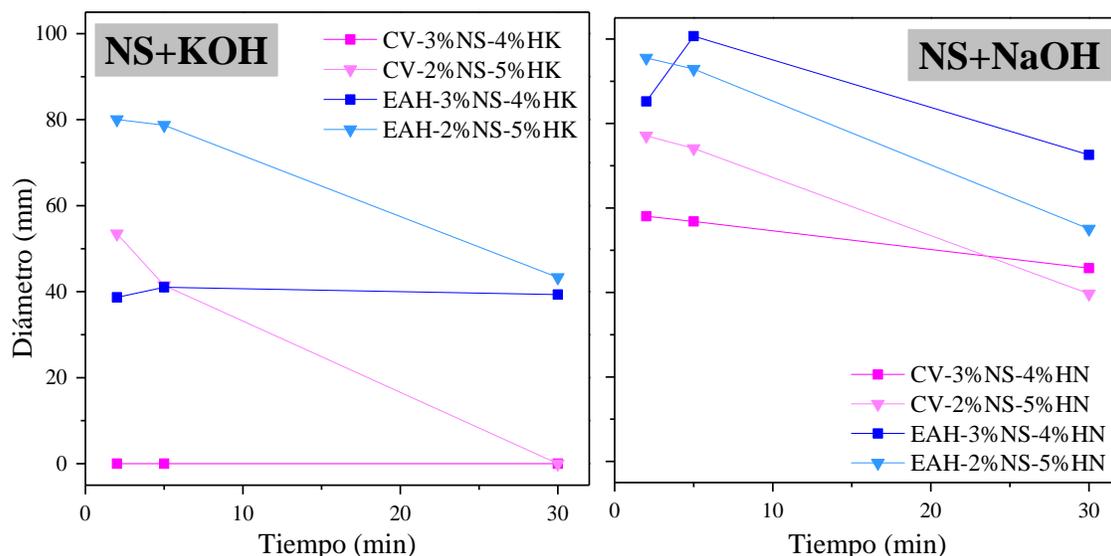
Para los sistemas con una dosificación interna de 3.5% NS y 3.5% NaOH (señalados en color gris en tabla IV.8) no se ha podido llevar a cabo el amasado de manera regular para el caso de activación alcalina con KOH, por lo que ningún sistema con esta dosificación interna se analizó en el estudio reológico.

**Tabla IV.8.** Resumen de resultados obtenidos en prueba de mini-slump.

	Sistema	% Activ	Dosificación			a/s	Resistencias MPa			Mini-Slump (A)			False Set Index	Stiffening Index
			NS	NaOH	KOH		3d	7d	28d	A-2min	A-5min	A-30min	FSI	SI
1	CSA-CV	7	3	4		0.5	8.11	11.96	18.93	2645	2534	1643	0.95	0.65
2	CSA-CV	7	3		4	0.5	12.65	15.77	21.93	Pasta poco trabajable, se atoró en cono mini-slump				
3	CSA-CV	7	3.5	3.5		0.5	-	-	-	1240	1293	1179	1.04	0.91
4	CSA-CV	7	3.5		3.5	0.5	-	-	-	No se pudo hacer la pasta				
5	CSA-CV	7	2	5		0.5	-	13.69	-	4663	4311	1237	0.92	0.28
6	CSA-CV	7	2		5	0.5	-	12.84	-	2245	1350	-	0.6	-
7	CSA-CV	8	3	5		0.5	-	16.79	-	Pasta poco trabajable, no se hizo mini-slump				
8	CSA-CV	8	3		5	0.5	-	14.52	-	Pasta muy poco manejable, no se hizo mini-slump				
9	CSA-EAH	7	3	4		0.5	4.11	13.5	27.31	5703	7960	4135	1.39	0.51
10	CSA-EAH	7	3		4	0.5	7.04	17.5	25.02	1175	1322	1214	1.12	0.91
11	CSA-EAH	7	3.5	3.5		0.5	-	-	-	1417	3865	2481	2.72	0.64
12	CSA-EAH	7	3.5		3.5	0.5	-	-	-	No se pudo hacer la pasta				
13	CSA-EAH	7	2	5		0.5	-	-	-	7163	6776	2380	0.94	0.35
14	CSA-EAH	7	2		5	0.5	-	-	-	5030	4865	1472	0.96	0.3
15	CSA-EAH	8	3	5		0.5	-	-	-	5199	6000	4536	1.15	0.75
16	CSA-EAH	8	3		5	0.5	-	-	-	Pasta poco trabajable, se atoró en cono mini-slump				

Requerimientos:	<b>A (área)</b>	> 1500	mm <sup>2</sup>
	<b>FSI</b>	< 1.3	A5/A2
	<b>SI</b>	> 0.85	A30/A5
No pasó requerimientos (Según Normativa usada)			

Con el objetivo de analizar la diferencia entre la trabajabilidad de las pastas, se muestra la figura IV.4. Los sistemas mostrados en esta figura son aquellos que fueron señalados con color verde en la tabla IV.8. Como puede observarse, aquellos sistemas con NS + KOH como activación alcalina, presentaron diámetros inferiores en los tres intervalos de tiempo ensayados, comparados con aquellos sistemas con NS + NaOH, independientemente del precursor o de su porcentaje de NS o n-OH (3 y 4% o 2 y 5%).



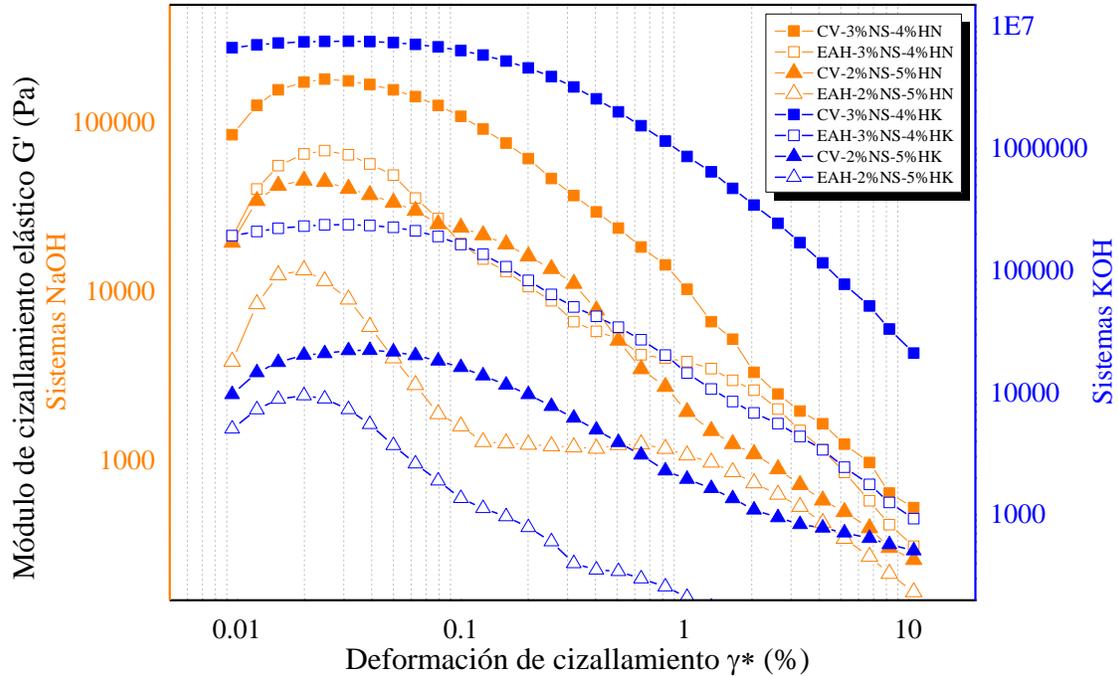
**Figura IV.4.** Diámetros mini-slump (mm) frente a los diferentes tiempos de ensayo (min):  
a) Sistemas activados con NS + KOH, b) Sistemas activados con NS + NaOH

#### 4.2.1.2 Reología de pastas

##### 4.2.1.2.1 Oscilación: Módulo elástico

#### A. Determinación del módulo elástico ( $G'$ ) frente a la deformación de cizallamiento compleja ( $\gamma^*$ )

En la figura IV.5 se muestra el módulo de cizallamiento elástico ( $G'$ ) frente a la deformación de cizallamiento compleja ( $\gamma^*$ ) de las pastas de los sistemas híbridos sulfoaluminosos. Observando las curvas de cada sistema, se puede apreciar el punto máximo de cada  $G'$  oscilando un  $\gamma^*$  de 0.02%. Según los resultados obtenidos en esta etapa, el valor de  $\gamma^*$  de 0.02% ha sido entonces, el utilizado en el análisis reológico por oscilación en la etapa B.



**Figura IV.5.** Curvas de sistemas híbridos con a/s de 0.45: Módulo de cizallamiento elástico ( $G'$ ) frente a la Deformación de cizallamiento ( $\gamma^*$ )

Asimismo, valores de  $G'$  máximos son observados para aquellos sistemas híbridos sulfoaluminosos con activación alcalina de NS-HK. Esto nos indica una mayor reactividad dentro de los primeros minutos de hidratación.

Por otro lado, al aumentar la deformación de cizallamiento se puede apreciar una disminución de  $G'$  para todos los sistemas. Esto puede deberse a la existencia de fuerzas de atracción bajas entre las partículas dentro de los primeros productos de hidratación, los cuales probablemente sean pocos para estos primeros minutos, resultando en la defloculación [56].

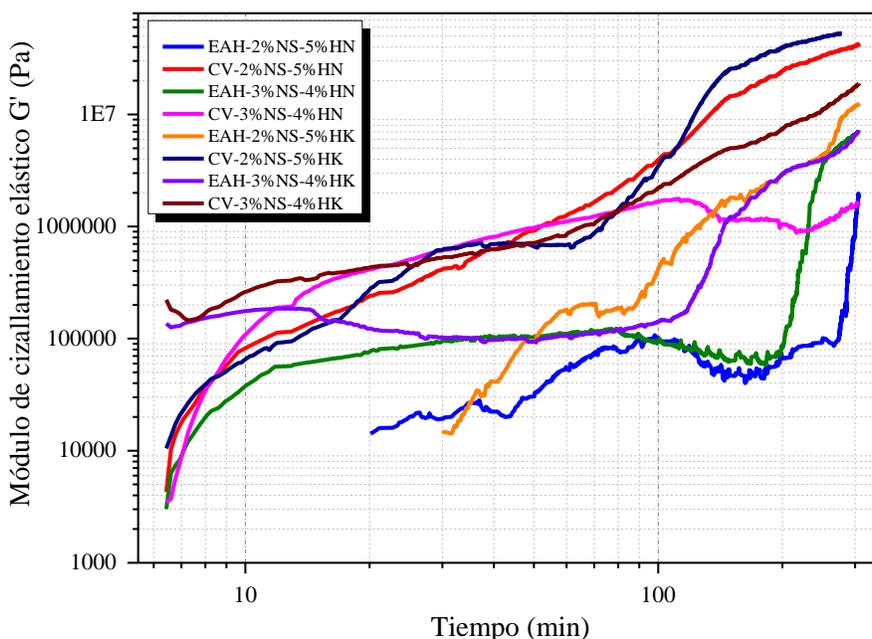
Tomando en cuenta la variación interna de dosificación en la activación alcalina, se puede notar una disminución general en las curvas de  $G'$  en aquellos sistemas donde su porcentaje de silicato de sodio es más bajo. Además, su consistencia era menos viscosa. Esto puede apreciarse en las gráficas, ya que aquellos sistemas con caídas más pronunciadas son aquellos que cuentan con 2% de silicato de sodio y 5% de n-OH (siendo n: sodio o potasio). Una disminución en trabajabilidad de pastas de sistemas activados con silicato de sodio había sido reportada anteriormente [38]. Por lo que, en este estudio, la variación en dosificación interna de la activación alcalina puede estar jugando un papel importante en el comportamiento reológico de las pastas.

Cabe mencionar que los sistemas tuvieron 30% de CSA, por lo que se ha omitido agregar las siglas CSA en la figura anterior. La temperatura ensayo fue de  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  mediante ajuste Peltier.

## B. Curva de módulo de elasticidad ( $G'$ ) frente al tiempo (min)

La figura IV.6 ilustra las curvas del módulo elástico para cada uno de los sistemas híbridos estudiados, frente al tiempo de hidratación (minutos). Con base en los resultados mostrados por las curvas del módulo de cizallamiento elástico de las pastas, se puede apreciar un módulo inicial más elevado para aquellos sistemas que tienen hidróxido de potasio dentro de su activación alcalina, sin importar el porcentaje de éste, a excepción del sistema EAH-2%NS-5%HK. Esto indica una reacción de hidratación más rápida cuando se tiene HK en los sistemas híbridos. Lo opuesto fue encontrado por previas investigaciones, cuando se estudió la diferencia entre activación sódica y potásica, en cenizas volantes activadas alcalinamente [85]. Sin embargo, el análisis realizado por Fernández-Jiménez *et al.* [85], no combinaba el NS con el KOH, por lo que, los resultados encontrados en la presente investigación podrían estarse viendo afectados positivamente por la combinación de estos cationes ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ).

Dos mezclas presentaron un comportamiento inestable en sus primeros minutos de hidratación: EAH-2%NS-5%HN dentro de los primeros 20 minutos y EAH-2%NS-5%HK dentro de los primeros 30 minutos. Por este motivo se decidió analizarlos a partir de estos respectivos tiempos de hidratación.

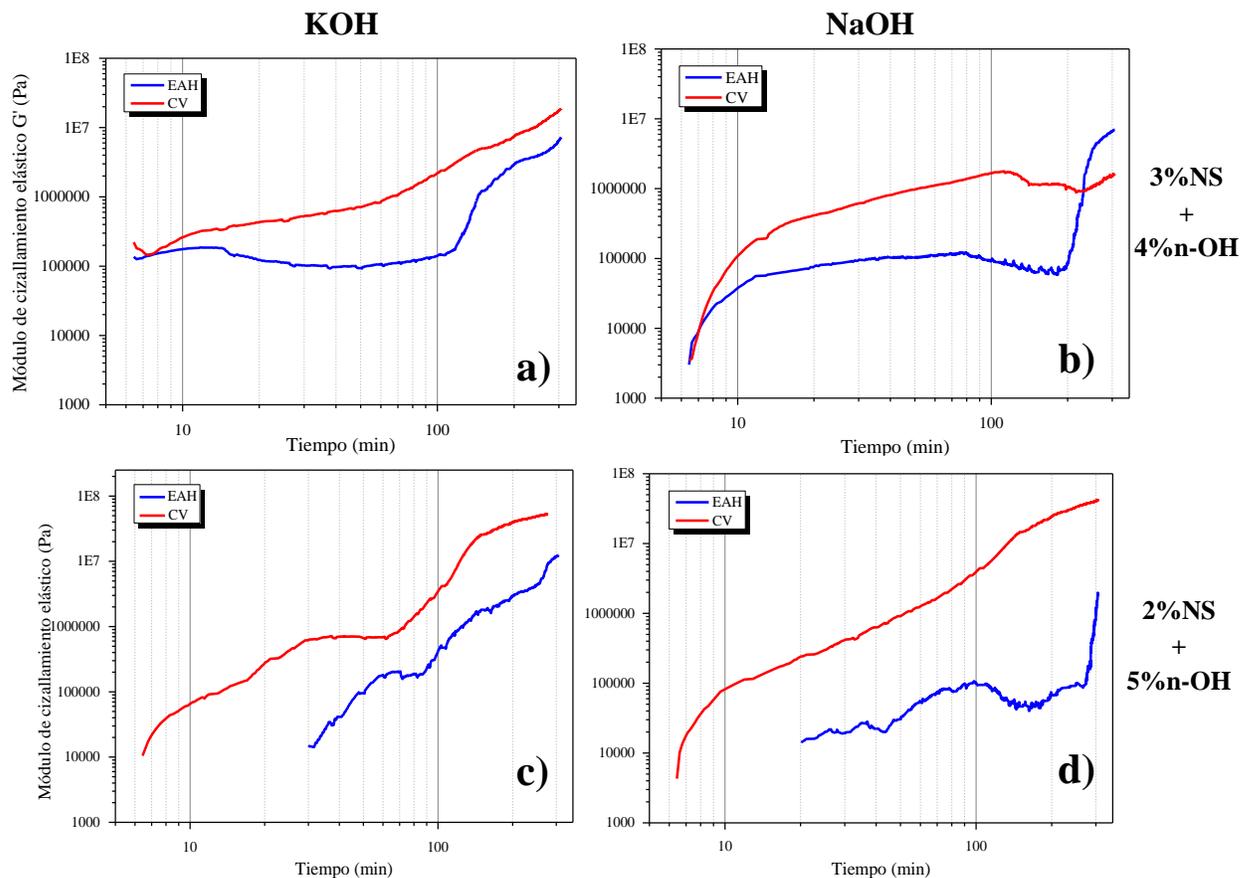


**Figura IV.6.** Curvas de sistemas híbridos con  $a/s$  de 0.45: Módulo de cizallamiento elástico frente al tiempo (min). Nota: Todos los sistemas son 30% CSA + 70% precursor (CV o EAH)

Estos resultados coinciden con aquellas RC obtenidas para las pastas a un curado de tres días (ver apartado 4.2.2.1). Siendo el sistema con ceniza volante e hidróxido de potasio, aquel que presenta una mayor RC y, como se muestra en este apartado, los módulos de cizallamiento

más elevados. La ceniza volante podría estar beneficiando el comportamiento de las pastas, en cuanto a rigidez se refiere, debido a su tamaño y microestructura, lo cual se traduce en un mayor módulo de cizallamiento elástico. En contraparte, el sistema con menor RC reportada a los tres días de hidratación ha sido aquel con EAH e hidróxido de sodio. En este caso, se aprecian las curvas de los sistemas conteniendo EAH y HN con algunos de los resultados más bajos para  $G'$  a lo largo del tiempo. Un dato importante que considerar es que una baja frecuencia en  $G'$  y el límite elástico suelen ser indicadores de un estado de floculación [59].

A lo largo de todo el tiempo de ensayo, los sistemas con más elevado  $G'$ , fueron aquellos con CV como precursor, a excepción del sistema mostrado en la figura IV.7-b. Esto sin tomar en cuenta la variable de la activación alcalina. La figura 7.14 ayuda a apreciar esto de mejor manera. Este comportamiento se atribuye a la mayor fracción de sólidos que presentó la CV frente a la EAH (ver tabla IV.10). La deformación de cizallamiento utilizada en los ensayos fue de 0.02%. Cada ensayo tuvo una duración de aproximadamente 5 horas (~300 minutos).

