UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Análisis de la mineralogía y del desempeño en cementos híbridos de sulfoaluminato de calcio y Pórtland

Marta Isabel Bolaños Vásquez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2018

Análisis de la mineralogía y del desempeño en cementos híbridos de sulfoaluminato de calcio y Pórtland

Marta Isabel Bolaños Vásquez

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director:

Ph.D., Jorge Iván Tobón

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2018

Dedicatoria

A mi Padre celestial, quien me da las fuerzas cada día y quien ha abierto cada una de las puertas que han posibilitado la culminación de este trabajo y de este sueño.

A mi chiquitín precioso, que fue soñado, planeado y traído al mundo en medio de esta travesía.

A mi esposo, por aventurarse conmigo en cada una de mis ocurrencias.

A mi madre y hermanas, quienes siempre están allí, creyendo y respaldando.

A papá que está en cielo.

Agradecimientos

Primeramente a Dios por guiarme en todo el camino y por abrir puertas que no creía posibles.

A mi esposo no solo por respaldo económico, sino también por el emocional y por acompañarme en todos los altos y los bajos de este proceso.

A mi director el Profesor Jorge Iván Tobón por su amistad y su valioso acompañamiento.

A todos y cada uno de mis compañeros del Grupo del Cemento y Materiales de Construcción por su disposición y su apoyo constante. Esta tesis es construcción de todo el grupo.

A los profesores Romain Trauchessec y André Lecomte de la Universidad de Lorraine por su hospitalidad y por la disposición de sus equipos y de su tiempo. De allí no solo quedó una estancia de investigación, sino también buenos amigos y una hermosa imagen de Francia y de la calidez de su gente.

Al programa Enlaza Mundos de la Alcaldía de Medellín y a al Departamento de Internacionalización del conocimiento de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, quienes facilitaron la realización de mi pasantía.

Por último y no menos importante, a todas las personas que me rodean, mamá, hermanas, familia y amigos.

Resumen

Las mezclas de cemento base sulfoaluminato de calcio (CSA) y cemento Pórtland ordinario (OPC) han sido utilizadas para producir aglutinantes con propiedades específicas. Sin embargo, la composición del cemento CSA y finura, entre otras características varían y pueden afectar las propiedades del cemento híbrido OPC-CSA. Por lo tanto, esta investigación estudia las propiedades mecánicas, la durabilidad y el proceso de hidratación de las mezclas de cementos OPC-CSA (75 %-25 %/25 %-75 %/0-100 %) usando un cemento CSA (CSA1) y dos mezclas de 86.5 % de dos clínkeres CSA y 13.5 % de anhidrita (CSA2 y CSA3). El OPC también fue estudiado como referencia. Se realizaron ensayos de resistencia a compresión y flexión en morteros (0.25, 1, 3, 7, and 28 días) y se evaluó la durabilidad mediante el ensayo de expansión por sulfatos. Ensayos de succión capilar también fueron realizados. La hidratación fue estudiada en pastas usando calorimetría isotérmica de conducción, difracción de rayos X y análisis térmico. Se obtuvieron imágenes de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido para las muestras que presentaron expansión considerable luego del ataque por sulfatos. Asimismo se analizó la modificación del porcentaje de anhidrita en los cementos CSA2-25 y CSA3-25. Los resultados mostraron que la composición del cemento CSA tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas a edades tempranas y en la hidratación. Por ejemplo, la resistencia a la compresión y el calor de hidratación resaltan la influencia del tipo de cemento CSA en las propiedades de las mezclas OPC-CSA. Más allá de la cantidad de yelemita, los experimentos complementarios con adición de anhidrita en CSA2 y CSA3 señalan la gran influencia que tiene la relación yelemita/anhidrita en las propiedades del cemento híbrido OPC-CSA. Asimismo se encontró que los cementos con 25 % de CSA no tienen buena resistencia al ataque por sulfatos, presentando rotura desde la semana 6.

Palabras clave: Cemento sulfoaluminato cálcico, cementos híbridos, mineralogía de cemento, hidratación de cemento, resistencia a compresión, durabilidad de morteros.

Abstract

Calcium sulfoaluminate cement (CSA) and Ordinary Pórtland cement (OPC) blends are used to produce binders with specific properties. However, calcium sulfoaluminate cements composition, finesse, etc. vary and could affect the OPC-CSA cement blend properties. Therefore, the current research studies the mechanical properties and hydration of OPC-CSA (75%-25%/25%-75%/0-100%) cement blends using one CSA cement (CSA1) and two blends of 86.5% of CSA clinkers and 13.5% of anhydrite (CSA2 and CSA3). OPC was also studied as reference. Compressive and flexion strength (0.25, 1, 3, 7, and 28 days) were determined on mortars, durability was also studied by sulfate expansion test and the capillary suction test. Hydration was studied on paste using isothermal calorimetry, X-ray diffraction and thermal analysis. Microstructure images were obtained by scanning electron microscopy for the samples that showed considerable expansion after the attack by sulfates. Another part of the investigation analyses the modification of the anhydrite percentage for CSA2 and CSA3 cements. Results show that CSA binder composition can have a large influence in the early hardening and hydration. For example, mortars compressive strength and hydration heat highlight the CSA binder influence on the blend properties. Beyond the quantity of ye'elimite, complementary experiments with addition of anhydrite in CSA2 and CSA3 point out the major influence of the ye'elimite/anhydrite ratio on the properties of OPC and CSA blends. It was also found that cements with 25 % CSA do not have good resistance to attack by sulfates, presenting rupture from week 6.

Keywords: Calcium sulfoaluminate cements, blended cements, mineralogy of cements, cement hydration, compressive strength, durability of mortars.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XV**

Lista de Símbolos y abreviaturas ..... **XVII**

Introducción **1**

1. Marco Teórico y Estado del Arte **3**
1.1 Cementos de sulfoaluminato de Calcio (CSA) 3
1.1.1 Tipos de cementos CSA 4
1.1.2 Relación agua-cemento (a/c) 5
1.1.3 Hidratación 6
1.1.4 Tiempos de fraguado 9
1.1.5 Efecto del contenido de sulfato de calcio 9
1.1.6 Durabilidad de los concretos de sulfoaluminato de calcio 10
1.2 Antecedentes 11
1.2.1 Mezclas de Cementos OPC y CSA 11

2. Objetivos **16**
2.1 Objetivo General 16
2.2 Objetivos Específicos 16

3. Materiales y Métodos **17**
3.1 Descripción de materiales y caracterización de materias primas 17
3.1.1 Análisis químico 18
3.1.2 Composición mineralógica de los materiales anhidros 19
3.1.3 Distribución de tamaño de partícula 21
3.1.4 Densidad y superficie específica 22

3.2 Métodos 23
3.2.1 Evaluación de pastas 25
Agua de consistencia normal 25
Tiempos de fraguado 25
Microcalorimetría 25
Análisis mineralógico 26
3.3 Evaluación de morteros 27
3.3.1 Determinación del flujo 27
3.3.2 Resistencia a flexo-compresión 28
3.3.3 Evaluación de la durabilidad 29

4. Resultados 32
4.1 Análisis de Pastas 32
4.1.1 Agua de consistencia normal y tiempos de fraguado en pastas 32
4.1.2 Calorimetría 35
4.1.3 Análisis mineralógico de pastas 43
4.2 Análisis de Morteros 54
4.2.1 Flujo 54
4.2.2 Propiedades Mecánicas 55
4.2.3 Durabilidad 63
Ensayo de Expansión por Sulfatos – Estabilidad Dimensional 63
Succión capilar 66
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 67

5. Análisis del contenido de anhidrita 75

6. Discusión de resultados 79

7. Conclusiones y recomendaciones 91
7.1 Conclusiones 91
7.2 Recomendaciones 94

Lista de figuras

Pág.

Figura 1. Liberación de calor para un cemento Pórtland típico a 20°C. Adaptada de (Harold and Taylor 1997) 7
Figura 2. Liberación de calor para un cemento CSA. Adaptada de (Morin et al. 2011) 8
Figura 3. Difractograma de sulfato de calcio dihidratado luego de quema 18
Figura 4. (a) Difractograma Instituto Jean Lamour, (b) Porta muestras 19
Figura 5. Difractograma de cemento CSA1 y de los clínkeres CSA2 y 3 20
Figura 6. Difractograma de cemento Pórtland 20
Figura 7. Fotografías (a) Picnómetro de gas (b) Equipo Blaine 22
Figura 8. Molino de bolas 24
Figura 9. Ensayos (a) Consistencia Normal, (b) Tiempos de Fraguado 25
Figura 10. Mesa de flujo 28
Figura 11. Fotografías ensayos compresión y flexión (a) Molde, mezclador y compactador, (b) Probetas para ensayo a 6 horas, (c) Ensayo flexión, (d) Ensayo compresión 29
Figura 12. Fotografías ensayos de durabilidad (a) Inmersión de barras en solución de sulfatos, (b) Corte de pastas sin y con ataque químico para evaluación mineralógica por Microscopía electrónica de barrido (SEM), (c) Comparador de carátulas 30
Figura 13. Ensayo de Succión capilar 31
Figura 14. Relación agua/cemento para consistencia normal en pastas 33
Figura 15. Ensayo de consistencia normal en Muestra CSA3-50 ..... 33g
Figura 16. Tiempo final de fraguado 34
Figura 17. Liberación de calor y calor acumulado para la muestra de referencia OPC-100 35
Figura 18. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-100, CSA2-100 y CSA3-100 36
Figura 19. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-100, CSA2-100 y CSA3-100, primero y segundo pico 37
Figura 20. Energía total liberada para la muestras CSA1-100, CSA2-100 y CSA3-100 38
Figura 21. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75 38
Figura 22. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75. Pico (1) 39
Figura 23. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75, Picos (2) y (3) 40
Figura 24. Energía total liberada para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75 40
Figura 25. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-25, CSA2-25, CSA3-25 41

Figura 26. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-25, CSA2-25, CSA3-25, primer pico 42
Figura 27. Energía total liberada para la muestras CSA1-25, CSA2-25, CSA3-25 42
Figura 28. DRX por edades de la muestra control OPC-100 43
Figura 29. DRX por edades de la muestra CSA1-25 45
Figura 30. DRX por edades de la muestra CSA2-25 45
Figura 31. DRX por edades de la muestra CSA3-25 46
Figura 32. DRX muestras al 75 % de CSA a 28 días de hidratación 47
Figura 33. DRX muestras al 75 % de CSA a 28 días de hidratación 48
Figura 34. DRX muestras al 100 % de CSA a 28 días de hidratación 49
Figura 35. Curvas DTG para muestra control OPC-100 50
Figura 36. Curvas DTG para muestra CSA1-25 51
Figura 37. Curvas DTG para muestra CSA2-25 52
Figura 38. Curvas DTG para muestra CSA3-25 52
Figura 39. Curvas DTG para las muestras CSA1-75, CSA2-75 y CA3-75 a 28 días de hidrata 53
Figura 40. Curvas DTG para muestras CSA1-100, CSA2-100 y CA3-100 a 28 días de hidratación .. 53
Figura 41. Relación agua/cemento para flujo constante en morteros 54
Figura 42. Resultados resistencia a compresión 56
Figura 43. Resultados de resistencia a Flexión 58
Figura 44. Comparación resistencia a compresión a/c cte. vs flujo cte. a 1 día de curado 60
Figura 45. Comparación resistencia a compresión a/c cte. vs flujo cte. a 28 días de curado 61
Figura 46. Cambio longitudinal por exposición a solución de sulfato de magnesio 63
Figura 47. Cambio longitudinal por exposición a solución de sulfato de magnesio, muestras sin rotura. 64
Figura 48. Cambio longitudinal de testigos sumergidos en agua 64
Figura 49. Fotografías proceso de expansión de probetas al 25 % de CSA. 65
Figura 50. Absorción de agua a los 7 días de curado 66
Figura 51. Imágenes SEM CSA1-25 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfato 67
Figura 52. Imágenes SEM CSA2-25 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfatos. 68
Figura 53. Imágenes SEM CSA3-25 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfatos. 68
Figura 54. Imágenes SEM OPC-100 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfatos 68
Figura 55. Imágenes SEM CSA1-25. 56 días de ataque sln. $MgSO_4$ 69
Figura 56. EDX de imagen (Figura 55(b)) CSA1-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ 70
Figura 57. Imágenes SEM CSA2-25 ataque en sln. $MgSO_4$. Izquierda: 28 días, derecha: 56 días 71
Figura 58. CSA2-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX ... 71
Figura 59. CSA2-25 a 28 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX ... 72
Figura 60. CSA2-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con su respectivo EDX 73
Figura 61. CSA2-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX ... 73
Figura 62. Imágenes SEM CSA3-25. 56 días de ataque sln. $MgSO_4$ 74
Figura 63. CSA3-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX ... 74
Figura 64. Resistencia a compresión de muestras 25 % CSA igual relación Y/CŜ 76

Figura 65. Comparación resistencia a compresión después de adición de CŜ 77
Figura 66. Influencia de una mayor proporción de anhidrita en la liberación de calor para la muestra CSA3-25 77
Figura 67. Influencia de una mayor proporción de anhidrita en la energía total liberada para la muestra CSA3-25 78
Figura 68. Correlación tiempo de fraguado y calor liberado pico (1) 82
Figura 69. Calorimetrías muestras CSA1-100 y CSA1-75 84
Figura 70. Resistencia a compresión a/c constante: OPC y cementos CSA 100 % y 75 % 85
Figura 71. Resistencia a compresión a/c constante: OPC y cementos CSA 25 % 87

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1 Composición química del cemento y clínker utilizados 18
Tabla 2 Composición mineralógica de fases – Rietveld 21
Tabla 3. Distribución de tamaño de partícula. Valores acumulados 21
Tabla 4. Superficie Blaine y Densidad 22
Tabla 5. Mezclas a evaluar 23
Tabla 6. Composición mezclas 24
Tabla 7. Demanda de agua y tiempos de fraguado en pastas 33
Tabla 8. Porcentajes calculados del TG: (izquierda) portlandita, (derecha) agua enlazada relacionada a hidratos 51
Tabla 9. Relación agua/cemento para flujo constante en morteros 54
Tabla 10. Resistencia a Compresión de morteros (con desviaciones estándar) 56
Tabla 11. Resistencia a Flexión de morteros 58
Tabla 12. Resultados resistencia a compresión para a/c cte. y flujo cte. 60

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Óxido	Nomenclatura
A	Al_2O_3	Oxido de aluminio
C	CaO	Oxido de Calcio
F	Fe_2O_3	Óxido de Hierro
Ĉ	CO_2	Dióxido de carbono
H	H_2O	Agua
Ŝ	SO_3	Sulfato
S	SiO_2	Oxido de silicio

Los símbolos utilizados en esta investigación son los siguientes:

Símbolo	Composición	Nombre
$C_4A_3\hat{S}$	$4CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot SO_3$	yelemita
AH_3	$Al_2O_3\cdot 3H_2O$	gibsita
$C_4A\hat{S}H_{12}$	$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot SO_3\cdot 12\ H_2O$	monosulfoaluminato (AFm)
$C_6A\hat{S}_3H_{32}$	$6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SO_3\cdot 32\ H_2O$	etringita (AFt)
$C\hat{S}H_2$	$CaO\cdot SO_3\cdot 2H_2O$	yeso
$C\hat{S}$	$CaO\cdot SO_3$	anhidrita
$C_{12}A_7$	$12CaO.7Al_2O_3$	mayenita
C_2S	$2CaO\cdot SiO_2$	belita
C_4AF	$4Ca\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$	felita
C_3A	$3CaO\cdot Al_2O_3$	celita

Abreviaturas

Abreviatura	Término
CSA	Sulfoaluminato de calcio
OPC	Cemento Pórtland ordinario
FRX	Fluorescencia de Rayos X
DRX	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido

Introducción

Las emisiones antropogénicas de CO_2 producidas por el cemento Pórtland ordinario (OPC por su sigla en inglés) a nivel mundial están entre el 5 y el 8% (Boden, Marland, and Andres 2017; Olivier et al. 2016). Hay iniciativas a nivel mundial buscando disminuir las emisiones de CO_2, ya que si los niveles de producción de gases CO_2 no son controlados la polución seguirá incrementando y generando daños al clima y consecuentemente al ecosistema. El hallazgo de aglutinantes alternativos surge entonces como una posible mitigación del problema de contaminación antes mencionado. Con el objetivo de encontrar opciones de nuevos y menos contaminantes aglutinantes, las investigaciones hacia los cementos alternativos han incrementado en los últimos años. Los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) ofrecen una alternativa de bajo CO_2 con respecto al cemento Pórtland, ya que son producidos a temperaturas más bajas y con menor necesidad de calcita en sus materias primas. Los cementos CSA pueden ser producidos a temperaturas alrededor de 1250 °C, es decir, 200 °C menos que la temperatura de producción del cemento Pórtland (Gartner 2004). En comparación con el cemento Pórtland, las emisiones de CO_2 de los cementos CSA son reducidas entre 25-35%, contribuyendo en la reducción de demandas energéticas y a la huella de carbono (Hanein, Galvez-Martos, and Bannerman 2018; Imbabi, Carrigan, and McKenna 2012) .

Sin embargo, ante los altos costos de la bauxita, materia prima para la producción del CSA, es improbable que los cementos CSA reemplacen al cemento Portland. Es por esto que investigadores han comenzado a analizar el comportamiento de las mezclas entre cemento de sulfoaluminato de calcio y cemento Pórtland (Burris and Kurtis 2018; Cau Dit Coumes et al. 2009; Chaunsali and Mondal 2016; Gastaldi et al. 2011; Janotkaa et al. 2003; Mehdipour and Khayat 2018; Mehta and Roy 1973; Pelletier-Chaignat et al. 2011; Pelletier, Winnefeld, and Lothenbach 2010; Péra and Ambroise 2004; Le Saoût et al. 2013; Trauchessec et al. 2014, 2015; Yu et al. 2018)

La variación del contenido y del tipo de las fases presentes definen las propiedades y desempeño final de los cementos. Se ha encontrado que los cementos CSA utilizados en las diferentes investigaciones, por lo general tienen composiciones muy variadas, lo que puede afectar en gran manera su desempeño. Chen y colaboradores (Chen, Hargis, and Juenger 2012), estudiaron las variaciones de la fase yelemita ($C_4A_3\hat{S}$), fase principal de los cementos CSA, en un tipo determinado cemento CSA y exponen las implicaciones de estas variaciones sobre este tipo de cementos. Así mismo se han realizado estudios sobre la variaciones de los porcentajes de cemento CSA en mezclas CSA-OPC (Chaunsali and Mondal 2016; Gastaldi, Canonico, Capelli, Bianchi, et al. 2011a; Trauchessec et al. 2015); no obstante, en la mayoría de los casos los cementos CSA utilizados en estas investigaciones tienen grandes variaciones en su composición, finura, entre otros, por lo que se cree que la variación del tipo de cemento CSA puede tener influencia en el estudio de la evolución mineralógica, las propiedades mecánicas y la durabilidad en mezclas OPC-CSA.

En este proyecto de tesis de maestría se estudió la influencia de la variación del tipo de cemento CSA en el efecto de la evolución mineralógica, de las propiedades mecánicas y la durabilidad al ataque por sulfatos en mezclas OPC-CSA. El estudio de la variación del cemento CSA en los cementos híbridos OPC-CSA puede conducir al mayor entendimiento de estos sistemas cementantes.

1. Marco Teórico y Estado del Arte

En este capítulo se presenta inicialmente la revisión del estado del arte sobre el cemento de sulfoaluminato de calcio. Finalizando con el análisis de la información de las mezclas de cemento de sulfoaluminato de calcio con cementos Pórtland.

1.1 Cementos de sulfoaluminato de Calcio (CSA)

Alexander Klein patentó en 1960 la yelemita ($C_4A_3\hat{S}$) "Sal de Klein", que es la fase principal de los cementos CSA, como una adición expansiva o de compensación a la contracción de aglutinantes cementicios. Los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) o cementos sulfoaluminatos fueron desarrollados en China en los años 60 como cementos de alta resistencia inicial y de aplicaciones en cementos expansivos, aunque se comenzaron a producir a escala industrial en los años 70 y se dieron a conocer como "la tercera serie de cementos de China", cuando fueron introducidos en la construcción China por *China Building Materials Academy* quienes definieron dos tipos de composiciones CSA, sulfoaluminatos que contienen yelemita y belita como fases principales y clínker ferroaluminatos que contienen una mayor porción de ferrita ($Ca_2(Al,Fe)_2O_5$), adicional a la yelemita y a la belita . (Gastaldi, Canonico, Capelli, and Bianchi 2011; Al Horr, Elhoweris, and Elsarrag 2017; Juilland et al. 2010; Frank Winnefeld and Lothenbach 2010).

Los cementos de sulfoaluminato de calcio son también denominados cementos "eco", debido a los ahorros en las emisiones de CO_2 con respecto al cemento Pórtland ordinario (OPC) que pueden llegar a ser hasta de un 49% en la descomposición de materias primas. La fase principal del cemento Pórtland, alita (C_3S), libera 0.578 g de CO_2 por cada gramo de la fase cementante producida; mientras que el clínker de sulfoaluminato de calcio libera alrededor de 0.216 g de CO_2 por cada gramo de la fase cementante producida. Los clínker de CSA son producidos en hornos rotatorios a

temperaturas entre 1250 °C – 1350 °C, aproximadamente 200 °C menos que el OPC. Adicionalmente el clínker de CSA se muele más fácilmente que el clínker de OPC, lo que reduce la energía necesaria en este proceso, por lo que las reducciones pueden ser de hasta un 20% en la producción final. (Aranda and De la Torre 2013; Glasser and Zhang 2001; Imbabi, Carrigan, and McKenna 2012). El clínker de CSA puede contener varias fases dependiendo de la composición inicial de las materias primas. Las materias primas principales son calcita, arcillas o bauxita y yeso, como fuentes de calcio, sílice/aluminio y azufre respectivamente. Los residuos de la producción de bauxita como el "lodo rojo" y el yeso de otros procesos industriales también pueden ser usados como materia prima para la producción del CSA al considerar los altos niveles de Fe_2O_3 y $CaSO_4$. Adicional a las fases mencionadas los cementos CSA también pueden contener las fases aluminato cálcico (CA), mayenita ($C_{12}A_7$), anhidrita ($C\bar{S}$), perovskita (CT), entre otras. El desempeño final de los cementos de sulfoaluminato de calcio depende de la cantidad de cada fase contenida. Las aplicaciones pueden variar desde aceleradores para el cemento Pórtland, morteros de rápido fraguado, morteros y concretos expansivos y de baja contracción, etc. (Aranda and De la Torre 2013; Beretka et al. 1996; Su et al. 1992; Yiannis and Ruben 2014)

Las propiedades de los cementos CSA están influenciadas por lo siguiente:

1. La composición química y mineralógica del clínker.
2. La cantidad y tipo del portador de azufre.
3. La relación agua-cemento.
4. La mezcla con otros cementos, ejemplo: el Pórtland.
5. Temperatura de curado
6. Tipo de curado

1.1.1 Tipos de cementos CSA

Los cementos que contienen la fase yelemita no cuentan con una terminología que esté bajo reglamentaciones internacionales, los investigadores suelen clasificarlos de acuerdo con al contenido de las fases cristalinas; sin embargo, no todos siguen los mismos lineamientos y hay autores que nombran cementos CSA los cuales tienen muy bajos contenidos de yelemita. Aranda y

colaboradores (Aranda and De la Torre 2013) proponen una unificación de la terminología para este tipo de cementos. Enuncian que los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) deben ser aquellos cuya fase principal sea la yelemita, y sus fases secundarias pueden ser belita (C_2S), felita (C_4AF), mayenita ($C_{12}A_7$), anhidrita ($C\hat{S}$), entre otras. Por su parte Juenger y colaboradores (Juenger et al. 2011) definen el CSA como un cemento cuya fase pricipal, la yelemita, está entre 30-70%; no obstante, Aranda y Torres sugieren que el término sulfoaluminato de calcio (CSA) debería ser reservado para aquellos cementos/clínker que tengan un rango alto de $C_4A_3\hat{S}$, entre 50% y 80%. A los cementos en los cuales la fase principal es la belita y tienen cantidades intermedias de belita se les ha denominado cementos sulfobelíticos. Para términos prácticos en esta investigación los cementos que contengan la fase yelemita serán denominados cementos CSA.

1.1.2 Relación agua-cemento (a/c)

La relación agua-cemento afecta directamente el espacio donde se lleva a cabo la formación de los productos de hidratación. A bajas relaciones a/c se desarrolla una estructura porosa más densa lo que genera una menor movilidad de iones. En el caso de la etringita se puede generar auto-desecación, ya que esta requiere grandes cantidades de agua en su formación, así mismo muchas fases permanecerían anhidras ante la imposibilidad de movilidad de los iones, generando esto la posibilidad de expansión tardía cuando se tenga disponibilidad de agua del medio ambiente, puesto que estas fases anhidras podrían reaccionar después del fraguado y formar por ejemplo etringita secundaria, lo cual combinado con una estructura porosa densa resulta en expansión y fisuración a edades tardías. (Beretka et al. 1996; Chen, Hargis, and Juenger 2012; Glasser and Zhang 2001). De otro lado, el uso de relaciones a/c más altas permite que se logre estabilidad en los cementos, inclusive con grandes cantidades de yelemita, debido a que se tiene la suficiente cantidad de agua en el sistema que permita la hidratación de esta fase a edades tempranas, sin embargo, obtendrá una microestructura más porosa lo que lleva a resistencias mecánicas más bajas (Aranda and De la Torre 2013).

En cementos CSA con C_2S y C_4AF como fases secundarias la estabilidad dimensional se ve afectada principalmente por el contenido de $C_4A_3\hat{S}$ y las bajas relaciones a/c, pero esta expansión puede ser mitigada con una apropiada relación a/c que provea suficiente espacio para el desarrollo de los

productos de hidratación y que evite la auto-desecación (García-Maté et al. 2012). El incremento de la relación a/c y la reducción el contenido de yeso puede beneficiar la estabilidad dimensional, pero afectar negativamente otras propiedades mecánicas de los cementos CSA a causa del aumento de la porosidad de la microestructura (Chen, Hargis, and Juenger 2012). Para cementos CSA con alto contenido de yelemita la resistencia a la compresión es mejor con una relación a/c de 0.5, comparada con la obtenida para una relación a/c de 0.6 (García-Maté et al. 2012).

Teóricamente la relación a/c requerida para la fase yelemita en presencia de yeso es de 0.64 de acuerdo con la reacción I. Sin embargo, la relación a/c depende también de las fases menores. No hay un valor teórico general para la relación a/c de los cementos CSA, debido a la gran variabilidad composicional de los mismos. No obstante, la relación a/c puede ser calculada para un conjunto dado de clínker de CSA y sulfato de calcio (Aranda and De la Torre 2013).

I. $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S}H_2 + 34H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3$

Otro factor que puede influenciar la relación agua-cemento es la cantidad de sulfato de calcio adicionado Glasser y colaboradores (Glasser and Zhang 2001) sugieren que esta adición debe ser de máximo 30%, este tema se discutirá en el capítulo 1.1.5.

1.1.3 Hidratación

Para un cemento Pórtland típico la liberación de calor es la mostrada en la Figura 1, de acuerdo con Taylor (Harold and Taylor 1997). La presencia del pico (1) indica una combinación de la reacción exotérmica que se produce al contacto con el agua y a la etapa de primeras reacciones (formación de fases AFt). El pico (2) corresponde a la etapa intermedia de reacciones, donde se da la mayor liberación de calor por la hidratación de los productos principales como C_3S para formar C-S-H y CH. En algunos cementos pueden presentarse dos hombros o picos a aproximadamente 16 y 50 horas, respectivamente. Se presume que el pico (3) corresponde a nueva formación de etringita y que el pico (4) está asociado a la hidratación de la fase ferrita o a la conversión de la fase AFt en fases AFm.

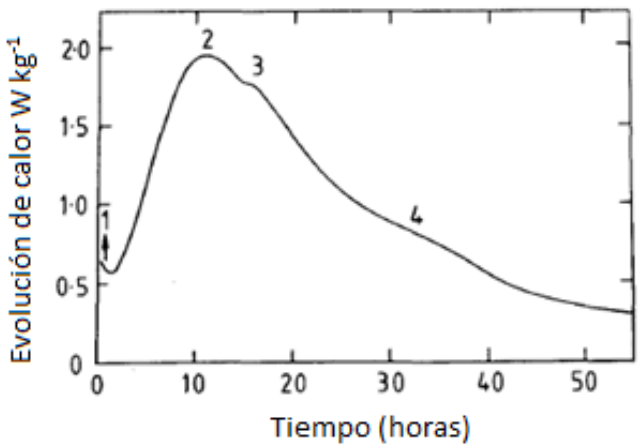


Figura 1. Liberación de calor para un cemento Pórtland típico a 20°C. Adaptada de (Harold and Taylor 1997)

En el caso de un cemento CSA típico o belítico, como puede observarse en la Figura 2, una vez que el agua es adicionada al cemento la primera reacción que ocurre es la disolución de la yelemita, pico (1), que es una reacción altamente exotérmica. Si hay presencia de sulfato de calcio soluble (yeso, anhidrita o basanita) se da la reacción I en el caso de yeso o reacción II en el caso de la anhidrita (pico (2)). Los productos de hidratación en ambas reacciones son etringita ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$) también conocida como AFt e hidróxido de aluminio o gibsita (AH_3), la diferencia entre ambas reacciones es que en la presencia de anhidrita la cinética de la formación de fases es más lenta, con respecto al yeso o la basanita, debido a que mientras se da la disolución de la anhidrita se causa una ausencia de iones de sulfato en la solución porosa (F Winnefeld and Barlag 2009). Una vez se agota el sulfato de calcio se presentará la reacción III que corresponde a la hidratación de la yelemita directamente con agua para formar un tipo de AFm como monosulfoaluminato (pico (3)) (Aranda and De la Torre 2013).

II. $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 38H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3$

III. $C_4A_3\bar{S} + 18H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2AH_3$

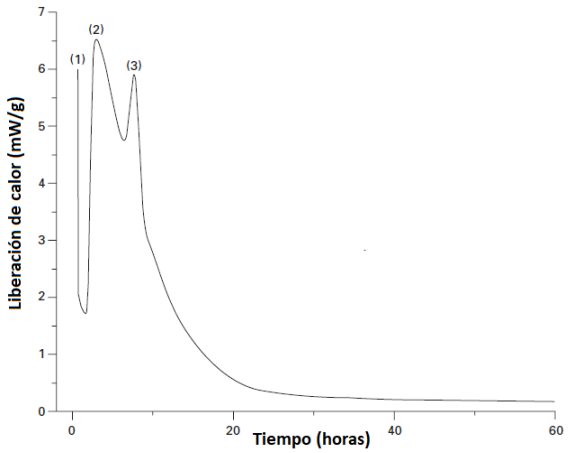


Figura 2. Liberación de calor para un cemento CSA. Adaptada de (Morin et al. 2011)

La adición de hidróxido de calcio (reacción IV) y de sulfato de calcio llevan a un rápido fraguado debido al fuerte incremento en la cinética de formación de la etringita (F Winnefeld and Barlag 2009).

Las fases menores también reaccionan con agua o sulfato de calcio y pueden contribuir con el rápido endurecimiento. La belita (C_2S) al hidratarse puede formar portlandita (CH) y tobermorita gel (C-S-H) de acuerdo con la reacción V, también puede formar estratlingita, dependiendo de la composición del clínker (reacción VI). Las reacciones VII VIII y IX corresponden a las principales fases menores en presencia de sulfato de calcio, dependiendo de la composición, todas estas reacciones producen AFt y ocurren en las primeras horas de hidratación. (Aranda and De la Torre 2013; Juenger et al. 2011; V.Kasselouri and P.Tsakiridis 1995).

IV. $C_4A_3\bar{S} + 8C\bar{S} + 6CH + 90H \rightarrow 3C_6A\bar{S}_3H_{32}$

V. $C_2S + 2H \rightarrow CH + CSH$

VI. $C_2S + AH_3 + 5H \rightarrow C_2ASH_8$

VII. $C_4AF + 3C\hat{S}H_2 + 30H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + FH_3 + CH$

VIII. $C_{12}A_7 + 12C\hat{S}H_2 + 113H \rightarrow 4C_6A\hat{S}_3H_{32} + 3AH_3$

IX. $3CA + 3C\hat{S}H_2 + 32H \rightarrow C_6AS_3H_3 + 2AH_3$

Las reacciones de hidratación de las principales fases menores en ausencia de sulfato de calcio son:

X. $C_4AF + 16H \rightarrow 2C_2(A_{0.5}F_{0.5})H_8$

XI. $C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 6C_2AH_8 + AH_3$

XII. $2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$

La mayoría de estas ecuaciones llevan a la formación de hidróxidos de hierro (AH_3 o FH_3), inicialmente amorfos, pero pueden cristalizar más adelante en gibsita (Aranda and De la Torre 2013).

1.1.4 Tiempos de fraguado

Los tiempos de fraguado de los cementos CSA son más cortos que los del cemento Pórtland y dependen principalmente del contenido de yelemita y de la cantidad y reactividad del sulfato de calcio adicionado, como se mencionó en el capítulo anterior, aunque también se puede adaptar el uso de retardantes. Los valores típicos de fraguado están entre 30 min y 4 h (Aranda and De la Torre 2013; Juenger et al. 2011).

1.1.5 Efecto del contenido de sulfato de calcio

Como se pudo observar en las reacciones de hidratación, el sulfato de calcio juega un rol importante en el cemento CSA al igual que lo hace en el cemento Pórtland. Se adiciona al clínker de CSA entre un 15 y 25 % para alcanzar óptimas propiedades finales como tiempo de fraguado, desarrollo de resistencia y estabilidad volumétrica (Glasser and Zhang 2001). La cantidad y reactividad de este juegan un papel clave en la hidratación de la yelemita, además de que influencia la relación de las principales fases hidratadas, principalmente de etringita y monosulfoaluminato. Al incrementar la cantidad de sulfato de calcio es posible la formación de más etringita dentro la matriz ya endurecida, lo cual no es beneficioso debido a que causa fisuración. Asimismo, la disminución de sulfato de calcio reduce la formación de etringita y de las fases amorfas principalmente de AH_3 (Chen, Hargis, and Juenger 2012). Al usar un sulfato de calcio de alta reactividad como el yeso pueden ser controladas propiedades como el tiempo de fraguado y la

resistencia mecánica temprana, mientras que la baja reactividad del sulfato de calcio como el de algunas anhidritas causa carencia de iones de sulfato en la solución de poros llevando a la formación de etringita secundaria y lentitud en el desarrollo de resistencia (Frank Winnefeld and Barlag 2009).

1.1.6 Durabilidad de los concretos de sulfoaluminato de calcio

La degradación de morteros o concretos puede ocurrir a través de procesos químicos como carbonatación, ataque por sulfatos o difusión de cloruros. Cada uno de estos procesos se da por medio de la difusión de iones a través de la microestructura porosa. En el caso de los cementos CSA, en los procesos de hidratación el agua se consume en periodos muy cortos, lo que acorta la evolución de la porosidad. Otro factor que favorece la baja porosidad en los cementos CSA y disminuye la difusión de iones es la alta cantidad de productos de hidratación que se generan a edades tempranas decreciendo la porosidad interior (García-Maté et al. 2012). Se ha encontrado que la durabilidad de los concretos elaborados con cementos CSA parece ser similar a la de los concretos de cemento Pórtland (Juenger et al. 2011).

Si se da la difusión de sulfatos dentro de las matrices de morteros se puede causar expansión debido a la formación de etringita secundaria. Los iones de sulfato se pueden difundir y reaccionar con los iones de calcio, produciendo la precipitación de yeso. Sin embargo, este yeso requiere yelemita anhidra y agua para producir etringita, esta última sería el reactivo límite. Después de algunos días de hidratación el agua puede agotarse, por lo que la formación de etringita secundaria no sería significativa. Además, los cementos CSA muestran excelente resistencia al ataque por sulfatos debido a la ausencia de C_3A (Aranda and De la Torre 2013).

Ataque por sulfatos

El ataque de sulfato de magnesio ($MgSO_4$) es considerado más severo que el de sulfato de sodio en el caso de cemento Pórtland (Bonen and Cohen 1992; Hewlett 2004). En este tipo de ataque sobre concretos de cemento Pórtland las siguientes reacciones tienen lugar (Bonen and Cohen 1992):

- Conversión de hidróxido de calcio a yeso y brucita (hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$).

- Conversión de C_3A, aluminato cálcico hidratado y monosulfoaluminato en etringita secundaria.
- Desintegración del gel C-S-H en gel M-S-H, como $M_4SH_{8.5}$. Esta reacción ocurre en dos pasos, primero el gel C-S-H reacciona con el sulfato y el magnesio para formar yeso, brucita, silica gel y agua. El segundo paso ocurre en el estado avanzado del ataque, en el cual la brucita y la silica gel reaccionan para formar M-S-H y agua. Las reacciones serían (Lee 2007):

En cementos CSA estudios de Liu y colaboradores (Liu et al. 2016) revelaron que un cemento CSA sometido a ataque por sulfato de magnesio, a pesar de que los productos de hidratación del cemento evaluado no contengan $Ca(OH)_2$, el efecto del Mg^{2+} afecta la estabilidad de la etringita afectando la pasta cementante debido a la descomposición de la etringita, mostrando un deterioro severo en la muestra sometida al ensayo. Los autores concluyeron que la formación de $CaCO_3$ insoluble y de yeso ($CaSO_4 \bullet 2H_2O$) son los causantes de la descomposición de la etringita tras el ataque por $MgSO_4$.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Mezclas de Cementos OPC y CSA

Las mezclas de cementos OPC y CSA son empleadas para ajustar propiedades para aplicaciones determinadas y para combinar sus ventajas y controlar sus propiedades específicas como expansión o tiempos de fraguado. Estas mezclas han sido usadas desde los años 60 en los Estados Unidos (cementos tipo k (ASTM C 845 – 04)), para producir cementos de retracción compensada o expansivos. En estas mezclas el hidróxido de calcio puede ser añadido directamente al cemento CSA, a través del OPC (cal libre) o producido durante la hidratación del OPC (Janotkaa et al. 2003; Trauchessec et al. 2015).

El comportamiento fundamental de los cementos OPC-CSA está basado en la reacción IV, en la cual yelemita es combinada con yeso o anhidrita más portlandita para producir etringita. La portlandita es liberada al sistema principalmente por la hidratación de alita (C_3S), producto de hidratación del OPC. La presencia de portlandita en el sistema hace que la reacción IV sea más favorable que la

reacción II, y en consecuencia, cada unidad de $C_4A_3\hat{S}$ producirá tres moles de etringita en lugar de una, lo que resulta en mayor potencial para la expansión (Kurdowski and Thiel 1981). Adicionalmente, el tamaño de los cristales también se ve afectado por la presencia de portlandita al medio de hidratación. Los cristales de etringita producidos en la reacción IV son significativamente más pequeños que aquellos producidos por la reacción II, lo que causa una microestructura diferente en la pasta hidratada (Roy 1973).

El mecanismo de hidratación en los cementos híbridos OPC-CSA se divide en dos periodos. El primero se relaciona con la hidratación temprana desde las primeras horas hasta los siete días. Se presenta la disolución de la yelemita y de los dos sulfatos de calcio presentes en la mezcla ($C\hat{S}$ y $C\hat{S}H2$ provenientes del OPC). Simultáneamente se forma AFt (después de 5 min). El yeso se agota del sistema antes que la anhidrita. Luego de algunos días se ha consumido todo el sulfato de calcio y se forma: AFm (C4AHx), estratlingita ($C_2A\hat{S}H_8$) y hemicarboaluminato. El segundo periodo, entre 7 y 28 días el clínker de OPC comienza a reaccionar, mientras que los granos de CSA están prácticamente consumidos. A los 28 días se ha consumido el AH_3 de acuerdo con las reacciones XIII a XVI y una parte de etringita se disuelve y se forma monosulfoaluminato de acuerdo con la reacción XVI (Pelletier, Winnefeld, and Lothenbach 2010). Las reacciones XVII y XVIII también pueden estar presentes (Martin et al. 2015; Trauchessec et al. 2014)

XIII. $C_3S + AH_3 + 6H \rightarrow C_2A\hat{S}H_8 + CH$

XIV. $AH_3 + 3CH + C\hat{C} + 5H \rightarrow C_4A\hat{C}H_{11}$

XV. $AH_3 + 4CH + 6H \rightarrow C_4AH_{13}$

XVI. $3C_4AH_{13} + 2C_6A\hat{S}_3H_{32} + AH_3 \rightarrow 6C_4A\hat{S}H_{12} + 34H$

XVII. $3CH + AH_3 + 3C\hat{S} + 26H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32}$

XVIII. $6CH + 2AH_3 + 2C_6A\hat{S}_3H_{32} \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} + 8H$

XIX. $C_3A + C\hat{C} + 12H \rightarrow C_4A\hat{C}H_{12}$

XX. $C_6A\hat{S}_3H_{32} + 6CH + 2\ AH3 \rightarrow 3C_4A\hat{S}H_{12} + 8H$

XXI. $2C_3A + C_6A\hat{S}_3H_{32} + 4H \rightarrow 3\ C_4A\hat{S}H_{12}$

XXII. $3C_4A_3\bar{S} + 2C\hat{C} + 72H \rightarrow C_4A\hat{C}H_{11} + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 6AH_3$

Los estudios de Gastaldi (Gastaldi, Canonico, Capelli, Bianchi, et al. 2011a), en dos mezclas OPC-CSA (40%-60% y 52%-48%), utilizando un OPC de alta resistencia, muestran que se tuvo muy baja contracción al secado y mayor resistencia mecánica que el OPC a edades tempranas (hasta de 1 día de curado). Esta menor contracción es atribuida a la etringita, la cual debido a sus características expansivas, es capaz de ejercer un fuerte efecto de contrapeso contra los fenómenos de contracción, aportando esta característica a las mezclas OPC-CSA.

De acuerdo con los estudios de Trauchessec (Trauchessec et al. 2015), el porcentaje de cemento CSA en las mezclas de cementos OPC-CSA modifica la velocidad de endurecimiento así como los mecanismos de hidratación (cantidad y naturaleza de los hidratos). La hidratación de mezclas OPC-CSA con altos contenidos de cemento CSA (60%) liberan una importante cantidad de calor durante las primeras horas y tienen una rápida velocidad de endurecimiento. La hidratación del cemento CSA (yelemita) ocurre durante el primer día, mientras que la alita en su mayoría reacciona entre los 7 y 28 días de curado. La gran cantidad de agua consumida en la formación de la etringita puede explicar parcialmente la lenta y limitada hidratación de los silicatos (C_3S y C_2S). Para las mezclas OPC-CSA, con contenidos de CSA del 30%, la hidratación de la yelemita ocurre durante los primeros días y la alita forma C-S-H y portlandita, y no se observa estratlingita. Para las mezclas con 15% de CSA hay menos yelemita, la velocidad de endurecimiento es más lenta y el calor de hidratación es menor. La alita del OPC forma C-S-H y portlandita durante el primer día. Los anteriores hallazgos, en el caso de las mezclas con alto contenido de cemento CSA, confirman la descripción del método de hidratación en las mezclas hecho por Pelletier y colaboradores, descrito anteriormente. No obstante, no aplicaría en el caso de las mezclas con bajos contenidos de cemento CSA (15% y 30%) en las cuales la hidratación de la alita comienza desde el primer día. El aumento en contenido de CSA aumenta así mismo el grado de expansión (Chaunsali and Mondal 2015).

Adiciones de cementos CSA en bajo porcentaje (10%) a OPC no afectan los productos de hidratación del OPC solo, pero se obtiene una mayor cantidad de etringita que no consigue aumentar la resistencia a compresión en comparación con el OPC solo (Le Saoût et al. 2013b), lo que se esperaba, ya que en mezclas OPC-CSA a edades tempranas, a mayor contenido de etringita, mayor resistencia a compresión (Trauchessec et al. 2015). En el caso contrario, una adición de OPC en bajo

porcentaje (15%) a un cemento CSA hace que su tiempo de fraguado se alargue y que su resistencia mecánica se incremente, también logra la pasivación del acero, la cual no se da con el CSA solo debido a su baja alcalinidad (Janotkaa et al. 2003).

Todos los hallazgos anteriormente mencionados han sido realizados con cementos CSA que en la mayoría de los casos tienen grandes variaciones en su composición, finura, entre otros. En algunos estudios, como en el caso de Trauchessec y Chaunsali, se varió el porcentaje de cemento CSA o de anhidrita en las mezclas OPC-CSA. Sin embargo se cree que la variación del cemento CSA en los cementos híbridos OPC-CSA puede influenciar el desempeño de estos sistemas cementantes, lo que da lugar a esta investigación.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar la mineralogía y el desempeño mecánico y de durabilidad en cementos híbridos de sulfoaluminato de calcio y Pórtland variando el tipo de cemento CSA.

2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar el efecto de la variación del tipo de cemento CSA en mezclas de cemento OPC-CSA sobre las propiedades mecánicas de morteros elaborados con el sistema cementante.
2. Evaluar el efecto de la variación del tipo de cemento CSA en las mezclas de cemento OPC-CSA sobre durabilidad de morteros elaborados con el sistema cementante.
3. Evaluar el efecto de la variación del tipo de cemento CSA en las mezclas de cemento OPC-CSA sobre la mineralogía de pastas elaborados con el sistema cementante.

3. Materiales y Métodos

En este capítulo se presentan los materiales que se utilizaron en la investigación, incluyendo su caracterización, y los métodos de los ensayos desarrollados.

3.1 Descripción de materiales y caracterización de materias primas

Los materiales utilizados para el desarrollo de la investigación fueron cemento Pórtland, cemento sulfoaluminato de calcio, dos tipos de clínker de cemento sulfoaluminato de calcio y anhidrita. Todos los materiales fueron caracterizados al comienzo de la investigación, y posteriormente fueron almacenados adecuadamente para evitar contacto con la humedad. El cemento Pórtland es un cemento comercial con adición de calcita que proviene de la empresa colombiana Cementos Argos S.A. Los dos tipos de clínker y el cemento de sulfoaluminato de calcio provienen de la empresa China Tangshan Polar Bear Building Materials, según las referencias 72.5, 92.5 para los clínkeres y 42.5 para el cemento. Para la obtención de la anhidrita se dispuso de sulfato de calcio dihidratado referencia TP 200, fabricado por la empresa BELL CHEM INTERNATIONAL S.A., el cual se calentó durante dos horas, de acuerdo con el procedimiento seguido por (García-Maté et al. 2015), hasta obtener su deshidratación como puede verificarse en la el difractograma de la Figura 3. Para la elaboración de los morteros se utilizó arena de Otawa según la norma ASTM C 778.

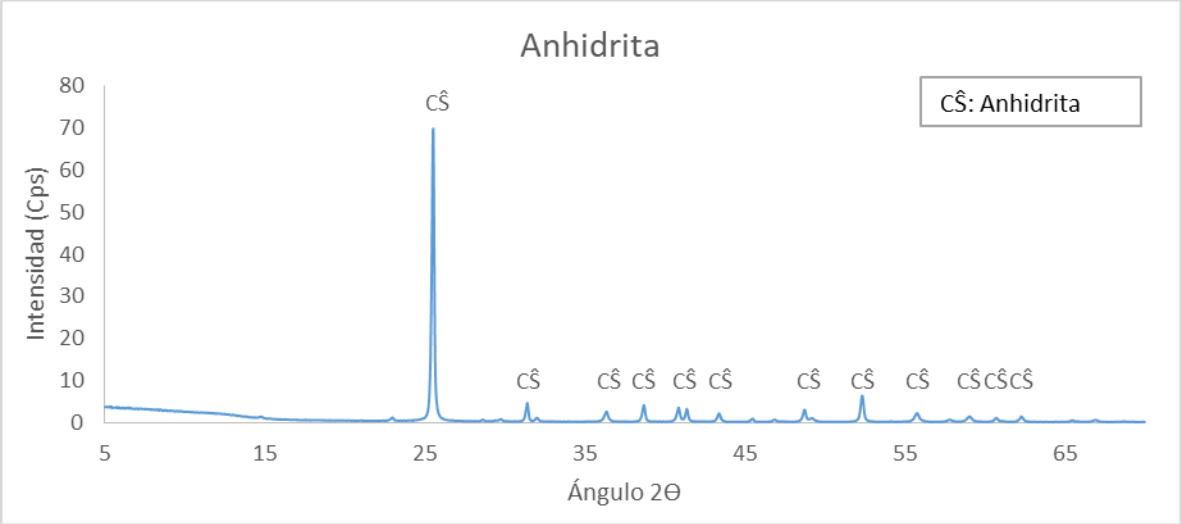


Figura 3. Difractograma de sulfato de calcio dihidratado luego de quema

3.1.1 Análisis químico

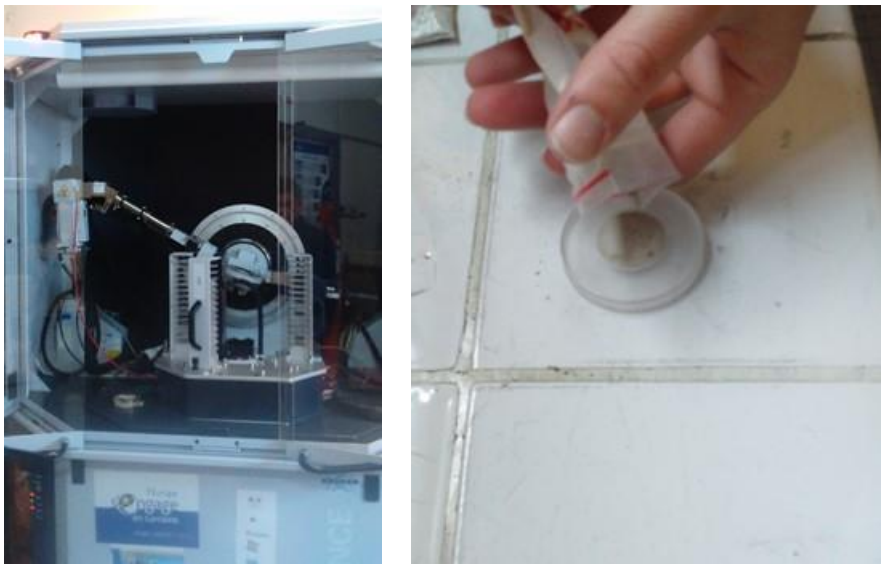
El análisis químico de los cementos y clínker se realizó por medio de fluorescencia de rayos X en los laboratorios de la empresa Argos S.A. (Tabla 1). Como se puede observar los cementos OPC y CSA1 presentan valores similares de pérdidas por ignición, lo cual es atribuido a la presencia de calcita ($CaCO_3$), como podrá verificarse en el análisis mineralógico. Para cemento CSA1 se observa un mayor contenido de SO_3, con respecto a los clínkeres, lo cual es de esperarse debido a que este cemento ya tiene adición de anhidrita en su formulación.

Tabla 1 Composición química del cemento y clínker utilizados

Composición química por fluorescencia de rayos X				
Parametro (%)	***OPC***	***CSA 1***	***Clínker CSA 2***	***Clínker CSA 3***
LOI	*5.5*	*5.1*	*0.7*	*0.6*
SiO_2	*18.6*	*11.7*	*8.9*	*6.9*
TiO_2	*0.4*	*0.9*	*1.4*	*1.5*
Al_2O_3	*3.8*	*20.3*	*31.8*	*34.1*
Fe_2O_3	*3.5*	*1.8*	*2.0*	*2.0*
MgO	*2.1*	*2.9*	*1.9*	*2.0*
CaO	*62.5*	*43.0*	*44.0*	*42.7*
Na_2O	*0.3*	*0.2*	*0.1*	*0.1*
K_2O	*0.2*	*0.4*	*0.3*	*0.2*
SO_3	*2.9*	*13.4*	*8.7*	*9.5*

3.1.2 Composición mineralógica de los materiales anhidros

Las difracciones de rayos X fueron realizadas en un equipo marca BRUKER ubicado en el laboratorio Jean Lamour de la Universidad de Lorraine (Figura 4), en un intervalo 2θ entre 5 ° y 70 °, con un paso de 0,02 ° y un tiempo de acumulación de 30 s. La identificación de fases mineralógicas se realizó en el software X'Pert Hihg Score Plus con licencia de la Universidad Nacional de Colombia. En la Figura 5 se muestra el difractograma del cemento CSA1 y de los clínkeres CSA 2 y CSA 3. Puede observarse el incremento de intensidad en el pico de la yelemita, siendo el de menor intensidad el pico del cemento CSA1. Se aprecian también las fases belita, mayenita, anhidrita, dolomita y calcita, estas dos últimas solo en el cemento CSA1. En la Figura 6 se presenta el difractograma del cemento Pórtland, en el cual se observan las fases características del mismo como son alita, belita, aluminato, ferrita, yeso y adición de calcita y cuarzo.



(a) (b)

Figura 4. (a) Difractograma Instituto Jean Lamour, (b) Porta muestras

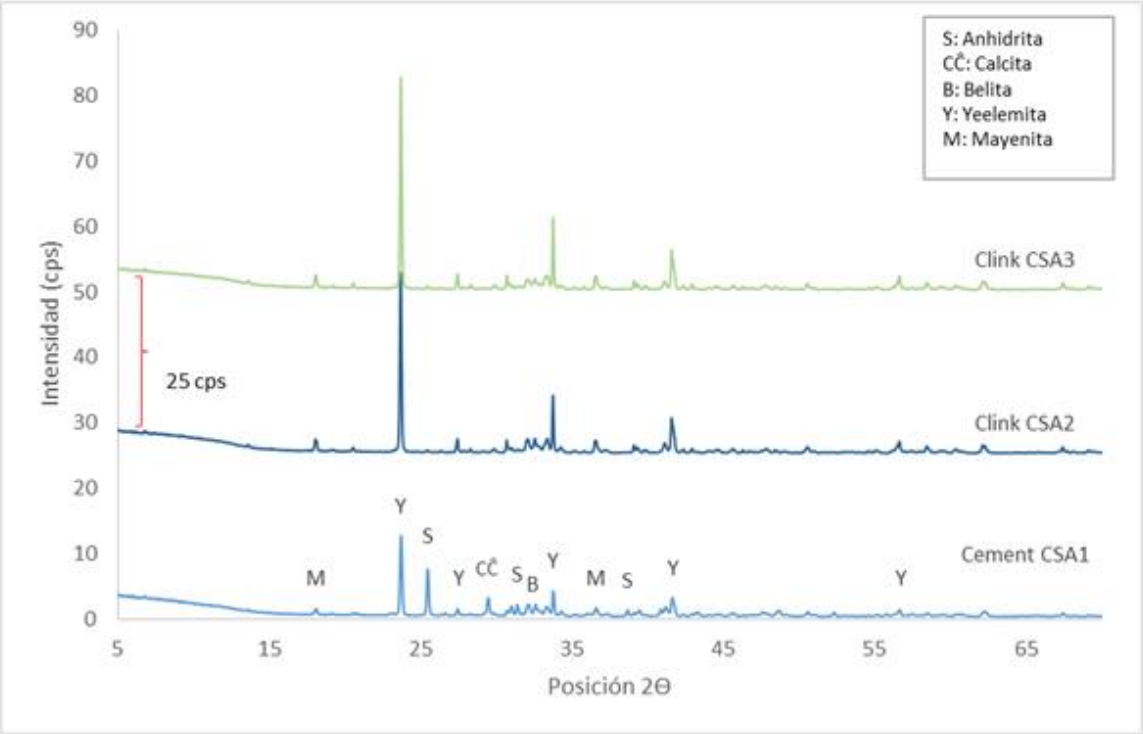


Figura 5. Difractograma de cemento CSA1 y de los clínkeres CSA2 y 3

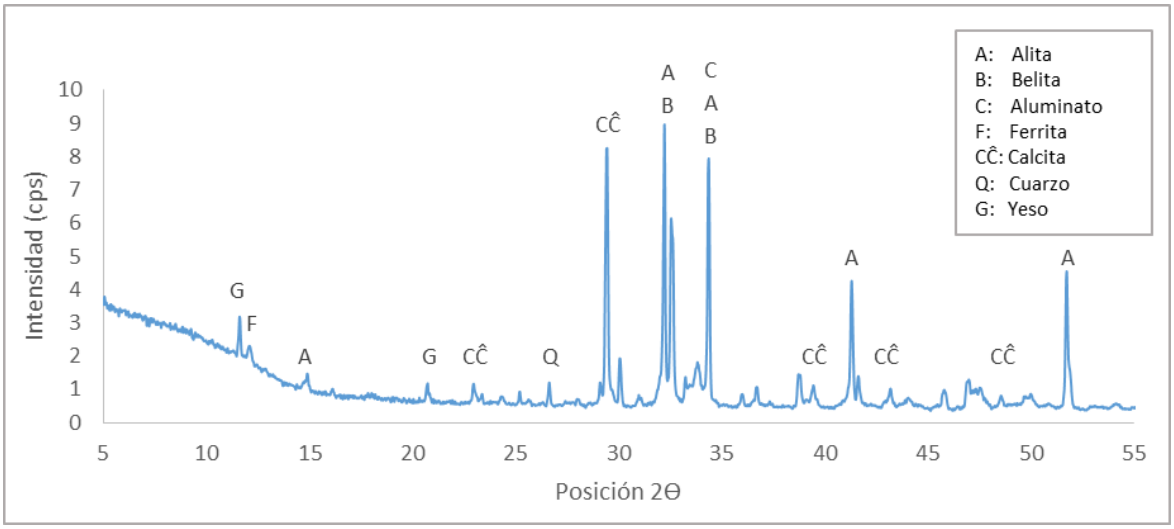


Figura 6. Difractograma de cemento Pórtland

Para la cuantificación de fases (Tabla *2*) se utilizó el método Rietveld realizado en el software TOPAS en la Universidad de Lorraine (Nancy – Francia). Se confirman los análisis hechos anteriormente en los difractogramas Puede observarse que los clínkeres y cemento CSA contienen

principalmente yelemita, belita y mayenita. El cemento CSA contiene una adición de calcita y de dolomita. Para el cemento Pórtland las fases principales son alita, belita, ferrita, aluminato y está adicionado con aproximadamente 10 % de calcita.

Tabla 2 Composición mineralógica de fases – Rietveld

Composición mineralógica de fases				
Fase (%)	***OPC***	***Cemento CSA 1***	***Clinker CSA 2***	***Clinker CSA 3***
Alita (C_3S)	*58.6*			
Belita (C_2S)	*11.2*	*22.5*	*26.7*	*21.6*
Aluminato (C_3A)	*2.8*			
Ferrita (C_4AF)	*11.8*			
Calcita ($CaCO_3$)	*9.9*	*9.3*		
Cuarzo (SiO_2)	*1.3*	*1.9*		
Yeso (CŜ2H)	*3.9*			
Periclasa (MgO)	*0.5*	*1.7*	*2.0*	*2.0*
Yelemita ($C_4A_3\bar{S}$) o		*30.8*	*56.5*	*61.5*
Yelemita ($C_4A_3\bar{S}$) c		*7.1*	*7.2*	*7.7*
Mayenita ($C_{12}A_7$)		*4.0*	*5.1*	*4.7*
Anhidrita ($C\bar{S}$)		*17.1*	*1.6*	*1.2*
CT		*0.9*	*1.0*	*1.2*
Dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]		*4.7*		
Rwp	*9.6*	*9.9*	*9.88*	*10.9*

3.1.3 Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula se presenta en la Tabla 3. Fue realizada mediante granulometría láser en el equipo marca SympaTec-HELOS ubicado en la Universidad de Lorraine. Se observa que la distribución de tamaño de partícula de los materiales utilizados es similar, siendo un poco más gruesos el cemento CSA1 y el Pórtland.

Tabla 3. Distribución de tamaño de partícula. Valores acumulados

Distribución de tamaño de partícula (µm)			
	D10	***D50***	***D90***
OPC	*1.3*	*6.0*	*24.9*
CSA1	*1.5*	*5.6*	*28.0*
clínker CSA2	*1.3*	*4.7*	*23.6*
clínker CSA3	*1.3*	*4.6*	*21.4*

3.1.4 Densidad y superficie específica

La densidad de los materiales se determinó mediante un picnómetro de gas AccuPyc II 1340, mostrado en el extremo izquierdo de la Figura 7. En el extremo derecho de la misma se muestra el equipo utilizado para la determinación de la superficie específica por el método Blaine. En los resultados presentados en la Tabla 4 se puede observar que la finura de los cementos y clínkeres CSA aumenta a medida que lo hace el porcentaje de yelemita. La anhidrita presenta una finura mucho más alta. Se considera que las densidades de los materiales son similares, siendo un poco más elevada la del cemento Pórtland.

(a)

(b)

Figura 7. Fotografías (a) Picnómetro de gas (b) Equipo Blaine

Tabla 4. Superficie Blaine y Densidad

	OPC	***Cemento CSA 1***	***Clinker CSA 2***	***Clinker CSA 3***	***Anhidrita***
Blaine (cm^2/g)	*4575*	*5003*	*5081*	*5395*	*6622*
Densidad (g/cm^3)	*3.11*	*2.91*	*2.89*	*2.86*	*2.93*

3.2 Métodos

Luego de caracterizadas las materias primas, el primer paso de la metodología fue la preparación de los cementos CSA2 y CSA3, para lo cual fue necesario adicionar sulfato de calcio, en este caso anhidro, a los clínkeres CSA. Se utilizó un porcentaje de adición de 13.5 % de anhidrita, siguiendo la recomendación de (Trauchessec et al. 2014), quienes estudiaron el impacto de la variación del porcentaje de sulfato de calcio en una mezcla 40 % OPC – 60 % CSA, y llegaron a la conclusión de que, para dicha mezcla, un porcentaje de 13.5 %, que es cercano al valor estequiométrico que satisface la reacción II para la mezcla evaluada por los autores, parece ser adecuado, ya que porcentajes mayores generan expansión, mientras que porcentajes menores reducen la resistencia a compresión de los morteros. Aunque no se va a trabajar la mezcla 40 % OPC – 60 % CSA, la variación del contenido de sulfato de calcio en las mezclas OPC-CSA no es objeto de este estudio, y escoger un valor fijo se considera apropiado para el desarrollo de la investigación específica, adicionalmente se considera el valor de anhidrita que contiene el cemento CSA 1 que es de 13,2 %, con lo cual los tres cementos tendrán un porcentaje de sulfato de calcio muy similar.

Para evaluación de mezclas de cementos CSA y cemento Pórtland (OPC), se definió utilizar cuatro porcentajes de adición de cada uno de los CSA a OPC: 0 %, 25 %, 5 0% y 75 %, y evaluar el OPC al 100 % como patrón. Se obtuvieron entonces 13 muestras a evaluar (Tabla 5).

Tabla 5. Mezclas a evaluar

Nombre muestra	***% Cemento Pórtland***	***% Cemento CSA***
Muestras CSA1	***% OPC***	***% CSA1***
CSA1-25	*75*	*25*
CSA1-50	*50*	*50*
CSA1-75	*25*	*75*
CSA1-100	*0*	*100*
CSA2	***% OPC***	***% CSA2***
CSA2-25	*75*	*25*
CSA2-50	*50*	*50*
CSA2-75	*25*	*75*
CSA2-100	*0*	*100*
CSA3	***% OPC***	***% CSA3***
CSA3-25	*75*	*25*
CSA3-50	*50*	*50*
CSA3-75	*25*	*75*
CSA3-100	*0*	*100*
Control	***% OPC***	***% CSA***
OPC-100	*100*	*0*

En las proporciones establecidas a evaluar de los cementos se realizó la mezcla en un molino de bolas (Figura 8) durante 2 horas, para garantizar una completa homogenización.

Figura 8. Molino de bolas

En la Tabla 6 se presenta la composición de las 13 muestras en la cual se tuvo en cuenta el porcentaje de cada cemento, la adición de anhidrita y se hizo un ajuste de la cantidad de sulfato de sodio y de sulfato de potasio teniendo en cuenta los resultados de los ensayos de FRX.

Tabla 6. Composición mezclas

Mezcla	C_3S	C_2S	C_3A	C4AF	$C\hat{S}2H$	$C\hat{C}$	MgO	Cuarzo	$C_4A_3\hat{S}$	$C_{12}A_7$	$C\hat{S}$	Dolom.	CT	Na_2SO_4	K_2SO_4	Total
OPC 100	58.0	11.1	2.7	11.7	3.8	9.8	0.5	1.3						0.8	0.3	100
CSA1-100		22.2				9.2	1.6	1.9	37.5	4.0	16.9	4.6	0.9	0.4	0.7	100
CSA1-75	14.5	19.4	0.7	2.9	1.0	9.4	1.4	1.8	28.1	3.0	12.7	3.5	0.7	0.5	0.6	100
CSA1-50	29.0	16.6	1.4	5.9	1.9	9.5	1.1	1.6	18.8	2.0	8.5	2.3	0.4	0.6	0.5	100
CSA1-25	43.5	13.8	2.1	8.8	2.9	9.7	0.8	1.4	9.4	1.0	4.2	1.2	0.2	0.7	0.4	100
CSA2-100		22.9					1.7		54.7	4.3	14.8		0.9	0.3	0.4	100
CSA2-75	14.5	20.0	0.7	2.9	1.0	2.4	1.4	0.3	41.0	3.3	11.1	0.0	0.7	0.4	0.4	100
CSA2-50	29.0	17.0	1.4	5.9	1.9	4.9	1.1	0.6	27.3	2.2	7.4	0.0	0.4	0.5	0.4	100
CSA2-25	43.5	14.0	2.1	8.8	2.9	7.3	0.8	1.0	13.7	1.1	3.7	0.0	0.2	0.6	0.3	100
CSA3-100		18.6					1.8		59.6	4.0	14.5		1.0	0.2	0.2	100
CSA3-75	14.5	16.7	0.7	2.9	1.0	2.4	1.4	0.3	44.7	3.0	10.9	0.0	0.8	0.4	0.3	100
CSA3-50	29.0	14.8	1.4	5.9	1.9	4.9	1.1	0.6	29.8	2.0	7.3	0.0	0.5	0.5	0.3	100
CSA3-25	43.5	12.9	2.1	8.8	2.9	7.3	0.8	1.0	14.9	1.0	3.6	0.0	0.3	0.6	0.3	100

3.2.1 Evaluación de pastas

Luego de la obtención de las muestras homogéneas se procedió con los siguientes ensayos en pastas:

Agua de consistencia normal

Se determinó el agua de consistencia normal de la mezcla en pastas (Figura 9(a)) utilizando la norma ASTM C 305 *"Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency"*.