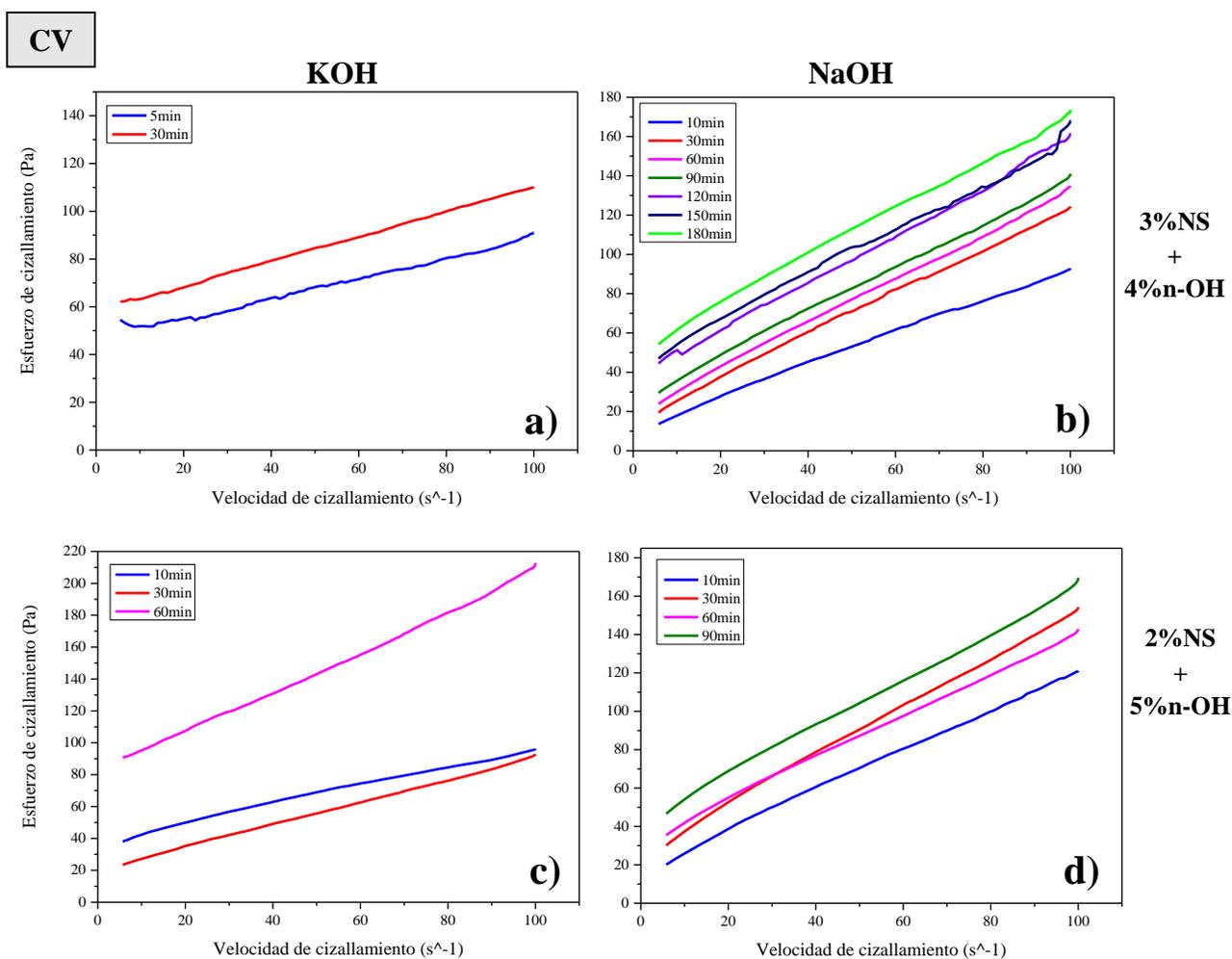


**Figura IV.7.** Comparativa entre precursores CV y EAH en el módulo de cizallamiento elástico a través del tiempo: a) 3%NS+4%HK, b) 3%NS+4%HN, c) 2%NS+5%HK y d) 2%NS+5%HN. Nota: Todos los sistemas son 30% CSA + 70% precursor (CV o EAH)

#### 4.2.1.2.2 Curva de flujo: Esfuerzo umbral de cizalla dinámico y viscosidad plástica

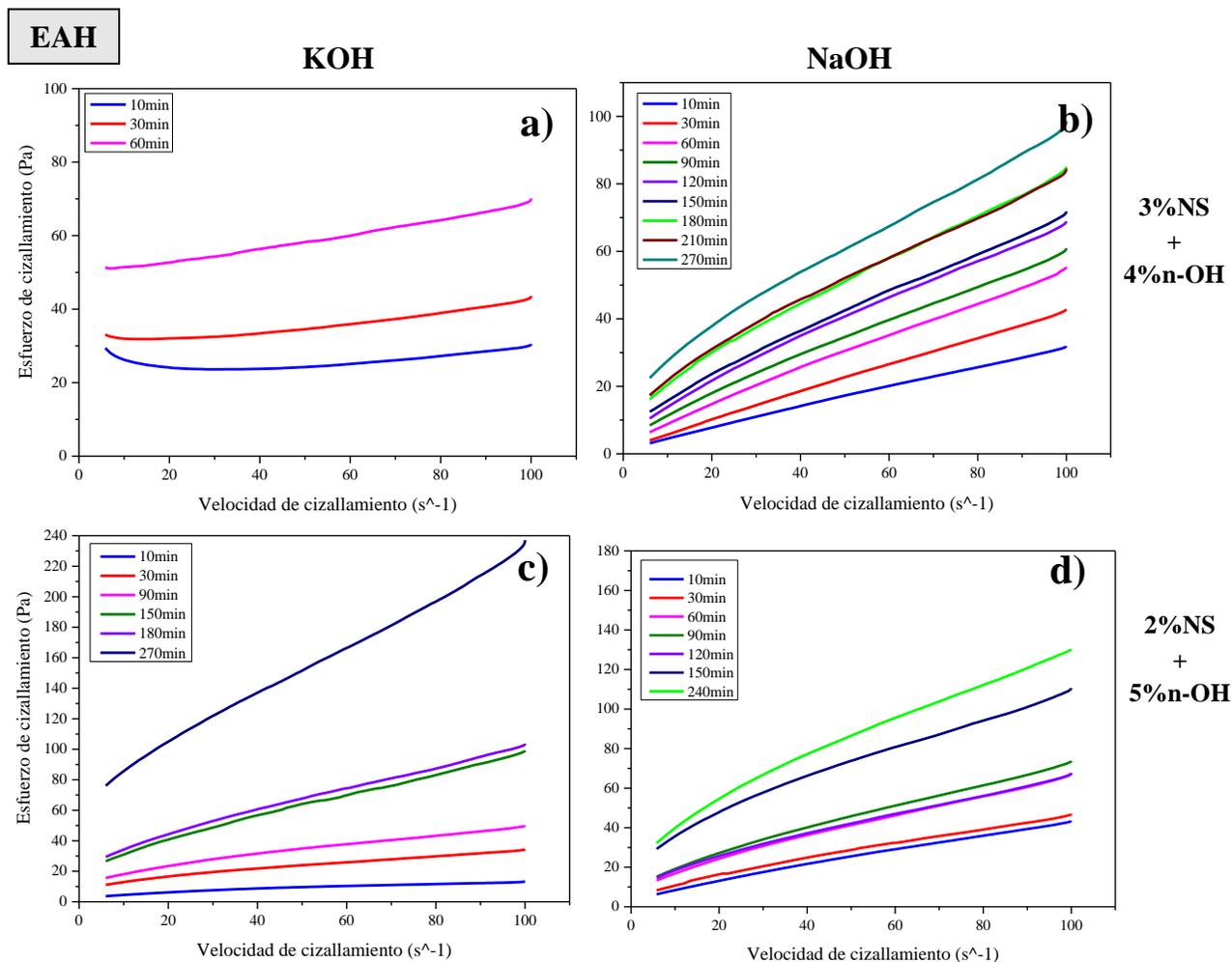
En las figuras IV.8 y IV.9 se muestran las curvas de flujo para los sistemas híbridos sulfoaluminosos con sus diferentes dosificaciones internas (3% NS y 4% n-OH o 2% NS y 5% n-OH) para n: KOH y NaOH, en sistemas con precursor CV y EAH respectivamente.

Cuando se tiene CV como precursor en los sistemas híbridos realizados bajo las condiciones descritas en este trabajo de investigación, se observa una mejor trabajabilidad cuando se utiliza NS + NaOH como activación alcalina. Esto puede apreciarse en la figura IV.8, ya que, los tiempos de ensayo pudieron extenderse hasta 90 o 180 minutos (ver figura IV.8-b y d). Por otro lado, en sistemas con NS + KOH (figura IV.8-a y c), se observa una disminución significativa de fluidez, a partir de los 30 minutos de hidratación, ya que los tiempos de ensayo no superaron los 60 minutos.



**Figura IV.8.** Curvas de flujo. Comparativa entre activadores alcalinos KOH y NaOH, y sus dosificaciones internas en el esfuerzo de cizallamiento frente a la velocidad de cizallamiento en sistemas base CSA-CV: a) 3%NS+4%HK, b) 3%NS+4%HN, c) 2%NS+5%HK y d) 2%NS+5%HN

En los sistemas híbridos sulfoaluminosos con EAH como precursor, la influencia del activador en las curvas de flujo no fue tan evidente como en el caso de los sistemas conteniendo CV, en cuanto al tiempo de ensayos permitidos por la fluidez de las pastas (figura IV.9). No obstante, logra observarse un incremento en el esfuerzo de cizalla, más pronunciado, en el sistema activado mediante NS + KOH con dosificación interna de 2 y 5% (figura IV.9-c), a lo largo del tiempo de ensayo en cada tiempo de hidratación analizado.

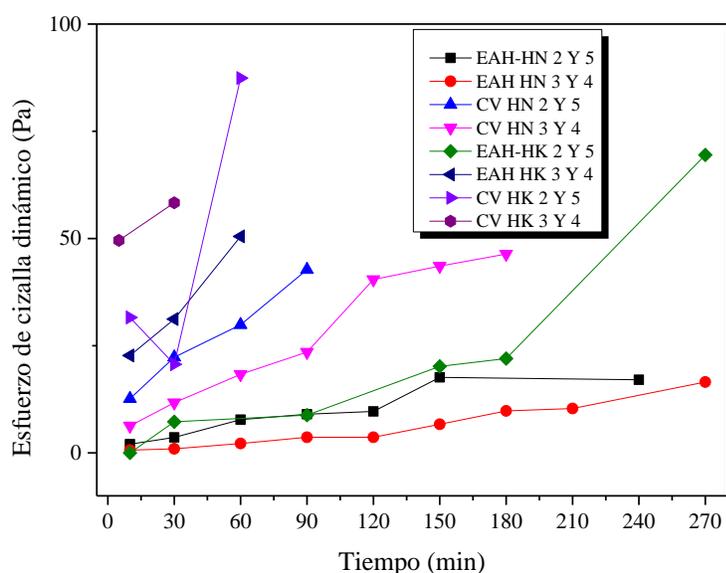


**Figura IV.9.** Curvas de flujo. Comparativa entre activadores alcalinos KOH y NaOH, y sus dosificaciones internas en el esfuerzo de cizallamiento frente a la velocidad de cizallamiento en sistemas base CSA-EAH: a) 3%NS+4%HK, b) 3%NS+4%HN, c) 2%NS+5%HK y d) 2%NS+5%HN

Si se comparan las dos dosificaciones internas (3 y 4% o 2 y 5%) para los sistemas con NS + KOH como activación alcalina, se puede deducir un comportamiento menos fluido en las pastas con 3 y 4% como dosificación. Esto puede deberse al efecto fluidificante asociado al silicato de sodio [83,86].

El esfuerzo umbral de cizalla dinámico ( $\tau_0$ ), y las constantes K y n (factor de consistencia e índice de fluidez, siguiendo la ecuación II.17) fueron determinados a partir de las curvas de flujo, mediante el modelo reológico de Herschel-Bulkley, con ajuste matemático realizado con el software Origin 2019.

Los resultados obtenidos a través del modelo reológico de  $\tau_0$ , K y n se muestran en el anexo C. Los valores de esfuerzo umbral de cizalla dinámico ( $\tau_0$ ) son representados gráficamente en la figura IV.10. Como puede observarse, de manera general, existe un incremento en el esfuerzo de cizalla para todos los sistemas a lo largo del tiempo, lo que indica una disminución en la fluidez de las pastas, así como la formación de productos de hidratación iniciales.



**Figura IV.10.** Valores de esfuerzo umbral de cizalla ( $\tau_0$ ) frente al tiempo de hidratación (min) de los sistemas híbridos sulfatoaluminosos

La tabla IV.9 y IV.10 muestran, respectivamente, las densidades de las disoluciones alcalinas y las fracciones de volumen de sólidos de los sistemas híbridos. Las densidades de las disoluciones se midieron experimentalmente y las fracciones de sólidos se calcularon matemáticamente, a partir de los valores obtenidos para las densidades.

**Tabla IV.9.** Densidades de disoluciones (activadores alcalinos).

Densidad de disoluciones	
NS-HK 3 y 4	1.46 g/cm <sup>3</sup>
NS-HK 2 y 5	1.33 g/cm <sup>3</sup>
NS-HN 3 y 4	1.69 g/cm <sup>3</sup>
NS-HN 2 y 5	1.58 g/cm <sup>3</sup>

**Tabla IV.10.** Fracción de volumen de sólidos de los sistemas híbridos sulfatoaluminosos.

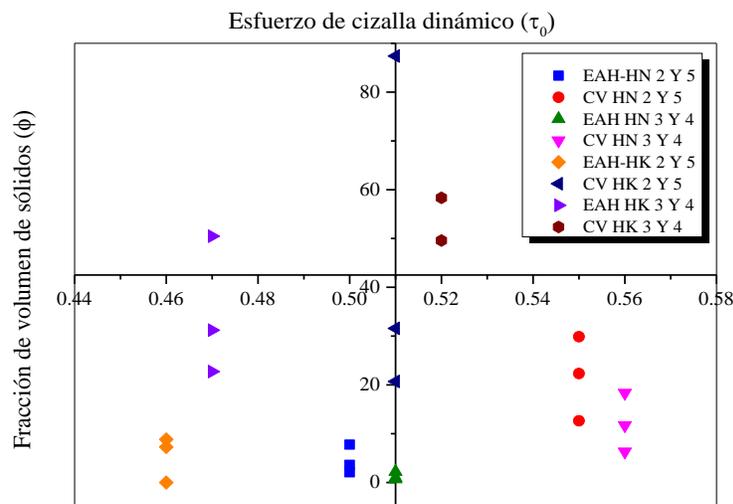
Fracción de volumen de sólidos	
CSA-CV-HN 3 y 4 0.56	CSA-CV-HK 3 y 4 0.52
CSA-CV-HN 2 y 5 0.55	CSA-CV-HK 2 y 5 0.51
CSA-EAH-HN 3 y 4 0.51	CSA-EAH-HK 3 y 4 0.47
CSA-EAH-HN 2 y 5 0.50	CSA-EAH-HK 2 y 5 0.46

La tabla IV.11 muestra los pH para cada activación alcalina utilizada en los sistemas híbridos realizados (para más detalle, ver anexo B). Como puede observarse, en la activación NS + HN los pH son muy similares (diferencia del 0.04%), mientras que para la activación alcalina mediante NS + HK los pH varían de manera más significativa (diferencia del 2.41%).

**Tabla IV.11.** Valores de pH de las disoluciones (activadores alcalinos).

pH de disoluciones	
NS-HN 3 y 4	13.485
NS-HN 2 y 5	13.48
NS-HK 3 y 4	13.565
NS-HK 2 y 5	13.9

En la figura IV.11, se representa la fracción de volumen de sólidos de los diferentes sistemas frente a  $\tau_0$  para los tres primeros tiempos de hidratación: 5 o 10, 30 y 60 minutos (siendo el punto más alto el correspondiente a 60 minutos, el punto de en medio al de 30 minutos y el punto más bajo al de 5 o 10 minutos, en cada sistema).



**Figura IV.11.** Esfuerzo de cizalla dinámico frente a la fracción de volumen de sólidos a los primeros tres tiempos de hidratación ensayados (5 o 10, 30 y 60 minutos)

En base a los resultados mostrados en la figura IV.11, una mayor fracción de volumen de sólidos es notable en los sistemas que tienen CV como precursor. Tomando en cuenta la misma activación alcalina, existe un mayor esfuerzo de cizalla dinámico en los sistemas CV-(n)OH con respecto a los sistemas EAH-(n)OH, independientemente de su dosificación interna (2 y 5% o 3 y 4%), siendo n: Na o K. Esto indica que, a mayor fracción de sólidos, en las mismas condiciones de activación alcalina, existe un mayor esfuerzo de cizalla dinámico.

Además, es importante recalcar que los sistemas híbridos conteniendo NS + NaOH en su activación alcalina presentan una tendencia a disminuir el valor de  $\tau_0$  cuando el porcentaje de silicato de sodio aumenta en su dosificación interna, es decir, los valores de  $\tau_0$  para 3% de NS son inferiores con respecto a aquellos sistemas con 2% de NS. Esta tendencia puede atribuirse a la dispersión que provoca el silicato de sodio en las pastas, generando así, una baja  $\tau_0$ . Por el contrario, los sistemas que tienen una activación alcalina de NS + KOH presentan una tendencia opuesta. Esto podría deberse, a la variación del pH existente en las pastas con activación potásica (NS + KOH), mencionada previamente.

## 4.2.2 Propiedades mecánicas

### 4.2.2.1 Resistencia a compresión

Cada uno de los sistemas descritos previamente en la tabla III.5, del Capítulo III; subsección 3.1.4.1, fueron preparados y curados bajo las diferentes condiciones especificadas en este trabajo. Los ensayos de resistencia a compresión fueron realizados a las edades de 3, 5, 7 y 28 días con el objetivo de conocer las propiedades mecánicas de los sistemas híbridos a edades tempranas, pero también a una edad de fraguado final convencional (28 días), según la norma ASTM C109/C109M-08 [71]. Para el análisis de los resultados, se obtuvo un promedio de las resistencias obtenidas, de los valores obtenidos mediante el equipo ELE International, para cada sistema y cada edad.

Las resistencias a compresión de los sistemas realizados en este trabajo se presentan en la tabla IV.12, resaltando en color **rosa** las tres mejores resistencias a 28 días para sistemas de relación a/s de 0.45. En color **azul** podemos ver el sistema de relación a/s de 0.50 con mejor RC a la edad de 28 días. El color **naranja** representa al sistema que obtuvo una mejor RC a una temperatura de curado de 40°C a 28 días de curado. Por otro lado, en color **verde** podemos observar las mejores RC para un tiempo de curado de 3 días.