Tiempos de fraguado

Se hallaron los tiempos de fraguado (Figura 9(b)) siguiendo la norma ASTM C 191 *"Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle"*.

(a) (b)

Figura 9. Ensayos (a) Consistencia Normal, (b) Tiempos de Fraguado

Microcalorimetría

Se obtuvieron datos de liberación de calor (mW/g) de las diferentes muestras. Se utilizó el calorímetro isotérmico (TAM AIR) a una temperatura de 25°C, ubicado en el laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Se ubicaron

3 g. de cemento anhidro en una ampolla de vidrio que corresponde al equipo y se utilizaron 3 g. arena de Otawa como referencia. Se trabajó con una relación a/c de 0.65 para garantizar la completa hidratación de las pastas. Se instalan las muestras en el equipo y se da tiempo para la estabilización de la línea que marca la señal del equipo, en este caso se opta por dar una espera de 24 horas que garantice una completa estabilización. El agua se introduce por medio de jeringas al interior de la ampolla que contiene el cemento y se homogeniza la mezcla durante 2 minutos. La medición se lleva a cabo durante 5 días.

Análisis mineralógico

Para los análisis mineralógicos de las muestras escogidas a ensayar, todas las pastas se prepararon bajo el mismo proceso. Para la hidratación de las pastas se seleccionó una relación agua-cemento de 0.45 para el grupo de muestras al 25 % de CSA, esto de acuerdo con los resultados de las relaciones agua-cemento obtenidas al momento de hallar la consistencia normal. Se buscó garantizar la completa hidratación de todas las mezclas y asimismo tener una relación a/c constante. Sin embargo las muestras de cementos CSA al 100 % y al 75 % tienen demandas de agua mayor, por lo que se utilizó una relación a/c de 0.65 que garantizara una completa hidratación.

La pasta se preparó en un beaker de vidrio y se mezcló manualmente por 30 segundos con la ayuda de un vástago de vidrio. Para la hidratación se tomaron pequeños cilindros plásticos en los cuales se depositó la pasta. Esta se dejó en un recipiente plástico hermético que contenía agua en el fondo, esto para garantizar una humedad saturada. A las 24 horas se procedió a desmoldar, con excepción de las muestras a 24 horas, y se almacenó la muestra en una bolsa con cierre hermético, a su vez almacenada en un recipiente plástico con humedad saturada. La temperatura del laboratorio fue de aproximadamente 26 °C.

Luego del tiempo estimado de hidratación (6 horas y 1, 3, 7 y 28 días) la hidratación se detuvo siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se trituró la muestra
- Se sumergió entre dos y tres horas en acetona

- Parte de la muestra se maceró en presencia de acetona, hasta hacer pasar por tamiz No. 200 (75 µm)
- Se llevó al horno a 60°C por 2 días
- Se almacenó en un desecador

Análisis termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico (TG) se realizó en un equipo marca SETARAM modelo: TG/ATD 92-16.18, ubicado en el Instituto Jean Lamour de la Universidad de Lorraine. Las muestras se sometieron a una variación de temperatura de 20 a 1000 °C a velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo un flujo de aire de 1 bar de presión (aire comprimido), para una duración total del ensayo de 2 horas y 30 minutos. SE utilizó un crisol de platino.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la Microscopía electrónica de barrido (SEM: por su sigla en inglés) se utilizó la sección transversal de una muestra cilíndrica la cual se cortó en discos (Figura 12(b)). La identificación morfológica superficial de las muestras, fue realizada con un equipo SEM (EVO MA10, Carl Zeiss). Así mismo, se realizó un análisis composicional EDS con un detector X-Act (Oxford Instruments) y el software INCA. Para la observación las muestras fueron recubiertas con una capa de oro.

Difracción de rayos X (DRX)

Las difracciones de rayos X fueron realizadas con el mismo equipo utilizado en la caracterización de las materias primas descrito en el capítulo 3.1.2.

3.3 Evaluación de morteros

3.3.1 Determinación del flujo

Para la evaluación de los morteros se procedió primero a la determinación de la relación agua/cemento de cada mezcla siguiendo la indicación de la norma ASTM C348 "*Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars*", donde se especifica que para cementos diferentes al Pórtland se debe mantener un flujo constante de 110 ± 5 %. El flujo se halló siguiendo el método descrito en la norma ASTM C 1437 "*Standard Test Method for Flow of*

Hydraulic Cement Mortar". Se utilizó la mesa de flujo del laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia (Figura 10).

Figura 10. Mesa de flujo

3.3.2 Resistencia a flexo-compresión

Para la evaluación de la resistencia mecánica, Figura 11, se elaboraron morteros utilizando prismas de 40 x 40 x 160 mm con una cantidad de arena de 2.75 con respecto a la cantidad de cemento y una relación agua/cemento según la especificada por el flujo descrito en el numeral anterior. Para cada muestra se fallaron tres prismas a flexotracción y para compresión se fallaron las seis mitades resultantes. El procedimiento para la elaboración y evaluación de prismas es el descrito en las Normas: ASTM C 348 "*Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars*" y ASTM C 349 "*Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure)*". Las edades de evaluación fueron 6 horas, 1, 3, 7 y 28 días. Las muestras evaluadas a 6 horas fueron desmoldadas y ensayadas de inmediato, mientras que las demás muestras fueron sumergidas en agua a temperatura ambiente para el proceso de curado, con excepción de las probetas de la muestra control, las cuales se sumergieron en agua saturada con cal, hasta la fecha del ensayo. Con el propósito de evaluar la incidencia de la cantidad de agua sobre cada una de las mezclas, se realizaron pruebas de resistencia a compresión a relación agua/cemento constante de 0.5 a edades de 1 y 28 días. Los ensayos se realizaron en una prensa marca Controls, modelo CT-0151/E, con un intervalo de medición: 0-150 KN, ubicada en el laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia. Se utilizaron velocidades de carga de 40 N/s y 1300 N/s para los ensayos de flexión y compresión, respectivamente.

Figura 11. Fotografías ensayos compresión y flexión (a) Molde, mezclador y compactador, (b) Probetas para ensayo a 6 horas, (c) Ensayo flexión, (d) Ensayo compresión

3.3.3 Evaluación de la durabilidad

3.3.3.1Ensayos de expansión por sulfatos – Estabilidad dimensional

Se elaboraron probetas de 25 x 25 x 285 mm siguiendo el método descrito en la norma ASTM C 1012 *"Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution"*, con la única diferencia de que las barras que contenían cementos CSA se desmoldaron luego de cuatro horas para evitar el rompimiento de las mismas, ya que con ensayos previos en los que se dejaron 24 horas, no fue posible desmoldar sin romperlas. El curado de las muestras que contenían CSA se realizó en solo agua hasta alcanzar la resistencia exigida por la norma. Se utilizó

una solución de sulfato de magnesio al 5 % en peso. Las muestras estuvieron sumergidas en la solución durante 6 meses y se hicieron mediciones a 1, 2, 3, 4, 8, 13 y 15 semanas y a 5 y 6 meses. La solución de sulfato de magnesio fue cambiada cada 28 días. Algunas imágenes del proceso se presentan en la Figura 12

A las muestras que presentaron un cambio longitudinal se les realizó evaluación mineralógica por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Dicho análisis se realizó sobre pastas que fueron sumergidas en la misma solución que las barras de mortero. También se realizó el análisis de pastas que se sumergieron solamente agua para poder realizar una comparación.

(a) *(b)* *(c)*

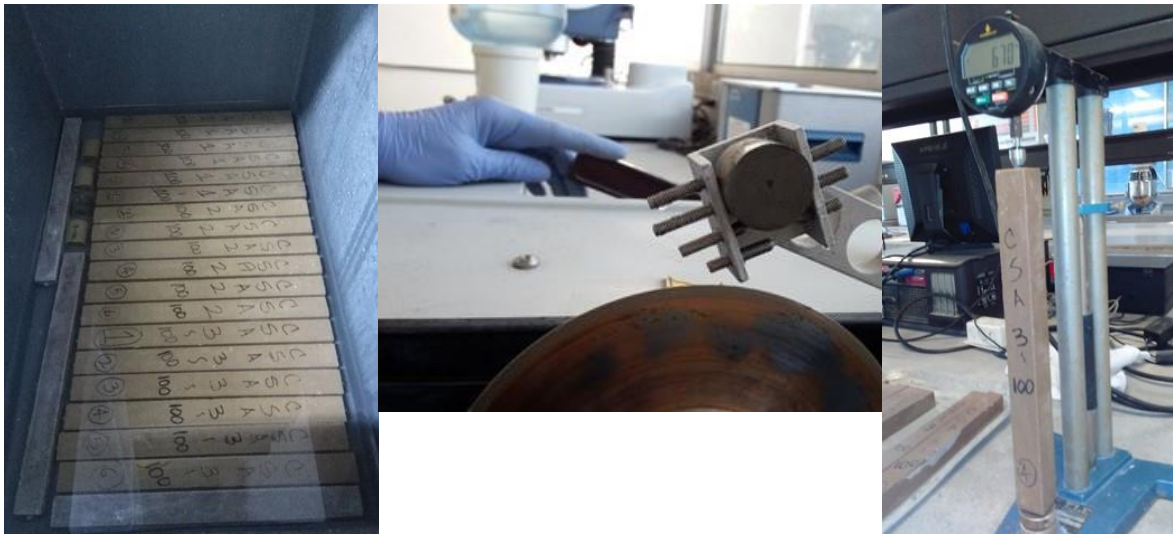


Figura 12. Fotografías ensayos de durabilidad (a) Inmersión de barras en solución de sulfatos, (b) Corte de pastas sin y con ataque químico para evaluación mineralógica por Microscopía electrónica de barrido (SEM), (c) Comparador de carátulas

3.3.3.2 Succión Capilar

El ensayo de succión capilar se realizó a las muestras que presentaron un cambio longitudinal, con este ensayo se determinaron las modificaciones en la estructura de poros de los morteros. Para determinar la cantidad de agua absorbida en los morteros se realizó una adaptación de la norma UNE-EN 12390 que consistió en disponer cilindros de mortero de 75 mm de diámetro por 150 mm de alto y curarlos en agua hasta la edad de ensayo (7 días). Los cilindros se elaboraron con mortero de las mismas características que el utilizado para los ensayos de resistencia a compresión. Se utilizó una varilla de 600 mm de largo y 16 mm de diámetro, con la cual se realizó una compactación manual del mortero consistente en 25 golpes para dos capas, golpeando a continuación con un martillo de caucho hasta que las burbujas de aire de mayor tamaño cesen de aparecer. Se realizaron tres probetas por muestra. Las muestras se secaron en un horno hasta obtener masa constante, posteriormente se impermeabilizó una de sus caras utilizando un material hidrófugo comercial. Los cilindros se pesaron y seguido de esto se ubicaron en un recipiente impermeable de más de 20 mm altura que la probeta, de tapa hermética y con una cantidad de agua en el fondo con altura de 5 ± 1 mm (Figura 13). Las muestras se pesaron a los 30 minutos, a 1, 2, 3, 4, 6 y 24 horas y a los 2, 3, 4, 6 y 7 días, que fue el momento en el que se alcanzó masa constante. Antes del pesaje cada probeta se secó ligeramente con un paño.

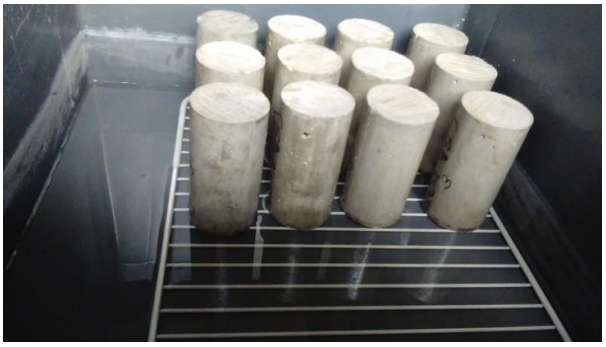


Figura 13. Ensayo de Succión capilar

4. Resultados

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados.

4.1 Análisis de Pastas

4.1.1 Agua de consistencia normal y tiempos de fraguado en pastas

Los resultados de las relaciones agua/cemento (a/c) y de tiempos finales de fraguado para las diferentes muestras se presentan en la Tabla 7 y en las Figura 14 y Figura 16, con excepción de las muestras CSA2-50 y CSA3-50, en las cuales no fue posible realizar el ensayo de consistencia normal debido a que la mezcla se endurecía antes de culminar el ensayo, no importando la cantidad de agua aplicada. En la Figura 15 puede observarse como en la muestra CSA3-50 la mezcla ya endurecida sube adherida a la aguja del equipo.

La relación a/c para todas las muestras es mayor al de la muestra control OPC-100, lo cual es coherente teniendo en cuenta que la fase principal del OPC requiere mucho menor cantidad de agua, estequiométricamente hablando, con respecto a la yelemita que es la fase principal de los cementos CSA.

En la Figura 14 puede observarse que el grupo con mayor demanda de agua corresponde con las mezclas con 75 % de cemento CSA. La relación a/c de las muestras que contienen CSA1 es menor que la de las muestras CSA2 y CSA3 las cuales tienen valores muy similares, siendo siempre el valor de las mezclas CSA2 ligeramente mayor que las mezclas CSA3.

Tabla 7. Demanda de agua y tiempos de fraguado en pastas

MUESTRA	a/mc	TFF (Min)
CSA1-100	0.29	37.5
CSA2-100	0.33	21.0
CSA3-100	0.33	23.0
CSA1-75	0.36	9.0
CSA2-75	0.40	20.0
CSA3-75	0.39	25.0
CSA1-25	0.31	17.0
CSA2-25	0.35	8.6
CSA3-25	0.33	11.0
CSA1-50	0.32	10.0
OPC 100	0.28	155.0

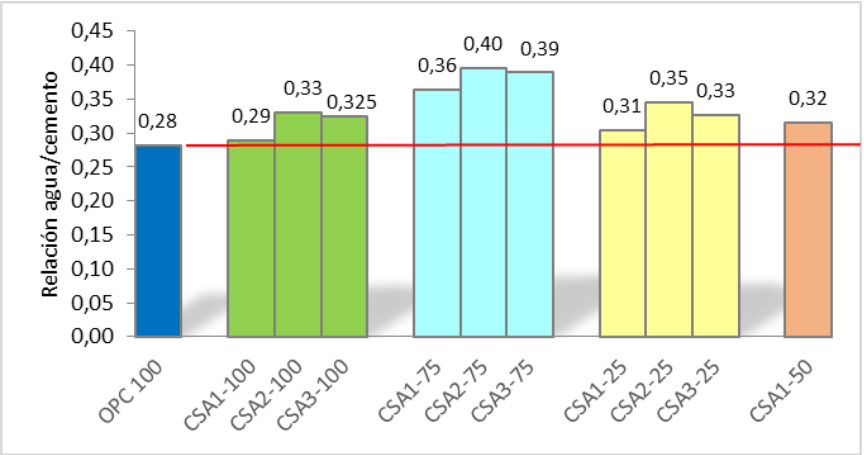


Figura 14. Relación agua/cemento para consistencia normal en pastas

Figura 15. Ensayo de consistencia normal en Muestra CSA3-50

Los tiempos finales de fraguado obtenidos para las diferentes muestras se presentan en la Figura 16. Dado que no fue posible determinar el agua de consistencia normal para las muestras CSA2-50 y CSA3-50, tampoco fue posible continuar con la medida de los tiempos de fraguado para dichas muestras debido a su endurecimiento prematuro. En los resultados no se expone el tiempo inicial de fraguado de ninguna de las muestras, a causa de que todas las mezclas de CSA presentan un tiempo total de fraguado muy corto que no permite la medida del tiempo inicial.

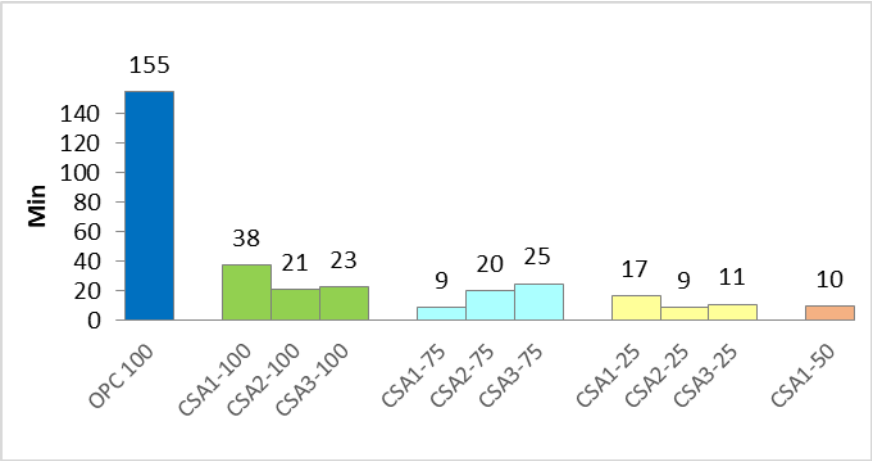


Figura 16. Tiempo final de fraguado

El tiempo final de fraguado para la muestra control OPC-100 es considerablemente mayor que para las demás muestras. Las muestras de cementos CSA solos y en mezclas con OPC no superaron los 38 minutos, que en este caso fue el tiempo de la muestra CSA1-100. Las muestras CSA2-100 y CSA3-100 que son las que tienen alto contenido de yelemita, presentan un tiempo de final de fraguado menor que la muestra CSA1-100. Igual es el caso de las mezclas con 25 % de CSA. Sin embargo, para las mezclas al 75 % los tiempos de las muestras CSA2-75 y CSA3-75 exceden en más del doble el tiempo de la muestra CSA1-75.

4.1.2 Calorimetría

Calorimetrías de muestras de cemento al 100 %

En la Figura 17 se presentan los resultados de liberación de calor para la muestra de referencia OPC-100. Se pueden apreciar los dos picos principales característicos de un cemento Pórtland típico, sin presencia de hombros. Se asume que el pico (1) corresponde a la formación de etringita y que el pico (2) corresponde a la formación de C-S-H y CH. El punto de máxima liberación de calor para el punto (1) es de aproximadamente 8.5 mW/g y el para el pico (2) es de aproximadamente 4 mW/g.

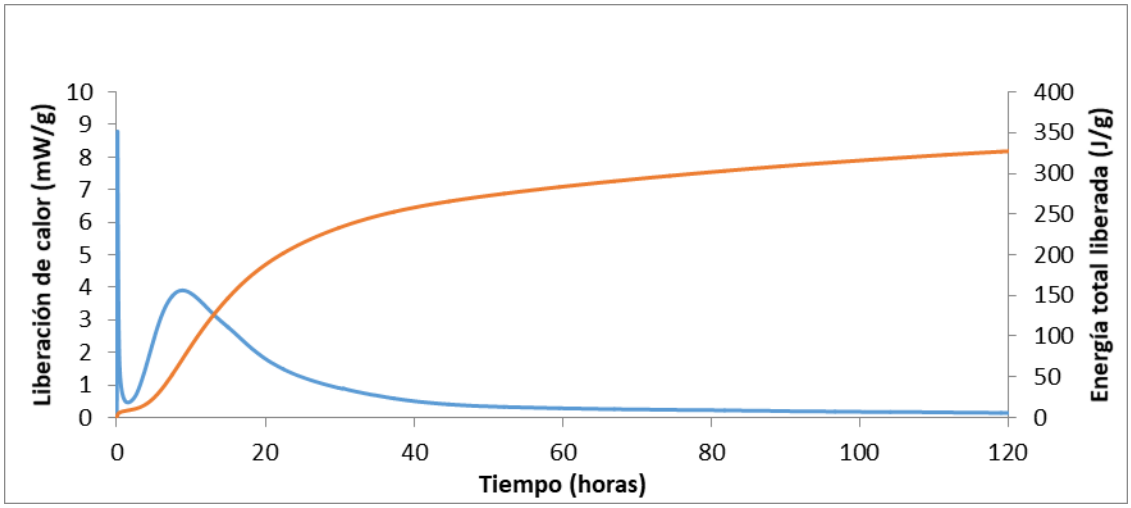


Figura 17. Liberación de calor y calor acumulado para la muestra de referencia OPC-100

En la Figura 18 se presentan las muestras de cementos CSA al 100 %, todas ellas presentan tres picos, lo cual está de acuerdo con la Figura 2. Se presume entonces que los picos (1) y (2) corresponden a la formación de etringita de acuerdo con la reacción IV y que el tercer pico corresponde a la formación de fases AFm de acuerdo con la reacción III. De igual manera es evidente que el cambio en el mecanismo de hidratación de cada muestra al variar el tipo de cemento CSA.

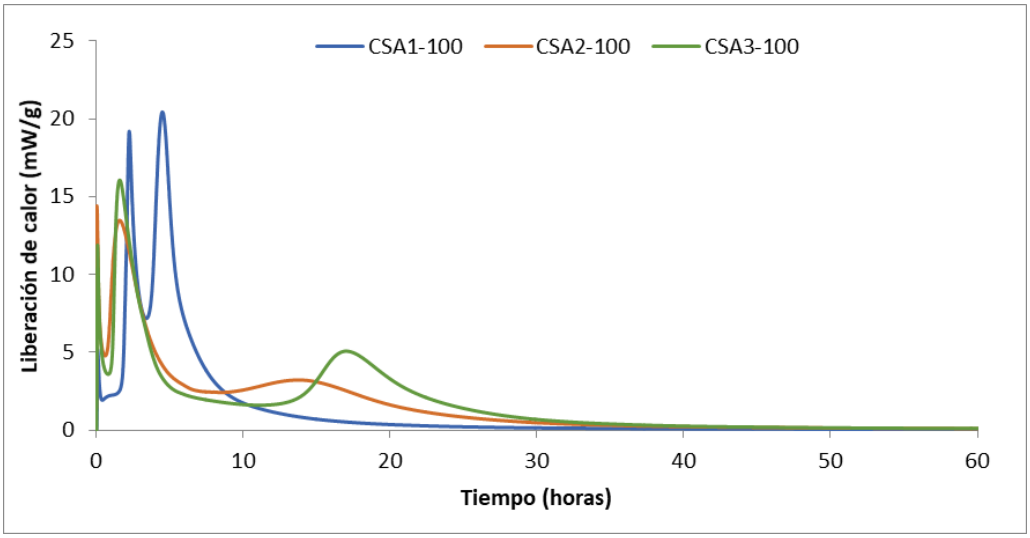


Figura 18. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-100, CSA2-100 y CSA3-100

Para realizar una observación más detallada de los primeros dos picos se presenta la Figura 19. La máxima liberación de calor para el pico (1) corresponde a la muestra CSA2-100 con un valor de aproximadamente 14 mW/g, seguido de la muestra CSA3-100 con un valor aproximado de 12 mW/g, la cual está ligeramente desplazada a la derecha con respecto al pico de la muestra CSA2-100. El primer pico de la muestra CSA1-100 exhibe un valor de aproximadamente 5 mW/g que es mucho menor al de las dos muestras anteriores, lo cual es natural teniendo en cuenta la mayor cantidad de fase yelemita que contienen las muestras CSA2-100 y CSA3-100. Al comparar con la muestra control se observa que la liberación de calor en este primer pico es superior a la muestra CSA1-100, pero inferior a las otras dos muestras.

El punto de máxima liberación de calor del pico (2) para las muestras CSA2-100 y CSA3-100 se presenta a 1.5 horas aproximadamente, siendo más alto para CSA3-100 que para CSA2-100 (≈16 mW/g y ≈13 mW/g, respectivamente). Sin embargo, el lapso de tiempo en el que se presenta para la muestra CSA2-100 es mayor que para la muestra CSA3-100, lo que sugiere que la reacción de formación de etringita para el CSA2-100 es más lenta. El pico (2) correspondiente a la muestra CSA1-100 se observa claramente desplazado a la derecha (≈ 2,2 horas) y con un punto de máxima liberación de calor más elevado que el de las otras dos muestras (≈19 mW/g), adicionalmente se observa que la reacción se da en un lapso de tiempo menor, ya que el pico es más angosto.

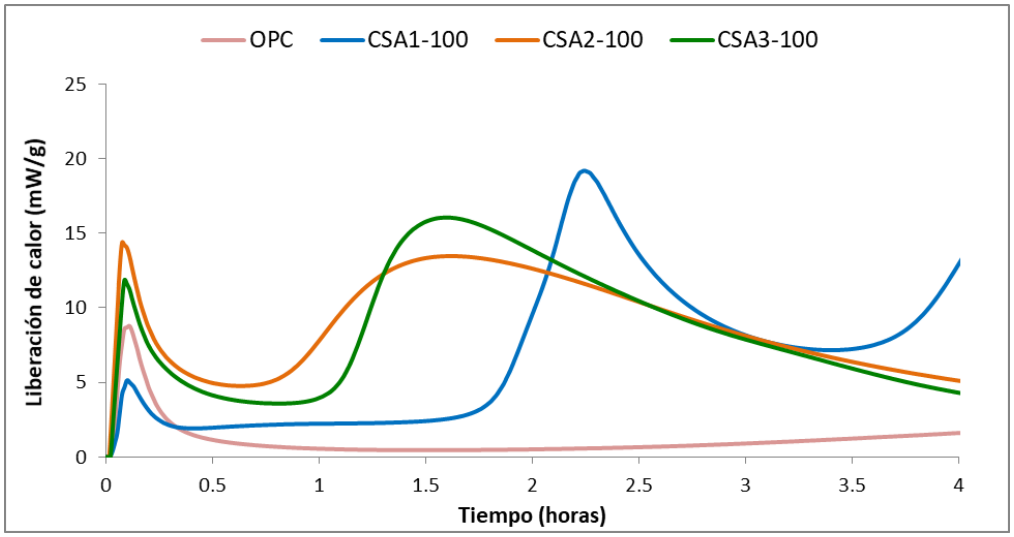


Figura 19. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-100, CSA2-100 y CSA3-100, primero y segundo pico

El pico (3) se aprecia apropiadamente en la Figura 18. El pico de la muestra CSA1-100 se observa a aproximadamente 4.5 horas y con un punto máximo de liberación de calor elevado (≈20.5 mW/g), también pude observarse que se da en un lapso de tiempo muy corto. El pico (3) correspondiente a la muestra CSA2-100 tiene muy poca intensidad (≈2.7 mW/g) y podría considerarse más como un hombro que como un pico individual. En el caso de la muestra CSA3-100 el pico (3) presenta un punto máximo deliberación de calor un poco mayor (≈ 5 mW/g), pero muy inferior si se compara con la muestra CSA1-100.

La curva de liberación de calor de la muestra CSA1-100 es la que más se asemeja a la muestra descrita en la Figura 2 correspondiente a un cemento CSA típico. Las muestras CSA2-100 y CSA3-100, que tienen composición similar, muestran asimismo curvas similares entre ellas.

La Figura 20 expone la energía total liberada de las muestras al 100 % de CSA. La muestra con la mayor cantidad de energía total liberada corresponde a la CSA3-100 (≈385 J/g), seguida de las muestras CSA2-100 (≈360 J/g), muestra control (≈345 J/g) y CSA1-100 (≈305 J/g). Las muestras CSA2-100 y CSA3-100 presentan una discontinuidad entra las 5 y las 20 horas, de una manera más marcada para la muestra CSA3-100.

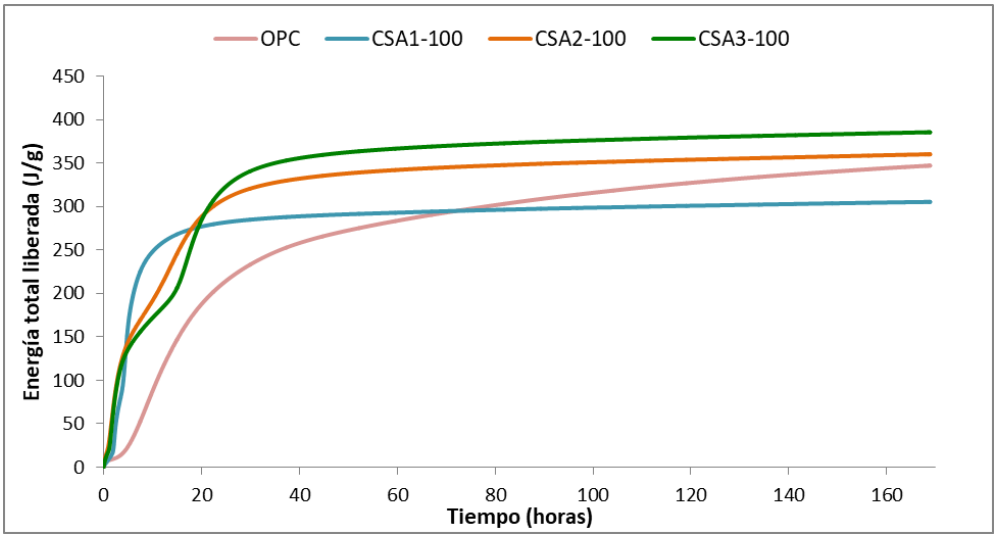


Figura 20. Energía total liberada para la muestras CSA1-100, CSA2-100 y CSA3-100

Calorimetrías de muestras al 75 % de CSA

En la Figura 21 se presentan las muestras de cementos CSA al 75 %, las cuales también exhiben tres picos, lo cual está de acuerdo con la descripción hecha por Aranda (2013). Se presume de igual manera que con las muestras al 100 % de CSA que los picos (1) y (2) corresponden a la formación de etringita de acuerdo con la reacción II y que el tercer pico corresponde a la formación de fases AFm de acuerdo con la reacción III.

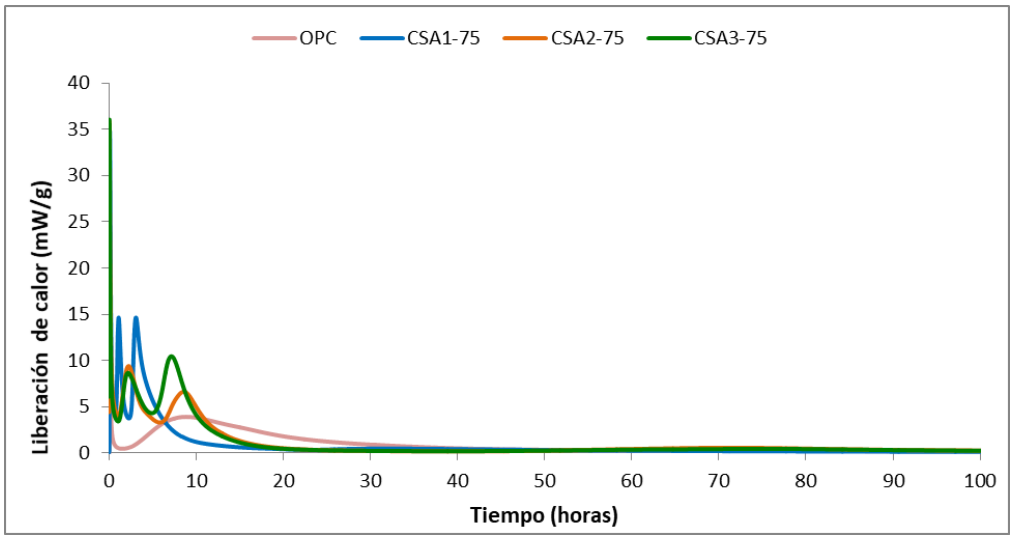


Figura 21. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75

Para realizar una observación más detallada del primer pico se presenta la Figura 22 en la cual se evidencia un incremento drástico en la liberación de calor del primer pico para las tres muestras al 75 % de CSA con respecto a la muestra control y a las muestras al 100 % de CSA (Figura 19), con valores de ≈36 mW/g para las muestras CSA2-75 y CSA3-75 y de ≈35 mW/g para la muestra CSA1-75 que está desplazada un poco a la derecha.

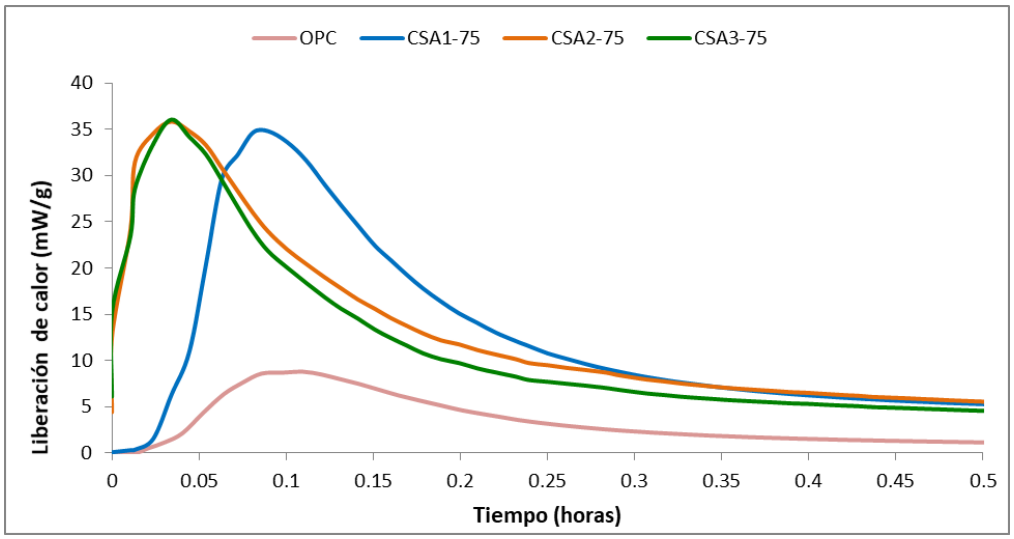


Figura 22. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75. Pico (1)

En la Figura 23 se aprecian mejor los picos (2) y (3) de este grupo de muestras, los de la muestra CSA1-75 se presentan a 1 y 3 horas aproximadamente, son esbeltos y continuos y tienen un punto de máxima liberación de calor muy similar entre ellos (≈14 mW/g); mientras que las muestras CSA2-75 y CSA3-75 tienen un segundo pico desplazado a la derecha con respecto al pico 2 de la muestra CSA1-75, con un punto de máxima liberación de calor de aproximadamente 9 mW/g. El tercer pico de la muestra CSA3-75 se presenta primero (≈7.5 horas) y con mayor intensidad que el de la muestra CSA2-75.

La muestra con la mayor cantidad de energía total liberada (Figura 24) corresponde a la CSA3-75 (≈415 J/g), seguida de las muestras CSA2-75 (≈402 J/g), muestra control (≈325 J/g) y CSA1-75 (≈323 J/g). Las muestras CSA2-75 y CSA3-75 presentan una discontinuidad entra las 30 y las 70 horas.

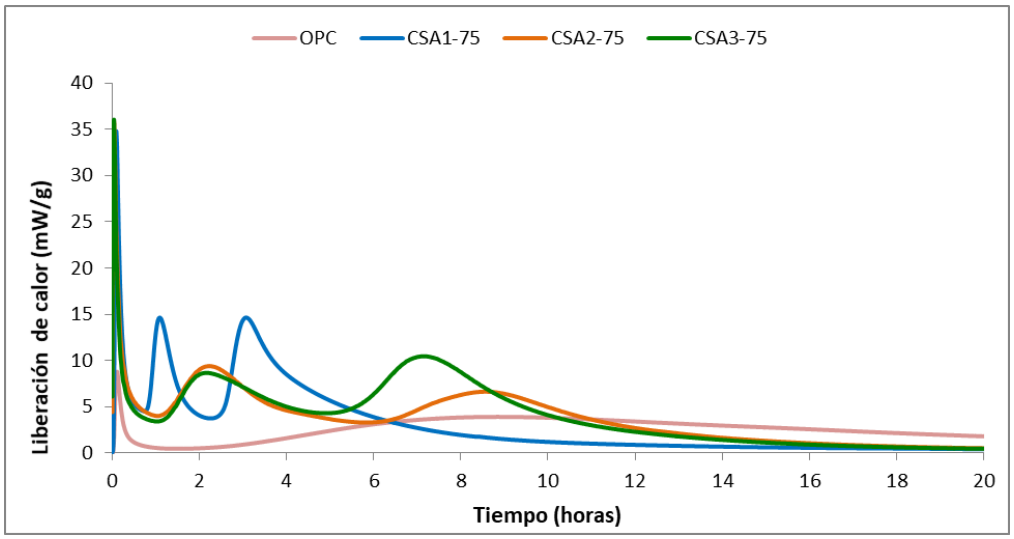


Figura 23. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75, Picos (2) y (3)

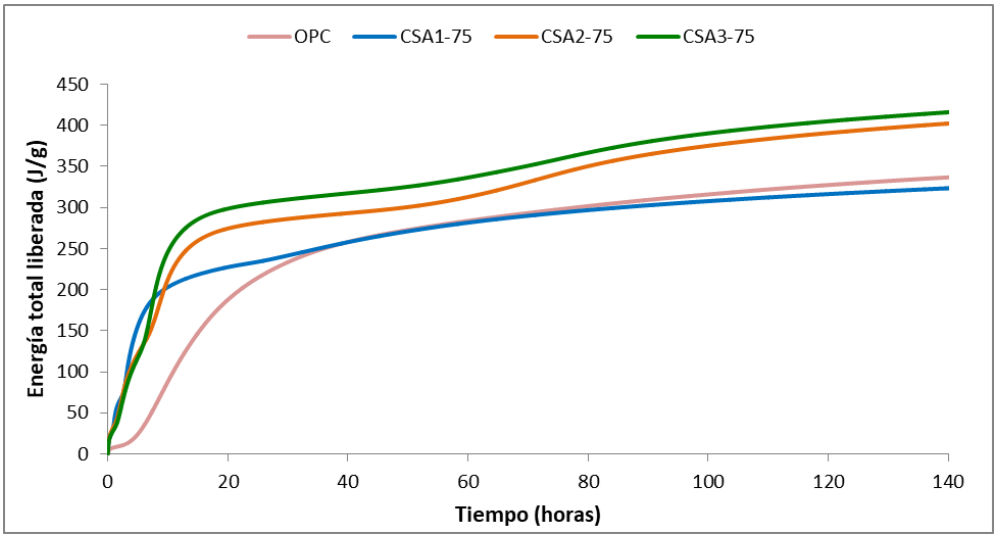


Figura 24. Energía total liberada para la muestras CSA1-75, CSA2-75, CSA3-75

Calorimetrías de muestras al 25 % de CSA

En la Figura 25 se presentan las curvas de liberación de calor para las muestras al 25 % de CSA, presentando así mismo la muestra control para comparación. Para estas muestras solo se observa un pico y no tres como en los grupos de mezclas anteriormente analizadas. En la Figura 26 se muestra de manera más detallada este único pico que en caso de las muestras CSA2-25 y CSA3-25 presenta un punto de máxima liberación de calor muy intenso (≈42 mW/g y ≈38 mW/g) y un

hombro a aproximadamente 0.5 horas, en comparación de la muestra CSA1-25 que exhibe un punto de máxima liberación de calor considerablemente más bajo (≈21 mW/g), pero más alto que el de la muestra control (≈8.5 mW/g).

Este grupo de muestras a pesar de que contienen en su mayoría cemento OPC no se comporta como el mismo, sino que la cinética de las reacciones se ve muy alterada. En la Figura 27 puede observarse que, a pesar de que el flujo de calor liberado por las tres muestras al 25 % fue muy superior al de la muestra control, la cantidad de energía total liberada tanto de la muestra control como de las demás muestras es muy similar, especialmente para la muestra CSA1-25. Puede apreciarse así mismo que las muestras CSA2-25 y CSA3-25 tienen una ganancia de energía lenta y discontinua aunque al final su valor supera ligeramente a la muestra control y la muestra CSA1-25.

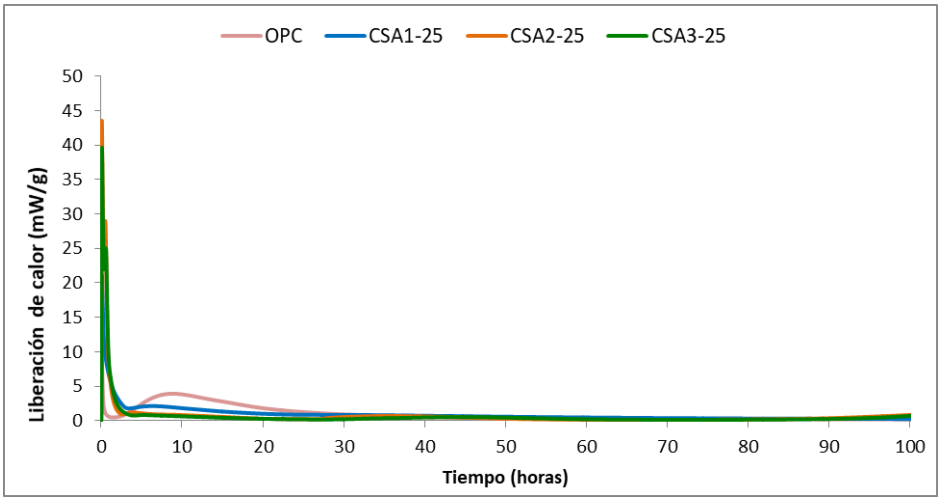


Figura 25. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-25, CSA2-25, CSA3-25

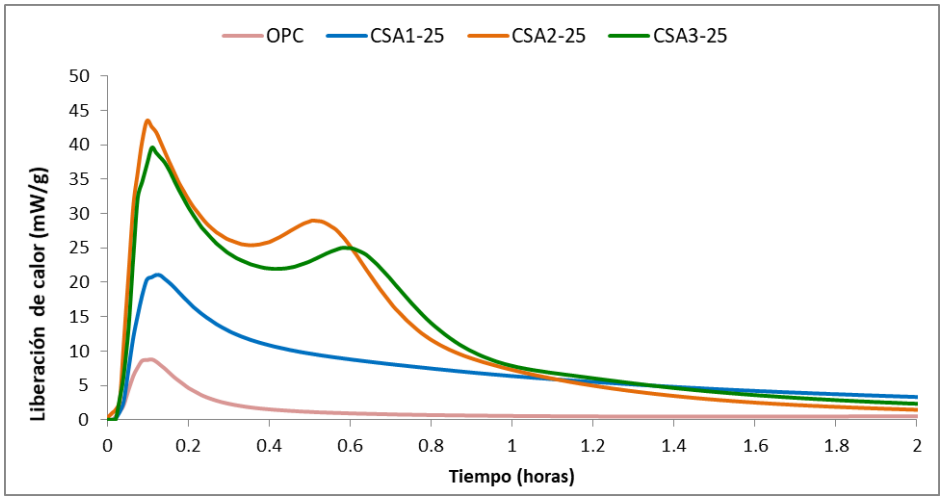


Figura 26. Curvas de liberación de calor para la muestras CSA1-25, CSA2-25, CSA3-25, primer pico

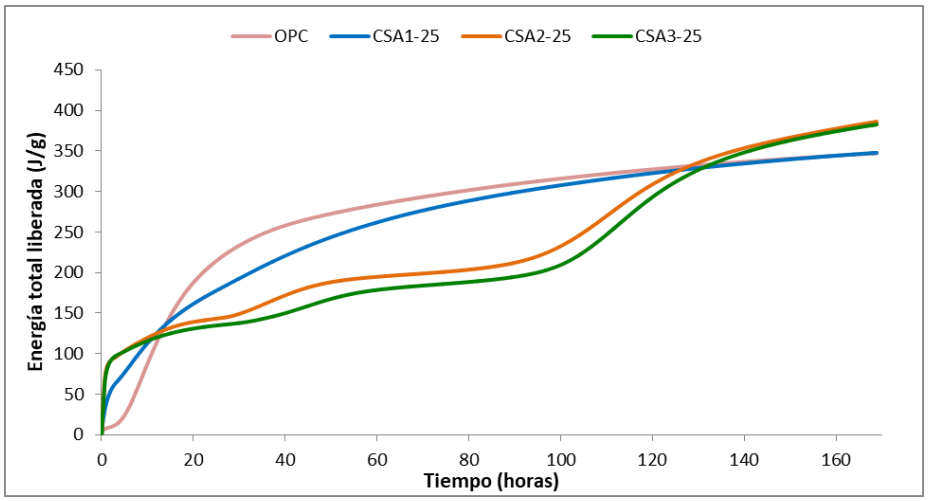


Figura 27. Energía total liberada para la muestras CSA1-25, CSA2-25, CSA3-25

Los análisis de calorimetría permiten estudiar la velocidad a la cual se dan las reacciones químicas, así como su intensidad, pero no permiten la identificación de los hidratos formados, estos serán identificados en el capítulo siguiente con la ayuda de análisis de difracción de rayos X y termogravimétricos (capítulo 4.1.3).

4.1.3 Análisis mineralógico de pastas

Para la determinación de la evolución mineralógica se seleccionaron las muestras al 25 % de CSA. Para los demás grupos de muestras se realizaron ensayos a 28 días.

4.1.3.1Difracción de Rayos X

DRX cementos al 25 % de CSA

Se realizó un análisis cualitativo de la evolución de fases mineralógicas para las muestras al 25 % de cemento CSA y para la muestra control. En la Figura 28 se presentan los difractogramas de la muestra control en las diferentes edades evaluadas. Se logran observar las fases hidratadas portlandita, etringita y AFm; las fases anhidras alita, belita y felita y los minerales cuarzo y calcita. El pico con mayor intensidad a la edad de 28 días corresponde al de la fase portlandita, para la cual se puede apreciar cómo va aumentando su intensidad gradualmente desde las 6 horas. Por el contrario, puede observarse cómo los picos de las fases anhidras van disminuyendo su intensidad con el paso de los días hasta quedar casi completamente reducidos. También a los 28 días, con muy poca intensidad, se observan los picos de las fases etringita y AFm.

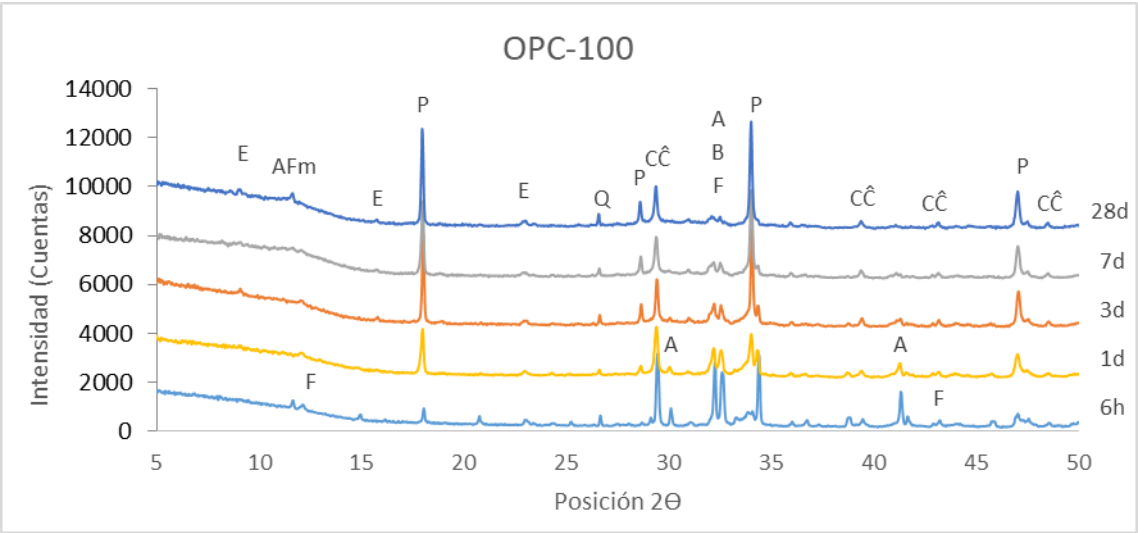


Figura 28. DRX por edades de la muestra control OPC-100

E: Etringita/P: portlandita /AFm: fases AFm /Q: Cuarzo/CĈ: Calcita/A: Alita/B: Belita/F: felita.

En las Figura 29, Figura 30 y Figura 31 se presentan los difractogramas de las muestras con contenido al 25 % de cementos CSA. En las tres muestras el pico principal de la fase yelemita (2Ɵ=23.7) es observado a las 6 horas de hidratación, con menor intensidad en la muestra CSA1-25, lo cual es consecuente con la menor cantidad de yelemita presente en el cemento CSA1. A 6 horas y 1 día puede observarse también en las tres muestras, un pequeño pico de anhidrita (2Ɵ=25.45), lo que indica que a esta edad se tiene aún presencia de la misma. Las muestras CSA2-25 y CSA3-25, al ser comparadas con las muestra control y con la muestra CSA1-25, parece haber una menor velocidad de hidratación de las fases alita y belita (2Ɵ≈33), especialmente a 1 y 3 días de hidratación, ya que estos picos a estas edades permanecen sin variación aparente.

Los principales productos de hidratación observados son: etringita, portlandita y fases AFm como: monosulfoaluminato (2Ɵ=9.9), hemicarboaluminato (2Ɵ=10.6) y monocarboaluminato (2Ɵ=11.7), evidenciado este último un pico de mayor intensidad en las tres muestras. La etringita se da por la rápida hidratación de la yelemita, de acuerdo con las reacciones II y IV, con el sulfato de calcio proveniente de la anhidrita contenida en el cemento CSA y del yeso contenido en el cemento OPC. La intensidad de los picos de la etringita en las tres muestras es mucho mayor comparada con la muestra control, nótese que los picos de este hidrato tienen un decrecimiento entre la edad de 6 horas y los 28 días de hidratación, al mismo tiempo que se observa la aparición de las fases AFm, especialmente de monocarboaluminato el cual se aprecia a 28 días de hidratación en las tres muestras. Se sugiere que primero se da la transformación de la etringita a monosulfoaluminato (reacciones XIX, XX y XXI) y posteriormente el exceso de iones de carbonato en la pasta cementante produce la transformación de monosulfoaluminato en monocarboaluminato (Bonavetti, Rahhal, and Irassar 2001).

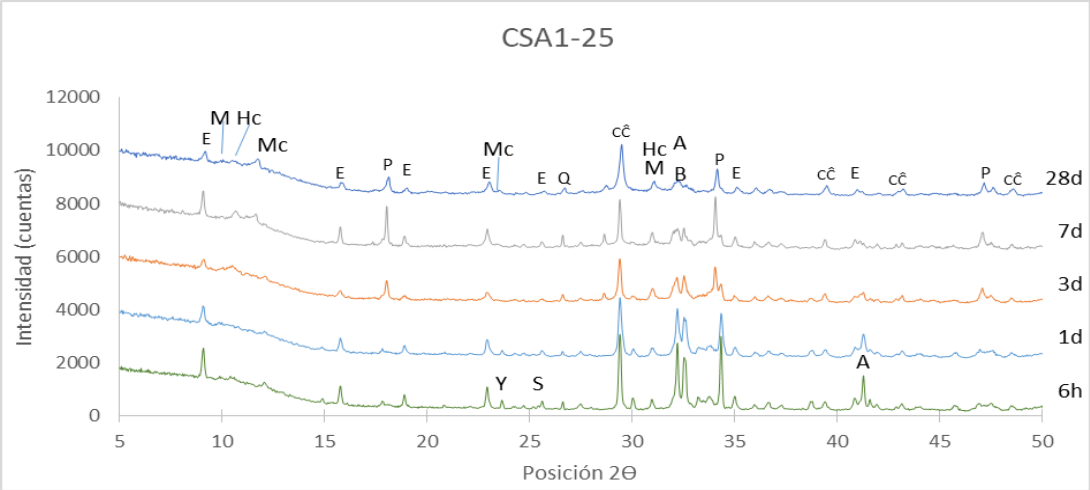


Figura 29. DRX por edades de la muestra CSA1-25
E: Etringita/P: portlandita/Y: Yelemita/ M: monosulfoaluminato/Mc: Monocarboaluminato/Hc: Hemicarboaluminato/Q: Cuarzo/CĈ: Calcita/A: Alita/B: Belita/S: Anhidrita

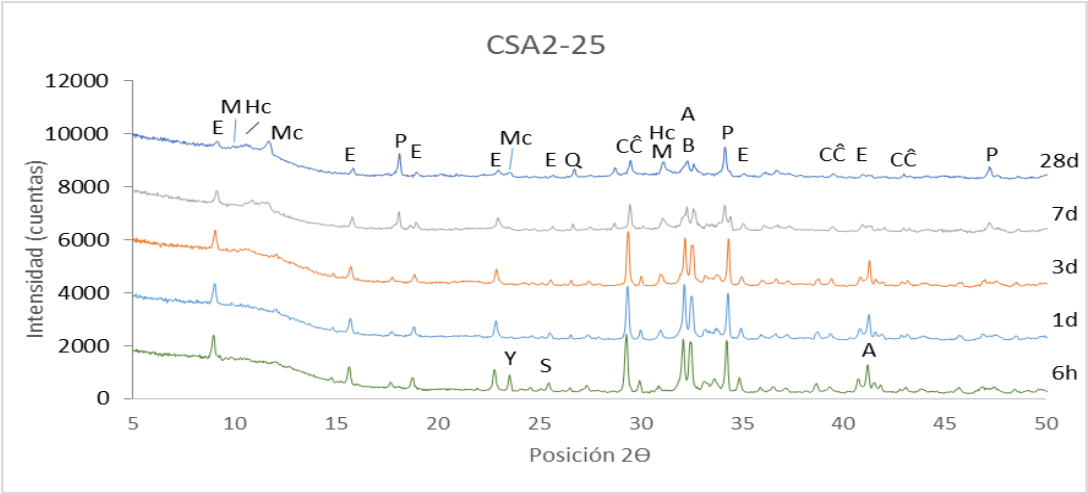


Figura 30. DRX por edades de la muestra CSA2-25
E: Etringita/P: portlandita/Y: Yelemita/ M: monosulfoaluminato/Mc: Monocarboaluminato/Hc: Hemicarboaluminato/Q: Cuarzo/CĈ: Calcita/A: Alita/B: Belita/S: Anhidrita

La adición del 25 % de cualquiera de los tipos de CSA causa un drástico decrecimiento en la intensidad de los picos de portlandita al comparar con las muestra control, que puede estar asociado a las reacciones IV, XVII y XVIII. En las muestras CSA2-25 y CSA3-25 la formación de portlandita se observa con claridad solo después del día 7, mientras que para la muestra CSA1-25 desde el día 3, estas observaciones se verificaran con los análisis térmicos en el capítulo siguiente.

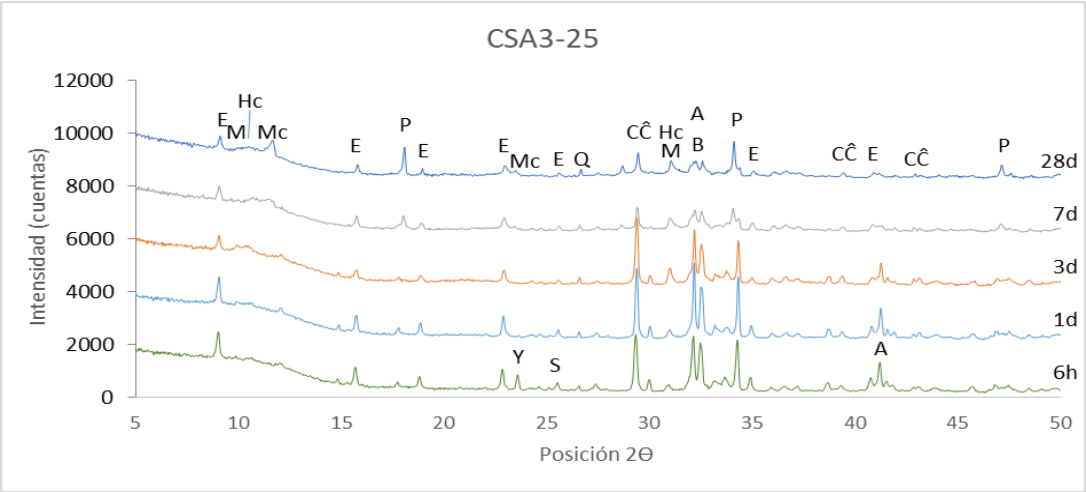


Figura 31. DRX por edades de la muestra CSA3-25
E: Etringita/P: portlandita/Y: Yelemita/ M: monosulfoaluminato/Mc: Monocarboaluminato/Hc: Hemicarboaluminato/Q: Cuarzo/CĈ: Calcita/A: Alita/B: Belita/S: Anhidrita

Con el fin de realizar una observación más detallada y una comparación de las tres muestras con adición del 25 % de cemento CSA se presentan en la Figura 32 los difractogramas a 28 días de hidratación. La presencia de portlandita en las tres muestras al 25 % de CSA que no se dio lugar en su totalidad a las reacciones IV, VI y XVII, se presume que es debido al agotamiento del sulfato de calcio, esto se analizará más adelante. También puede observarse que la muestra con mayor contenido de calcita es la CSA1-25, dado que, adicional a la calcita provista por el OPC, el cemento CSA1 es único de los cementos CSA en contener este mineral, sin embargo, no es la muestra en la que se observa el pico con mayor intensidad de monocarboaluminato lo que se esperaría según la afirmación de Bonavetti (Bonavetti, Rahhal, and Irassar 2001) con respecto a que el exceso de iones de carbonato en la pasta cementante produce la transformación de monosulfoaluminato en monocarboaluminato, pero en este caso se observa aún un pequeño pico de monosulfoaluminato, y el mayor contenido de monocarboaluminato se observa en la muestra CSA3-25.

Otro apunte importante a resaltar, y que ya había sido mencionada en el análisis de evolución mineralógica por edades, es que los picos las fases anhidras alita y belita se observan en mayor intensidad para las muestra CSA3-25 y CSA2-25 en comparación con la muestra CSA1-25, lo que podría indicar que los cementos CSA2 y CSA3 ralentizan la hidratación de estas fases correspondientes principalmente al cemento OPC. Una de las causas, a las cuales podría atribuirse

este efecto, es la alta demanda de agua que tiene la yelemita para hidratarse a edades tempranas, por lo que toda la alita que podría hidratarse a estas edades no lo hace.

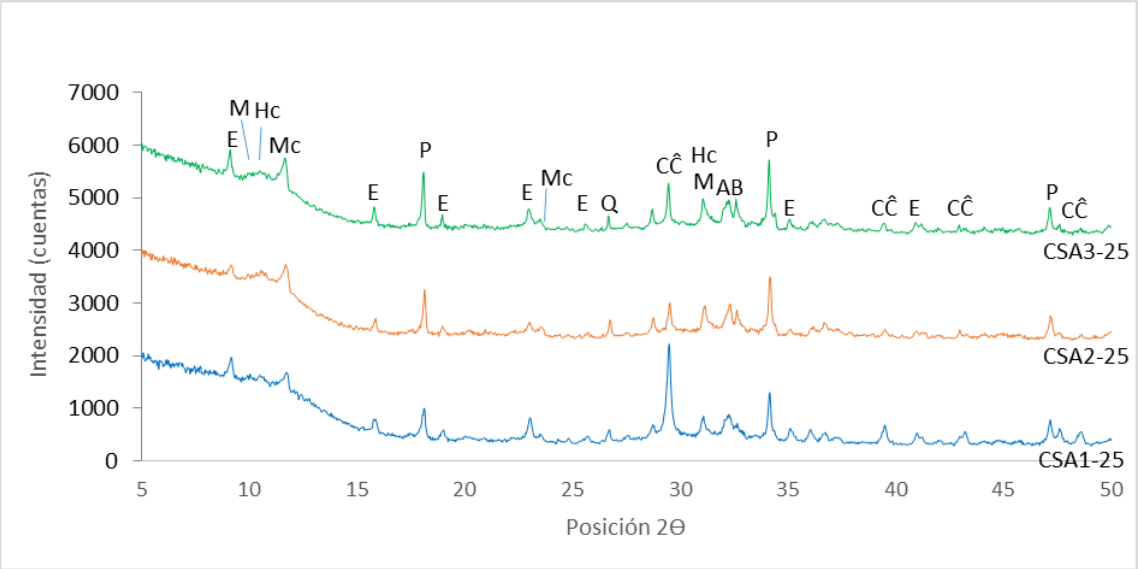


Figura 32. DRX muestras al 75 % de CSA a 28 días de hidratación
E: Etringita/P: portlandita/Y: Yelemita/ M: monosulfoaluminato/Mc: Monocarboaluminato/Hc: Hemicarboaluminato/Q: Cuarzo/CĈ: Calcita/A: Alita/B: Belita/S: Anhidrita

DRX cementos al 75 % de CSA

En la Figura 33 se presentan los difractogramas de las muestras con 75 % de porcentaje de cemento CSA a los 28 días de hidratación. Se puede apreciar que los picos característicos de las fases anhidras alita y belita se observan aún a los 28 días de curado lo que indica una lenta disolución de estas fases, al igual que se observó en las muestras al 25 % de CSA. Se observa también un pequeño pico (2Θ=23.7) que indica que la fase anhidra yelemita está presente a la edad de 28 días de hidratación para la muestra CSA3-75. Los productos de hidratación presentes en este grupo de muestras son: estratlingita, etringita, monosulfoaluminato, hemicarboaluminato y gibsita. El pico de la etringita se presenta con una intensidad muchísimo mayor que en las muestras al 25 % de cemento CSA, lo que no es extraño considerando que estos cementos híbridos están compuestos en su mayoría por cemento CSA cuyo producto de hidratación principal es la etringita.

Solo se observa calcita en la muestra CSA1-75, lo que podría indicar que la calcita proveniente del 25 % de OPC pudo reaccionar de acuerdo con la reacción XIX participando en la formación de hemicarboaluminato, el cual se exhibe con un pico de mayor intensidad en la muestra CSA1-75 que

en este caso tendría un exceso de calcita. Cabe resaltar que a diferencia de las muestras con contenido de CSA de 25 %, no se observa la fase portlandita, lo que supone que la cantidad de la misma generada por el OPC y por la hidratación de la belita en el CSA se consume de acuerdo con las reacciones IV, VI y XVII.

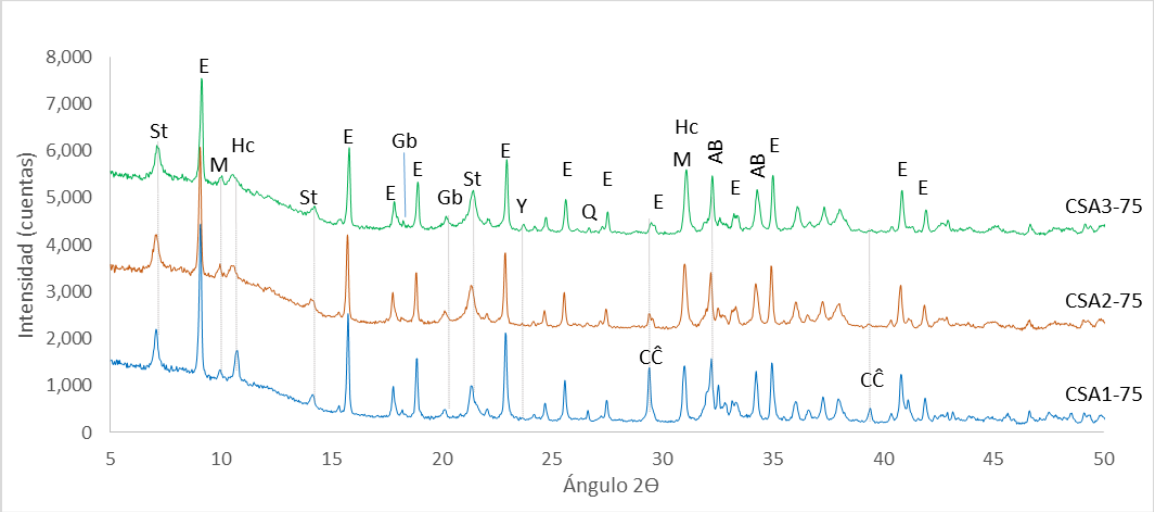


Figura 33. DRX muestras al 75 % de CSA a 28 días de hidratación
E: Etringita/P: portlandita/Y: yelemita/ M: monosulfoaluminato/Hc: hemicarboaluminato/Q: Cuarzo/CĈ: calcita/A: alita/B: belita/S: anhidrita /St: estratlingita

DRX cementos CSA 100 %

Los difractogramas de las muestras de cementos CSA al 100 % a los 28 días de hidratación se presentan en la Figura 34. Los productos de hidratación en común para las tres muestras son: etringita, monosulfoaluminato y gibsita. La muestra CSA1-100 evidencia la presencia de hemicarboaluminato, debido a que es el único de los tres cementos en contener calcita. Las muestras CSA2-100 y CSA3-100 evidencian la presencia de estratlingita (reacción VI).