Con el objetivo de hacer una comparativa entre los diferentes parámetros: precursores, activadores alcalinos utilizados y condiciones iniciales de curado (temperatura), se realizaron las gráficas mostradas en la figura IV.12-a y IV.12-b, siendo estos resultados las resistencias a compresión para sistemas con relación a/s de 0.45 y 0.50 respectivamente.

**Tabla IV.12.** Resistencias a compresión [MPa] de las pastas: sistemas híbridos sulfoaluminosos.

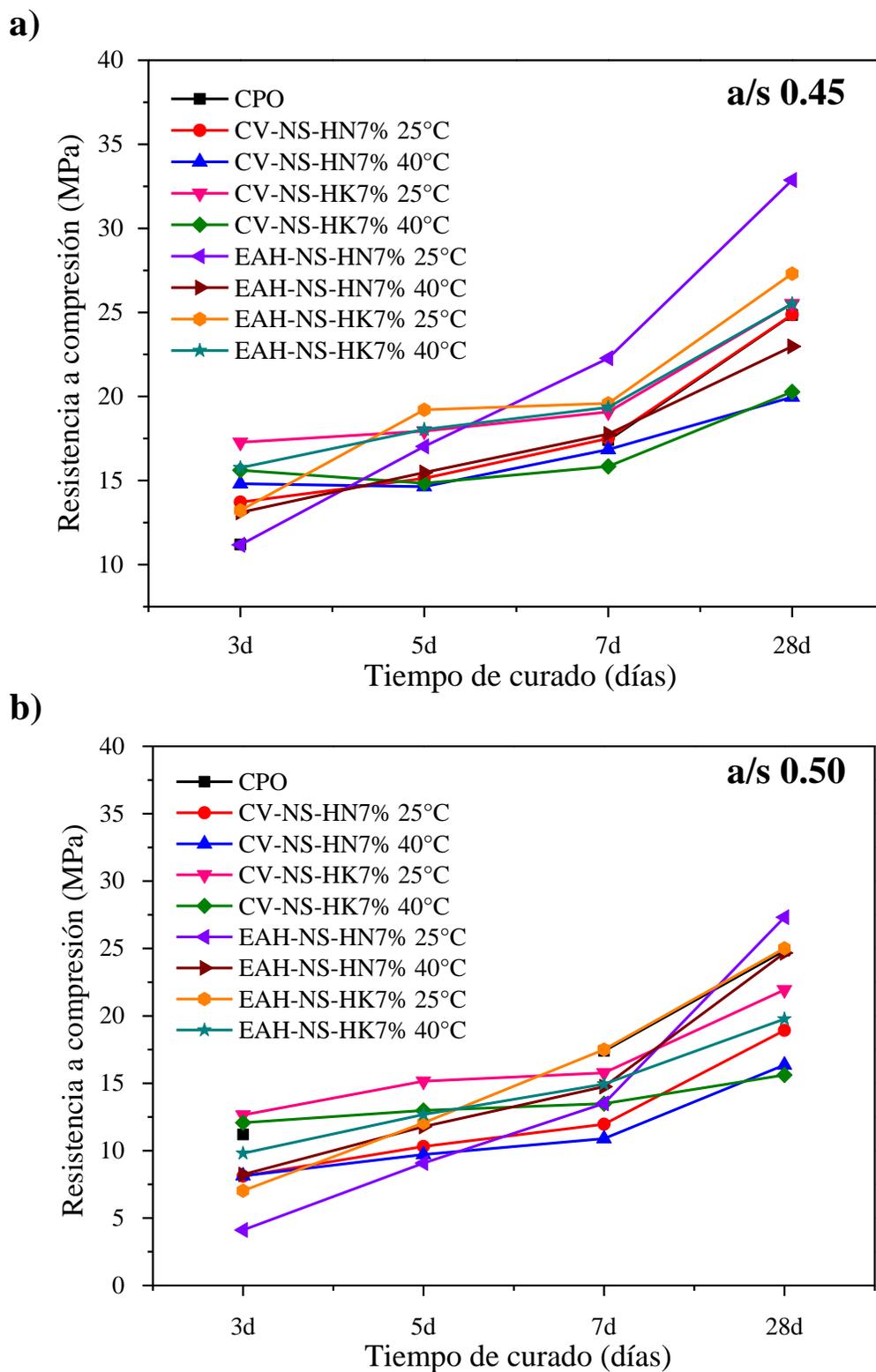
Sistema	a/s	3 días (MPa)		5 días (MPa)		7 días (MPa)		28 días (MPa)	
		25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C
CV-NS-HN 7%	0.45	13.72	14.81	15.13	14.63	17.50	16.84	24.87	19.97
CV-NS-HN 7%	0.50	8.11	8.13	10.31	9.72	11.96	10.90	18.93	16.36
CV-NS-HK 7%	0.45	<b>17.28</b>	<b>15.61</b>	17.94	14.84	19.08	15.84	<b>25.52</b>	20.28
CV-NS-HK 7%	0.50	12.65	12.08	15.16	12.98	15.77	13.50	21.93	15.62
EAH-NS-HN 7%	0.45	11.18	13.11	17.03	15.48	22.27	17.77	<b>32.87</b>	22.98
EAH-NS-HN 7%	0.50	4.11	8.23	9.08	11.79	13.50	14.75	<b>27.31</b>	24.67
EAH-NS-HK 7%	0.45	13.22	<b>15.76</b>	19.21	18.04	19.59	19.36	<b>27.31</b>	<b>25.51</b>
EAH-NS-HK 7%	0.50	7.04	9.81	12.06	12.68	17.50	14.94	25.02	19.76

Como se puede observar, en general, existe un descenso en la resistencia a compresión en los sistemas con relación a/s de 0.50 en comparación con aquellos de 0.45. Esto se debe principalmente al incremento en la porosidad que tienen los sistemas por el aumento de la cantidad de agua en la pasta, haciendo la matriz de estos sistemas menos densa. Sin embargo, se logra apreciar que el comportamiento de los sistemas es similar cuando lo único que variamos es la relación a/s, solo que se tienen propiedades mecánicas inferiores para la relación a/s mayor.

Como puede apreciarse en la figura IV.12, el sistema EAH-NS-HN7% mostró un comportamiento mecánico con tendencia exponencial, comenzando en ambas relaciones a/s, con el menor valor de RC. Sin embargo, fue este sistema híbrido el que presentó la resistencia final máxima alcanzada, sin importar la relación a/s. Sus RC fueron de 32.87 y 27.31 MPa para relaciones a/s de 0.45 y 0.50 respectivamente, representando una mejoría de 32 y 10 % frente al CPO. Un comportamiento similar se puede observar para el sistema EAH-NS-HK7%, teniendo uno de los valores más bajos en RC a edades iniciales, y mejorando su comportamiento mecánico de manera significativa a edades más avanzadas.

A partir de la tabla IV.12, se pudo determinar que los sistemas con mejores propiedades mecánicas (RC) finales, después de los ya mencionados, fueron EAH-NS-HK 7% y CV-NS-HK 7%, con relación a/s de 0.45; con valores de RC de 27.31 y 25.52 MPa respectivamente. Sus RC representan un incremento en 10 y 3% con respecto al CPO. Estos sistemas fueron curados a una temperatura de 25°C. El sistema EAH-NS-HK 7% presentó la mejor resistencia a compresión para aquellos sistemas curados a 40°C alcanzando los 25.51 MPa a la edad de 28 días, siendo un 2.6% superior al del CPO.

Considerando el valor estándar de un CPO [10], a tres días de curado de 11.2 MPa, para un curado de siete días de 17.4 MPa, y para un curado a veintiocho días de 24.85 MPa; siendo estos valores de RC un promedio de aquello marcado para CPO tipo I y IA, se puede destacar un incremento en propiedades mecánicas a edad temprana (tres días) del orden de 54% para el sistema CV-NS-HK 7% (a/s = 0.45, 25°C). Para la edad de siete días se observa una mejoría en RC de hasta un 28% para el sistema EAH-NS-HN7% (a/s = 0.45, 25°C).



**Figura IV.12.** Gráficas de resistencias a compresión de sistemas de pastas con relación a/s de: a) 0.45 y b) 0.50 a las edades de 3, 5, 7 y 28 días de curado (CV: ceniza volante, EAH: escoria de alto horno, NS: silicato de sodio, HN: hidróxido de sodio, HK: hidróxido de potasio)

De manera general, observando las gráficas se logra identificar una variación en propiedades mecánicas atribuidas a las variables que se usaron en este trabajo como los dos precursores usados; CV y EAH, la diferencia de activación alcalina; NS + NaOH y NS + KOH, o las diferentes condiciones de curado inicial; 25 y 40°C durante las primeras 12 horas. Cada una de estas variables ha traído consigo una modificación en el proceso químico y, por lo tanto, en los productos de hidratación finales para cada edad. En los siguientes apartados se discuten estas tres variables (precursor, activación alcalina y temperatura de curado), y la influencia de los demás parámetros desde el punto de vista analizado en cada subsección.

#### 4.2.2.1.1 Variación de precursor

Analizando los resultados presentados en la figura IV.12, respecto a la variación del precursor, se puede notar un mejor comportamiento mecánico inicial (tres días) en aquellos sistemas con CV frente a aquellos con EAH, con una RC superior hasta en 97%. En estos sistemas también se observó una mezcla con consistencia más viscosa, en comparación de aquellos sistemas con EAH, lo cual puede atribuirse a la menor cantidad de agua requerida por las escorias de alto horno para su adecuado amasado, en comparación con las CV utilizadas en este estudio.

En la edad más tardía evaluada, se logra apreciar una mejor resistencia a la compresión por parte de los sistemas híbridos con EAH como precursor, teniendo RC superiores entre un 7 y 50% frente a sus sistemas equivalentes, pero con CV como precursor. Esto puede atribuirse a la necesidad de una mayor cantidad de tiempo que presenta la escoria, para llevar a cabo las reacciones de hidratación. Estudios previos demuestran un mejor comportamiento en sistemas híbridos con EAH a edades más tardías (90 días) que a edades tempranas (28 días o menos) [81]. Por lo anterior, una baja RC en los sistemas híbridos conteniendo EAH en edades muy tempranas (3 y 5 días) es comúnmente observado.

De manera general, la escoria tiende a mostrar una mayor susceptibilidad a la influencia del activador en comparación con la ceniza volante [62]. La información disponible en la literatura indica que la CV no muestra interacción con activadores como el NS-NaOH. No obstante, posee la capacidad de reducir la porosidad de la matriz cementante debido a su tamaño y forma esférica, generando un efecto de micro-relleno [48]. Esto justifica las buenas resistencias mecánicas encontradas en sistemas con ceniza volante como precursor.

#### 4.2.2.1.2 Variación en activadores alcalinos

Cuando se analiza la diferencia de activación alcalina (NS + NaOH / NS + KOH) se logra percibir una mejor resistencia mecánica para aquellos sistemas con NS + KOH como activador, a edades tempranas. Esto puede atribuirse a la mayor alcalinidad del KOH frente al NaOH, lo que le da una mayor actividad disolvente, permitiendo producir pequeñas partículas reactivas de silicatos y aluminatos [85].

Por otro lado, un aumento pronunciado en RC es observado en sistemas con NS + NaOH a los 28 días de curado. El activador NS + NaOH presenta en general una mejor reactividad con el precursor de CV a edades tempranas (3 y 5 días) y con la EAH a edades más largas (7 y 28 días) para las condiciones usadas en este trabajo. Asimismo, el activador NS + KOH muestra una relativamente rápida reactividad con la CV, mientras que con la EAH indica una reactividad más tardía (notable a partir de los 7 días de curado, con un incremento en la RC).

En sistemas con relación a/s de 0.45 y con CV como precursor, se puede observar un comportamiento mecánico similar entre las dos diferentes activaciones alcalinas a lo largo de todas las edades. Sin embargo, cuando se aumenta la relación a/s una mejor reactividad con la activación alcalina potásica es notable.

#### 4.2.2.1.3 Variación en condiciones de curado inicial (temperatura)

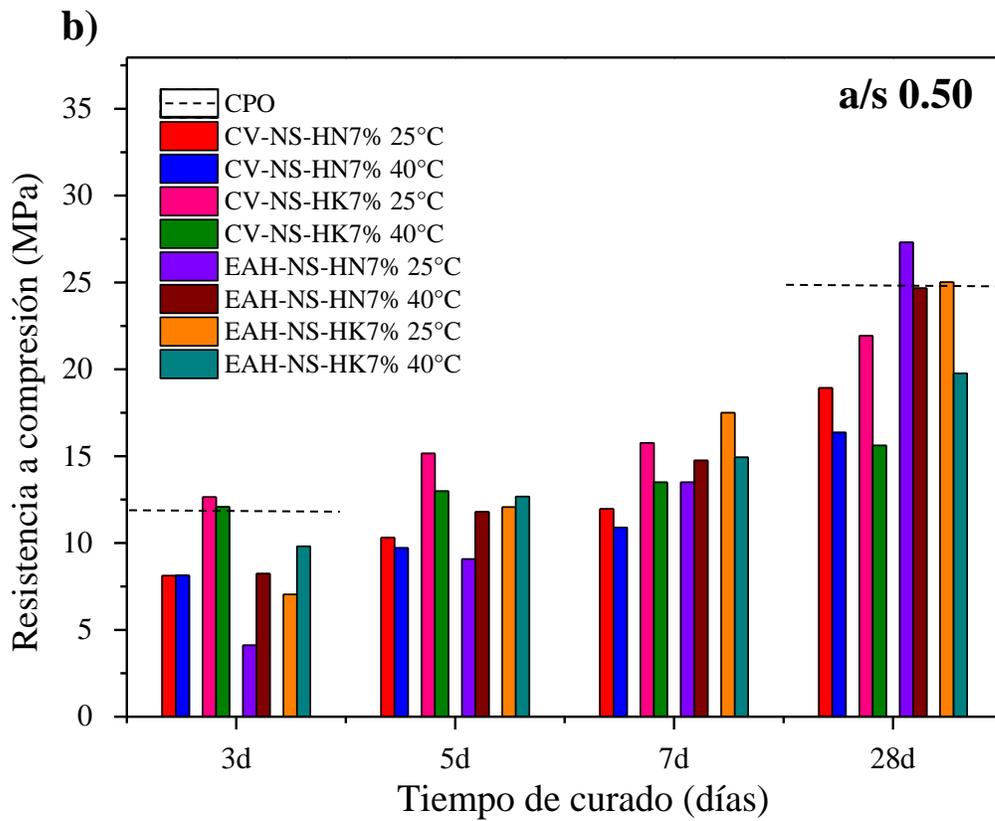
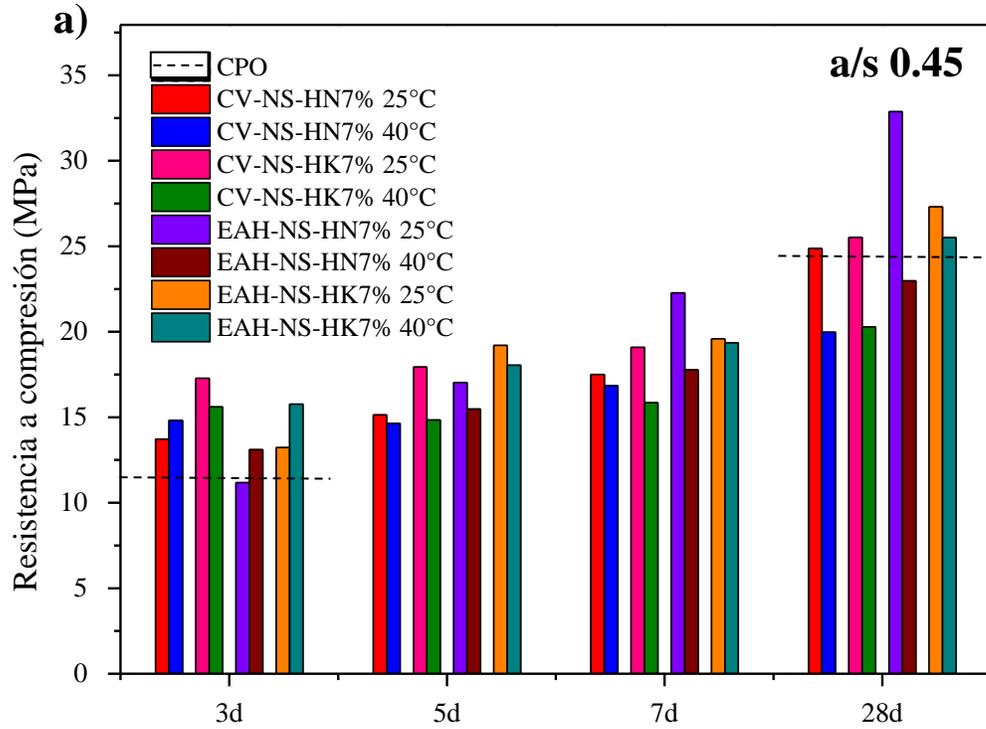
A partir de la figura IV.13-a y IV.13-b se logra observar una tendencia a aumentar la resistencia mecánica para la edad de 3 días en los sistemas con EAH para ambas relaciones a/s con un curado a temperatura de 40°C. Esto puede ser atribuido a que, esta temperatura ayuda a acelerar el proceso de formación de productos de hidratación, por lo que se logra llegar a elevadas RC a edades muy tempranas (3 días).