Respecto a las fases anhidras se puede apreciar que el pico principal de la yelemita está presente en las muestras CSA2-100 y CSA3-100, con una mayor intensidad en esta última. Caso similar ocurre con la anhidrita, en el caso de la muestra CSA1-100, la cual todavía se aprecia, indicando que no hubo una completa reacción de la misma. Debido a la ausencia de calcita en las muestras CSA2 y CSA3-100, no hay formación de carboaluminatos en ellas.

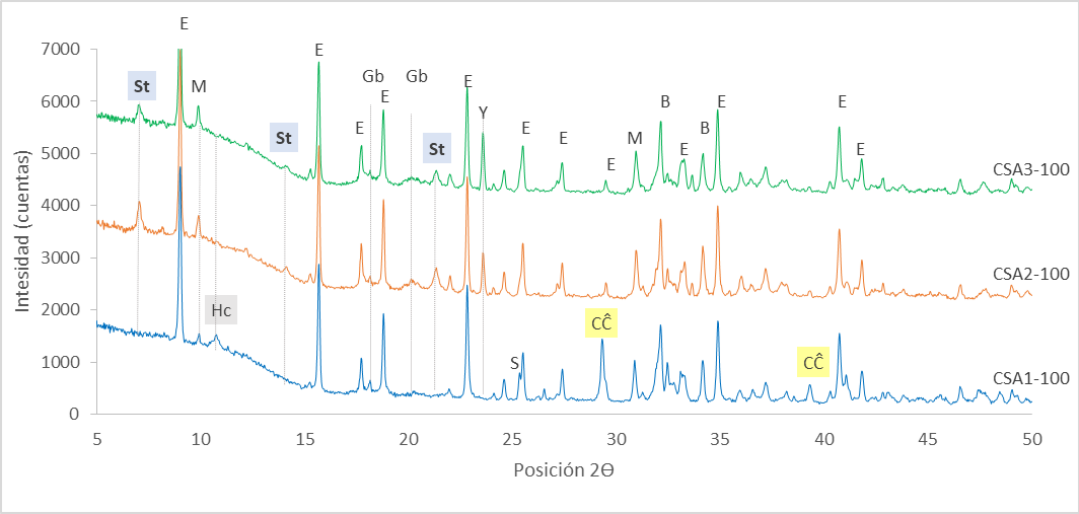


Figura 34. DRX muestras al 100 % de CSA a 28 días de hidratación
E: Etringita/P: portlandita/Y: yelemita/ M: monosulfoaluminato/Hc: hemicarboaluminato/Q: cuarzo/CĈ: calcita/A: alita/B: belita/S: anhidrita /St: estratlingita

4.1.3.2Análisis Termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico mide la variación en la masa de una muestra cuando esta sufre un barrido de temperatura en una atmósfera controlada. Las variaciones de masa por aumento de la temperatura son características de procesos químicos tales como la descarbonatación de la calcita ($CaCO_3$) que se da a 750 °C, donde hay una pérdida de 44 % de la masa debido a que se presenta liberación de dióxido de carbono (CO_2). También es posible la identificación y la cuantificación de ciertas fases hidratadas que son inestables con el aumento de la temperatura. Para los cementos hidratados, las pérdidas de masa inferiores a una temperatura de 550 °C corresponden a evaporación del agua libre y la contenida en los hidratos, y las pérdidas a mayores temperaturas corresponden a descomposición de carbonatos tales como la calcita.

La temperatura a la cual se produce la pérdida de masa da información sobre la naturaleza de la fase, mientras que la cantidad de agua o de dióxido de carbono perdidos indican la cantidad de dicha fase. La literatura indica la identificación de fases a las siguientes temperaturas (Harold and Taylor 1997), (Hewlett 2004) : CSH (120°C), etringita (135 °C), fases AFm (180-220 °C), gibsita (220-280 °C), portlandita (450-550 °C), calcita (750 °C).

No obstante, la cuantificación por este método se hace compleja debido al solapamiento de picos a causa de la cercanía de las temperaturas de cada una de las fases. Por el contrario, la portlandita

es fácilmente cuantificable ya que es el único compuesto que tiene una pérdida de masa entre 450-550 °C. La primera derivada del análisis termogravimétrico (DTG) permite identificar de manera más clara los picos de cada una de las fases presentes.

La curvas DTG de la muestra control y de las muestras al 25 % de cemento CSA, con su evolución por edades, son presentadas en las Figura 35, Figura 36, Figura 37 y Figura 38. Adicionalmente en la Tabla 8 se presenta el porcentaje de portlandita y la pérdida de agua calculada a partir de los datos de los TG, la cual corresponde al agua químicamente enlazada a las fases hidratadas.

Para la muestra control (Figura 35) la portlandita tiene una evolución gradual desde las 6 horas hasta los 28 días de hidratación. Se evidencia así mismo la presencia de etringita, especialmente a las horas de hidratación, ya que a esta edad no hay solapamiento todavía con el C-S-H. Después de los 7 días de hidratación se aprecia una señal a aproximadamente 180 °C que es características de las fases AFm. Se confirman de esta manera los hallazgos realizados mediante análisis DRX para la muestra control.

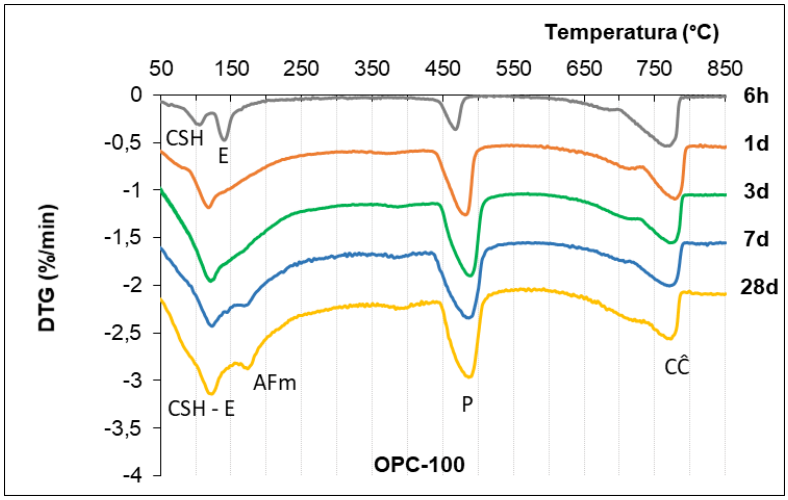


Figura 35. Curvas DTG para muestra control OPC-100

En el caso de las muestras CSA2-25 y CSA3-25 (Figura 37 y Figura 38) la portlandita aparece luego de 7 días de hidratación, lo que podría confirmar la presencia de las reacciones IV, XVII y XVIII. De igual forma se aprecia claramente la presencia de portlandita en la muestra CSA1-25 desde 3 días

de hidratación, confirmando las observaciones hechas en DRX. Se confirma la presencia de fases AFm. En las muestras CSA2-25 y CSA3-25 se observa un pequeño pico, especialmente a 6 horas, entre las temperaturas 220-280 °C que es la correspondiente a la fase gibsita. La presencia de gibsita confirmaría el agotamiento del sulfato de calcio, indicando que se da la reacción III en lugar de la reacción IV. Cabe resaltar que en la Tabla 8 se tienen valores de portlandita desde las 6 horas de hidratación, no obstante, estos valores son muy bajos por lo que no alcanza a apreciarse todavía el pico correspondiente en las gráficas.

Tabla 8. Porcentajes calculados del TG: (izquierda) portlandita, (derecha) agua enlazada relacionada a hidratos

	Portlandita (%)					Agua enlazada relacionada a hidratos (%)				
	6 horas	1 día	3 días	7 días	28 días	6 horas	1 día	3 días	7 días	28 días
OPC-100	3.5	11.3	15.7	16.8	17.2	3.5	9.2	13.9	14.9	17.4
CSA1-25	1.4	1.8	6.5	7.4	7.0	10.2	10.6	14.5	17.8	19.3
CSA2-25	1.5	2.3	2.8	6.0	8.7	12.2	13.7	14.5	18.7	20.5
CSA3-25	1.5	1.9	2.6	5.8	8.1	11.6	12.7	14.0	19.2	20.2

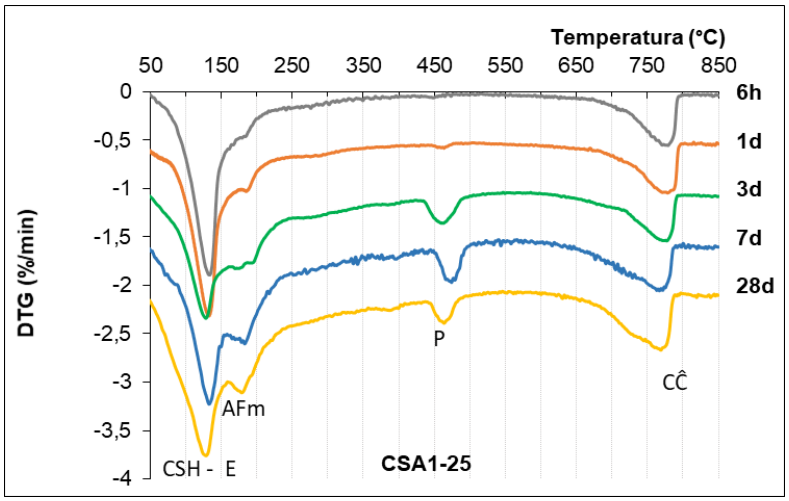


Figura 36. Curvas DTG para muestra CSA1-25

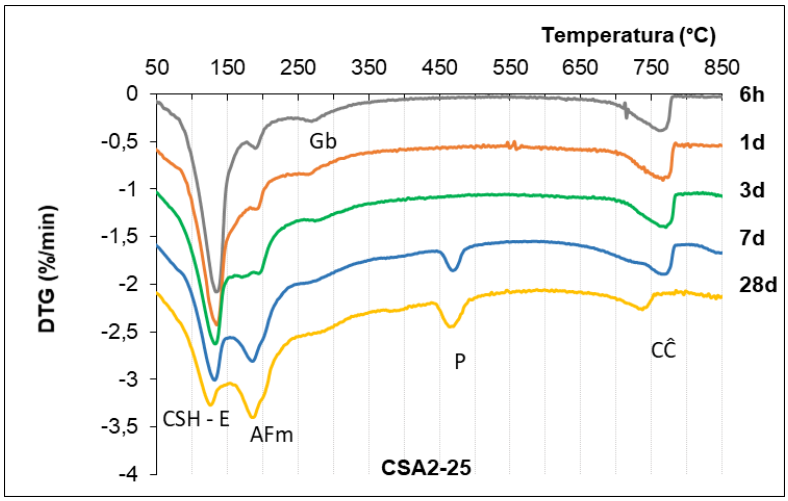


Figura 37. Curvas DTG para muestra CSA2-25

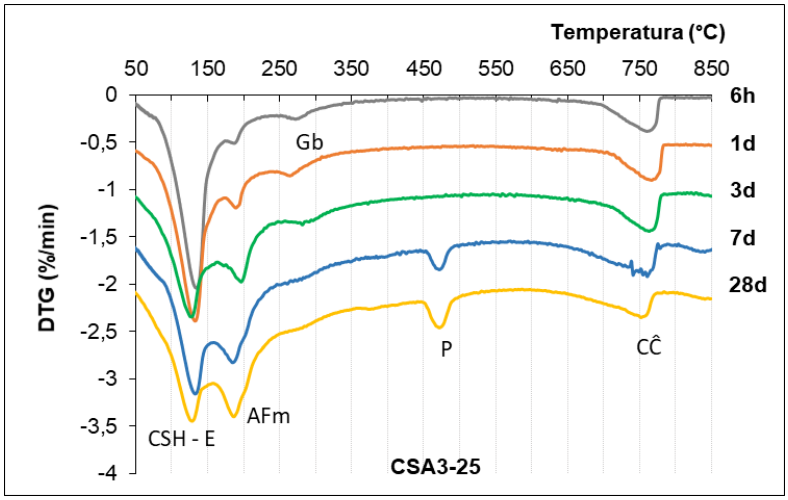


Figura 38. Curvas DTG para muestra CSA3-25

Para las muestras al 75 y al 100 % de cemento CSA se realizó el análisis termogravimétrico a los 28 días de hidratación. Los resultados de las tres muestras al 75 % se presentan en la Figura 39. Se observa la presencia de las fases C-S-H y etringita con un solo pico donde se solapan ambas fases entre las temperaturas 100 y 150 °C. Entre 150 y 200 °C se observa el pico característico de las fases AFm que en este caso puede corresponder a las fases monosulfoaluminato, hemicarboaluminato y estratlingita, tal y como se pudo evidenciar en los análisis DRX. Asimismo se observa el pico característico de la gibsita (≈ 280 °C) y el de la calcita (700 – 750 °C), fases previamente identificadas en el análisis DRX. Se confirma igualmente que no hay presencia de portlandita.

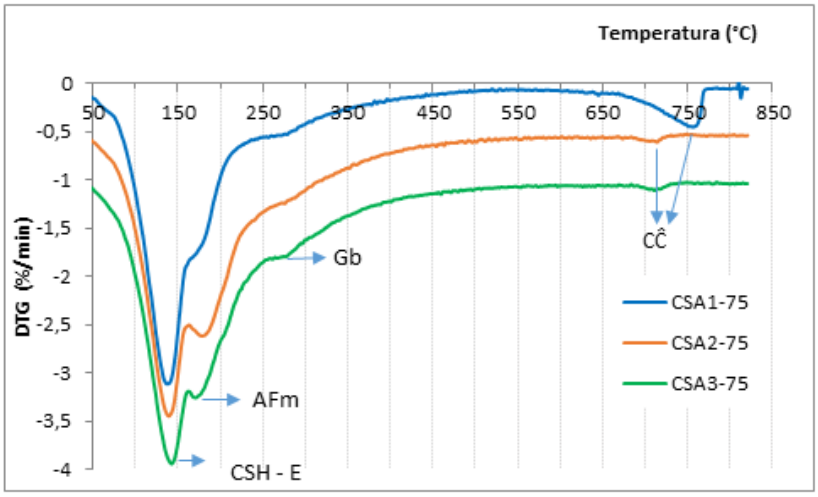


Figura 39. Curvas DTG para las muestras CSA1-75, CSA2-75 y CA3-75 a 28 días de hidrata

Para las tres muestras al 100 % de cemento CSA (Figura 40) se observa el pico de la fase etringita, fases AFm y gibsita, adicionalmente para la muestra CSA1-100 se observa el pico característico de descarbonatación de la calcita, confirmando de igual forma los análisis realizados mediante DRX.

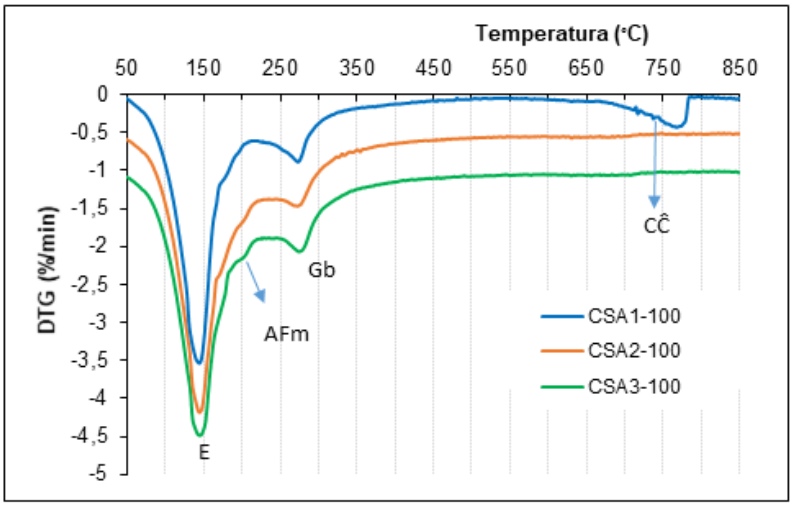


Figura 40. Curvas DTG para muestras CSA1-100, CSA2-100 y CA3-100 a 28 días de hidratación

4.2 Análisis de Morteros

4.2.1 Flujo

En la Figura 41 y en la Tabla 9 se presentan los resultados de la relación agua-cemento obtenidos para los morteros. Para las muestras CSA2-50 y CSA3-50 se tuvo el mismo problema que para las pastas, es decir, que el tiempo de endurecimiento fue menor al tiempo del ensayo. Por tal motivo no se encuentra conveniente continuar con el análisis de las mezclas al 50 % en peso, debido a que no es posible garantizar igualdad de condiciones de ensayo con respecto a las demás muestras, por lo que los resultados podrían no ser comparables.

Tabla 9. Relación agua/cemento para flujo constante en morteros

Muestra	OPC-100	CSA1-100	CSA2-100	CSA3-100	CSA1-75	CSA2-75	CSA3-75	CSA1-25	CSA2-25	CSA3-25	CSA1-50
a/c	0.52	0.5	0.56	0.54	0.67	0.68	0.65	0.55	0.61	0.57	0.57

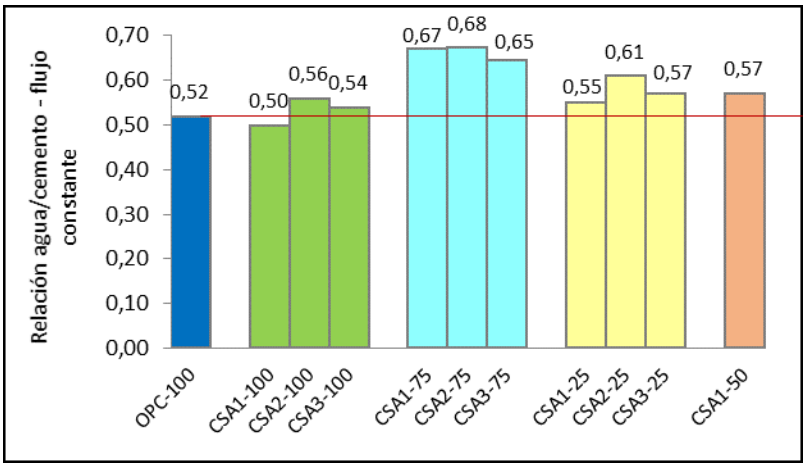


Figura 41. Relación agua/cemento para flujo constante en morteros

Para cada grupo de porcentajes evaluados los resultados tienen un valor muy cercano entre ellos, especialmente en las mezclas al 75 % de CSA que presentaron la mayor demanda de agua, lo que coincide con la altísima liberación de calor observada en los primeros minutos de reacción (Figura 22) y con los valores más altos de energía total liberada (Figura 24). En el caso de mezclas al 25 % las demandas de agua fueron menores, no obstante la mayor liberación de calor en los primeros

minutos de reacción (Figura 26), en comparación con el grupo de muestras al 75 % de CSA. Las menores demandas de agua de los tres grupos de muestras se obtuvieron para los cementos CSA al 100 % lo que coincide con la menor liberación de energía observada (Figura 18) con respecto a los otros dos grupos de muestras.

En cada grupo de muestras la mayor demanda de agua correspondió a las mezclas elaboradas con el cemento CSA 2, a pesar de no ser el cemento con mayor contenido de anhidrita, ni con la mayor superficie específica. Este comportamiento es consecuente con el evidenciado en la demanda de agua de consistencia normal, en el cual las mezclas con contenido de CSA2 tienen una demanda de agua mayor a las de CSA3, y también es consecuente con la evaluación de calorimétrica, en la cual se aprecia que en los primeros minutos se tiene una liberación de calor mayor para el cemento CSA2-100 (Figura 19).

4.2.2 Propiedades Mecánicas

4.2.2.1 Resistencia a compresión

En la Tabla 10 y en la Figura 42 se presentan los resultados a compresión para todas las muestras evaluadas con agua/cemento variable y flujo constante (Tabla 9). Puede observarse que a 6 horas no se obtiene dato de resistencia para la muestra control ni para las muestras CSA1-75 y CSA1-25, ya que no han terminado de endurecer y se quiebran inmediatamente comienza el ensayo. Para las demás muestras a esta edad la mayor resistencia se obtiene para la muestra CSA1-100 con un valor de 19.66 MPa, seguida de las muestras CSA2-75 y CSA3-75 (12.72 y 12.53 MPa), posteriormente están las resistencias de las muestras CSA2-100 y CSA3-100 (9.06 y 7.76 MPa) y en último lugar están las muestras CSA2-25 Y CSA3-25 (3.02 y 3.41).

A 1 día los tres cementos CSA al 100 % presentan resistencias muy superiores, de más de 10 MPa de diferencia, respecto a la muestra control, teniendo el valor más alto la muestra CSA3-100 con un valor de 35.63 MPa. En caso de las mezclas con 75 % de CSA, la muestra CSA1-75 tiene una resistencia inferior a la muestra control, mientras que la muestra CSA2-75 tiene un valor muy

similar y la muestra CSA3-75 la supera en 7 MPa. En las muestras al 25 % se observa que las muestras CSA2-25 y CSA3-25 tienen una resistencia prácticamente igual a la obtenida a las 6 horas, por el contrario la muestra CSA1-25 sí presenta un aumento con respecto a su resistencia a las 6 horas, sin embargo, su valor es inferior a la muestra control.

Tabla 10. Resistencia a Compresión de morteros (con desviaciones estándar)

EDAD	Resistencia a Compresión (MPa)																			
(días)	OPC 100		CSA1-100		CSA2-100		CSA3-100		CSA1-75		CSA2-75		CSA3-75		CSA1-25		CSA2-25		CSA3-25	
0.25 (6h)	-	-	19.7	1.9	9.1	0.6	7.8	0.3	-	-	12.7	0.3	12.5	0.9	-	-	3.0	0.1	3.4	0.2
1	16.1	1.6	29.8	1.5	26.3	5.6	35.6	2.7	11.3	1.1	17.5	1.1	23.2	0.8	11.7	0.6	3.2	0.2	3.9	0.1
3	25.0	1.6	28.4	5.1	29.7	1.2	39.1	1.8	11.6	0.9	18.7	0.8	20.2	1.8	18.8	1.4	6.1	0.1	5.7	0.3
7	28.8	4.0	32.2	2.0	33.6	0.9	36.6	4.1	14.1	2.5	21.0	1.0	22.7	1.8	25.1	2.6	21.3	0.7	22.8	0.8
28	39.6	5.2	33.6	1.2	34.9	1.5	41.6	0.6	21.8	3.2	24.7	1.1	26.0	0.9	32.6	4.0	27.9	1.3	30.6	1.1

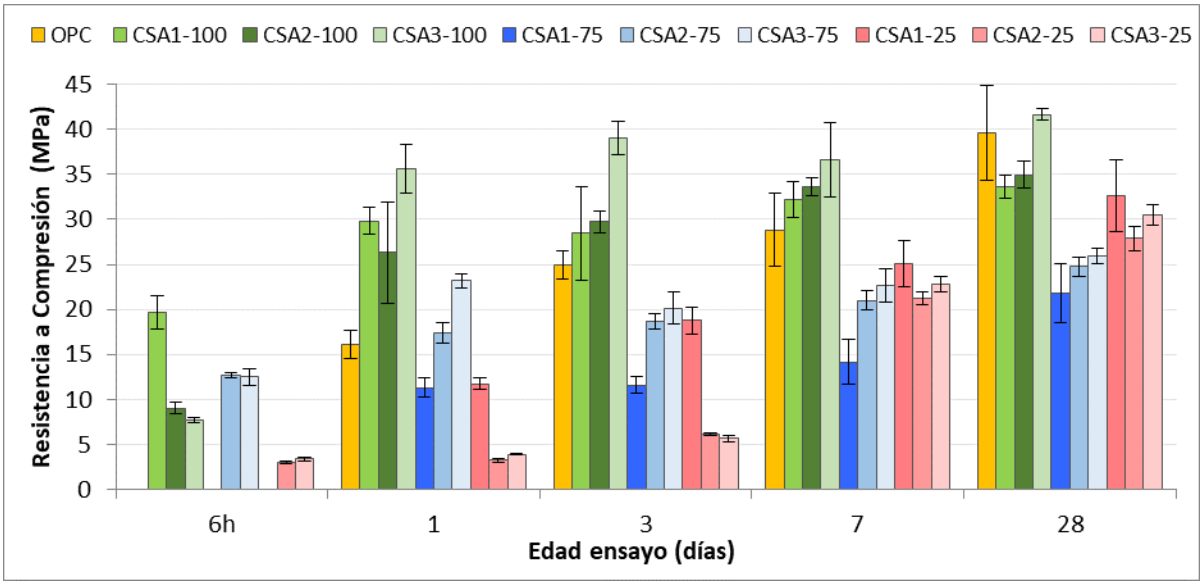


Figura 42. Resultados resistencia a compresión

A los 3 días los resultados de las muestras de cementos CSA al 100 % siguen siendo superiores a los de la muestra control y sigue teniendo un valor muy alto con respecto a la muestra CSA3-100. Las mezclas con 75 % de CSA presentan valores prácticamente iguales a los obtenidos a 1 día, e

inclusive se obtiene un valor menor para la muestra CSA3-75; a su vez todos los valores de resistencia de estas mezclas son inferiores a la muestra control.

A los 7 días las muestras CSA1-100 y CSA2-100 tienen un incremento en resistencia con respecto a los 3 días, no obstante, la muestra CSA3-100 presenta un valor similar al obtenido a 3 días; estos valores siguen siendo mayores al de la muestra control. Las muestras al 75 % muestran un ligero incremento con respecto a la edad anterior, mientras que las muestras al 25 % presentan un incremento considerable respecto a la misma fecha. En ambos porcentajes de mezcla la muestra control es siempre superior.

A los 28 días de curado la muestra control presenta un valor mayor de resistencia que todas las demás muestras, con excepción de la muestra CSA3-100 con un valor ligeramente superior. Los valores más altos a esta edad corresponden a las muestras al 100 % con una resistencia promedio de 36.7 MPa, seguidos de las muestras al 25 % con una resistencia promedio de 30.4 MPa y en último lugar se encuentran las mezclas al 75 % con una resistencia promedio de 24.2 MPa. Se observa que a edades tempranas todos los cementos CSA presentan valores superiores a los obtenidos con la muestra control.

4.2.2.2 Resistencia a Flexión

En la Tabla 11 y en la Figura 43 se presentan los resultados de resistencia a flexión para todas las muestras evaluadas con agua/cemento variable y flujo constante (Tabla 9). Al igual que con los resultados de resistencia a compresión a 6 horas no se obtiene dato de resistencia para la muestra control ni para las muestras CSA1-75 y CSA1-25. Así mismo la mayor resistencia se obtiene para la muestra CSA1-100 con un valor de 2.9 MPa. Las muestras CSA2-100. CSA3-100, CSA2-75 y CSA3-75 presentan valores similares cercanos a 2 MPa, mientras que las muestras con valores más bajos son CSA2-25 y CSA3-25 con un valor ligeramente por encima del valor de tolerancia del equipo.

Tabla 11. Resistencia a Flexión de morteros

Edad	Resistencia a Flexión (MPa)									
(dias)	OPC 100	CSA1-100	CSA2-100	CSA3-100	CSA1-75	CSA2-75	CSA3-75	CSA1-25	CSA2-25	CSA3-25
0.25 (6h)	-	2.9 ± 0.6	2.4 ± 0.2	2.3 ± 0.1	-	2.2 ± 0.5	1.9 ± 0.2	-	1.2 ± 0.0	1.2 ± 0.1
1	3.3 ± 0.0	5.1 ± 0.1	5.1 ± 0.4	5.3 ± 0.1	2.8 ± 0.2	3.2 ± 0.3	4.1 ± 0.4	2.4 ± 0.9	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1
3	4.9 ± 0.1	4.8 ± 0.0	5.3 ± 0.3	6.4 ± 0.1	2.5 ± 0.0	2.6 ± 0.0	2.9 ± 0.3	3.1 ± 0.4	2.5 ± 0.1	1.7 ± 0.2
7	5.5 ± 0.2	4.9 ± 0.5	5.7 ± 0.2	5.9 ± 0.2	3.0 ± 0.0	3.2 ± 0.4	3.4 ± 0.4	5.3 ± 0.2	4.6 ± 0.1	4.9 ± 0.2
28	6.8 ± 0.3	5.4 ± 0.1	4.1 ± 0.2	4.8 ± 0.4	4.1 ± 0.1	4.3 ± 0.0	4.1 ± 0.1	6.2 ± 0.1	5.1 ± 0.6	5.9 ± 0.2

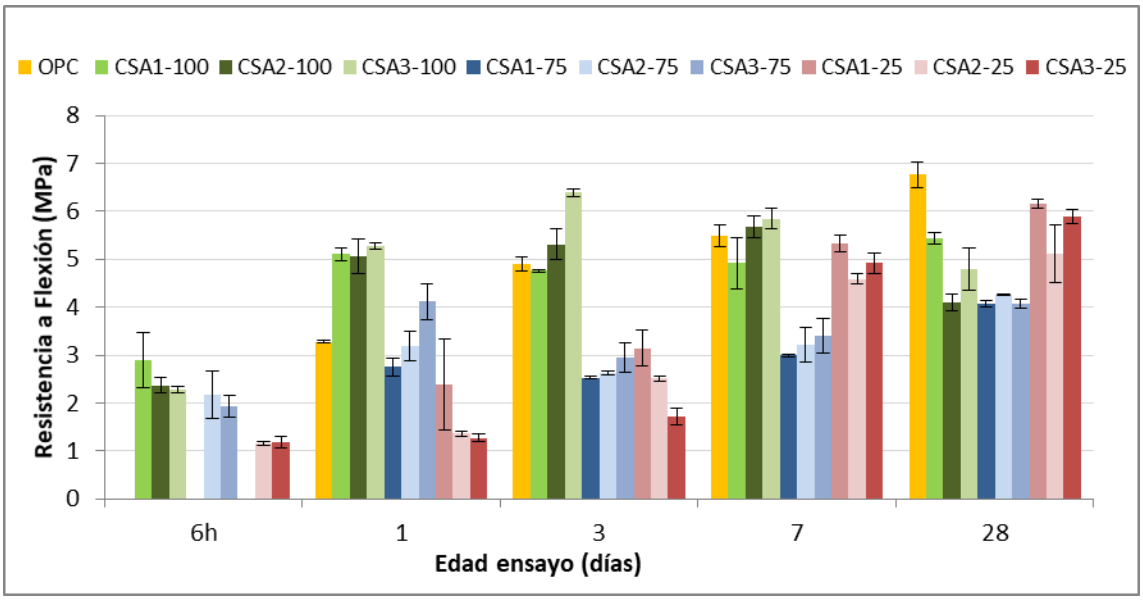


Figura 43. Resultados de resistencia a Flexión

A 1 día la muestra control presenta un valor de 3.3 MPa, mientras que las muestras de cementos CSA al 100 % presentan un valor ligeramente superior a 5 MPa, de igual forma la muestra CSA3-75 también presenta una resistencia mayor a la muestra control (4.1 MPa). Las demás muestras exhiben valores inferiores al de la muestra control, siendo los valores más bajos los de las muestras al 25 % de CSA, y entre ellas el valor mayor lo tiene la muestra elaborada con el cemento CSA1.

A los 3 días el comportamiento más destacado lo tiene la muestra CSA3-100 con 6.4 MPa, mientras que las muestras CSA1-100 y CSA2-100 tienen valores muy cercanos a la muestra control 4.9 MPa. Las muestras al 75 % muestran el mismo comportamiento que a compresión, es decir, un ligero

incremento con respecto a la edad anterior. Las muestras al 25 % presentan un ligero incremento respecto a 1 día. La muestra control es superior a todas las muestras de 75 % y 25 % de CSA.

A los 7 días tanto las muestras al 100 % de CSA como al 75 % presentan valores muy cercanos a la muestra control, mientras que las muestras al 25 % de CSA presentan valores muy inferiores.

A los 28 días de curado la muestra control con una resistencia de 6.8 MPa presenta un valor mayor que todas las demás muestras. Los valores más altos a esta edad corresponden a las muestras al 25 % con una resistencia promedio de 5.7 MPa. En este grupo de mezclas el mejor comportamiento se da para la muestra CSA1-25, seguida de la muestra CSA3-25 y por último se tiene la muestra CSA2-25. En las muestras al 100 % el mejor desempeño se obtiene con la muestra CSA1-100, seguida de la muestra CSA3-100 y por último la muestra CSA 2-100. Cabe resaltar que la muestra CSA3-100 alcanza su máxima resistencia los 3 días, pero tiene una disminución gradual a 7 y 28 días de curado, de la misma manera que ocurre con la muestra CSA2-100 que alcanza su máxima resistencia a los 7 días de curado y tiene una disminución a los 28 días. Las mezclas al 75 % de CSA tienen valores prácticamente iguales entre ellas.

Se aprecia finalmente que a edades muy tempranas (6 horas y 1 día) los cementos CSA al 100 % presentan valores superiores a los obtenidos con la muestra control, pero todas las mezclas tienen un valor similar o menor de ahí a partir de 1 día de curado, sin presentar variaciones significativas en cada grupo de mezclas.