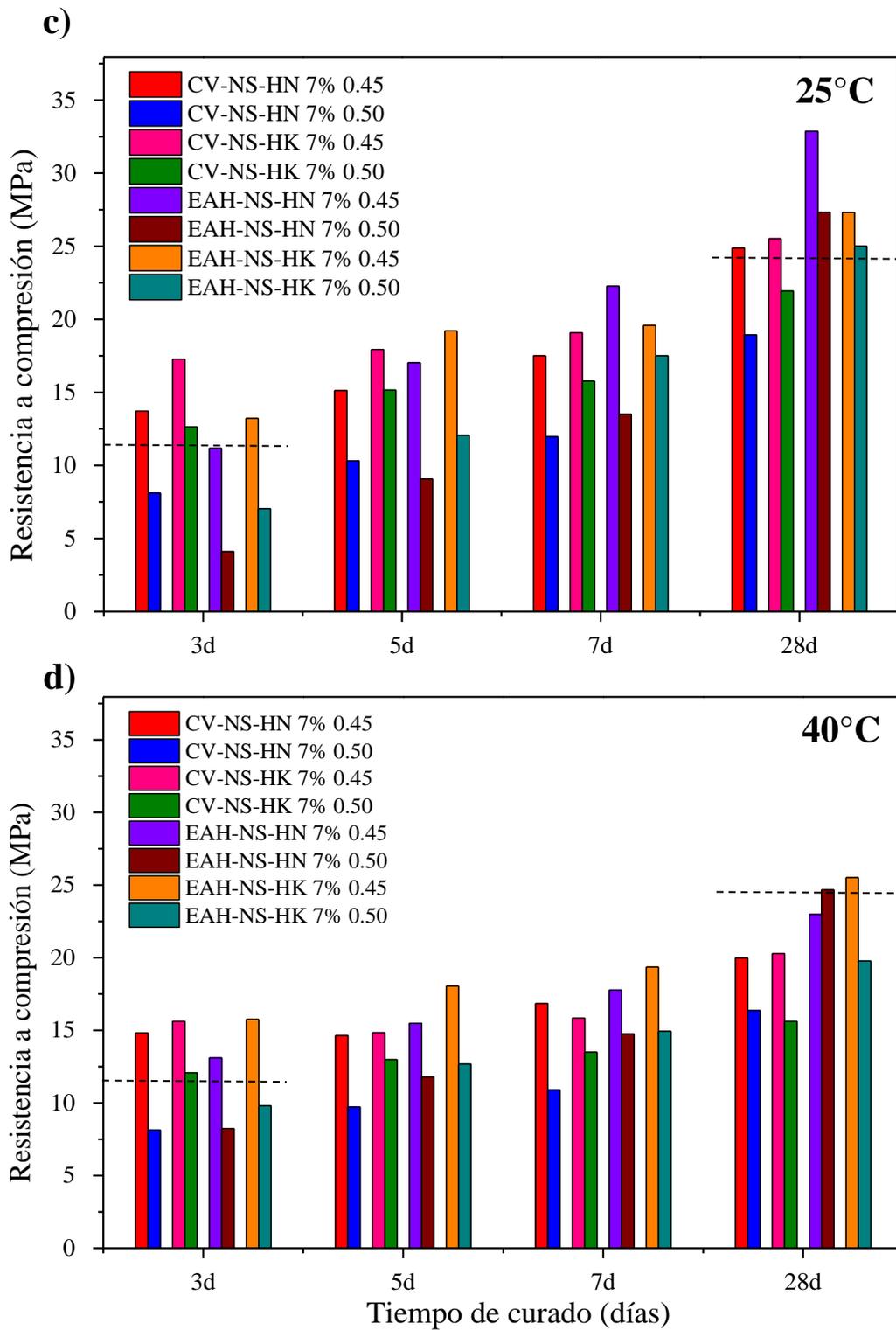
Con el precursor CV, la resistencia mecánica a corta edad se ve muy poco beneficiada o incluso afectada al aplicar temperatura, para el caso de ambas relaciones agua/sólidos. Esto podría deberse a la rápida evaporación del agua que no está químicamente incorporada en los productos de reacción, provocando que la matriz sea menos densa, y evitando una buena hidratación. Adicionalmente se ha reportado la descomposición de la fase etringita (principal producto de reacción del cemento CSA) a alrededor de los 40°C [87].

A la edad de 5 días, con el incremento en la temperatura, un descenso en la RC es apreciable en todos los sistemas con CV como precursor. Por otro lado, en sistemas base EAH, teniendo una relación superior de a/s, se logra observar un beneficio con el curado a 40°C para el sistema EAH-NS-HN 7%, lo que está ligado con la menor evaporación de agua, debido a su mayor relación a/s.

De forma general, se observa una disminución en resistencia a la compresión al menos hasta los 28 días de curado a 40°C, para todos los sistemas híbridos estudiados en este trabajo.

En la figura IV.13 (a y b) se aprecia la comparativa entre las dos relaciones a/s, mientras que en la figura IV.13 (c y d) se observa la comparativa entre las dos temperaturas de curado.





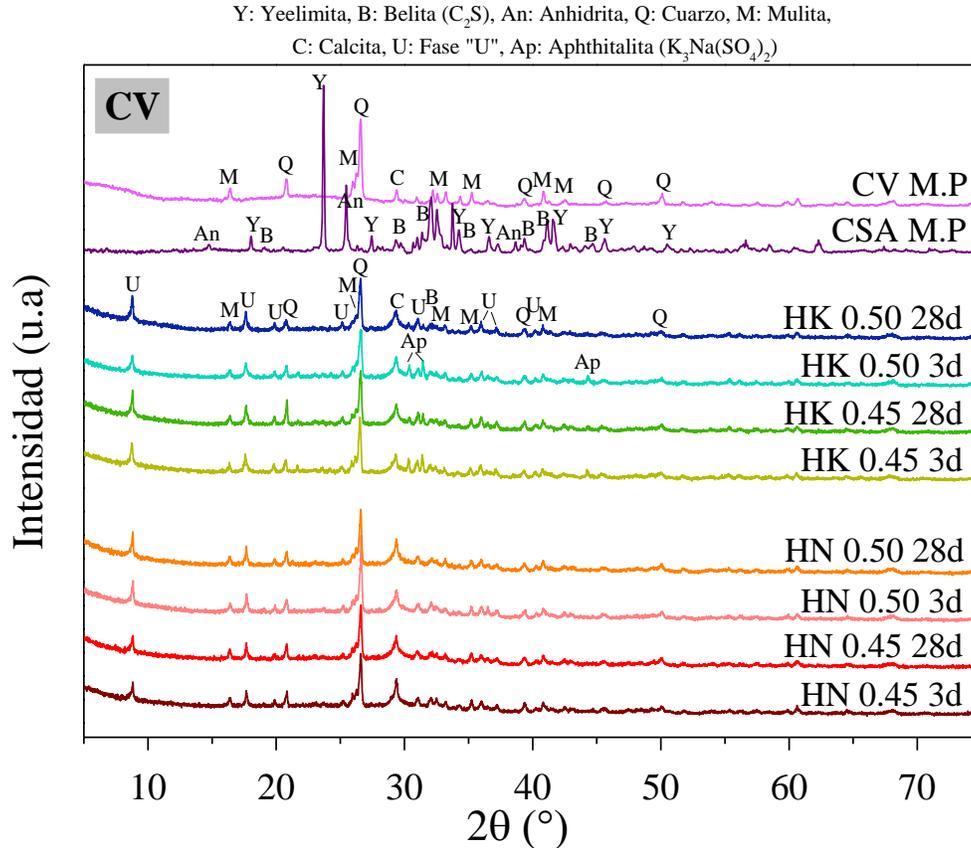
**Figura IV.13.** Gráficas de barras de resistencias a compresión de sistemas de pastas con relación a/s de: a) 0.45 y b) 0.50 a las edades de 3, 5, 7 y 28 días de curado (CV: ceniza volante, EAH: escoria de alto horno, NS: silicato de sodio, HN: hidróxido de sodio, HK: hidróxido de potasio), y temperaturas de c) 25°C y d) 40°C

### 4.2.3 Propiedades microestructurales

#### 4.2.3.1 Difracción por rayos X: Análisis cualitativo y fases presentes

Los patrones de difracción obtenidos para los sistemas con CV como precursor, con una relación a/s de 0.45 y 0.50, y una temperatura de curado de 25°C, a los 3 y 28 días de hidratación, se muestran en la figura IV.14.

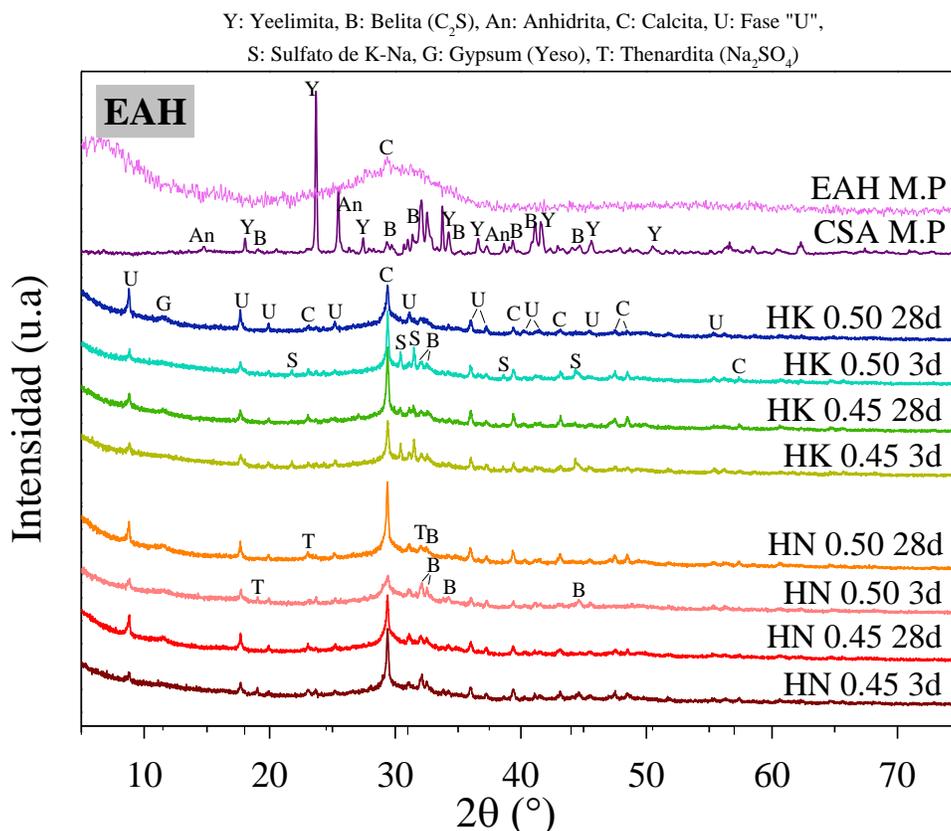
Los patrones de difracción de la materia prima utilizada fueron presentados con el objetivo de comparar las fases cristalinas anhidras, frente a aquellas fases cristalinas producto de la hidratación de los sistemas. Los patrones de difracción correspondientes a las pastas híbridas hidratadas muestran la existencia de algunas fases cristalinas específicas de la materia prima usada en estos sistemas híbridos, aunque con menores intensidades: el cuarzo, la mulita y la calcita, previamente identificados para la CV; y, en la otra mano, la ye'elimita, la belita y la anhidrita, identificados para el CSA, desapareciendo casi por completo, dando lugar así a otros productos de hidratación. Por lo general, los geles de hidratación formados en los sistemas híbridos sulfoaluminosos no pueden apreciarse en los patrones de difracción ya que son amorfos. No obstante, algunos productos de hidratación se pudieron observar en el análisis por difracción de rayos X debido a su cristalinidad. Entre ellos, se observó la fase "U" Carta de Referencia (CR) 00-044-0272, la cual es mencionada por algunos autores como una fase presente en aquellas pastas de cemento donde se tiene una alta concentración alcalina ( $12.5 \leq \text{pH} \leq 14$ ), en la presencia de sulfatos y alúmina [54,88,89]. En la figura se aprecia una gran similitud entre los sistemas activados con NS + NaOH frente a aquellos activados con NS + KOH. La diferencia entre los productos identificados después de las reacciones de hidratación a siete y veintiocho días fueron las reflexiones difractadas a los  $2\theta = 30.35^\circ$ ,  $31.43^\circ$  y  $44.28^\circ$ . Estas reflexiones podrían atribuirse a la incorporación de potasio en la disolución alcalina, dando como producto la aphthitalita ( $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ) CR 00-020-0928. Esta fase no ha sido reportada anteriormente en cementos híbridos, y podría deberse a la combinación de los activadores alcalinos con el CSA y el precursor, así como de las condiciones utilizadas en este trabajo.



**Figura IV.14.** Difractogramas de pastas híbridas sulfoaluminosas base CV con diferentes relaciones a/s y tipo de activador

La figura IV.15 muestra los patrones de difracción de los sistemas híbridos con EAH como precursor, con relaciones de a/s de 0.45 y 0.50, y con temperatura de curado de 25°C, a los 3 y 28 días de hidratación. Los patrones de DRX muestran la presencia de algunas fases cristalinas específicas de la EAH y el CSA, aunque con menores intensidades que en la materia prima. Las fases aún existentes fueron la calcita, la belita y el yeso, para ambas activaciones alcalinas y ambas relaciones a/s. Un halo amorfo es pronunciado en estos sistemas entre los  $2\theta = 25^\circ$  y  $35^\circ$ , asociado a la fracción amorfa de la EAH. De manera similar a los sistemas híbridos base ceniza, en el caso de los sistemas con EAH como precursor, se puede observar una gran similitud entre los sistemas activados con NS + NaOH frente a los activados con NS + KOH. El producto de hidratación encontrado en todos los sistemas analizados en este apartado fue la fase "U", la cual se atribuye a la hidratación de sulfatos y alúmina en presencia de álcalis. La diferencia radica entonces, en algunas fases cristalinas encontradas a diferentes reflexiones en el análisis por DRX. Por ejemplo, en el caso de la activación sódica se observó la fase thenardita ( $Na_2SO_4$ ), que es un sulfato de sodio Carta de Referencia (CR) 00-005-0631, previamente mencionado en la literatura [54] en sistemas con CSA activados con NaOH. Por otro lado, en los sistemas con activación sódica-potásica se

presentó un sulfato de K-Na ( $\text{KNaSO}_4$ ) CR 01-074-0398, atribuible a dicha activación alcalina. Esta última fase no ha sido reportada anteriormente en cementos híbridos.



**Figura IV.15.** Difractogramas de pastas híbridas sulfoaluminosas base EAH con diferentes relaciones a/s y tipo de activador

A diferencia de lo esperado, el análisis DRX demostró la ausencia de la fase etringita en todos los sistemas híbridos sulfoaluminosos, la cual sería esperada en los sistemas hidratados con agua conteniendo CSA. No obstante, según se reporta, la etringita es estable únicamente en pH medianamente alcalinos, de aproximadamente 12.5 [54]. En este trabajo, las disoluciones alcalinas y la composición de la materia prima (CV/EAH) permitieron tener el entorno adecuado para la formación de la fase "U", lo cual ha sido corroborado con este análisis.

Como puede observarse en la figura IV.15 con los sistemas EAH y activación con NS + KOH, el sulfato de K-Na se muestra de manera pronunciada en los sistemas con 3 días de hidratación, pero su intensidad disminuye significativamente para los respectivos análisis hechos a 28 días, demostrando así, que esta fase tiene lugar únicamente en edades muy tempranas de hidratación, dando espacio a la formación de otros productos de hidratación, como los geles, que no pudieron ser observados mediante DRX debido a su falta de cristalinidad. Asimismo, la belita restante en los sistemas base EAH con activación NS +

NaOH se observa con mayor presencia en sistemas analizados a 3 días de hidratación, en comparación de aquellos curados por 28 días.

#### 4.2.3.2 *Microscopía Electrónica de Barrido: Análisis elemental y morfología*

##### 4.2.3.2.1 Muestras a fractura

Las mejores RC a la edad más temprana (3 días) fueron presentadas en los sistemas CV-NS-HK 7% (17.28MPa) con curado a 25°C, EAH-NS-HK 7% (15.76 MPa) y CV-NS-HK 7% (15.61 MPa), ambas con un curado a 40°C. Sus micrografías obtenidas mediante MEB se muestran en las ilustraciones IV.4, IV.5 y IV.6, respectivamente. Estos tres sistemas tuvieron una relación a/s de 0.45.

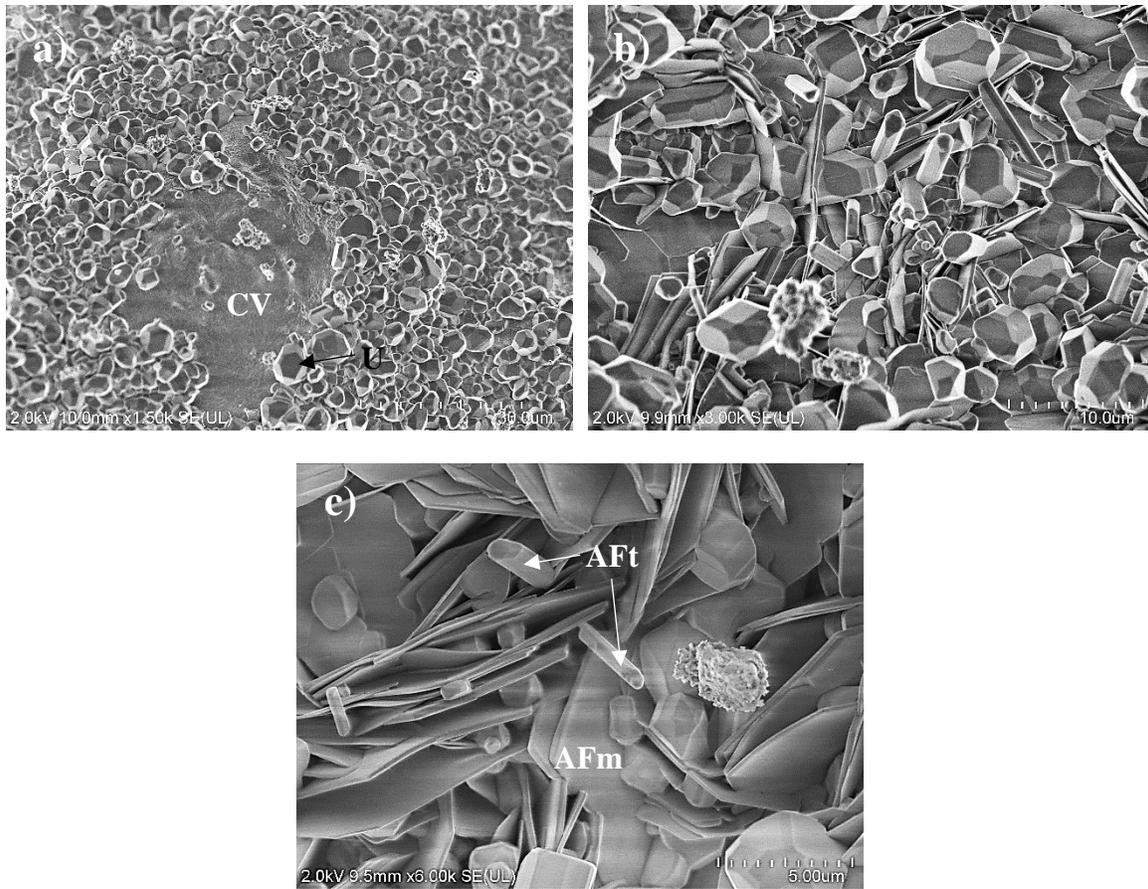
Las imágenes de MEB-SE muestran los productos de hidratación formados dentro de los primeros tres días de curado en los tres sistemas analizados. Como puede observarse, sus morfologías son diferentes entre sí, lo que demuestra una coexistencia de diferentes productos de hidratación en las pastas híbridas.

Además, en las micrografías se logra apreciar la existencia de algunas partículas anhidras (de los precursores o de la base cementante (CSA)), las cuales son rodeadas por los productos de hidratación. Esto indica que la reacción seguía en proceso y las partículas de los precursores tuvieron interacción con las fases de hidratación formadas en los diferentes sistemas híbridos sulfoaluminosos.

#### **Sistema híbrido: CV-NS-HK 7% - 25°C**

En la ilustración IV.4 se muestran las micrografías del sistema CV-NS-HK 7% con curado a 25°C a tres diferentes magnificaciones: 1500, 3000 y 6000X. En ellas se aprecian productos de hidratación formados dentro de los primeros tres días de hidratación. En la ilustración IV.4-a se observan productos de hidratación rodeando el precursor (CV). Algunos de los productos de hidratación que se presentan en el sistema híbrido se observan aglomerados y son de formas no definidas.

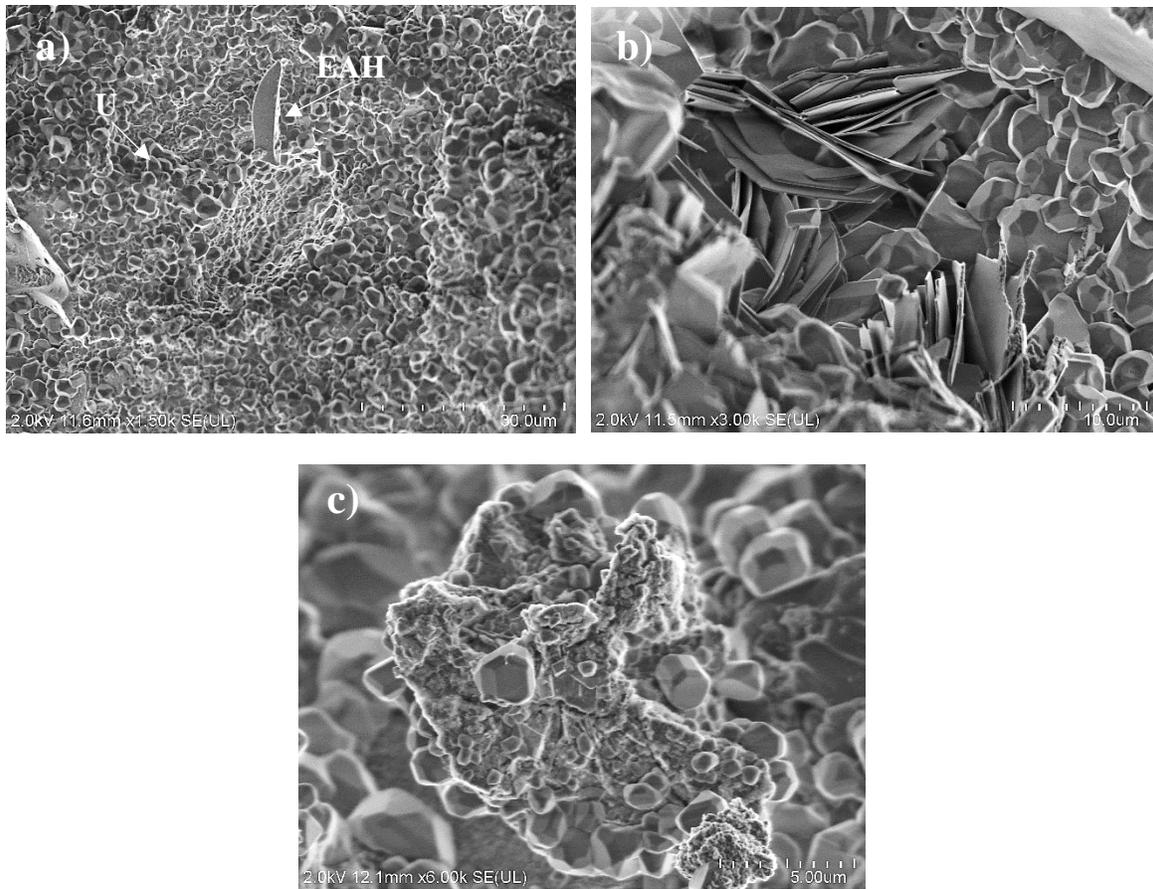
En las micrografías se aprecian estructuras en forma de prismas hexagonales (ver figura IV.4-c), las cuales son reportadas en la literatura como monosulfato de ferrita de aluminato (AFm) a edades tempranas [90]. Además, se puede deducir la existencia de etringita (AFt) en formación, con una morfología delgada y alargada (ver ilustración IV.4-b y c) [91]. El producto de hidratación con forma de pequeñas prismas podría ser la fase “U” [54], debido a su detección en los DRX realizados en los sistemas híbridos conteniendo tanto CV como EAH. Este último (U) se detecta en los tres sistemas analizados en esta subsección.



**Ilustración IV.4.** Micrografías MEB Sistema CV-NS-HK 7% con curado a 25°C: a) 1500X, b) 3000X y c) 6000X

**Sistema híbrido: EAH-NS-HK 7% - 40°C**

Las micrografías presentadas en la ilustración IV.5 corresponden al sistema EAH-NS-HK 7% con curado a 40°C, con magnificaciones de a) 1500, b) 3000 y c) 6000X. En ellas se observan los productos de hidratación formados en los primeros tres días de hidratación. Algunas escorias pueden apreciarse en la ilustración IV.5-a, donde las partículas anhidras se encuentran rodeadas por unos productos de hidratación de forma no definida. Por otro lado, las ilustraciones IV.5-b y c presentan otras morfologías en los productos de hidratación.



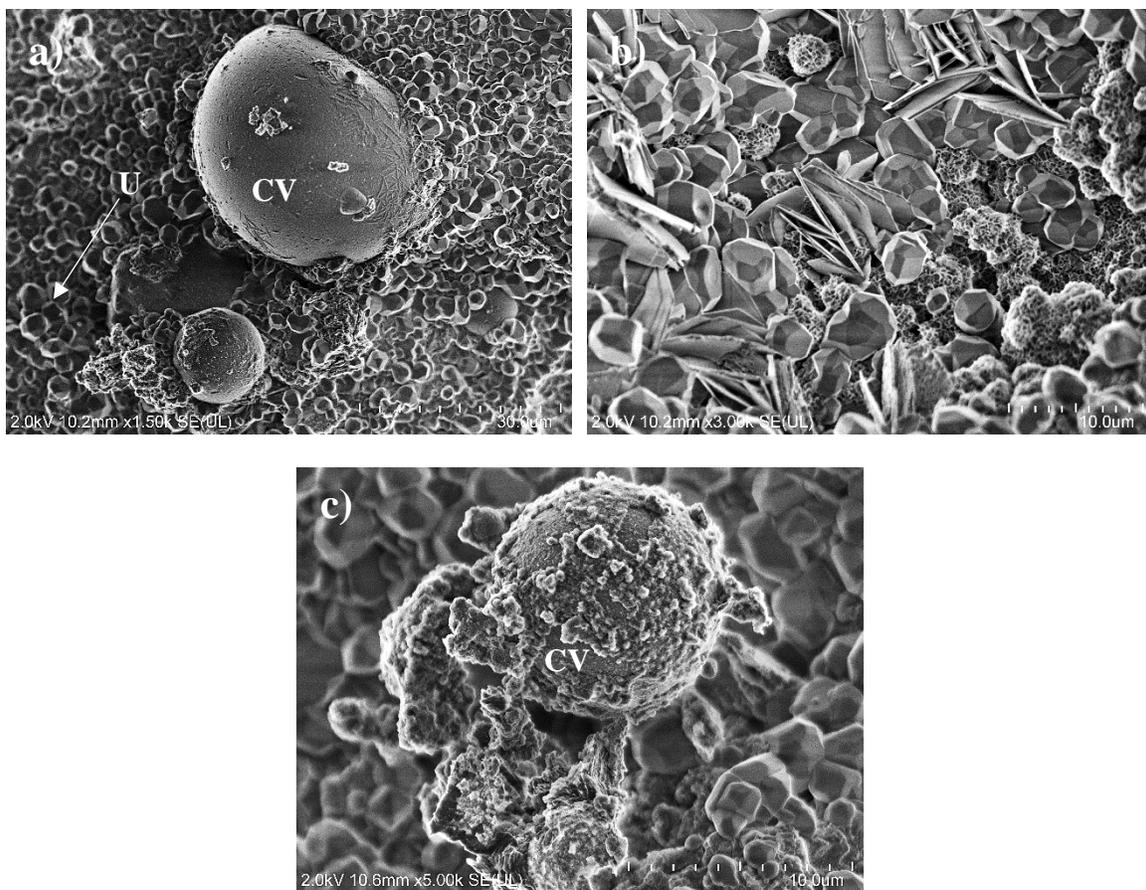
**Ilustración IV.5.** Micrografías MEB Sistema EAH-NS-HK 7% con curado a 40°C: a) 1500X, b) 3000X y c) 6000X

#### **Sistema híbrido: CV-NS-HK 7% - 40°C**

El tercer sistema con mejor RC a tres días de hidratación fue el sistema híbrido CV-NS-HK 7% con curado a 40°C. En la ilustración IV.6 se muestran sus micrografías con magnificaciones de a) 1500X, b) 3000X y c) 5000X.

La ilustración IV.6-a muestra partículas anhidras del precursor CV que son rodeadas por productos de hidratación. Estos productos tienen formas no definidas y se encuentran aglomerados. Por otro lado, morfologías distintas para los productos de hidratación de este sistema híbrido son apreciables en la ilustración IV.6-b.

En la ilustración IV.6-c se puede apreciar una partícula de CV siendo rodeada por un gel de hidratación, lo que confirma la interacción entre las partículas de los precursores y los gels de hidratación.



**Ilustración IV.6.** Micrografías MEB Sistema CV-NS-HK 7% con curado a 40°C: a) 1500X, b) 3000X y c) 5000X

#### 4.2.3.2.2 Muestras con mejores RC

Los sistemas que presentaron un mejor comportamiento en resistencia a la compresión a 28 días de hidratación fueron los tres sistemas mostrados previamente en la tabla IV.12 (señalados en color rosa). Las micrografías y análisis mediante MEB-BSE-EDS se muestran en las figuras IV.16, IV.17 y IV.18 para los sistemas EAH-NS-HN 7%, EAH-NS-HK 7% y CV-NS-HK 7% con RC de 32.87, 27.31 y 25.52 MPa respectivamente. Los tres sistemas fueron realizados con una relación a/s de 0.45 y su temperatura de curado fue de 25°C.

De manera general, las imágenes MEB mostraron matrices compactas, con muy baja o nula porosidad. En los tres sistemas se observaron algunas partículas de precursor o cemento CSA sin reaccionar. La presencia de micro fisuras fue vista en algunas imágenes. Un análisis EDS fue realizado cerca de cada uno de estos productos para identificar el gel de hidratación formado en estas áreas.

A continuación, se detalla de manera individual los productos de hidratación encontrados para cada matriz cementante, según el análisis EDS. Para su respectiva identificación, se partió de los pesos atómicos de cada punto o área analizados, seguido de la normalización de

óxidos existentes en las zonas señaladas. Los óxidos sirvieron para comparar los resultados obtenidos en este trabajo de investigación con aquello reportado en la literatura.

#### **Sistema híbrido: EAH-NS-HN7% - 25°C**

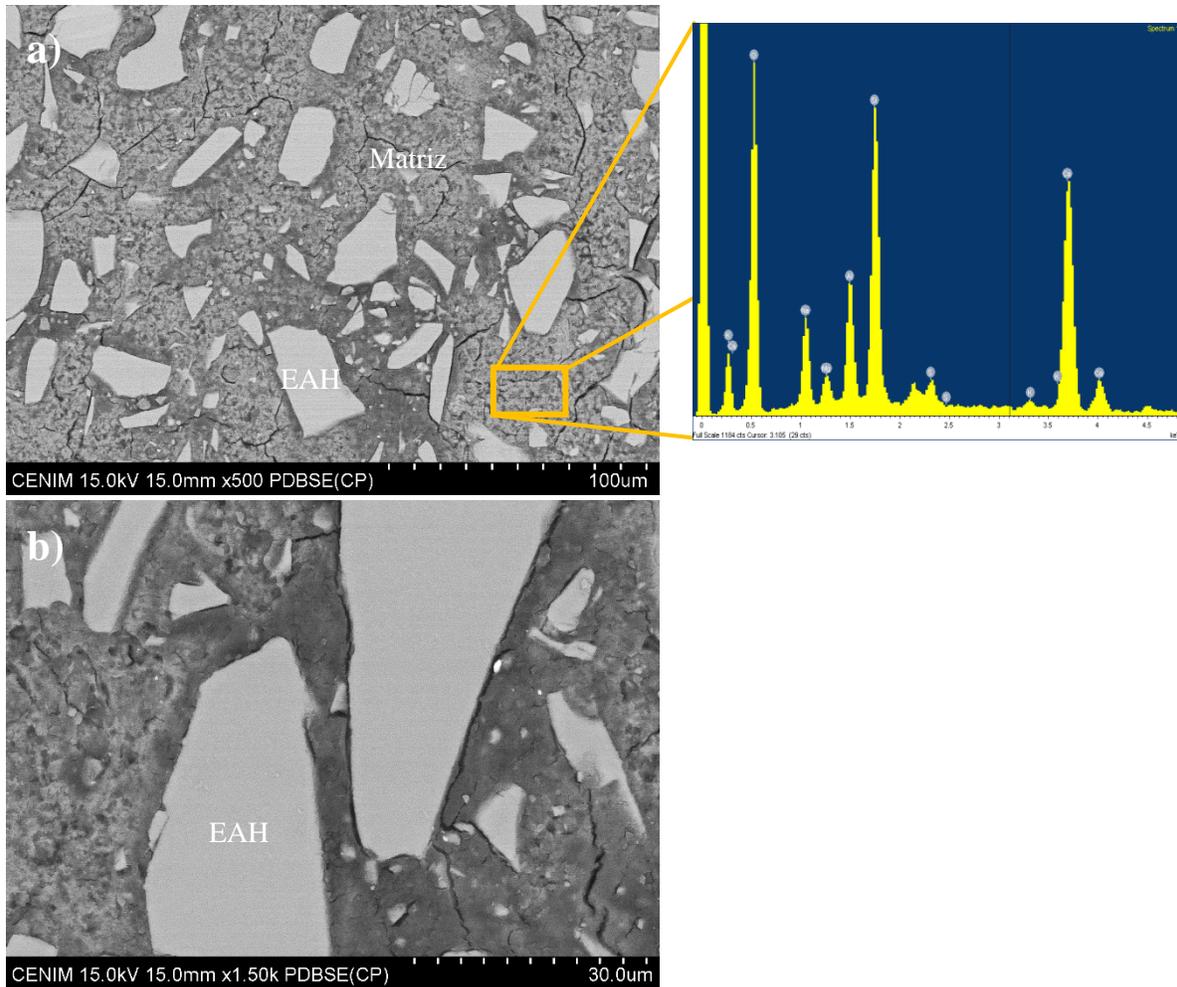
La figura IV.16 muestra las micrografías del sistema híbrido con mejor RC a 28 días (EAH-NS-HN7%), así como el respectivo análisis EDS. La imagen MEB-BSE demuestra la presencia de una matriz densa y libre de poros, lo que justifica el buen comportamiento mecánico (RC) que obtuvo. También, muestra algunas partículas de EAH sin reaccionar, lo que puede atribuirse a la temprana edad de análisis que no permitió una mayor hidratación.

El análisis semicuantitativo (EDS) permitió conocer los principales óxidos presentes en este sistema (ver tabla IV.13). Las relaciones de óxidos, obtenidas a partir de la tabla, fueron  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.76$ , cumpliendo con  $0.72 \leq \text{CaO} / \text{SiO}_2 \leq 1.9$  para el gel C-A-S-H. Las relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.34$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.22$ , se asemejan a lo reportado por la literatura para un gel del tipo (N,C)-A-S-H [45,46], para el cual se indican relaciones de  $0.05 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 0.43$  y  $0 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.85$ . El gel (N,C)-A-S-H es reportado en la literatura como un gel que existe cuando el pH es  $> 12$ , y cuando se cuenta con suficientes iones  $\text{Ca}^{+2}$ , permitiendo así, que el gel N-A-S-H se convierta en (N,C)-A-S-H. En este sistema, el pH de la disolución fue  $> 12$ , además, la materia prima (EAH y CSA) permitió tener a disposición suficientes iones  $\text{Ca}^{+2}$ , dando así el entorno adecuado para la formación de estos geles, lo cual se confirma con el análisis EDS realizado. La coexistencia de estos geles ya ha sido igualmente reportada en la literatura [45,46]. Una tendencia a formar el gel C-A-S-H a partir de la mezcla de geles C-A-S-H y (N,C)-A-S-H es igualmente mencionada en la literatura [45,46], donde este efecto existe dada la similitud del radio iónico y del potencial electronegativo entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$ . Por esto, se esperaría que este sistema siga esa tendencia, a edades más avanzadas. Sin embargo, por la corta edad de análisis (28 días) siguen apareciendo ambos geles.

Por otro lado, algunos análisis EDS en áreas ubicadas entre dos partículas de EAH sin reaccionar demostraron altos niveles de Ca y Si, atribuidos a la composición de este material cementante suplementario, comprobando así la interacción del MCS con la activación alcalina y los demás productos de hidratación.