4.2.2.3 Resistencia a compresión con relación agua-cemento constante

En la Tabla 12 se presentan los resultados de los ensayos de resistencia a compresión a las edades de 1 y 28 días de curado utilizando una relación agua-cemento constante (a/c = 0.5), con el objetivo de observar la incidencia de la relación a/c en las mezclas OPC-CSA evaluadas. Se expone así mismo la diferencia con los resultados obtenidos a estas edades con a/c variable-flujo constante (Tabla 10), con el fin de realizar la comparación. Igualmente se presentan los resultados de manera gráfica en la Figura 44 y Figura 45.

Tabla 12. Resultados resistencia a compresión para a/c cte. y flujo cte.

	EDAD	**Resistencia a Compresión (MPa)**								
	(días)	CSA1-100	CSA2-100	CSA3-100	CSA1-75	CSA2-75	CSA3-75	CSA1-25	CSA2-25	CSA3-25
a/c cte 0.5	1	29.8	33.7	36.4	23.6	28.8	32.3	11.6	5.5	5.9
	28	33.6	33.0	33.8	30.8	39.3	42.5	37.0	35.1	30.7
Rc a/c cte – Rc a/c variable	**a/c variable**	0.50	0.56	0.54	0.67	0.68	0.65	0.55	0.61	0.57
	1	0.0	7.4	0.8	12.3	11.3	9.1	-0.2	2.3	2.0
	28	0.0	-1.9	-7.8	9.0	14.5	16.5	4.4	7.2	0.2

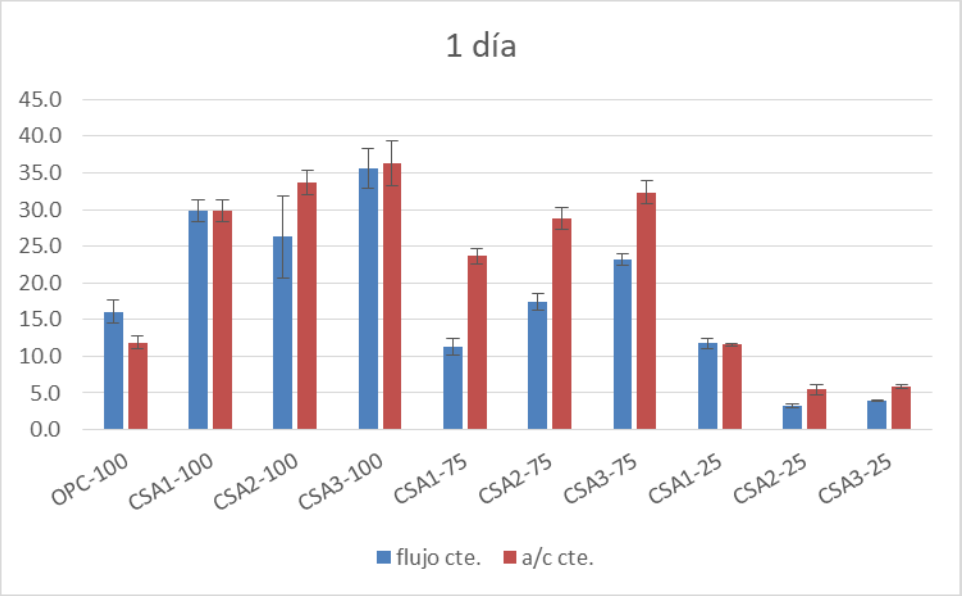


Figura 44. Comparación resistencia a compresión a/c cte. vs flujo cte. a 1 día de curado

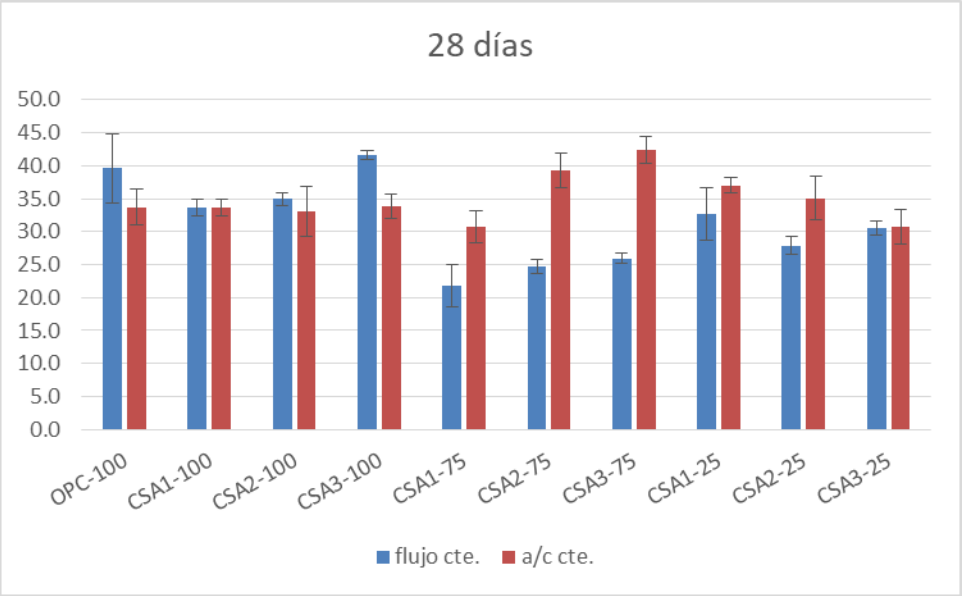


Figura 45. Comparación resistencia a compresión a/c cte. vs flujo cte. a 28 días de curado

En el caso de los cementos al 100 % de CSA, en la muestra CSA1-100 la relación a/c utilizada en los ensayos de a/c variable-flujo constante correspondió a 0.5 que es el mismo valor utilizado en los ensayos de relación a/c constante, por lo que se tomaron los datos que ya se tenían de los ensayos de compresión (Tabla 10). Para las otras dos muestras a 1 día de curado se observa que en la muestra CSA3-100 la diferencia con respecto al resultado a/c variable es muy baja (+0.8 Mpa), mientras que para la muestra CSA2-100 esta diferencia es de +7.4 MPa. A los 28 días de curado las diferencias son negativas, es decir que se obtuvieron resistencias más altas con mayor relación a/c, especialmente en el caso de la muestra CSA3-100 (-7.8 MPa). Para la muestra CSA2-100 la diferencia fue de -1.9 MPa, aunque se debe resaltar la mayor relación a/c para flujo constante en esta muestra con respecto a la CSA3-100. Los resultados anteriores permiten concluir que en el caso de cementos CSA al 100 % es necesario establecer un valor apropiado de a/c que permita sacar el máximo desempeño a cada uno de los cementos, que no es necesariamente el agua necesaria para alcanzar un flujo de 110 ± 5 %.

En el grupo de muestras del 25 % de cemento CSA a la edad de 1 día de curado la muestra CSA1-25 tiene un resultado a compresión muy similar al obtenido para a/c variable-flujo constante, mientras que las muestras CSA2-25 y CSA3-25 superan su valor anterior en 2 MPa aproximadamente. A los 28 días de curado la muestra que exhibe un valor similar al hallado con mayor a/c es la CSA3-25, por su parte la diferencia para la muestra CSA2-25 es de 7.2 MPa y de 4.4

MPa para la muestra CSA1-25, lo que podría atribuirse al alto valor de a/c variable (0.61) con el que se elaboraron los morteros a flujo constante en el caso de la muestra CSA2-25.

Las diferencias más marcadas se evidencian en el conjunto de muestras al 75 % de CSA, en las cuales a 1 día de curado se tienen diferencias de 12.3, 11.3 y 9.1 MPa para las muestras CSA1-75, CSA2-75 y CSA3-75, respectivamente, con respecto a las muestras elaboradas con a/c variable-flujo constante, en las cuales se utilizaron relaciones las relaciones a/c más altas en comparación a los demás grupos de muestras (a/c entre 0.65 y 0.68). A 28 días de curado las diferencias llegan a 16.5 MPa, en el caso de la muestra CSA3-75, seguida de las muestras CSA2-75 con una diferencia de 14.5 MPa y CSA1-75 con una diferencia de 9 MPa.

Para el grupo de muestras al 75 % de cemento CSA se cumple que a mayor cantidad de yelemita en el cemento CSA, mayor influencia tiene el aumento de la relación a/c sobre la resistencia a compresión, Las demás variables de los cementos, en esta caso tipo de anhidrita, finura y adición de calcita, no tienen tanta injerencia en este aspecto. Estos hallazgos coinciden con los hechos por Chen y colaboradores (Chen, Hargis, and Juenger 2012) para cementos CSA solos y no en mezclas con el OPC. Con lo que puede concluirse que adiciones del 25 % de cemento OPC a cementos CSA, no alcanzan a afectar las altas demandas de agua de los cementos CSA, pero que sí disminuyen drásticamente su resistencia a la compresión.

4.2.3 Durabilidad

Ensayo de Expansión por Sulfatos – Estabilidad Dimensional

En la Figura 46. se observa el cambio longitudinal de las barras de mortero que fueron sumergidas en la solución de sulfato de magnesio. Puede observarse que tras cuatro semanas de inmersión las muestras al 25 % de CSA presentan una expansión significativa que lleva a la rotura de las probetas en la semana 6 para la muestra CSA2-25, en la semana 8 para la muestra CSA3-25 y en la semana 16 para la muestra CSA1-25. Las demás muestras, incluyendo la muestra control, presentan un porcentaje de expansión menor al 0.1 %, tal como puede apreciarse en la Figura 47.

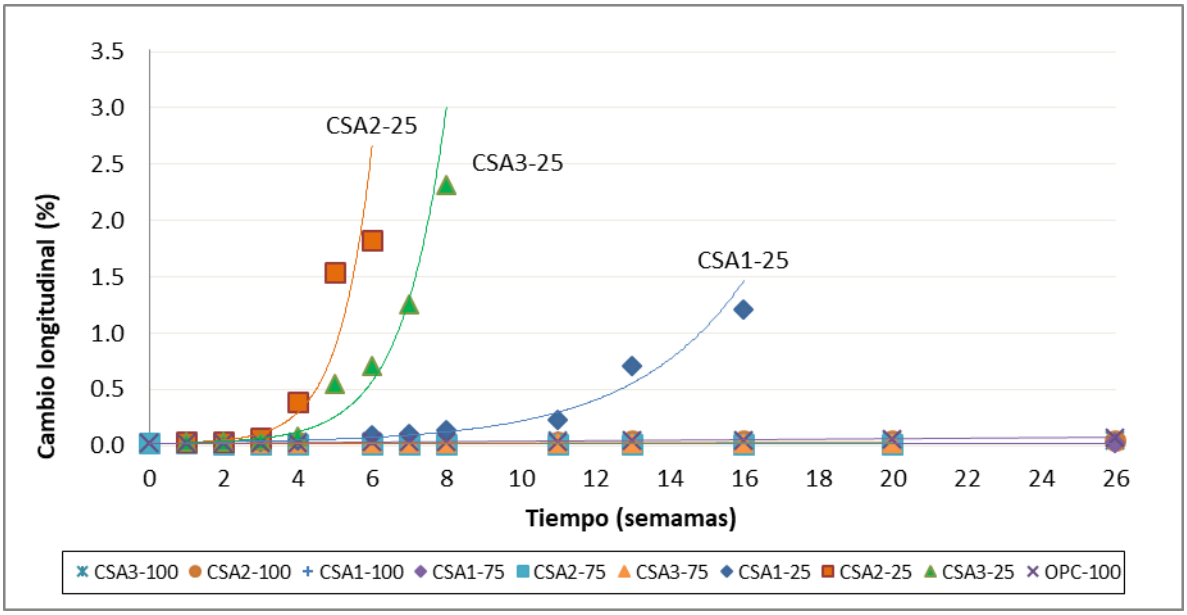


Figura 46. Cambio longitudinal por exposición a solución de sulfato de magnesio

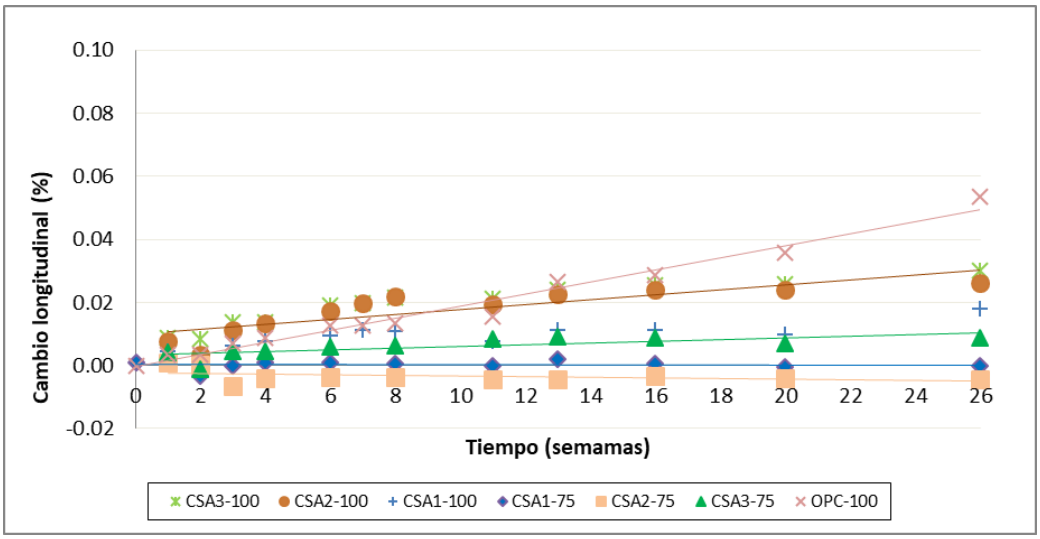


Figura 47. Cambio longitudinal por exposición a solución de sulfato de magnesio, muestras sin rotura.

Se contó con probetas testigos, las cuales fueron sometidas el mismo tiempo que las probetas sumergidas en solución de sulfato de magnesio, con la diferencia de que estas se sumergieron en agua que fue cambiada con la misma periodicidad que la solución de sulfato. En la Figura 48 se presenta el gráfico del cambio longitudinal de estas probetas testigos correspondientes a las muestras al 25 % de CSA que fueron las que presentaron expansión por sulfatos. Puede apreciarse que la expansión que se da es despreciable.

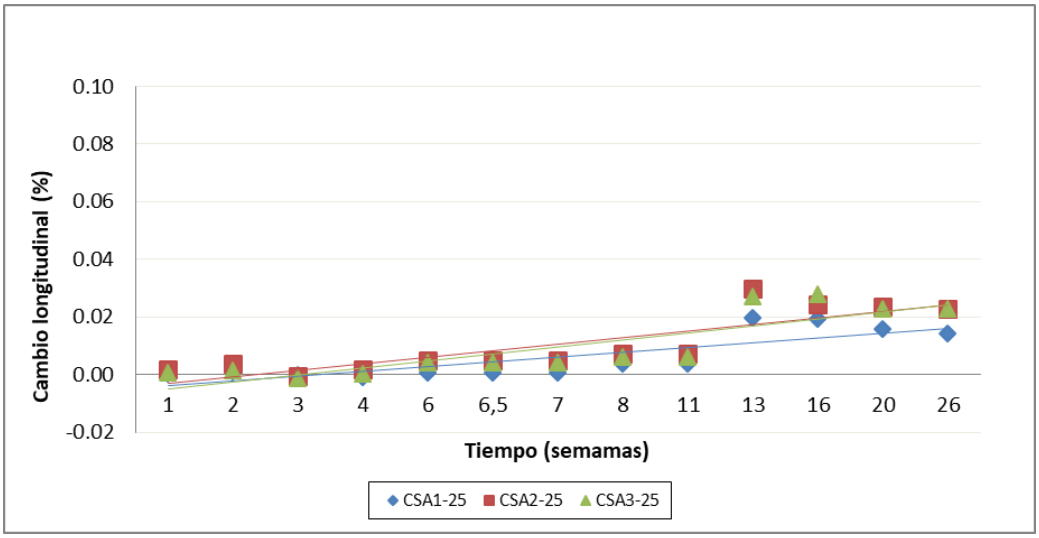


Figura 48. Cambio longitudinal de testigos sumergidos en agua

En la Figura 49 puede observarse cómo se presentó la expansión, alabeo y posterior rotura de la muestra CSA2-25

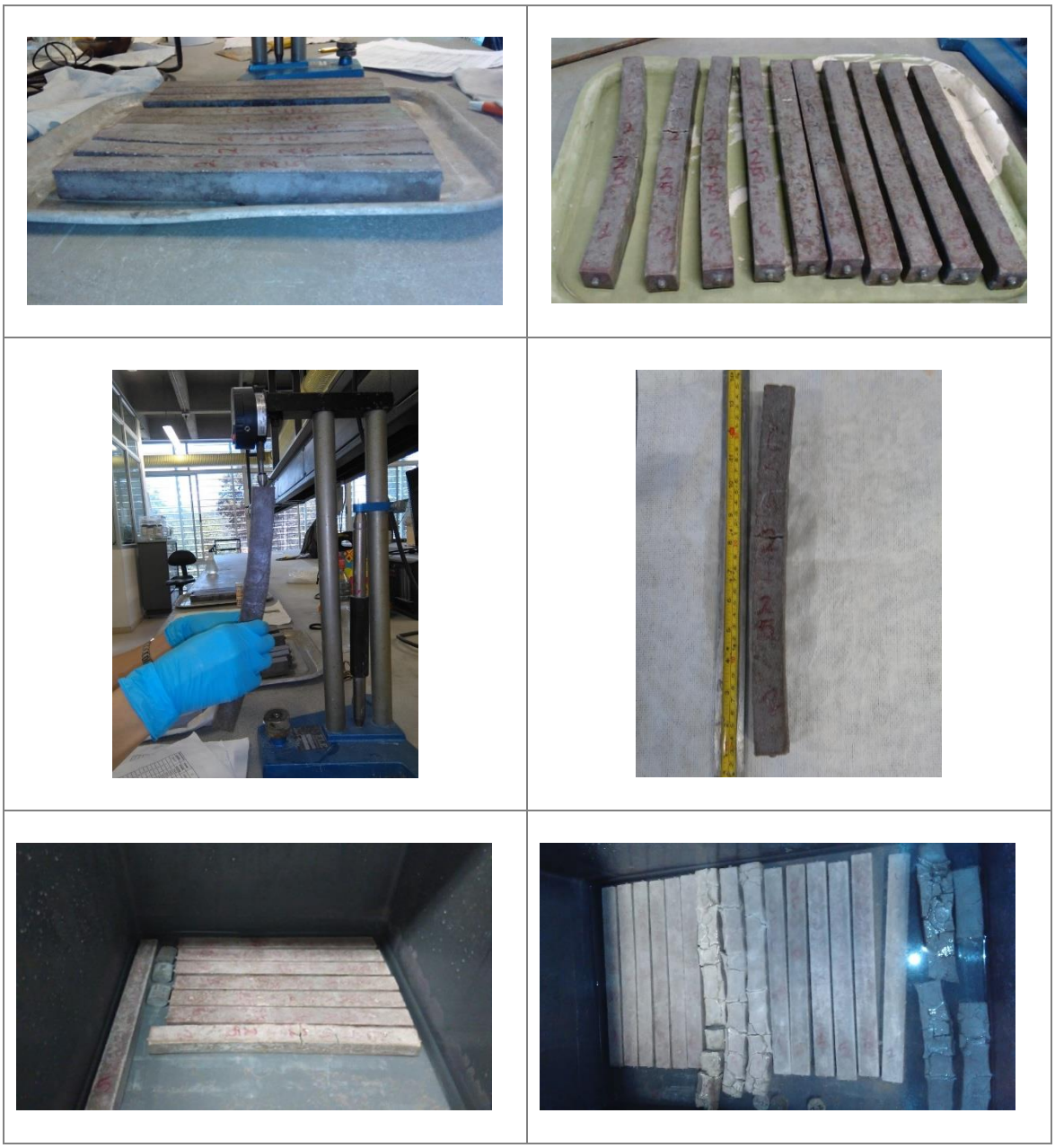


Figura 49. Fotografías proceso de expansión de probetas al 25 % de CSA.

Succión capilar

Considerando la respuesta al ensayo de durabilidad de las muestras al 25 % de CSA, se realizó un ensayo de absorción de agua a las mismas y a la muestra control para analizar su comportamiento. En la Figura 50 se presenta la evolución del agua absorbida por succión capilar con el tiempo para probetas con 7 días de curado.

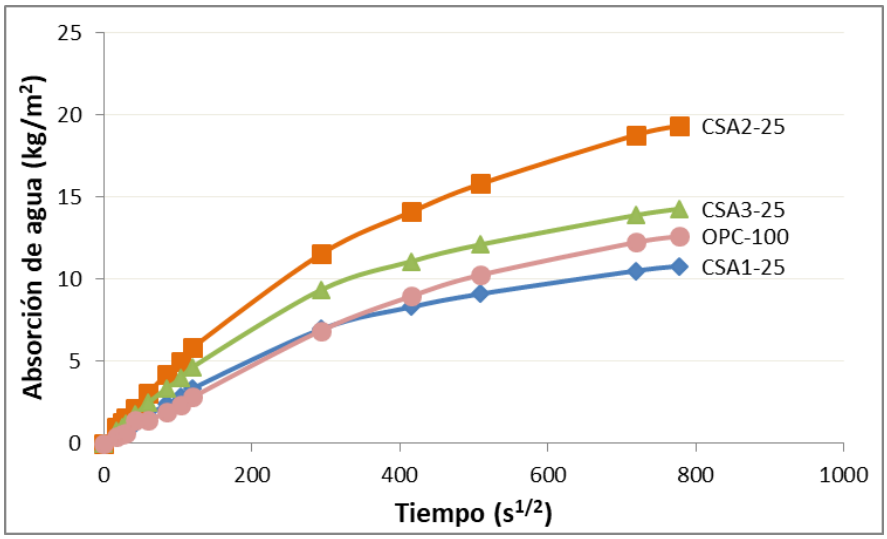


Figura 50. Absorción de agua a los 7 días de curado

Los ensayos de succión capilar mostraron que la muestra que mayor cantidad de agua absorbe a los 7 días de inmersión por este ensayo es la muestra CSA2-25 con un valor de absorción de 19.4 Kg/m^2, seguido de la muestra CSA3-25 con un valor de absorción de 14.3 Kg/m^2, a continuación se tiene la muestra control con un valor de absorción de 12.6 Kg/m^2 y por último se tiene la muestra CSA1-25 con un valor de absorción de 10.8 Kg/m^2. Estos resultados son acordes a los resultados de durabilidad, en los cuales se observaba que la muestra que primero presentó un alto grado de expansión y posterior rotura fue la muestra CSA2-25, seguida de la muestra CSA3-25 y por último la muestra CSA1-25. Se deduce entonces que en las mezclas con adición de 25 % de cemento CSA la muestra que presenta el mejor desempeño al ensayo de succión capilar en la muestra CSA1-25 que es la muestra que contiene una mayor cantidad de calcita, dado que el cemento CSA1 es el único de los tres en contener dicho mineral, lo que puede producir mayor densificación de la matriz de cemento. Cabe resaltar que la muestra control que no presentó un cambio longitudinal mayor al 0.06 % con respecto a la muestra CSA1-25 que presentó un cambio longitudinal mayor al 1 % con rotura de la probeta, si exhibe una absorción de agua ligeramente mayor por succión capilar.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Debido al grado de expansión que sufrió el grupo de muestras al 25 % de cemento CSA se decide realizar a estas un análisis de su microestructura mediante SEM. Se realizaron microscopías previas al ataque por sulfatos, a 28 días de curado en agua (Figura 51, Figura 52 y Figura 53), y después a 28 días de ataque, para la muestra CSA2-25 que fue la primera en tener expansión y posterior rotura, y a 56 días de ataque para las tres muestras (Figura 55, Figura 57 y Figura 62).

Imágenes SEM previas sin ataque por sulfatos

En la Figura 51 se observan dos imágenes SEM para la muestra CSA1-25 para pastas que fueron curadas en agua durante 28 días. En la Figura 51(a) puede observarse portlandita, la cual se presenta normalmente en forma de plaquetas hexagonales delgadas ((Diamond 1976) y que fue previamente identificada en el análisis mineralógico (unidad 4.1.3.). En la Figura 51(b) se observa etringita, la cual bien cristalizada se caracteriza por tener formas alargadas en forma de varillas alargadas que se encuentran formando estructuras que asemejan un enrejillado ((Alejandro Giraldo and Iván Tobón 2006)).

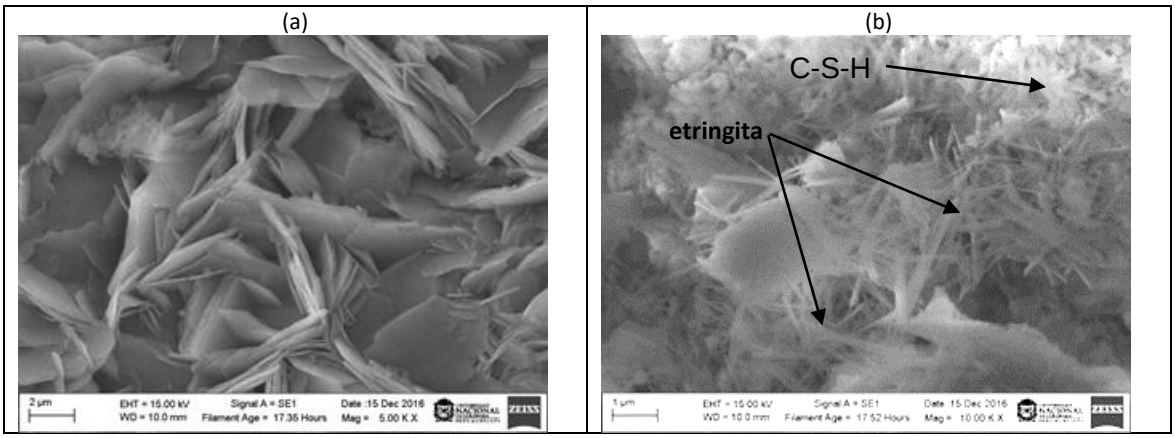


Figura 51. Imágenes SEM CSA1-25 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfato

En las imágenes SEM de la muestra CSA2-25 se identifican cualitativamente las fases hidratadas C-S-H (Figura 52(a)), etringita y portlandita (Figura 52(b)). Para la muestra CSA3-25 también se aprecia el gel de tobermorita (Figura 53(a)) y se observan algunas agujas de etringita (Figura 53(b)). En las tres muestras se confirma la presencia algunas de las fases hidratadas observadas en los análisis mineralógicos C-S-H, portlandita y etringita. La etringita en todas las muestras tiene una longitud

similar de aproximadamente 2 µm. Igualmente se presentan las imágenes obtenidas por SEM para la muestra OPC-100 (Figura 54), en las cuales se observa C-S-H, portlandita y etringita.

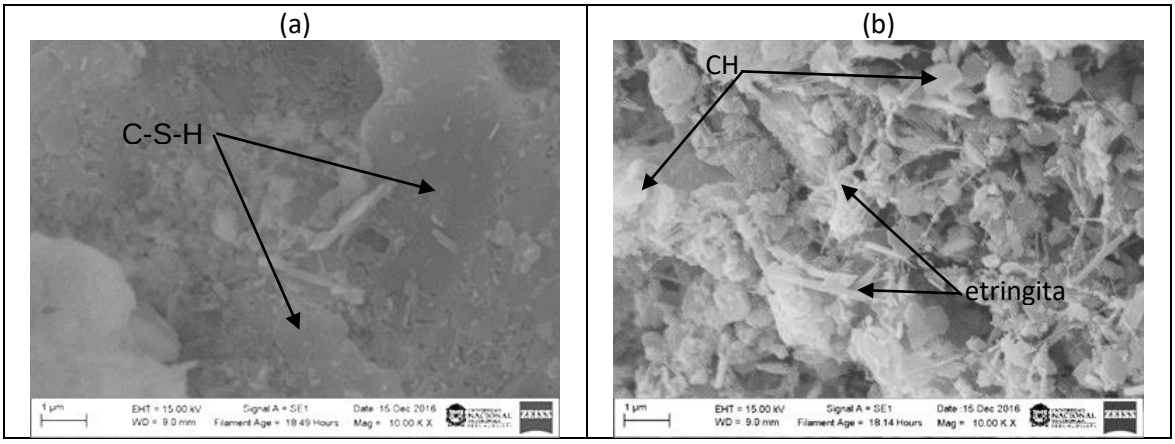


Figura 52. Imágenes SEM CSA2-25 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfatos.

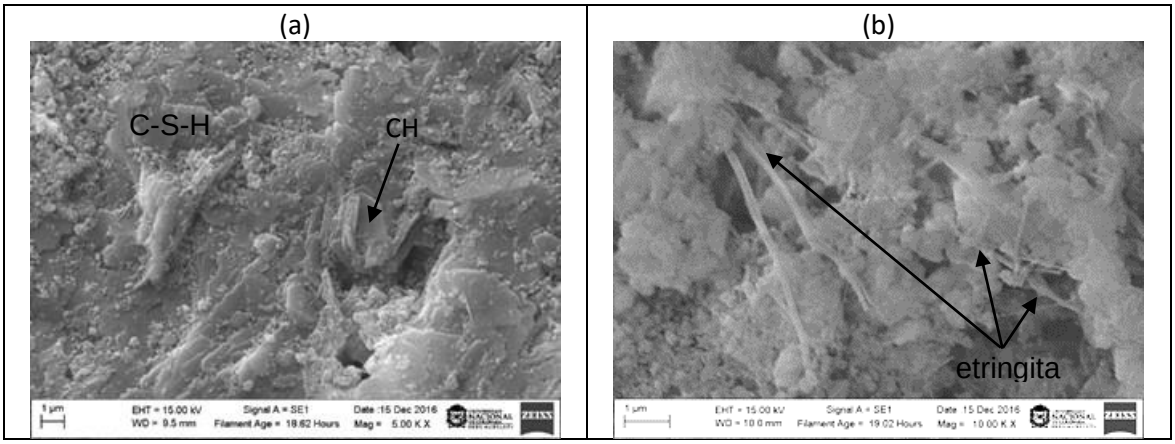


Figura 53. Imágenes SEM CSA3-25 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfatos.