**Tabla IV.13.** Principales óxidos en la matriz del sistema híbrido EAH-NS-HN7%.

Sistema	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
EAH-NS-HN7%	28.79	37.95	12.76	15.57



**Figura IV.16.** Micrografías MEB-BSE y análisis EDS del sistema híbrido sulfoaluminoso EAH-NS-HN 7%: a) 500X y b) 1500X

#### **Sistema híbrido: EAH-NS-HK7% - 25°C**

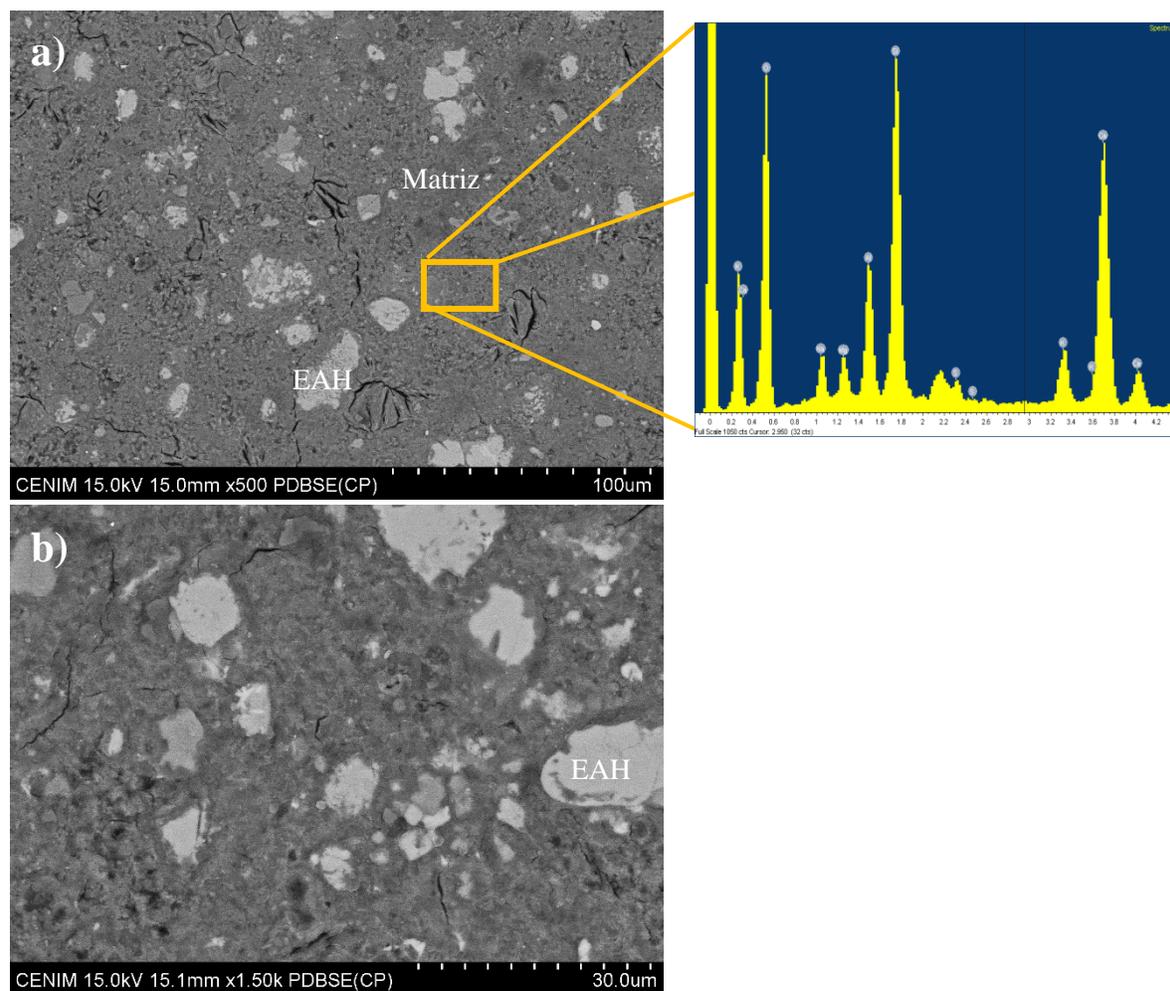
Las micrografías del sistema con la segunda mejor RC a 28 días (EAH-NS-HK7%), y su análisis EDS se presentan en la figura IV.17. La imagen MEB-BSE observada presenta una matriz compacta y libre de porosidad, así como pocas partículas de la materia prima sin hidratar. Este sistema también contó con un pH > 12, por lo que el material silicoaluminoso (EAH) pudo activarse de forma exitosa, aportando a la resistencia mecánica del sistema. El análisis EDS permitió conocer los principales óxidos presentes en este sistema (ver tabla IV.14). Con estos datos se calcularon las relaciones de óxidos siendo  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.70$ , cumpliendo con  $0.72 \leq \text{CaO} / \text{SiO}_2 \leq 1.9$  para el gel C-A-S-H. Para las relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  los resultados obtenidos fueron 0.46 y 0.26 respectivamente, cumpliendo con lo reportado para un gel (N,C)-A-S-H. De lo anterior se deduce entonces, una coexistencia de los geles C-A-S-H y (N,C)-A-S-H, predominando este último. Como se mencionó, la coexistencia de estos geles ya ha sido reportada en la literatura [45,46]. En este sistema,

también se esperaría la tendencia C-A-S-H y (N,C)-A-S-H  $\rightarrow$  C-A-S-H, a edades más avanzadas. Cabe mencionar que en este sistema híbrido puede apreciarse una mayor cantidad de potasio y menor cantidad de sodio en el análisis EDS, en comparación del sistema anterior, debido a la presencia del potasio en la activación alcalina (NS + KOH).

Por otra parte, algunos análisis EDS en áreas de la matriz cementante entre dos partículas de EAH mostraron una zona rica en Ca y Si, como en el sistema anterior. Esto se le atribuye igualmente, a la EAH, lo cual corrobora la interacción de las escorias con los productos de hidratación.

**Tabla IV.14.** Principales óxidos en la matriz del sistema híbrido EAH-NS-HK7%.

Sistema	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
EAH-NS-HK7%	31.67	45.44	11.67	5.43



**Figura IV.17.** Micrografías MEB-BSE y análisis EDS del sistema híbrido sulfoaluminoso EAH-NS-HK 7%: a) 500X y b) 1500X

### Sistema híbrido: CV-NS-HK7% - 25°C

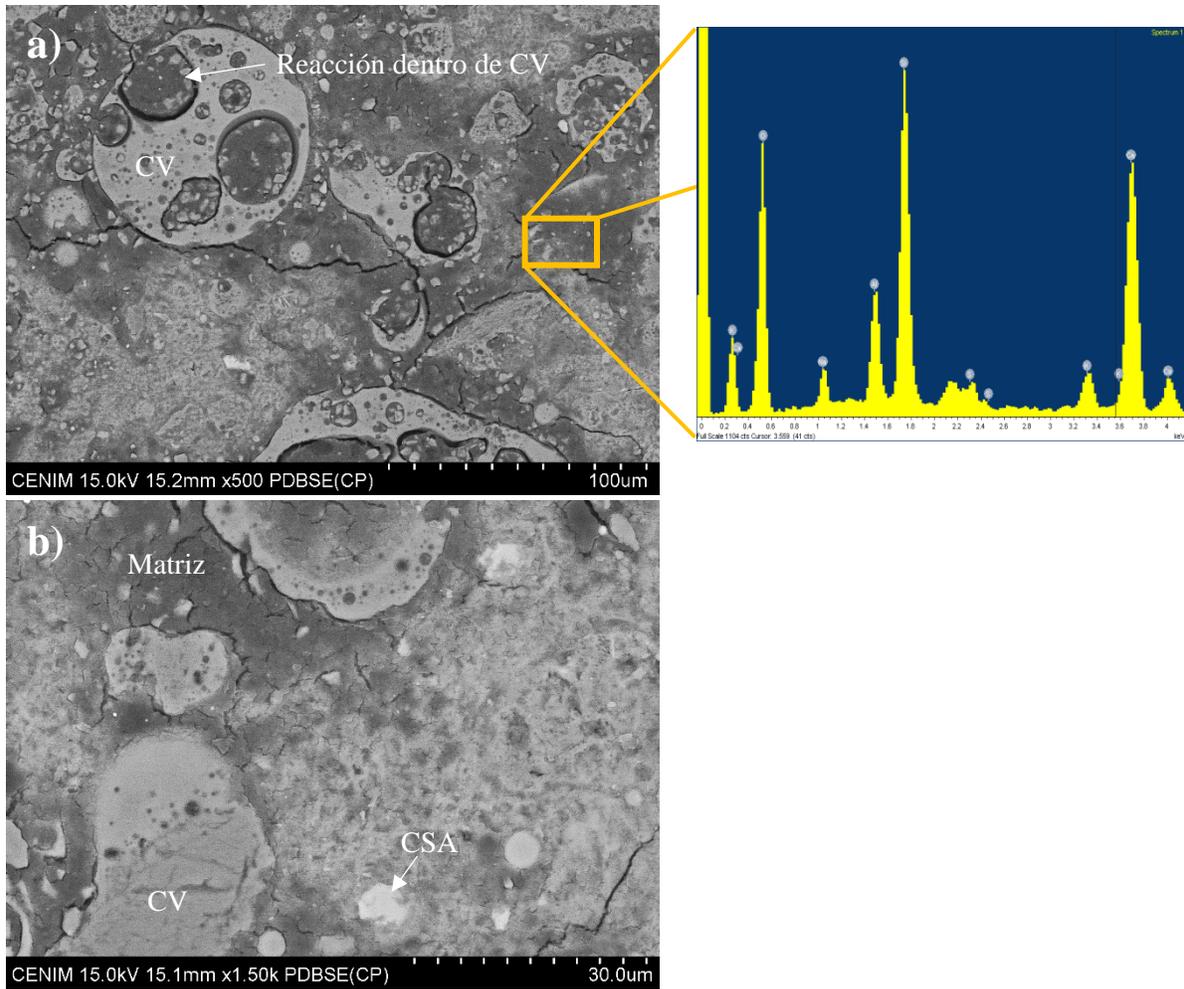
En la figura IV.18 se muestran las micrográficas del sistema con la tercer mejor resistencia a la compresión a la edad de 28 días (CV-NS-HK7%), así como su análisis EDS. Las imágenes MEB-BSE muestran una matriz sin porosidad y compacta. A su vez, las micrográficas presentan algunas partículas de CV y CSA sin hidratarse. Así como los sistemas anteriores, este sistema también tuvo un pH > 12, brindando un ambiente adecuado para la reacción de los materiales, aportando así, a la resistencia a la compresión.

La tabla IV.15 presenta los principales óxidos presentes en la matriz de este sistema híbrido, normalizados a partir de los datos obtenidos por el análisis EDS. Las relaciones de óxidos para este sistema fueron  $\text{CaO/SiO}_2 = 0.82$ , la cual cumple con el rango para el gel C-A-S-H. Para las relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.33$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.46$ , sus valores están dentro de lo reportado para un gel (N,C)-A-S-H [45,46]. De lo anterior se podría determinar una predominación del gel (N,C)-A-S-H en este sistema híbrido. Así como en los sistemas anteriormente descritos, una coexistencia de los geles C-A-S-H y (N,C)-A-S-H, es notable en este sistema híbrido. Asimismo, se esperaría que el sistema siga la tendencia a formar el gel C-A-S-H a mayor nivel de hidratación.

En el análisis EDS pudo apreciarse la presencia del potasio, atribuido a la activación alcalina (NS + KOH) usada en este sistema. Por otro lado, se realizó un análisis EDS en una zona que muestra productos de reacción dentro de una CV (ver figura IV.10-a), en donde se observó una presencia significativa de Si, debido a la CV. Además, una aparición de Ca fue observada, lo que se podría atribuir al inicio de formación de productos de hidratación. Lo anterior podría comprobar que las cenizas volantes tienen una cierta interacción con la matriz y los productos de hidratación bajo las condiciones utilizadas en este trabajo.

**Tabla IV.15.** Principales óxidos en la matriz del sistema híbrido CV-NS-HK7%.

Sistema	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
CV-NS-HK7%	32.04	39.22	13.13	6.02



**Figura IV.18.** Micrografías MEB-BSE y análisis EDS del sistema híbrido sulfoaluminoso CV-NS-HK 7%: a) 500X y b) 1500X

## Capítulo V. CONCLUSIONES

En general, los resultados obtenidos demuestran la factibilidad de los cementos híbridos sulfoaluminosos con incorporación de residuos industriales (ceniza volante o escoria de alto horno) para su posible aplicación en la construcción en estructuras simples. La síntesis de estos materiales a través de una activación alcalina permitió igualar e incluso superar la resistencia a la compresión de un cemento CPO convencional, a diferentes edades de curado.

Este material debería considerarse como una alternativa en el sector de la construcción, pues ofrece buenas propiedades mecánicas (RC) mientras que, a su vez, reduce el impacto ambiental, en comparación al CPO.

Las principales conclusiones obtenidas a partir de este trabajo de investigación se muestran a continuación, y están divididas en:

- Propiedades físicas
- Propiedades mecánicas
- Propiedades microestructurales

### 5.1 Propiedades físicas

- ◆ La variación en los activadores alcalinos permitió observar la dependencia hacia la activación alcalina utilizada, cuando de trabajabilidad y reología se refiere. Las pastas híbridas con activación alcalina de NS + NaOH presentaron una mejor trabajabilidad, en comparación de aquellas con activación NS + KOH, independientemente de su dosificación interna.
- ◆ Con el incremento en porcentaje de silicato de sodio, se tuvo una disminución en la trabajabilidad en todas las pastas.
- ◆ La reología se vio afectada significativamente según la dosificación de cada sistema, dejando en claro la influencia que puede tener el pH, y los iones dentro de un sistema cementante.
- ◆ Al aumentar el tiempo de mezclado se pudo prolongar la trabajabilidad de las pastas, permitiendo así, su análisis reológico, sin necesidad de modificar su a/s, y evitando el uso de aditivos.
- ◆ Los sistemas con NS + KOH presentaron una mayor reactividad, observada en los primeros minutos de reacción, notable por la presencia de valores de módulo de cizallamiento elástico ( $G'$ ) mayores. Asimismo, en cuanto a la variable del precursor, los valores de  $G'$  más elevados fueron vistas en las pastas híbridas con CV.

- ◆ Todas las pastas híbridas se ajustaron de manera adecuada al modelo reológico de Herschel-Bulkley.
- ◆ Si se compara cada sistema semejante, con el activador alcalino como variable; por ejemplo: EAH-HN 2 y 5 frente a EAH-HK 2 y 5, lograron observarse valores más elevados de esfuerzo umbral de cizalla en aquellos sistemas con NS + KOH como activación alcalina.

## 5.2 Propiedades mecánicas

- ◆ Las pastas tuvieron mejores resultados en resistencia a compresión cuando la relación a/s fue de 0.45 y la temperatura de 25°C, independientemente de su activación alcalina.
- ◆ Los mejores resultados de resistencia a compresión en pastas, a la edad de 7 y 28 días, se presentaron en sistemas conteniendo escoria de alto horno, con NS + HN como activación alcalina.
- ◆ Los mejores resultados de RC en pastas, a la edad de 3 días, se vieron en el sistema con ceniza volante y NS + HK como activador.
- ◆ El aumento de la relación agua/sólidos no benefició al comportamiento mecánico de los sistemas.

### Según precursor (MCS):

- ◆ En sistemas base CV se presentaron mejores RC en edades iniciales (3 días), mientras que en sistemas base EAH, las RC a 28 días fueron las superiores.
- ◆ La variación del MCS permitió observar dos comportamientos bien diferenciados, atribuidos a la composición mineralógica y la presencia de óxidos en cada precursor, así como de su fracción de fase vítrea.

### Según activación alcalina:

- ◆ La utilización de dos diferentes soluciones activadoras alcalinas sí influyó en las diferentes RC obtenidas en los sistemas híbridos. Para un 7% de NS + KOH se observó mejor comportamiento mecánico (RC) a edades tempranas (7 días o menos), mientras que para un 7% de NS + NaOH su RC mejoró de manera pronunciada a la edad de 28 días.

### Según temperatura:

- ◆ El aumento de la temperatura de curado influyó positivamente en las RC a la edad de 3 días en sistemas base EAH con las dos relaciones a/s utilizadas, debido a una posible aceleración en el proceso de formación de productos de hidratación.

- ◆ En sistemas base CV el efecto de la temperatura no se aprecia de manera beneficiosa para ningún sistema.
- ◆ A la edad de curado de 28 días se observa una disminución en RC para todos los sistemas híbridos realizados, cuando la temperatura de curado fue incrementada a 40°C.

### 5.3 Propiedades microestructurales

- ◆ En los análisis DRX se pudo observar la fase “U” como producto de hidratación para todos los sistemas híbridos. Esto debido al pH y la alcalinidad de los activadores alcalinos.
- ◆ Algunas de las fases existentes en la materia prima de cada sistema también se pudieron apreciar, aunque con menor intensidad.
- ◆ Los geles no pudieron observarse en el análisis DRX ya que son amorfos. Estos geles son los que aportaron principalmente a la RC.
- ◆ La ausencia de etringita en los análisis mediante DRX puede atribuirse a la elevada alcalinidad de las disoluciones activadoras.
- ◆ Las micrografías obtenidas mediante MEB demostraron la existencia de algunas partículas anhidras dentro de las pastas híbridas, principalmente de los precursores utilizados. Esto puede deberse a las tempranas edades de análisis. Además, indica que estas pastas aún se encontraban en proceso de reacción, ya que sus precursores seguían activándose.
- ◆ Se observó la coexistencia de diferentes geles en los sistemas, lo cual concuerda con lo indicado en la literatura, siendo geles del tipo N-(C)-A-S-H y C-(N)-A-S-H los observados en las matrices de los sistemas híbridos sulfoaluminosos.

### 5.4 Observaciones y recomendaciones para trabajos futuros

Para la futura aplicación de estos cementos híbridos se recomienda realizar más estudios sobre su comportamiento a largo plazo, para conocer la durabilidad de estos materiales, así como su reacción ante diferentes estímulos (temperaturas, cloruros, humedad, etc.). Con esto, se podría contribuir de manera importante a la disminución de emisiones de dióxido de carbono que, a largo plazo, podría ser un gran aporte para la sociedad. Además, una gran ventaja sobre el estudio de cementos de esta índole es que la materia prima (residuos industriales) se puede variar en dependencia de lo existente en cada área geográfica y su disponibilidad, siempre y cuando cumplan con la composición química necesaria para interactuar de forma adecuada.

Es importante continuar con el análisis reológico de los sistemas híbridos, puesto que no existe mucha información al respecto. Para ello, se podría analizar el comportamiento

variando en mayor grado la activación alcalina, los precursores, la temperatura, entre otros factores.

Se recomienda incrementar los tiempos de mezclado en las pastas híbridas hasta obtener una trabajabilidad adecuada (ni muy pastosa ni muy fluida), para poder asegurar que los sistemas puedan ser analizados en el reómetro a diferentes edades de hidratación. En la otra mano, el uso de superplastificantes podría ser una alternativa para permitir ejecutar los análisis reológicos de sistemas híbridos a edades más avanzadas (hasta 12 horas), o bien, para poder analizar otros porcentajes de activación alcalina (más elevados), siempre y cuando las propiedades mecánicas no se vean influidas negativamente.