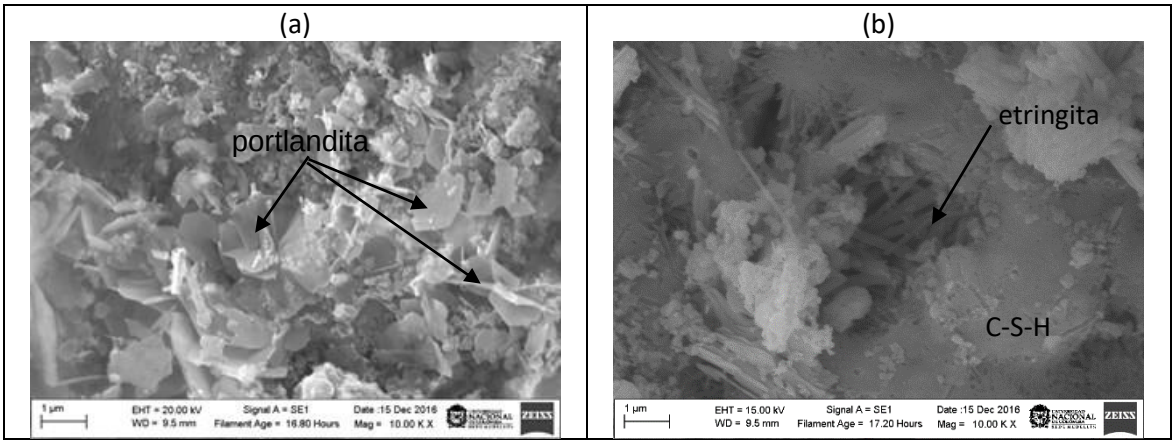


Figura 54. Imágenes SEM OPC-100 a 28 días de curado, antes de ataque por sulfatos

Imágenes SEM después de ataque en solución de sulfato de magnesio

Para la muestra CSA1-25 se obtuvieron las imágenes SEM de la Figura 55 tras 56 días de ataque en solución de sulfato de magnesio. En la Figura 55(a) puede observarse portlandita, etringita y monosulfoaluminato. En la Figura 55(b) se observan cuatro puntos a los cuales se les realizó análisis EDX, los resultados se presentan en la Figura 56. En el punto 1 se observa etringita en agujas más delgadas y cortas (1.4 µm) que las anteriores. El análisis EDX para este punto muestra calcio, silicio y azufre principalmente, el silicio encontrado puede corresponder a la tobermorita gel que parece rodear a la etringita. El punto 2 puede identificarse como tobermorita gel por su apariencia y los resultados EDX lo confirman, ya que muestran la presencia de calcio, silicio y oxígeno principalmente. Se presume que el punto 3 puede corresponder a un gel aluminato de calcio hidratado por su apariencia de gel y en el EDX se identifican mayormente calcio, aluminio y oxígeno. Por su parte, en el EDX del punto 4 se identifican principalmente calcio, silicio y azufre y un poco de aluminio y magnesio. Nótese que de acuerdo con la Figura 46. *Cambio longitudinal por exposición a solución de sulfato de magnesio),* esta muestra comenzó a tener una expansión marcada justo a la edad de 56 días (semana 8), por lo que no se encuentra aún gran afectación debido al $MgSO_4$ en estas imágenes. No obstante, sí se aprecia una mayor cantidad de geles y una disminución en el tamaño de la agujas de etringita. Las siguientes fases pueden identificarse cualitativamente: (Figura 55(a)) agujas de etringita de 2.4 µm conectadas con monosulfoaluminato (costado izquierda),

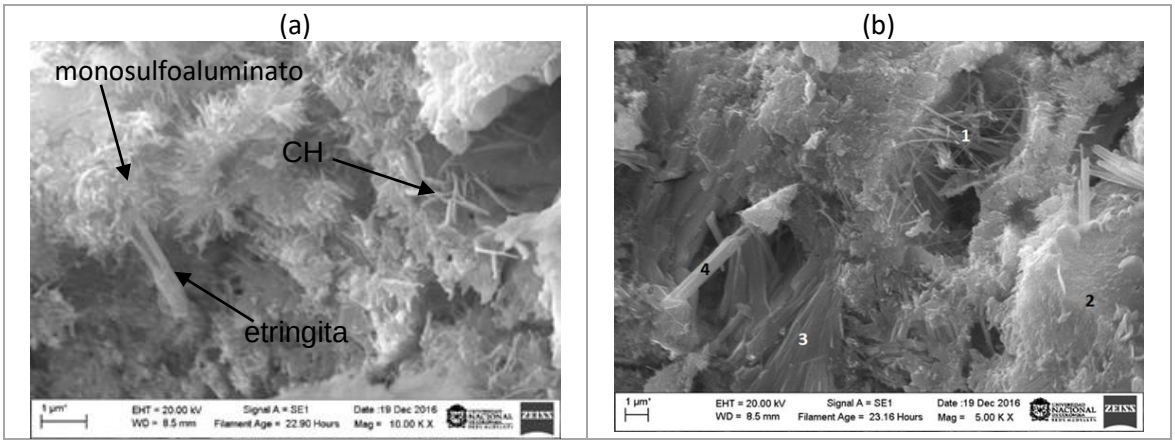


Figura 55. Imágenes SEM CSA1-25. 56 días de ataque sln. $MgSO_4$

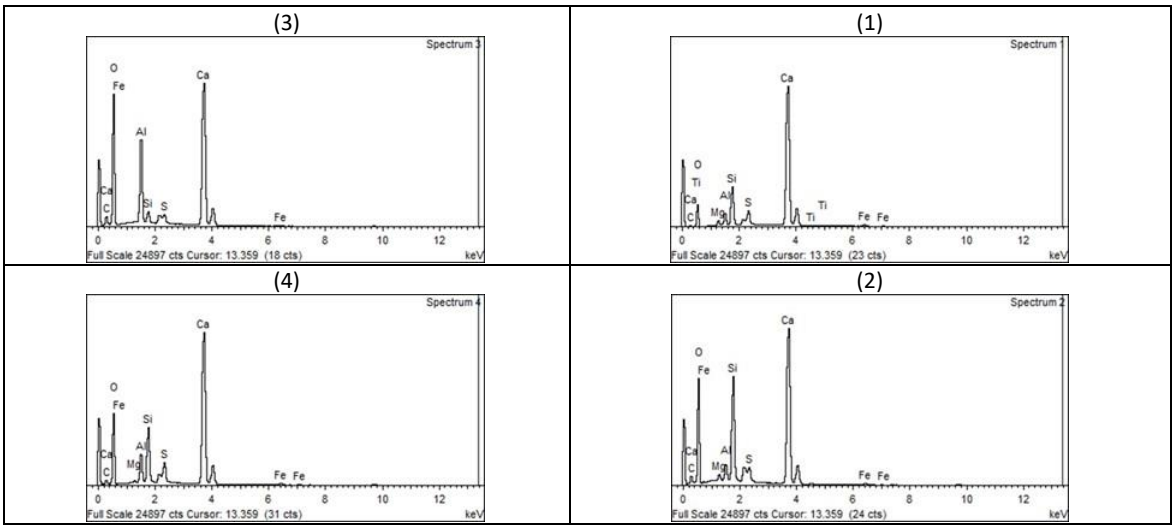


Figura 56. EDX de imagen (Figura 55(b)) CSA1-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$

En la Figura 57 se presentan las imágenes SEM a 28 días (izquierda) y 56 días (derecha) para la muestra CSA2-25. Esta muestra fue la primera en evidenciar expansión, desde la semana 3 (21 días), como puede apreciarse en la Figura 46, y para la semana 6 (42 días) ya había presentado rotura de las probetas. A los 28 días se identifican principalmente portlandita (Figura 57(a)), CSH y algunas agujas de etringita de aproximadamente 2 µm, es decir, que no hay cambio en tamaño. A los 56 días (Figura 57(b) y (c)) se observa una formación de algo similar en apariencia a bolas de pelo, que de acuerdo con el EDX realizado sobre una de ellas (Figura 58) correspondería a etringita. En este punto de los análisis a las pastas, los morteros evaluados ya habían presentado rotura, como se mencionó previamente, por lo que se concluye que esta es una etringita descompuesta que no genera ninguna cohesión.

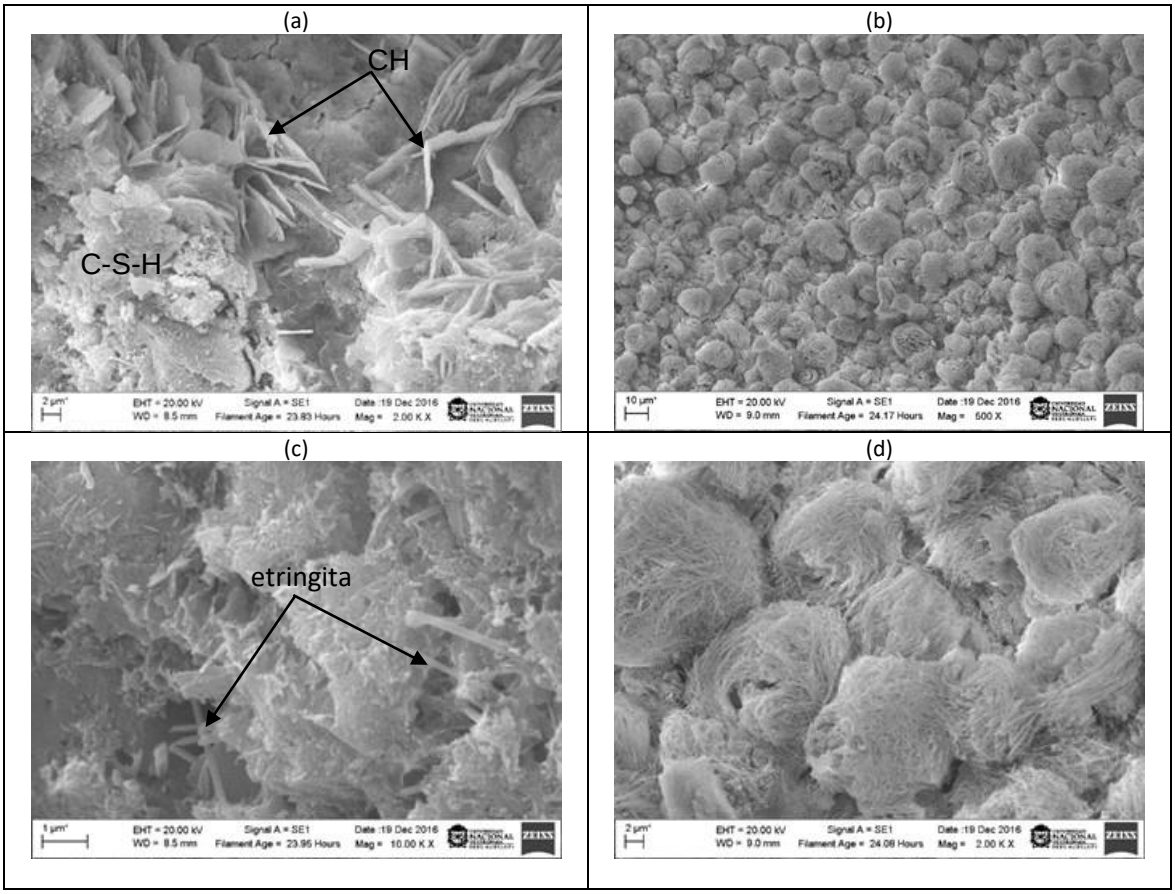


Figura 57. Imágenes SEM CSA2-25 ataque en sln. $MgSO_4$. Izquierda: 28 días, derecha: 56 días

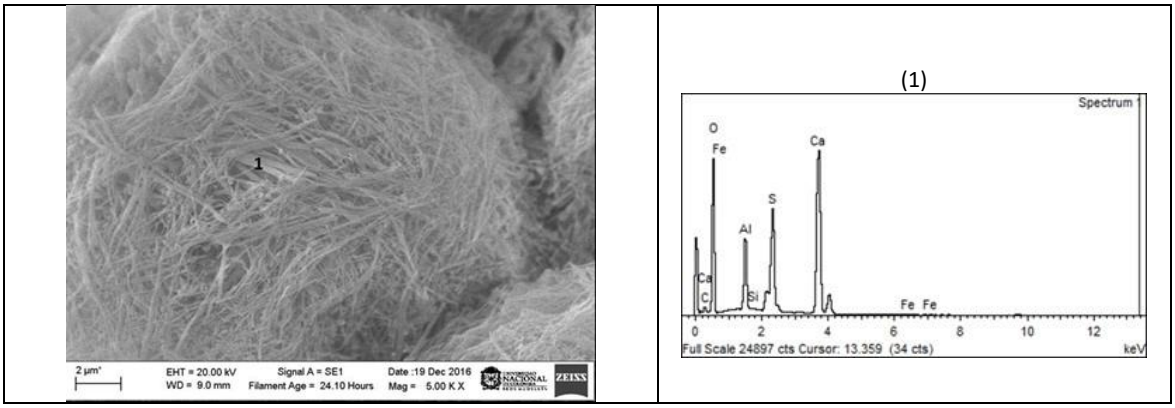


Figura 58. CSA2-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX

La Figura 59 corresponde a otra imagen SEM de la muestra CSA2-25 a los 28 días de ataque por sulfatos, con su respectivo análisis EDX en los dos puntos marcados. Se presume que el punto 1 corresponde a un gel por su apariencia y según el resultado EDX podría decirse que es un aluminato de calcio hidratado. Se estima que el punto 2 corresponde a C-S-H con algo de magnesio (M-S-H

gel) y también a algo de monosulfoaluminato, ya que se evidencia también azufre en la composición por EDX.

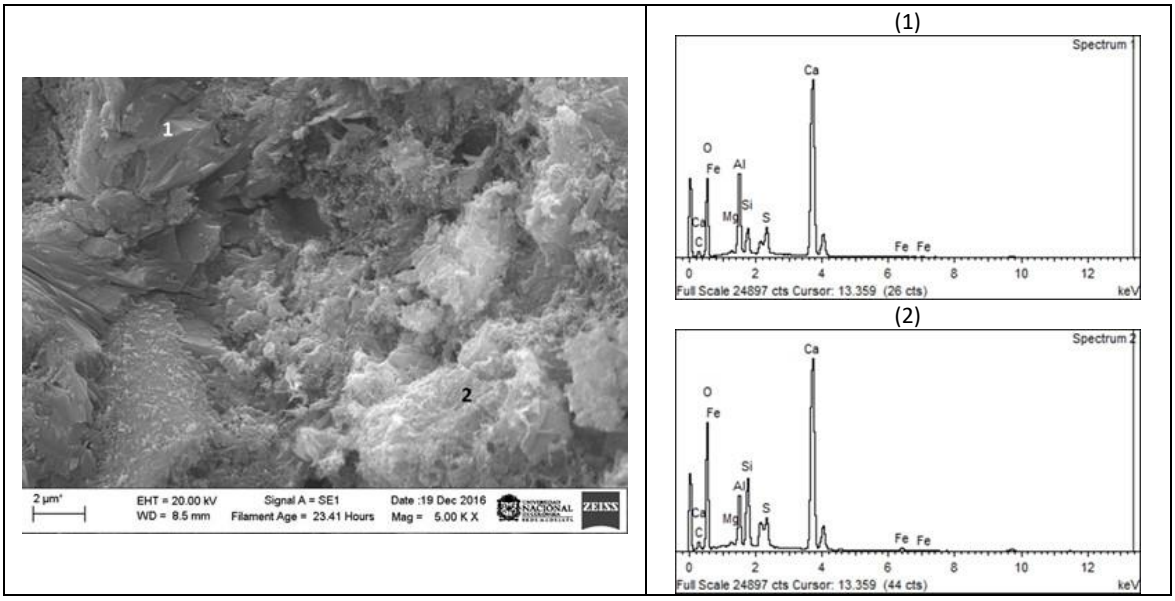


Figura 59. CSA2-25 a 28 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX

A 56 días para la muestra CSA2-25 se tienen adicionalmente las imágenes SEM con sus respectivos EDX de las Figura 60 y Figura 61. La primera parece corresponder a una formación de yeso lo que coincide con los elementos identificados calcio y azufre principalmente. En la segunda imagen, analizada en dos puntos, el punto 1 se observa como una formación de múltiples agujetas gruesas unidireccionales de 5.8 um de largo, que un principio parecieran ser etringita, sin embargo, de acuerdo con el EDX se encuentran los elementos calcio y aluminio mayormente, y un poco de azufre y silicio, se presume que son aluminatos cálcicos hidratados, sin embargo, se recomiendan técnicas adicionales de análisis en ensayos futuros con el fin de verificar las fases presentes. El punto 2 por apariencia y resultados EDX se atribuye a portlandita.

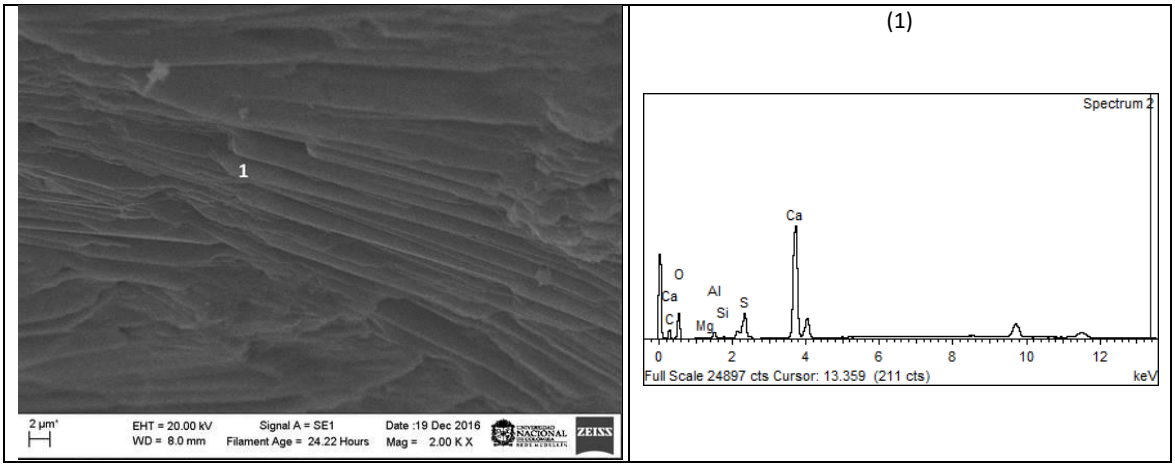


Figura 60. CSA2-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con su respectivo EDX

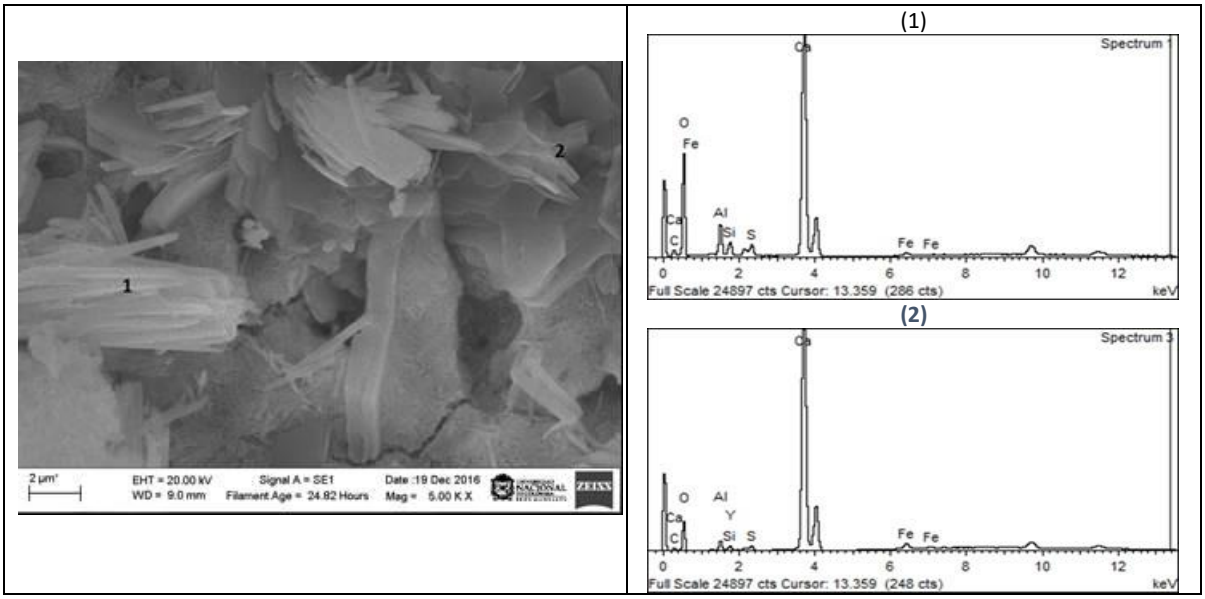


Figura 61. CSA2-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX

En el caso de la muestra CSA3-25, que presentó rotura de probetas en el ensayo de expansión por sulfatos dos semanas después que la muestra CSA2-25, se presentan las imágenes SEM en la Figura 62. Puede apreciarse una especie de fibras enmarañadas en forma similar a la de un árbol que podrían estar en proceso de volverse en “bolas de pelo” como las observadas en la Figura 57(d), teniendo en cuenta similitud en composición las muestras CSA2-25 y CSA3-25. Se analizó otra zona de la muestra y se realizó análisis EDX en dos puntos de la misma (Figura 63). La apariencia de las zonas analizadas es de geles, el primero parece corresponder a tobermorita gel, lo que se confirma con los elementos identificados en el EDX que son calcio y silicio, y el segundo punto presenta los elementos calcio, aluminio y azufre principalmente, y también un poco de silicio y magnesio; por

lo que se presume que puede ser una mezcla entre tobermorita gel y un gel de sulfoaluminato hidratado.

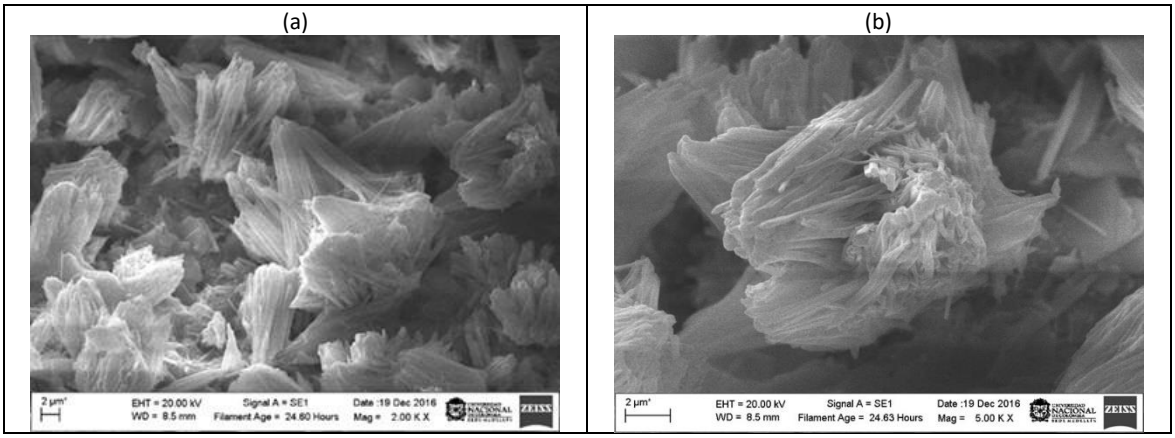


Figura 62. Imágenes SEM CSA3-25. 56 días de ataque sln. $MgSO_4$

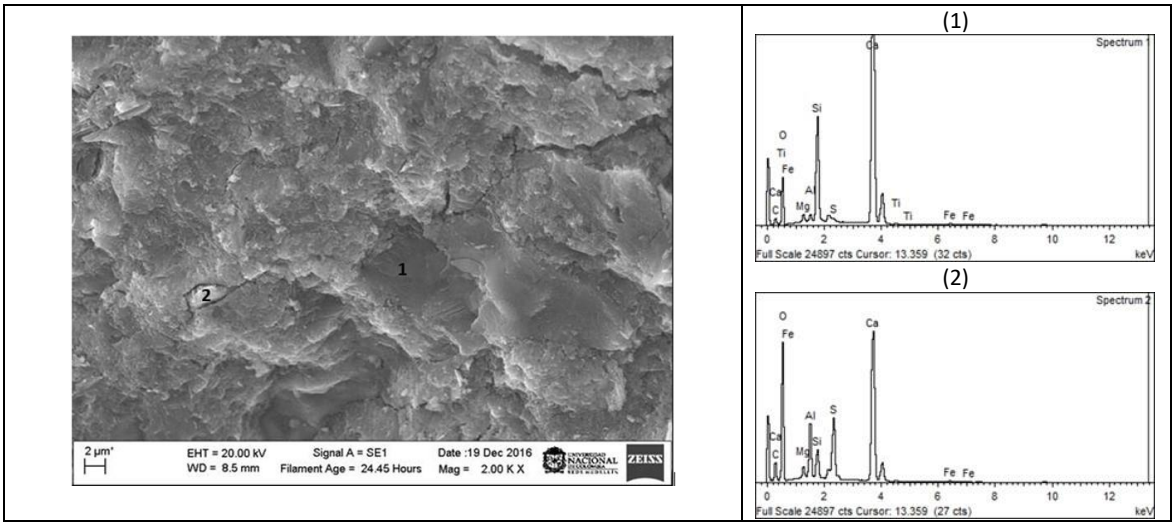


Figura 63. CSA3-25 a 56 días de ataque en solución de $MgSO_4$ con sus respectivos análisis EDX

5. Análisis del contenido de anhidrita

En los capítulos previos se muestra que la adición de 25 % de CSA al OPC puede acelerar los tiempos de fraguado (Tabla 7) y la resistencia mecánica (Tabla 10 y Tabla 11) en tan solo 6 horas. Sin embargo, incluso si la cantidad de yelemita es mayor en las mezclas CSA2-25 y CSA3-25 que en CSA1-25, la resistencia a la compresión a 1 y 3 días es muy baja con respecto a la obtenida a 6 horas. Mediante los análisis de calorimetría (4.1.2) y el análisis mineralógico mediante DRX y TG (4.1.3) fue confirmado que este fenómeno puede estar ligado a la baja reactividad del OPC. Se presume que las bajas resistencias y reactividad del OPC están ligadas al agotamiento de anhidrita en los cementos CSA2 y CSA3. Además, en CSA1-25 la relación yelemita/anhidrita (Y/CŜ) permitió que se diera la reacción IV llevando a la formación de etringita, mientras que en las muestras con CSA2-25 y CSA3-25 también ocurre la reacción III en la que se forma gibsita. Esta formación de gibsita ralentiza la hidratación de alita y belita que depende de la conversión de gibsita según las reacciones XIII, XVII y XVIII.

Estas bajas resistencias y la baja reactividad del OPC observada a 1 y 3 días en las muestras CSA2-25 y CSA3-25 conducen a analizar el contenido de anhidrita mediante el ensayo de una relación Y/CŜ constante en los tres cementos CSA. El cemento CSA1 fue usado como referencia al ser la muestra CSA1-25 la que evidenció menor conversión de etringita en fases AFm, de acuerdo con las curvas DTG (Figura 36), y además no presentó caída de resistencia a la edad de 1 y 3 días de curado. Adicionalmente, en las Figura 20, Figura 24 y Figura 27 puede observarse que para las muestras elaboradas con cementos CSA2 y CSA3 se presenta una discontinuidad en la curva de energía total liberada, que se aprecia de manera más marcada en la Figura 27 para las muestras CSA2-25 y CSA3-25. Tal discontinuidad no se presenta en las muestras elaboradas con cemento CSA1.

Por lo tanto, se realizó un ajuste en la relación yelemita/anhidrita en los cementos CSA2 y CSA3 llevándola a la misma relación del cemento CSA 1 (Y/C$\bar{S}$= 2.3). La cantidad de anhidrita fue

incrementada entonces a 20.4 % y 21.9 % para los cementos CSA2 y CSA3 cementos, respectivamente.

Con la nueva relación yelemita/anhidrita se repitieron los ensayos de resistencia a compresión para las muestras CSA2-25 y CSA3-25 usando la misma relación a/c que para las muestras iniciales (Tabla 9). También se realizaron nuevamente ensayos de calorimetría para la muestra CSA3-25 con la mencionada adición de anhidrita, ya que es una de las muestras que presentaba mayor discontinuidad en la energía total liberada (Figura 27) y adicionalmente presentó un hombro en la curva de liberación de calor (Figura 26) que no se observó en la muestra CSA1-25.

Los resultados de resistencia a compresión de los nuevos ensayos y de los anteriores de la muestra CSA1-25 que se usó como referencia son mostrados en la Figura 64. Para realizar una comparación con los datos anteriores se expone también la Figura 65 en la que se presentan los resultados a compresión de las muestras CSA2-25 y CSA3-25 antes y después de la adición de anhidrita. Puede observarse ya no se obtiene un endurecimiento acelerado en las primeras horas para las dos muestras evaluadas, pero sí se observa un remonte en la resistencia a 1 y 3 días (CSA2-25 pasó de 3.24 MPa a 10.94 MPa a 1 día y 6.14 MPa a 21.79 MPa a 3 días; CSA3-25 pasó de 3.91 MPa a 13.52 MPa a 1 día y 5.69 MPa a 22.49 MPa a 3 días), con lo que se verifica la influencia sobre la resistencia a compresión de la relación yelemita/anhidrita en los cementos CSA en las mezclas OPC-CSA.

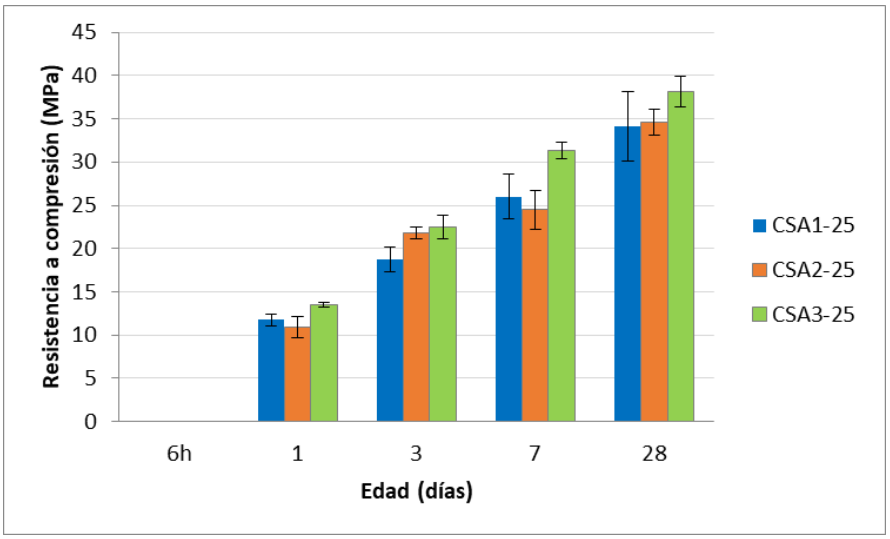


Figura 64. Resistencia a compresión de muestras 25 % CSA igual relación Y/CŜ

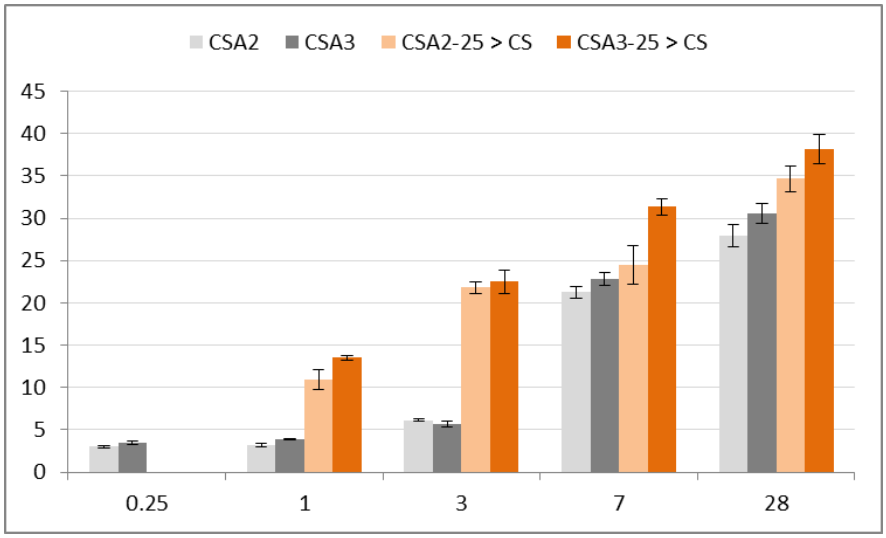


Figura 65. Comparación resistencia a compresión después de adición de CŜ

Los resultados de los ensayos de calorimetría se presentan en las Figura 66 y Figura *67*, donde se exhibe la muestra CSA3-25 antes y después de la adición de la anhidrita. En la Figura 66 se observa que la muestra adicionada ya no presenta ningún hombro, y asimismo en la *Figura 67* ya no se observa discontinuidad en la curva de energía total liberada. Con esto se verifica que el hombro y la discontinuidad que se observaban eran producto del agotamiento de anhidrita en la muestra.