Por último, se recomienda hacer uso de estas pastas híbridas en la producción de piezas prefabricadas, puesto que factores como la humedad, la temperatura y la dosificación alcalina pueden influir de manera significativa, y estas condiciones son difíciles de controlar *in situ*. No obstante, con la ayuda de futuras investigaciones se podrían determinar las condiciones necesarias para lograr obtener las propiedades mecánicas, físicas y microestructurales encontradas en este trabajo de investigación.

## Referencias bibliográficas

- [1] M. B. Ali, R. Saidur, and M. S. Hossain, “A review on emission analysis in cement industries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2252–2261, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.02.014.
- [2] E. Benhelal, E. Shamsaei, and M. I. Rashid, “Challenges against CO<sub>2</sub> abatement strategies in cement industry: A review,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 104, pp. 84–101, 2021, doi: 10.1016/j.jes.2020.11.020.
- [3] H. M. Ludwig and W. Zhang, “Research review of cement clinker chemistry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 24–37, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.018.
- [4] T. Hanein, J. L. Galvez-Martos, and M. N. Bannerman, “Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production,” *J. Clean. Prod.*, vol. 172, pp. 2278–2287, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.183.
- [5] V. Sousa and J. A. Bogas, “Comparison of energy consumption and carbon emissions from clinker and recycled cement production,” *J. Clean. Prod.*, vol. 306, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127277.
- [6] J. Gale, N. Mahasenana, S. Smith, and K. Humphreys, “The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO<sub>2</sub> Emissions,” *Greenh. Gas Control Technol.*, vol. II, no. 1, pp. 995–1000, 2003, [Online]. Available: [http://ac.els-cdn.com/B9780080442761501574/3-s2.0-B9780080442761501574-main.pdf?\\_tid=c482d0dc-65ce-11e4-8dec-00000aacb362&acdnat=1415290126\\_5142dfcbe820c0bee77908111247444d](http://ac.els-cdn.com/B9780080442761501574/3-s2.0-B9780080442761501574-main.pdf?_tid=c482d0dc-65ce-11e4-8dec-00000aacb362&acdnat=1415290126_5142dfcbe820c0bee77908111247444d)
- [7] M. Gallardo H., J. M. Almanza R., D. A. Cortés H., and J. C. Escobedo B., “Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales,” *Rev. ALCONPAT*, vol. 6, no. 1, pp. 15–27, 2016, doi: 10.21041/ra.v6i1.112.
- [8] F. Puertas, M. M. Alonso, and M. Palacios, “Construcción Sostenible. El papel de los materiales,” *Rev. la Soc. Española Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 54–77, 2020.
- [9] M. Taylor, C. Tam, and D. Gielen, “Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Emissions from the Global Cement Industry Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement,” no. September, pp. 4–5, 2006.
- [10] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*. Kraków: Springer, 2019. doi: 10.1007/978-94-007-7945-7.
- [11] A. M. Neville, *Tecnología del Concreto*, Primera ed. 1999.
- [12] M. A. G. Aranda and A. G. De la Torre, *Sulfoaluminate cement*. 2013. doi: 10.1533/9780857098993.4.488.

- [13] M. García-Maté, A. G. De La Torre, L. León-Reina, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, and I. Santacruz, “Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 53–61, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003.
- [14] A. Telesca, M. Marroccoli, M. L. Pace, M. Tomasulo, G. L. Valenti, and P. J. M. Monteiro, “A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 53, pp. 224–232, 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.002.
- [15] J. Bizzozero, C. Gosselin, and K. L. Scrivener, “Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 190–202, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.11.011.
- [16] B. V. Caltra Nederland, “The advantages of CSA cement,” p. 4, 2015, [Online]. Available: <https://caltra.com/wp/wp-content/uploads/2016/11/What-is-CSA-Cement..pdf>
- [17] S. Çankaya and P. Beyhan, “Identifying Environmental Impacts of Cement Production With Life Cycle Assessment: Literature Review,” *Ecol. Saf.*, vol. 9, no. March, pp. 251–267, 2015.
- [18] N. N. Gow and G. P. Lozej, “Bauxite,” *Geosci. Canada*, vol. 20, no. 1, pp. 9–16, 1993, [Online]. Available: [https://www.erudit.org/en/journals/geocan/1993-v20-n1-geocan\\_20\\_1/geocan20\\_1art02.pdf](https://www.erudit.org/en/journals/geocan/1993-v20-n1-geocan_20_1/geocan20_1art02.pdf)
- [19] M. Deng and M. Tang, “Formation and expansion of ettringite crystals,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 1, pp. 119–126, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90092-2.
- [20] E. F. Irassar, V. L. Bonavetti, G. Menéndez, and M. F. Carrasco, “Hidratación y propiedades de cemento ternarios con filler calcáreo y escoria,” *Rev. ALCONPAT*, vol. 5, no. 2, pp. 83–95, 2015, doi: 10.21041/ra.v5i2.79.
- [21] M. Cyr, P. Lawrence, and E. Ringot, “Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 264–277, 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.07.001.
- [22] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, “Supplementary cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [23] L. G. López Yépez, “Tesis doctoral: Efecto sinérgico de las adiciones minerales y del cemento Portland en materiales cementicios base cemento sulfo aluminoso,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2022.
- [24] J. T. Steven H. Kosmatka, Beatrix Kerkhoff, William C. Panarese, *Diseño y control de mezclas de concreto*, vol. Primera Ed. 2004.
- [25] F. Gomá, *El cemento Portland y otros aglomerantes*. Barcelona, 1979. [Online].

Available:

[https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=XDTMOk4Ggd0C&oi=fnd&pg=PP12&dq=materias+primas+de+cemento+portland&ots=qL9UsHCc4X&sig=G72Vi7Mc84ndv6KPWry\\_s6bGS0E#v=onepage&q=materias+primas+de+cemento+portland&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=XDTMOk4Ggd0C&oi=fnd&pg=PP12&dq=materias+primas+de+cemento+portland&ots=qL9UsHCc4X&sig=G72Vi7Mc84ndv6KPWry_s6bGS0E#v=onepage&q=materias+primas+de+cemento+portland&f=false)

- [26] K. L. Scrivener and A. Capmas, *Lea' s Chemistry of Cement and Concrete : Chapter 13*, vol. 58, no. 10. 2004. [Online]. Available: [http://www.dbpia.co.kr/view/ar\\_view.asp?arid=1536305](http://www.dbpia.co.kr/view/ar_view.asp?arid=1536305)
- [27] Á. Sanjuán and S. Chinchón, *Introducción a la fabricación y normalización del Cemento Portland*, vol. 34, no. 11. 2014. [Online]. Available: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/45347>
- [28] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Properties and uses of alkali cements," *Rev. Ing. Constr.*, vol. 24, no. 3, pp. 213–232, 2009.
- [29] R. Tänzler, A. Buchwald, and D. Stephan, "Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 48, no. 3, pp. 629–641, 2014, doi: 10.1617/s11527-014-0461-x.
- [30] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro," *Mater. Constr.*, vol. 45, no. 239, pp. 53–64, 1995, [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/profile/F\\_Puertas/publication/47787985\\_Cementos\\_de\\_escorias\\_activadas\\_alcalinamente\\_Situacion\\_actual\\_y\\_perspectivas\\_de\\_futuro/links/0912f50efc9dbad4c5000000/Cementos-de-escorias-activadas-alcalinamente-Situacion-actual-y-persp](https://www.researchgate.net/profile/F_Puertas/publication/47787985_Cementos_de_escorias_activadas_alcalinamente_Situacion_actual_y_perspectivas_de_futuro/links/0912f50efc9dbad4c5000000/Cementos-de-escorias-activadas-alcalinamente-Situacion-actual-y-persp)
- [31] F. Puertas, "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico," *Mater. Construcción*, vol. 43, no. 229, pp. 37–48, 1993, doi: 10.3989/mc.1993.v43.i229.687.
- [32] A. Fernández-Jiménez, "Cementos de escorias activadas alcalinamente influencia de las variables y modelización del proceso," Universidad Autónoma de Madrid-Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, 2000.
- [33] J. L. Provis and S. A. Bernal, "Geopolymers and related alkali-activated materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, no. January, pp. 299–327, 2014, doi: 10.1146/annurev-matsci-070813-113515.
- [34] C. Shi, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
- [35] I. García-Lodeiro, O. Maltseva, Á. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Hybrid alkaline cements. Part I: Fundamentals," *Rom. J. Mater.*, no. 42, pp. 330–335, 2012.
- [36] J. L. Provis, A. Palomo, and C. Shi, "Advances in understanding alkali-activated materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 110–125, 2015, doi:

10.1016/j.cemconres.2015.04.013.

- [37] J. L. Provis, “Activating solution chemistry for geopolymers,” *Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl.*, pp. 50–71, 2009, doi: 10.1533/9781845696382.1.50.
- [38] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos,” *Rev. Ing. Constr.*, vol. 24, no. 3, pp. 213–232, 2009, doi: 10.4067/s0718-50732009000300001.
- [39] Á. Palomo, O. Maltseva, I. García-Lodeiro, and A. Fernández-Jiménez, “Hybrid alkaline cements. Part II: The clinker factor,” *Rom. J. Mater.*, no. 43, pp. 74–80, 2013.
- [40] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker,” *Rev. ALCONPAT*, vol. 5, pp. 1–17, 2015, [Online]. Available: [http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista ALCONPAT, Volumen 1, Numero 1, Enero-Abril 2011/Revista ALCONPAT, Volumen 1, Numero 1, Enero-Abril 2011.pdf](http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista_ALCONPAT_Volumen1_Numero1_Enero-Abril2011/Revista_ALCONPAT_Volumen1_Numero1_Enero-Abril2011.pdf)
- [41] S. Shagñay, A. Bautista, F. Velasco, and M. Torres-Carrasco, “Hybrid cements: Towards their use as alternative and durable materials against wear,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 312, no. September, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125397.
- [42] M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “C4A3Š hydration in different alkaline media,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 46, pp. 41–49, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.01.008.
- [43] S. María, “Tesis doctoral: La Activación Alcalina Como Procedimiento Para El Desarrollo De Nuevos Cementos Belíticos,” 2017. [Online]. Available: [http://espacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:ED-Pg-Ciencias-Mjsanchez/SANCHEZ\\_HERRERO\\_MariaJose\\_tesis.pdf](http://espacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:ED-Pg-Ciencias-Mjsanchez/SANCHEZ_HERRERO_MariaJose_tesis.pdf)
- [44] A. Palomo, P. Krivenko, I. García-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, and A. Fernández-Jiménez, “A review on alkaline activation: New analytical perspectives,” *Mater. Constr.*, vol. 64, no. 315, 2014, doi: 10.3989/mc.2014.00314.
- [45] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 112–122, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.03.022.
- [46] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. MacPhee, “Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [47] A. Palomo, P. Monteiro, P. Martauz, V. Bilek, and A. Fernández-Jiménez, “Hybrid binders: A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, no. March, p. 105829, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105829.

- [48] A. C. Barboza-Chavez, L. Y. Gómez-Zamorano, and J. L. Acevedo-Dávila, “Synthesis and characterization of a hybrid cement based on fly ash, metakaolin and portland cement clinker,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 5, pp. 1–16, 2020, doi: 10.3390/ma13051084.
- [49] J. Šejna, S. Šulc, V. Šmilauer, P. Reiterman, and F. Wald, “Application of hybrid cement in passive fire protection of steel structures,” *J. Struct. Fire Eng.*, 2023, doi: 10.1108/JSFE-01-2023-0007.
- [50] P. Martauz, I. Janotka, J. Strigáč, and M. Bačuvčík, “Fundamental properties of industrial hybrid cement: Utilization in ready-mixed concretes and shrinkage-reducing applications,” *Mater. Constr.*, vol. 66, no. 322, 2016, doi: 10.3989/mc.2016.04615.
- [51] I. García-Lodeiro, S. Donatello, A. Fernández-Jiménez, and Á. Palomo, “Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 8, 2016, doi: 10.3390/MA9070605.
- [52] D. E. Angulo-Ramírez, R. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, “Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 140, pp. 119–128, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.092.
- [53] I. Amer, M. Kohail, M. S. El-Feky, A. Rashad, and M. A. Khalaf, “Characterization of alkali-activated hybrid slag/cement concrete,” *Ain Shams Eng. J.*, vol. 12, no. 1, pp. 135–144, 2021, doi: 10.1016/j.asej.2020.08.003.
- [54] L. U. D. Tambara, M. Cheriaf, J. C. Rocha, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, “Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 128, no. August 2019, p. 105953, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105953.
- [55] F. J. Rubio-Hernández, “Rheological behavior of fresh cement pastes,” *Fluids*, vol. 3, no. 4, 2018, doi: 10.3390/fluids3040106.
- [56] M. Palacios *et al.*, “Early reactivity of sodium silicate-activated slag pastes and its impact on rheological properties,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 140, no. July 2020, p. 106302, 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106302.
- [57] E. C. Bingham, “Some Fundamental Definitions of Rheology,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 1, no. 5, pp. 507–516, 1930, doi: 10.1122/1.2116348.
- [58] L. J. Struble and X. Ji, “Rheology,” *Handb. Anal. Tech. Concr. Sci. Technol.*, pp. 333–367, 2001.
- [59] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, vol. 86, no. 3. 1994. doi: 10.1016/s0032-5910(96)90008-x.
- [60] R. Moreno Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2005. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=nWFqE1jyenEC&oi=fnd&pg=PA5&dq=Moreno+Botella,+R.,+2005.+Reología+de+suspensiones+cerámicas.+Cons>

ejo+Superior+de++Investigaciones+Científicas&ots=FeGoOzz042&sig=DUyHVyw  
pPYqUh2gBTLyp63D1JTW#v=onepage&q&f=false

- [61] R. P. Chhabra and J. F. Richardson, *Non Newtonian flow and applied rheology: engineering applications*, Second. Elsevier, 2011. [Online]. Available: [https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=\\_6nnoh9PtFOC&oi=fnd&pg=PP1&dq=R.P.+Chhabra,+J.F.+Richardson,+Non-Newtonian+Flow+and+Applied+Rheology:++Engineering+Applications,+Butterworth-Heinemann,+2011.&ots=mL1A\\_rjScO&sig=cRjLDhcTkts-vPp3VhzAcfXHNE0#v=o](https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=_6nnoh9PtFOC&oi=fnd&pg=PP1&dq=R.P.+Chhabra,+J.F.+Richardson,+Non-Newtonian+Flow+and+Applied+Rheology:++Engineering+Applications,+Butterworth-Heinemann,+2011.&ots=mL1A_rjScO&sig=cRjLDhcTkts-vPp3VhzAcfXHNE0#v=o)
- [62] S. G. Diez, “Tesis doctoral: Comportamiento reológico de cementos y morteros activados alcalinamente. Influencia de las variables del proceso,” Universidad Complutense de Madrid - Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, 2019.
- [63] M. Palacios, P. Banfill, and F. Puertas, “Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture,” *ACI Mater. J.*, vol. 105, pp. 140–148, 2008.
- [64] R. Shaughnessy III and P. E. Clark, “The rheological behavior of fresh cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 18, no. c, pp. 327–341, 1988.
- [65] W. Vom Berg, “Influence of Specific Surface and Concentration Of Solids Upon The Flow Behaviour Of Cement Pastes,” *Mag. Concr. Res.*, vol. 31, no. 109, pp. 211–216, 1979, doi: 10.1680/mac.1979.31.109.211.
- [66] S. Gismera-Diez, M. del M. Alonso, and F. Puertas, “Influencia de la naturaleza y granulometría de los áridos en el comportamiento reológico de morteros de cementos activados alcalinamente,” pp. 55–64, 2018, doi: 10.4995/hac2018.2018.6002.
- [67] G. H. Tattersall, *Workability and Quality Control of Concrete*. 1991. [Online]. Available: [https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=KUNZDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Tattersall,+G.H.,+1991.Workability+and+Quality+Control+of+Concrete.+E+%26+FN+Spon+&ots=6NsXVAZMLQ&sig=zAy6iSrJM3L8XGwH7WE\\_YD FXnj8#v=onepage&q=Tattersall%2C G.H.%2C 1991.Workabili](https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=KUNZDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Tattersall,+G.H.,+1991.Workability+and+Quality+Control+of+Concrete.+E+%26+FN+Spon+&ots=6NsXVAZMLQ&sig=zAy6iSrJM3L8XGwH7WE_YD FXnj8#v=onepage&q=Tattersall%2C G.H.%2C 1991.Workabili)
- [68] X. Dai, S. Aydin, M. Yücel Yardimci, R. E. N. Qiang, K. Lesage, and G. De Schutter, “Rheology, early-age hydration and microstructure of alkali-activated GGBFS-Fly ash-limestone mixtures,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 124, no. August, p. 104244, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104244.
- [69] X. Dai, S. Aydin, M. Y. Yardimci, and G. De Schutter, “Rheology and structural build-up of sodium silicate- and sodium hydroxide-activated GGBFS mixtures,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 131, p. 104570, 2022, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104570.
- [70] M. Torres-Carrasco, C. Rodríguez-Puertas, M. Del Mar Alonso, and F. Puertas,

- “Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 54, no. 2, pp. 45–57, 2015, doi: 10.1016/j.bsecv.2015.03.004.
- [71] Standard ASTM C109/C109M-08, “Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens),” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 04, p. 9, 2020, doi: 10.1520/C0109.
- [72] Standard ASTM C-305, “Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency,” vol. 92, no. October 2004, pp. 6–8, 2005, doi: 10.1520/C0305-06.2.
- [73] Standard ASTM:C31/C31M-09, “Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field,” *ASTM Int.*, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1520/C0031.
- [74] R. Costa, T. Cardoso, M. Degen, L. Silvestro, E. Rodríguez, and A. P. Kirchheim, “Influence of retarder admixtures on the hydration, rheology, and compressive strength of white Portland cements under different temperatures,” *Cement*, vol. 11, p. 100057, 2023, doi: 10.1016/j.cement.2023.100057.
- [75] A. I. Laskar, “Correlating slump, slump flow, vebe and flow tests to rheological parameters of high-performance concrete,” *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 75–81, 2009, doi: 10.1590/S1516-14392009000100009.
- [76] M. S. Choi, J. S. Lee, K. S. Ryu, K. T. Koh, and S. H. Kwon, “Estimation of rheological properties of UHPC using mini slump test,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 106, pp. 632–639, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.106.
- [77] Z. Tan, S. A. Bernal, and J. L. Provis, “Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 50, no. 6, 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1103-x.
- [78] D. Han and R. D. Ferron, “Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 93, pp. 278–288, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.124.
- [79] D. Jiao, C. Shi, Q. Yuan, X. An, Y. Liu, and H. Li, “Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 83, pp. 146–159, 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016.
- [80] Standard ASTM C-618, “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use,” *Annu. B. ASTM Stand.*, no. C, pp. 3–6, 2010, doi: 10.1520/C0618.
- [81] L. Otero Rodríguez, “Tesis de Maestría: Estudio de cementos híbridos mediante sustitución de residuos industriales, en presencia de los cementos portland y sulfoaluminoso,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2021.
- [82] S. S. Alterary and N. H. Marei, “Fly ash properties, characterization, and applications: A review,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 33, no. 6, p. 101536, 2021, doi:

10.1016/j.jksus.2021.101536.

- [83] C. V. Fernández, “Cementos activados alcalinamente. Comportamiento reológico y durable en medio ácido,” p. 303, 2015, [Online]. Available: [http://espacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:Ciencias-Cvarga/VARGA\\_FERNANDEZ\\_Celia\\_Tesis.pdf](http://espacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:Ciencias-Cvarga/VARGA_FERNANDEZ_Celia_Tesis.pdf)
- [84] O. R. Ogirigbo and L. Black, “Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 126, pp. 496–507, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.057.
- [85] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, “Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos,” *Mater. Constr.*, vol. 56, no. 281, pp. 51–65, 2006, doi: 10.3989/mc.2006.v56.i281.92.
- [86] J. He, J. Cai, and Z. Sun, “Hydration characteristics of alkali-activated slag cement,” *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.*, vol. 48, no. 2, pp. 168–176, 2018.
- [87] H. F. Taylor, *La química de los cementos*. Urmo SA, 1978.
- [88] G. Li, P. Le Bescop, and M. Moranville, “The U Phase Formation in Cement-Based Systems Containing High Amounts of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, no. 1, pp. 27–33, 1996.
- [89] C. A. Luz, J. Pera, M. Cheriaf, and J. C. Rocha, “Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 624–629, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.11.018.
- [90] H. Nguyen *et al.*, “On the retardation mechanisms of citric acid in ettringite-based binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 140, p. 106315, 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106315.
- [91] J. Stark and K. Bollmann, “Delayed ettringite formation in concrete, Part 1,” *ZKG Int.*, vol. 53, no. 4, pp. 1–25, 2000.

## ANEXO A – PRUEBA DE MINI-SLUMP

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la prueba de mini-slump para todos los sistemas propuestos en el Capítulo IV, sección 4.2.1.1 *Prueba de Mini Slump: Trabajabilidad* de este trabajo de investigación. Los resultados mostrados acompañados de la simbología de “✓” son aquellos que cumplieron los requerimientos especificados en la tabla IV.8.

**Sistema:**

**CV-3%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-4%NaOH**



2 min

D<sub>1</sub>= 48.53 mm  
D<sub>prom</sub>= 58.04 mm

D<sub>2</sub>= 67.54 mm



5 min

D<sub>1</sub>= 59.36 mm  
D<sub>prom</sub>= 56.81 mm

D<sub>2</sub>= 54.26 mm



30 min

D<sub>1</sub>= 46.15 mm  
D<sub>prom</sub>= 45.75 mm



D<sub>2</sub>= 45.34 mm

A<sub>2</sub>= 2645.27 mm<sup>2</sup> > 1500 mm<sup>2</sup> ✓  
A<sub>5</sub>= 2534.78 mm<sup>2</sup> > 1500 mm<sup>2</sup> ✓  
A<sub>30</sub>= 1643.53 mm<sup>2</sup> > 1500 mm<sup>2</sup> ✓

FSI= 0.9582 < 1.3 ✓  
SI= 0.6484 < 0.85 ✗

**Sistema:**

**EAH-3%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-4%NaOH**



2 min

D<sub>1</sub>= 86.50 mm  
D<sub>prom</sub>= 85.22 mm

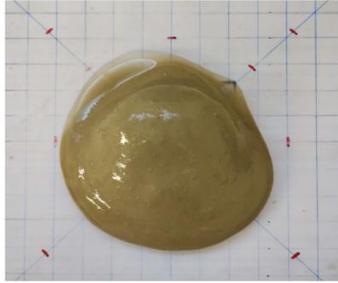
D<sub>2</sub>= 83.94 mm



5 min

D<sub>1</sub>= 100.10 mm  
D<sub>prom</sub>= 100.68 mm

D<sub>2</sub>= 101.25 mm



$A_2 = 5703.91 \text{ mm}^2$  > 1500  $\text{mm}^2$  ✓  
 $A_5 = 7960.37 \text{ mm}^2$  > 1500  $\text{mm}^2$  ✓  
 $A_{30} = 4135.08 \text{ mm}^2$  > 1500  $\text{mm}^2$  ✓

$FSI = 1.3956$  > 1.3 ✗  
 $SI = 0.5195$  < 0.85 ✗

30 min

$D_1 = 71.52 \text{ mm}$        $D_2 = 73.60 \text{ mm}$   
 $D_{prom} = 72.56 \text{ mm}$

Sistema:

CV-3%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-4%KOH



2 min

$D_1 = - \text{ mm}$        $D_2 = - \text{ mm}$   
 $D_{prom} = \#DIV/0! \text{ mm}$

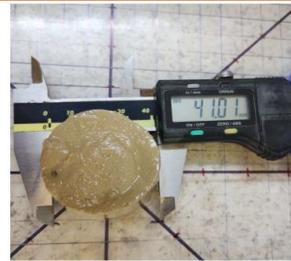
Sistema:

EAH-3%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-4%KOH



2 min

$D_1 = 38.26 \text{ mm}$        $D_2 = 39.10 \text{ mm}$   
 $D_{prom} = 38.68 \text{ mm}$



5 min

$D_1 = 41.01 \text{ mm}$        $D_2 = 41.06 \text{ mm}$   
 $D_{prom} = 41.04 \text{ mm}$



30 min

$D_1 = 39.13 \text{ mm}$        $D_2 = 39.52 \text{ mm}$   
 $D_{prom} = 39.33 \text{ mm}$

$A_2 = 1175.07 \text{ mm}^2$  < 1500  $\text{mm}^2$  ✗  
 $A_5 = 1322.51 \text{ mm}^2$  < 1500  $\text{mm}^2$  ✗  
 $A_{30} = 1214.58 \text{ mm}^2$  < 1500  $\text{mm}^2$  ✗

$FSI = 1.1255$  < 1.3 ✓  
 $SI = 0.9184$  > 0.85 ✓

**Sistema: CV-3.5%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-3.5%NaOH**



2 min 5 min

$D_1 = 39.88$  mm  $D_2 = 39.62$  mm  $D_1 = 39.97$  mm  $D_2 = 41.21$  mm

$D_{prom} = 39.75$  mm  $D_{prom} = 40.59$  mm



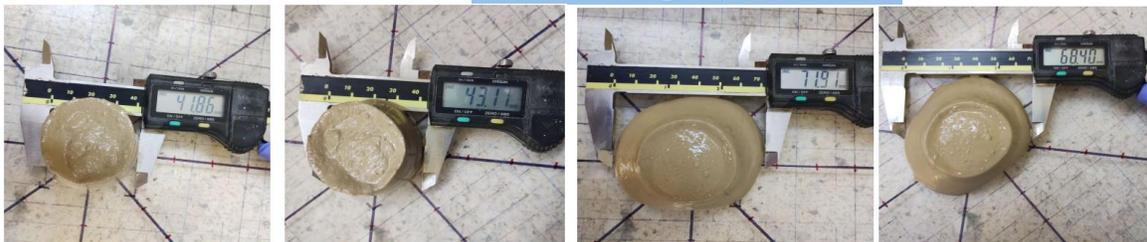
30 min

$D_1 = 38.82$  mm  $D_2 = 38.69$  mm

$D_{prom} = 38.76$  mm

$A_2 = 1240.98$ mm <sup>2</sup>	<	1500 mm <sup>2</sup>	✗
$A_5 = 1293.98$ mm <sup>2</sup>	<	1500 mm <sup>2</sup>	✗
$A_{30} = 1179.63$ mm <sup>2</sup>	<	1500 mm <sup>2</sup>	✗
$FSI = 1.0427$	<	1.3	✓
$SI = 0.9116$	>	0.85	✓

**Sistema: EAH-3.5%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-3.5%NaOH**



2 min 5 min

$D_1 = 41.86$  mm  $D_2 = 43.11$  mm  $D_1 = 71.91$  mm  $D_2 = 68.40$  mm

$D_{prom} = 42.49$  mm  $D_{prom} = 70.16$  mm



30 min

$D_1 = 57.11$  mm  $D_2 = 55.30$  mm

$D_{prom} = 56.21$  mm

$A_2 = 1417.62$ mm <sup>2</sup>	<	1500 mm <sup>2</sup>	✗
$A_5 = 3865.51$ mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
$A_{30} = 2481.07$ mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
$FSI = 2.7268$	>	1.3	✗
$SI = 0.6418$	<	0.85	✗

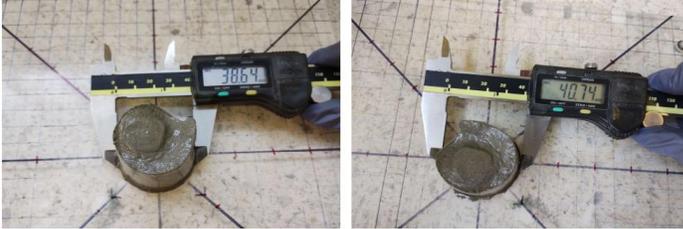
Sistema:

CV - 2%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-5%NaOH



2 min  
 $D_1 = 76.38$  mm  
 $D_2 = 77.74$  mm  
 $D_{prom} = 77.06$  mm

5 min  
 $D_1 = 74.20$  mm  
 $D_2 = 73.99$  mm  
 $D_{prom} = 74.10$  mm

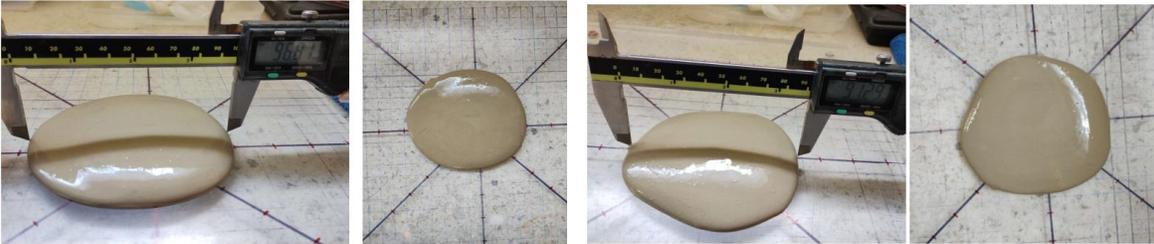


30 min  
 $D_1 = 38.64$  mm  
 $D_2 = 40.74$  mm  
 $D_{prom} = 39.69$  mm

$A_2 = 4663.89$ mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
$A_5 = 4311.89$ mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
$A_{30} = 1237.23$ mm <sup>2</sup>	<	1500 mm <sup>2</sup>	✗
FSI= 0.9245	<	1.3	✓
SI= 0.2869	<	0.85	✗

Sistema:

EAH - 2%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-5%NaOH



2 min  
 $D_1 = 96.81$  mm  
 $D_2 = 94.20$  mm  
 $D_{prom} = 95.51$  mm

5 min  
 $D_1 = 91.29$  mm  
 $D_2 = 94.48$  mm  
 $D_{prom} = 92.89$  mm



30 min  
 $D_1 = 54.76$  mm  
 $D_2 = 55.35$  mm  
 $D_{prom} = 55.06$  mm

$A_2 = 7163.78$ mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
$A_5 = 6776.12$ mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
$A_{30} = 2380.58$ mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
FSI= 0.9459	<	1.3	✓
SI= 0.3513	<	0.85	✗

Sistema: **CV- 2%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-5%KOH**



2 min  
 D<sub>1</sub>= 51.62 mm  
 D<sub>2</sub>= 55.31 mm  
 D<sub>prom</sub>= 53.47 mm

5 min  
 D<sub>1</sub>= 41.08 mm  
 D<sub>2</sub>= 41.86 mm  
 D<sub>prom</sub>= 41.47 mm



A<sub>2</sub>= 2245.07 mm<sup>2</sup> > 1500 mm<sup>2</sup> ✓  
 A<sub>5</sub>= 1350.7 mm<sup>2</sup> < 1500 mm<sup>2</sup> ✗  
 A<sub>30</sub>= #DIV/0! mm<sup>2</sup> #DIV/0! 1500 mm<sup>2</sup> #DIV/0!

FSI= 0.6016 < 1.3 ✓  
 SI= ##### #DIV/0! 0.85 #DIV/0!

30 min  
 D<sub>1</sub>= - mm  
 D<sub>2</sub>= - mm  
 D<sub>prom</sub>= #DIV/0! mm

Sistema: **EAH- 2%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-5%KOH**



2 min  
 D<sub>1</sub>= 80.51 mm  
 D<sub>2</sub>= 79.56 mm  
 D<sub>prom</sub>= 80.04 mm

5 min  
 D<sub>1</sub>= 81.88 mm  
 D<sub>2</sub>= 75.54 mm  
 D<sub>prom</sub>= 78.71 mm



30 min  
 D<sub>1</sub>= 45.64 mm  
 D<sub>2</sub>= 40.96 mm  
 D<sub>prom</sub>= 43.30 mm

A<sub>2</sub>= 5030.95 mm<sup>2</sup> > 1500 mm<sup>2</sup> ✓  
 A<sub>5</sub>= 4865.75 mm<sup>2</sup> > 1500 mm<sup>2</sup> ✓  
 A<sub>30</sub>= 1472.54 mm<sup>2</sup> < 1500 mm<sup>2</sup> ✗

FSI= 0.9672 < 1.3 ✓  
 SI= 0.3026 < 0.85 ✗

Sistema: **EAH-3%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-5%NaOH**



2 min  
D<sub>1</sub>= 82.51 mm

D<sub>2</sub>= 80.22 mm

D<sub>prom</sub>= 81.37 mm

5 min  
D<sub>1</sub>= 87.64 mm

D<sub>2</sub>= 87.17 mm

D<sub>prom</sub>= 87.41 mm



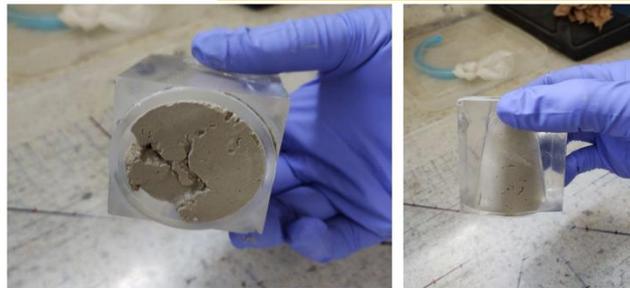
30 min  
D<sub>1</sub>= 76.68 mm

D<sub>2</sub>= 75.32 mm

D<sub>prom</sub>= 76.00 mm

A <sub>2</sub> = 5199.54 mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
A <sub>5</sub> = 6000.15 mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
A <sub>30</sub> = 4536.46 mm <sup>2</sup>	>	1500 mm <sup>2</sup>	✓
FSI= 1.154	<	1.3	✓
SI= 0.7561	<	0.85	✗

Sistema: **EAH-3%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-5%KOH**



2 min  
D<sub>1</sub>= - mm

D<sub>2</sub>= - mm

D<sub>prom</sub>= #DIV/0! mm

Observaciones:

- Para el caso de KOH, no es posible formar una mezcla con 3.5 y 3.5%.
- Para 3 y 5% de activador (KOH) con CV se obtuvo una pasta muy pastosa, por lo que no se realizó la prueba mini-slump.
- Para 3 y 5% de activador (NaOH) con CV se podría intentar la prueba, sin embargo, la mezcla tenía consistencia algo pastosa.

## ANEXO B – pH DE DISOLUCIONES ALCALINAS

La tabla siguiente muestra los pH de cada disolución alcalina. Dos medidas fueron tomadas en cada disolución con el fin de encontrar un valor más preciso. Por último, un pH promedio fue calculado.

Nomenclatura	Disolución	pH 1	pH 2	pH promedio
NS-HN 2 y 5	2% silicato de sodio + 5% NaOH	13.47	13.49	13.48
NS-HN 3 y 4	3% silicato de sodio + 4% NaOH	13.48	13.49	13.485
NS-HK 2 y 5	2% silicato de sodio + 5% KOH	13.9	13.9	13.9
NS-HK 3 y 4	3% silicato de sodio + 4% KOH	13.56	13.57	13.565

Las medidas de pH se tomaron en el pH-metro, mostrado en la ilustración B.1, a una temperatura de  $25 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$  para todas las disoluciones.



**Ilustración B.1.** pH-metro. Ubicado en el Instituto Eduardo Torroja, CSIC

## ANEXO C – Valores de $\tau_0$ , K y n

Valores de esfuerzo umbral de cizalla dinámico (yield stress), K y n para los sistemas híbridos, en los diferentes intervalos de tiempo:

<b>EAH-HN 2 Y 5</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	2.06	3.62	7.76	9.04	9.67	17.62				17.06	
K	1	1.27	1.55	1.72	1.47	3.81				4.82	
n	0.8	0.76	0.79	0.78	0.79	0.69				0.68	

<b>EAH HN 3 Y 4</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	0.67	0.96	2.2	3.65	3.66	6.67	9.79	10.36		16.53	
K	0.48	0.56	0.89	1.11	1.68	1.38	1.67	1.92		1.69	
n	0.9	0.93	0.88	0.85	0.79	0.83	0.82	0.78		0.83	

<b>CV HN 2 Y 5</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	12.64	22.31	29.88	42.74							
K	1.77	1.91	1.46	1.3							
n	0.89	0.92	0.94	0.99							

<b>CV HN 3 Y 4</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	6.3	11.71	18.33	23.52	40.43	43.57	46.37				
K	1.62	1.72	1.34	1.46	0.84	1.16	1.96				
n	0.86	0.9	0.96	0.95	1.08	1	0.9				

<b>EAH-HK 2 Y 5</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	0	7.27		8.81		20.18	21.99			69.48	
K	1.63	1.27		2.22		1.67	1.99			1.87	
n	0.45	0.66		0.62		0.83	0.79			0.96	

<b>EAH HK 3 Y 4</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	22.72	31.21	50.47								
K	2.49	0	0.05								
n	2.24	1.82	1.29								

<b>CV HK 2 Y 5</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	31.57	20.68	87.39								
K	1.82	0.68	0.66								
n	0.77	1	1.13								

<b>CV HK 3 Y 4</b>	<b>5</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>	<b>240</b>	<b>270</b>	<b>300</b>
Yield stress	49.57	58.32									
K	0.15	0.51									
n	1.2	1									

Estos valores se obtuvieron mediante el modelo reológico Herschel-Bulckley, con ajuste matemático realizado con el software Origin 2019.