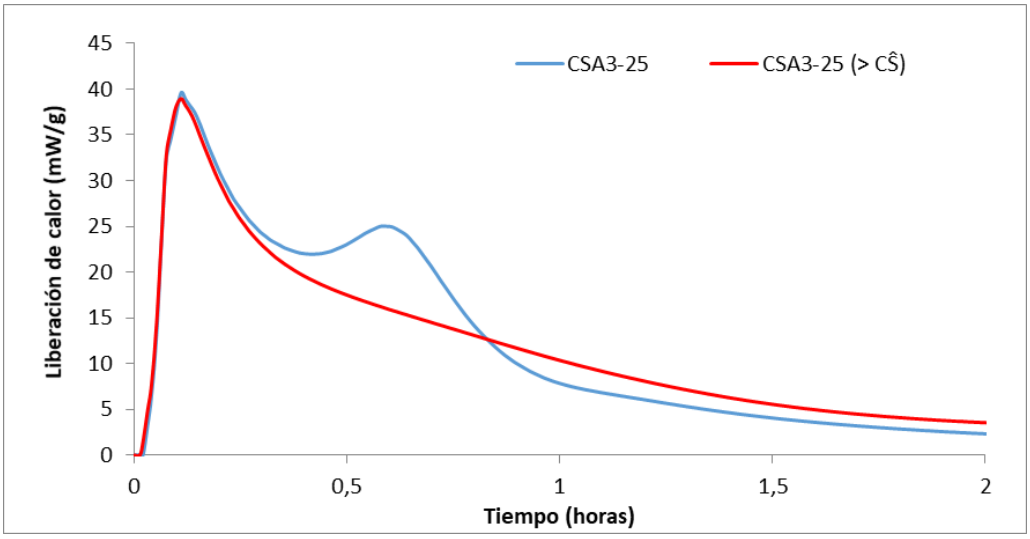


Figura 66. Influencia de una mayor proporción de anhidrita en la liberación de calor para la muestra CSA3-25

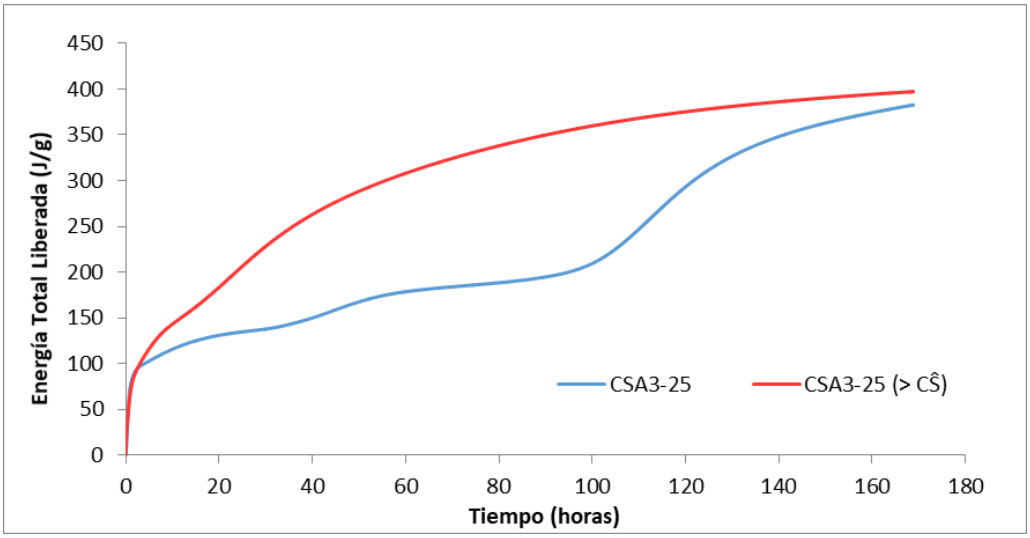


Figura 67. Influencia de una mayor proporción de anhidrita en la energía total liberada para la muestra CSA3-25

6. Discusión de resultados

Se iniciará esta discusión de resultados teniendo en cuenta las diferencias de composición de fases mostradas en la Tabla 6. Debido a que no fue posible realizar la evaluación de las mezclas al 50 %, la comparación con este grupo de muestras no será considerada. Las muestras CSA2-100 y CSA3-100 tienen una composición de fases muy cercana, sus diferencias son principalmente que la muestra CSA3-100 tiene 4.9 % más de yelemita y 4.9 % menos de belita que la muestra CSA2-100, para las demás fases las diferencias son menores al 0.5 %. Otra de las diferencias a destacar es que el clínker CSA3 tiene una mayor superficie específica que el clínker CSA 2, por lo demás son cementos prácticamente iguales. Si se comparan las muestras CSA3-100 y CSA1-100, se tiene que la muestra CSA3-100 tiene 22 % más de yelemita y 3.6 %, 9.2 % 1.9 %, 2.4 % y 4.6 % menos de belita, calcita, cuarzo, anhidrita y dolomita que la muestra CSA1-100.

En las muestras al 75 % de CSA la muestra CSA3-75 tiene 3.7 % más de yelemita y 3.2 % menos de belita que la muestra CSA2-75, para las demás fases las diferencias son menores al 0.5 %. Por su parte, la muestra CSA3-75 tiene 16.5 % más de yelemita y 2.7 %, 6.9 %, 1.4 %, 1.8 % y 3.5 % menos de belita, calcita, cuarzo, anhidrita, y dolomita que la muestra CSA1-75, para las demás fases las diferencias son menores al 0.5 %.

En las muestras al 25 % de CSA la muestra CSA3-25 tiene 1.2 % más de yelemita y 1.1 % menos de belita que la muestra CSA2-25, para las demás fases no hay diferencia. La muestra CSA3-25 tiene 5.5 % más de yelemita y 0.9 %, 2.3 %, 0.5 %, 0.6 y 1.2 % menos de belita, calcita, cuarzo, anhidrita y dolomita, respectivamente, que la muestra CSA1-25, para las demás fases no hay diferencia.

Adicional a las variaciones ya mencionadas, en los tres cementos CSA varía la relación yelemita-anhidrita siendo esta relación de 2.3, 3.7 y 4.1 para los cementos CSA1, CS2 y CSA3,

respectivamente, esta relación permanece constante en las mezclas elaboradas con cada uno de los cementos.

Mineralogía

Tal y como se presentó en el capítulo 4.1.3, los productos de hidratación identificados en los tres cementos CSA al 100 % son etringita, monosulfoaluminato y gibsita. En el cemento CSA1 se encuentra hemicarboaluminato y en los cementos CSA2 y CSA3 estratlingita. La adición del 25 % de OPC a cada uno de los cementos CSA ocasiona que en el cemento CSA 1 se presente la fase estratlingita (reacciones VI y XIII) y que los cementos CSA 2 y CSA 3 se presente la fase hemicarboaluminato, las demás fases permaneces invariantes, es decir, que en los tres cementos híbridos están presentes las mismas fases: etringita, monosulfoaluminato, gibsita, hemicarboaluminato y estratlingita. La calcita aportada por el OPC reacciona para formar hemicarboaluminato, se presume que de acuerdo con las reacciones XIX y XXII. El pico del hemicarboaluminato se aprecia con mayor intensidad en el cemento hibrido CSA1-75 que aporta mayor cantidad de calcita a su formación.

La mineralogía de las mezclas OPC-CSA con 75 % de OPC y 25 % de CSA puede ser comparada con su componente mayoritario el OPC, quien de acuerdo con el capítulo 4.1.3 tiene las fases hidratadas portlandita, con picos de gran intensidad, y con unos picos de mucha menor intensidad, se encontró etringita y fases AFm. Los análisis mediante DRX y TG confirman que la formación de portlandita en el OPC se da desde las 6 horas de hidratación, mientras que en las muestras con adición del 25 % de CSA comienza a evidenciarse a partir de los 3 días, en el caso del cemento híbrido CSA1-25, y a partir de los 7 días para los otros dos híbridos. No obstante, el porcentaje de portlandita calculado mediante los datos TG indican que la formación de este hidrato puede darse un poco antes, pero no se hace visible ni en los difractogramas, ni en las curvas DTG debido a lo bajo de su contenido. Las imágenes obtenidas por SEM, previo al ataque por sulfato, permitieron corroborar la presencia de C-S-H, portlandita y etringita. En el análisis del capítulo 5 se evidenció que debido al agotamiento de la anhidrita en las mezclas CSA2-25 y CSA3-25 se producía una ralentización en la hidratación de la alita y la belita presentes, presuntamente debido a la formación de gibsita que producía el estancamiento de las resistencias a edades tempranas (1 y 3 días). Los análisis permitieron comprobar que este estancamiento estaba directamente relacionado con la

relación yelemita-anhidrita, ya que al corregirla a un menor valor de 2.3, aumentando el contenido de anhidrita, se logró superar este estancamiento. Lo anterior permite concluir que en la mezclas OPC-CSA al 25 % de CSA es necesario establecer una adecuada relación yelemita-anhidrita que evite estancamientos en las resistencias.

Tiempos de fraguado

Los estudios de (Janotkaa et al. 2003) indican que una adición del 15 % de OPC a un cemento CSA incrementa los tiempos de fraguado del cemento CSA solo, por lo que se esperaba que una adición del 25 % de OPC al CSA tuviera un efecto similar, sin embargo, el resultado fue completamente opuesto, y la adición del 25 % de OPC a los tres tipos de CSA (muestras al 75 % de CSA) disminuyó aún más los tiempos de fraguado de los cementos CSA. En el caso contrario, es decir 75% de OPC y 25 % de cementos CSA, tampoco se obtuvo aumento en cuanto a los tiempos de fraguado. Es importante recalcar que el cemento utilizado en los estudios de Janotkaa es denominado un cemento sulfoaluminato-belítico cuyas fases principales son belita y ferrita y que tan solo contiene 6.7 % de yelemita, lo que indica comprueba la afectación de la composición de fases del cemento en las mezclas OPC-CSA.

En el presente estudio, en el caso de los cementos CSA 2 y CSA 3, la presencia de 25 % de OPC en las mezclas OPC-CSA (mezclas CSA al 75 %) no genera incremento en los tiempos de fraguado, pero sí afecta considerablemente la mezcla realizada con el cemento CSA 1, disminuyendo su tiempo de fraguado a menos de la mitad en comparación con su referente sin adición. Se presume que este efecto es causado por el exceso de calcita en la mezcla, lo que es coherente con los estudios de Martin y colaboradores (Martin et al. 2015), en los que se concluye que la adición de calcita a un cemento CSA aumenta la cinética de hidratación de la mezcla probablemente debido al efecto de relleno (*filler*) que tiene la calcita. En efecto, la cinética de hidratación de la muestra CSA1-75 se observa aumentada, ya que el periodo durmiente disminuye considerablemente en comparación con las otras dos mezclas al mismo porcentaje, puesto que el punto de máxima liberación de calor del pico (2) se da a apenas 1.1 horas y del pico (3) a 3 horas, mientras que para las otras dos muestras estos puntos se dan después de 2 y 7 horas, respectivamente.

En el caso de la mezcla contraria, esto es, cuando se tiene en su mayoría OPC y tan solo 25 % de cementos CSA, ocurre el efecto opuesto, es decir, el tiempo de fraguado se disminuye a poco

menos de la mitad para las tres muestras (CSA1-25, CSA2-25 y CSA3-25), con respecto a los cementos CSA al 100 %. Se esperaría que al tener un 75 % de OPC prevaleciera un largo tiempo de fraguado como se obtuvo para este cemento solo (155 min), no obstante, en los resultados de calorimetría (capítulo 4.1.2) la cinética de las reacciones de estas mezclas se ve drásticamente acelerada, puesto que el punto de máxima aceleración para el OPC se encuentra a 11 horas, mientras que la adición del 25 % de CSA en los tres casos elimina el periodo durmiente y solo se observa un primer pico con una altísima liberación de calor. En la Figura 68 puede apreciarse de manera más clara este fenómeno. Se presume que la menor liberación de calor a la vez que el mayor tiempo de fraguado con relación a las otras dos muestras, de la muestra CSA1-25 es atribuido a su menor contenido de yelemita (5.5 % con respecto a CSA3-25). Para las otras dos muestras, tal y como se expuso al principio de este capítulo, las diferencias en composición para este porcentaje de adición se hacen mínimas, por lo que los resultados son prácticamente iguales, sus ligeras diferencias pueden estar atribuidas a la diferencia en área superficial de los clínkeres.

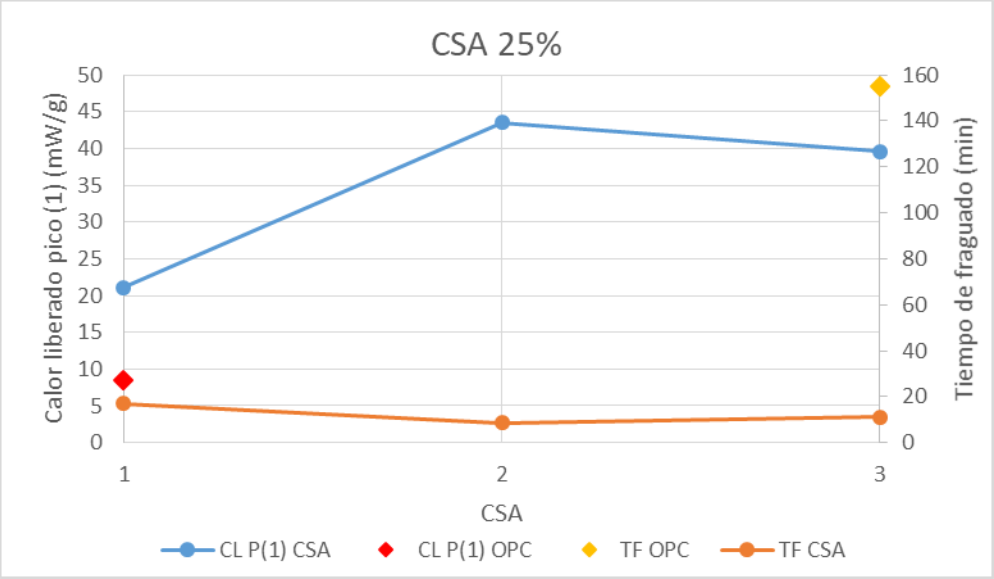


Figura 68. Correlación tiempo de fraguado y calor liberado pico (1)

Resistencia mecánica

Los cementos híbridos OPC-CSA con mayor contenido de CSA (75 %) tienen una disminución en resistencias al ser comparados con sus referentes sin adición (Tabla 10), con excepción de la edad de 6 horas donde las muestras CSA2-75 y CSA3-75 superan a sus referentes en 3.7 y 4.8 MPa.

El cemento híbrido CSA1-75 no presenta aún endurecimiento a las 6 horas de hidratación, mientras que para el cemento solo (CSA1-100) ya se tiene un 59 % de la resistencia a compresión a 28 días. Previamente se realizó el análisis de los tiempos de fraguado en el que se evidenció la disminución del tiempo de fraguado para muestra CSA1-75, sin embargo, los resultados a 6 horas indican que hay una pérdida de trabajabilidad, más no un endurecimiento con ganancia de resistencia como tal. Al día 1, el cemento híbrido alcanza el 52 % de su resistencia a compresión a 28 días, mientras que sin la adición del 25 % de OPC llega ya al 90 %. La ganancia de resistencia para este cemento híbrido se estanca entre los días1 y 3 y continúa siendo lenta hasta el día 7 donde solo se tiene un 65 % de la resistencia a 28 días, mientras que su referente sin adición a esa edad ya ha alcanzado el 96 % de la resistencia a 28 días de curado. Lo anterior indica que la adición de OPC al cemento CSA1 ralentiza la velocidad de endurecimiento, a su vez que disminuye su resistencia a compresión en un 35 %, con respecto al cemento solo a los 28 días de curado.

Caso contrario ocurre con las mezclas CSA2-75 y CSA3-75, quienes alcanzan aproximadamente el 50 % de su resistencia a compresión a 28 días desde las 6 horas de curado, mientras que sus referentes sin adición alcanzan tan solo un 26 % (muestra CSA2-100) y un 19 % (muestra CSA3-100), lo que indica que en este caso la adición del 25 % de OPC a estos dos tipos de CSA aumenta la velocidad de endurecimiento a las 6 horas. No obstante, a la edad de 1 día esta diferencia se reduce casi por completo, ya que la muestra CSA2-100 y el cemento híbrido CSA2-75 alcanzan cerca del 75 % de su resistencia a 28 días, a su vez que la muestra CSA3-100 y el cemento híbrido CSA3-75 sobrepasan el 85 % de sus resistencias a 28 días de curado. En los cuatro casos se da una ganancia de resistencia a compresión de manera gradual hasta los 28 días de curado. Los cementos híbridos CSA2-75 y CSA3-75 tienen una disminución de 29 % y 38 %, respectivamente, al ser comparados con sus referentes sin adición, es decir, las muestras CSA2-100 y CSA3-100.

El anterior análisis indica que la adición del 25 % de OPC disminuye la resistencia a compresión a los 28 días de curado entre el 30 % y el 40 % a los tres tipos de cementos CSA.

La diferencia en composición del cemento CSA1 en las mezclas OPC-CSA al 75 % de CSA se hace notoria a edades tempranas, donde se aprecia la ralentización del endurecimiento de este cemento híbrido. Se presume, de acuerdo a los resultados calorimétricos, que el drástico incremento en la liberación de calor del pico 1 del cemento híbrido CSA1-75 (35 mW/g), comprado con el cemento CSA1-100 (5 mW/g) (Figura 69), podría ser el responsable de esta ralentización, ya que esta altísima liberación de calor es indicador de un alto consumo de agua por la disolución de la yelemita, lo que podría inhibir la hidratación de las demás fases. Aunque en efecto el periodo durmiente se disminuye de 2.2 a 1.1 horas, el calor liberado en el segundo pico es menor para CSA1-75 que para CSA1-100, lo que podría estar asociado a una menor producción de etringita, que es el producto de hidratación asociado a este pico y por lo tanto a una menor resistencia. Puede observarse adicionalmente en la Figura 69 que la energía total liberada para el cemento híbrido CSA1-75 es mayor las primeras 5 horas y después de 80 horas, pero menor el resto del tiempo, lo que confirma la disminución en las velocidades de hidratación.

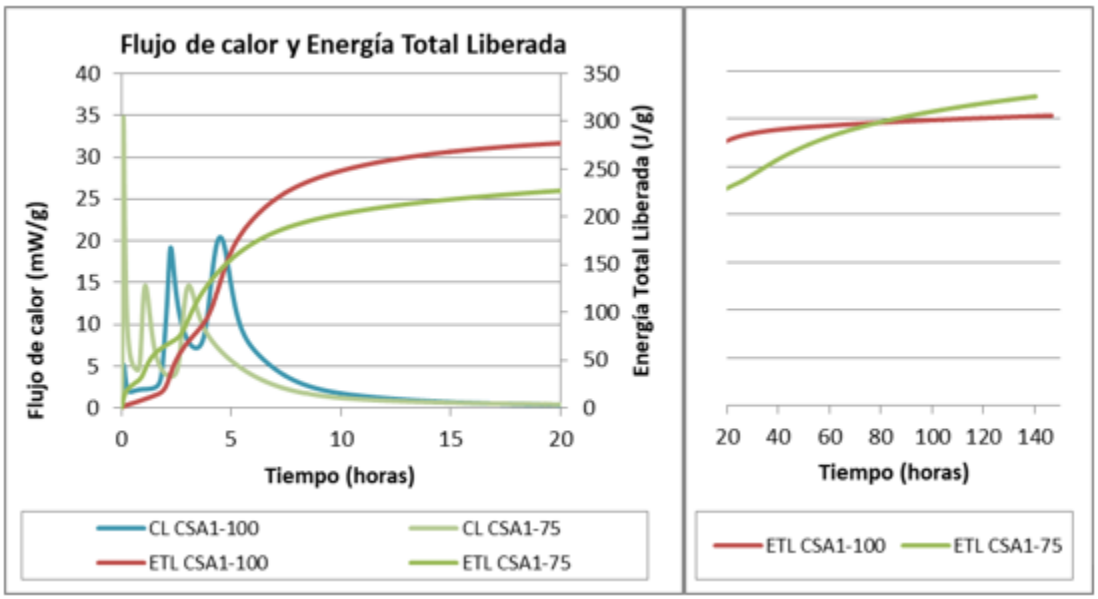


Figura 69. Calorimetrías muestras CSA1-100 y CSA1-75

Es importante tener en cuenta que en los análisis previos los morteros evaluados fueron elaborados conservando un flujo constante, mas relaciones agua-cemento variables que, como se vio en el capítulo 4.2.2.3, pueden afectar los resultados de resistencia a compresión. Al analizar los resultados a compresión (Figura 70) con relación agua-cemento constante es posible observar que para el cemento híbrido CSA1-75 a la edad de 1 día se alcanza un 77 % de su resistencia a compresión a 28 días de curado, con respecto al 89 % que se alcanza a la misma edad para la muestra CSA1-100, que sería su referente sin adición. En el caso de los otros dos cementos híbridos de composición cercana, CSA2-75 y CSA3-75, a 1 día de hidratación estos han alcanzado un 73 % y 76 %, respectivamente de sus resistencias a compresión a 28 días de curado, mientras que sus referentes sin adición ya alcanzaron el 100 %. Lo anterior permite concluir que la adición del 25% de OPC a los tres tipos de cementos CSA estudiados disminuye la velocidad de endurecimiento de cada uno en promedio un 25 %, conservando sus diferencias iniciales en resistencia, es decir, una ascenso gradual según la cantidad de yelemita que es la responsable de las resistencias iniciales.

A los 28 días de curado se obtienen mayores resistencias a compresión para las mezclas elaboradas con cementos CSA2 y CSA3 (19 % y 26 %, respectivamente), mientras que para la muestras con cementos CSA1 los resultados permanecen prácticamente iguales, evidenciando que las disminuciones en las resistencias de estas mismas muestras presentadas en la Figura 42 corresponden a la mayor relación agua-cemento utilizada para la elaboración de las mismas.

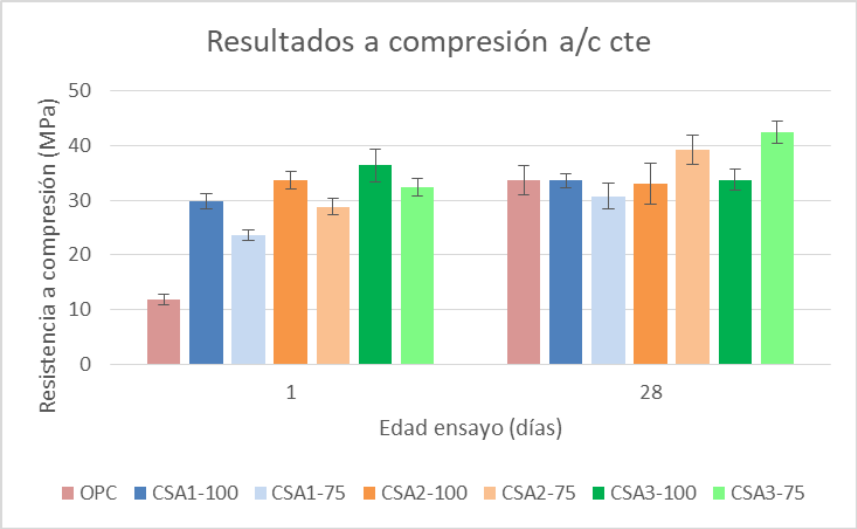


Figura 70. Resistencia a compresión a/c constante: OPC y cementos CSA 100 % y 75 %

La adición de un 25 % de OPC a cementos CSA con altos porcentajes de yelemita representa disminución de resistencias iniciales (1 día) y un incremento de alrededor del 20 % en las resistencias a compresión a los 28 de curado, pero en el caso del cemento CSA1, que es un cemento con un bajo porcentaje de yelemita y adición de calcita, no se observó aumento en la resistencia a esta edad. Si se hace referencia con respecto al OPC solo y no respecto a los cementos CSA al 100 %, sí se tiene una ventaja significativa a 1 día de curado, ya que se obtienen resistencias del 199 % para la CSA1-75 y de 243 % y 273 % para CSA2-75 y CSA3-75. Estos incrementos se reducen a los 28 días para dos últimas muestras mencionadas pasando a 116 % y 126 %, respectivamente. Estos resultados coinciden con los estudios expuestos por Gastaldi (Gastaldi, Canonico, Capelli, Bianchi, et al. 2011b) en la mezcla OPC-CSA con mayor contenido de cemento CSA (60 %), la adición de este 40 % de OPC hace que las resistencias a compresión sean disminuidas en todas las edades con respecto al CSA, e incrementadas a edades iniciales, con respecto al OPC.

La influencia del tipo de CSA en las se aprecia de manera más marcada, especialmente en cuanto a la ralentización de endurecimiento del cemento híbrido CSA1-75, donde es notoria con respecto a los otros dos cementos que tienen composición más cercana.

En el caso de las mezclas de 25 % de CSA con 75 % de OPC, si se comparan con el cemento de mayor contenido, es decir, con el OPC, se encuentra que el comportamiento más similar en cuanto a ganancia de resistencia se tiene para la mezcla CSA1-25, ya que en ambos casos no se tiene resistencia aún a las 6 horas de curado y a las demás edades se tienen porcentajes muy similares con respecto a sus resistencias a compresión a los 28 días de curado (≈ 40 % a 1d, ≈ 60 % a 3d y ≈ 75 % a 7d). Aunque la ganancia de resistencia se hace gradualmente, las resistencias de este cemento híbrido son menores que las del OPC, especialmente a 1 y 3 días donde disminuyen en un 25 % aproximadamente, y a 28 días donde la resistencia es inferior en un 18 %. Esta disminución podría atribuirse a las diferencias mineralógicas, ya que de acuerdo con el capítulo 4.1.3, ambas muestras tienen en común los productos de hidratación etringita, portlandita. C-S-H y fases AFm, sin embargo, en los análisis cualitativos de DRX se encontró que la portlandita está en una proporción inferior, lo cual fue confirmado por los análisis termogravimétricos en los cuales se pudo calcular el porcentaje de esta fase (Tabla 8) encontrando que pasó de 17 % en el OPC-100 a 7 % en el CSA1-25. El porcentaje de agua ligada a hidratos es ligeramente mayor para el OPC que

para el CSA1-25, sin embargo, la disminución de resistencia confirma las diferencias en los porcentajes de las fases.

Los cementos híbridos CSA2-25 y CSA3-25 tienen un endurecimiento lento (≈ 13 % a los 3 días y ≈ 20 % a los 7 días). Al ser comparados con su componente mayoritario, el OPC, se encuentra que estas mezclas presentan mayor resistencia a las 6 horas de curado, pero de ahí en adelante las resistencias son siempre menores, y a los 28 días de curado las dos mezclas son menores en aproximadamente 25 %. Al realizar el análisis con las muestras elaboradas con relación agua-cemento constante se encuentra que a 1 día de curado el OPC que fue mezclado con un 25 % del cemento CSA1 (CSA1-25) tiene igual resistencia que el OPC, pero las mezclas con cementos CSA 2 y CSA3 tuvieron una disminución cercana al 50 %. Sin embargo a los 28 días de curado las resistencias a compresión del OPC solo y mezclado con 25 % de cada uno de los cementos CSA arrojan resultados estadísticamente iguales. Estos hallazgos pueden ser visualizados para mayor claridad en la Figura 71.

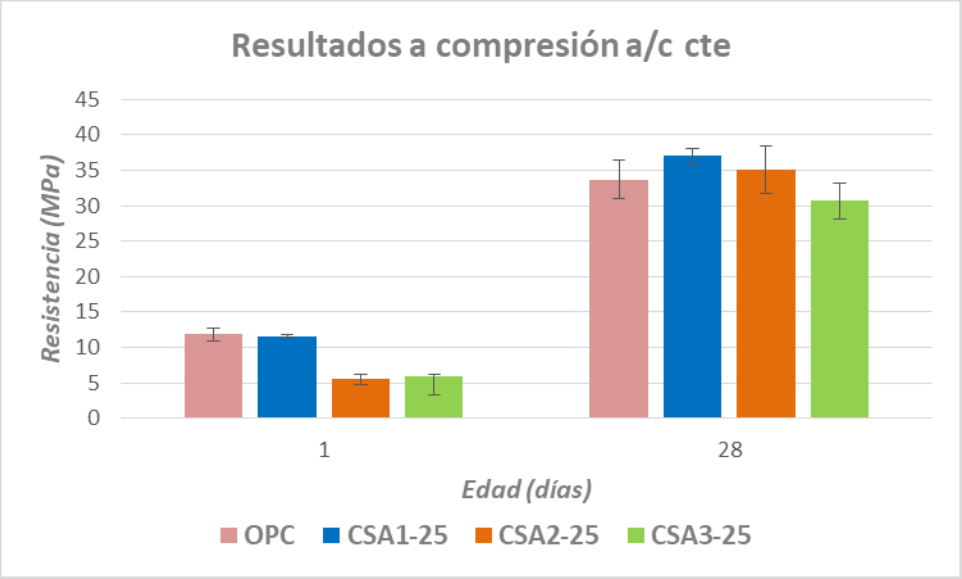


Figura 71. Resistencia a compresión a/c constante: OPC y cementos CSA 25 %

Durabilidad

Los ensayos de durabilidad indicaron que los cementos híbridos con contenido del 25 % de CSA fueron los que sufrieron gran afectación en el ataque por sulfatos, llegando a la rotura y destrucción de las probetas. Los cementos híbridos en los cuales el porcentaje de CSA era mayoritario (75 %) no mostraron afectación al ataque por sulfatos en el tiempo evaluado. Mineralógicamente la principal diferencia entre las mezclas al 75 % de CSA y al 25 % es la presencia de portlandita en las últimas y de estratlingita en las primeras.

El cemento híbrido CSA2-25 fue el primero en presentar expansión visible, una semana después se observó la expansión del híbrido CSA3-25. Ya que las diferencias en composición para estas dos mezclas son mínimas, según se presentó al comienzo de este capítulo, las diferencias podrían atribuirse a la mayor relación agua-cemento utilizada para la elaboración de los morteros de una mezcla con respecto a la otra (a/c CSA2-25 = 0.61 y a/c CSA3-25 = 0.57). En el caso de la mezcla CSA1-25 hay diferencias más significativas en composición y así mismo la relación agua-cemento es menor (0.55) con respecto a las otras dos mezclas. Los resultados de succión capilar tienen total coherencia con los ensayos de expansión por sulfatos, ya que las absorciones se dan en el mismo orden en el cual se dio la expansión. Se presume que adicional a la menor relación agua-cemento, la calcita presente en la mezcla CSA1-25 pudo producir mayor densificación de la matriz cementante produciendo un mejor comportamiento con respecto a las otras dos mezclas.

Las imágenes obtenidas mediante SEM para la mezcla CSA1-25 tras el ataque por sulfatos permitieron evidenciar disminución en el tamaño de las agujas de etringita y formación de geles que se presumen son de aluminato de calcio hidratado. En el caso de las imágenes obtenidas para la mezcla CSA2-25 a los 28 días se observan también geles de aluminato de calcio hidratado y gel M-S-H. A los 56 días, cuando ya se había generado la rotura, el principal hallazgo corresponde a etringita con apariencia de bolas de pelo sueltas, aglomeradas unas sobre otras y no se observa que están conectadas a través de una matriz cementante, por lo que se atribuye a este fenómeno la desintegración de las probetas. Adicionalmente se observó la presencia de M-S-H y yeso que indican la conversión de hidróxido de calcio en este último y posiblemente en brucita, aunque no fue observada en las imágenes SEM. El yeso junto con el M-S-H son características del ataque por

sulfato de magnesio a cementos Pórtland. En la mezcla CSA3-25 se encontró una formación similar a la hallada en la muestra CSA2-25.

De acuerdo con los análisis anteriores puede concluirse que para la muestra CSA-2-25 el daño de la pasta cementante, tras el ataque por sulfatos, es causado principalmente por la formación de etringita en forma de bolas pelo que no posee resistencia alguna, la formación de portlandita en yeso y la formación de M-S--H debido al a descomposición del gel C-S-H. No se observa brucita. En el caso de la muestra CSA3-25 se encontró el mismo proceso de descomposición de la etringita en bolas enmarallañadas y la presencia de geles. Mientras que en la muestra CSA1-25 se observaron las fases identificadas mediante el análisis mineralógico y el comienzo de la formación de geles. Las tres muestras evaluadas, a pesar de sus diferencias en composición de CSA, aparentan tener el mismo proceso de descomposición tras el ataque de sulfato de magnesio y no se alcanzan a marcar causas y diferencias significativas del marcado deterioro. La muestra control OPC, que también contiene portlandita y etringita, no evidenció expansión considerable, no obstante debe tenerse en cuenta que las probetas fueron elaboradas manteniendo un flujo constante, y en el caso del OPC la demanda de agua fue menor a la de las mezclas al 25 % de CSA, lo que teóricamente reduce la porosidad y permeabilidad y en consecuencia el impacto del ataque por sulfatos, por lo que se recomienda para futuras investigaciones utilizar una relación agua-cemento constante y un plastificante con el fin obtener la misma trabajabilidad.

La microscopía electrónica de barrido es un método de caracterización que, como los demás, debe complementarse con otras técnicas de caracterización con el fin de verificar los datos encontrados. Los hallazgos realizados en esta investigación por medio estas imágenes SEM son un primer acercamiento al análisis de la durabilidad mediante el ataque por sulfatos en cementos híbridos OPC-CSA, por lo que para futuras investigaciones se recomiendan técnicas de caracterización adicionales con fin de un mayor entendimiento del fenómeno presentado.

7. Conclusiones y recomendaciones

7.1 Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas tras la realización de esta investigación, teniendo presente el objetivo general de evaluar la mineralogía y el desempeño mecánico y de durabilidad en cementos híbridos de sulfoaluminato de calcio y Pórtland variando el tipo de cemento CSA. Encontrándose información altamente satisfactoria, la cual aún no se halló reportada por la comunidad científica que trabaja esta línea de investigación. Además mencionándose tanto los aspectos positivos como negativos de la metodología utilizada.

Mineralógicamente la adición del 25 % de OPC al cemento CSA1, que era el único de los tres cementos CSA con contenido de calcita, dolomita y cuarzo y con el menor contenido de yelemita, hace que se produzcan las mismas fases hidratadas que en el cemento CSA solo (etringita, monosulfoaluminato, gibsita, hemicarboaluminato), y adicionalmente se obtiene estratlingita producto de la reacciones entre alita y belita con gibsita y agua. En el caso de los cementos CSA 2 y CSA3, que tienen altos contenidos de yelemita, la calcita aportada por el 25 % de OPC en las mezclas reacciona para formar hemicarboaluminato y se conservan las fases hidratadas de estos dos cementos CSA solos (etringita, monosulfoaluminato, gibsita y estratlingita).

La adición del 25 % de los tres tipos de cementos CSA al OPC no modifica la naturaleza de los hidratos formados (C-S-H, etringita, portlandita, fases AFm) a 28 días de hidratación, pero incrementa la proporción de las fases AFt y AFm, mientras que la proporción de portlandita es reducida con respecto al OPC solo. No obstante, a edades tempranas (6 horas, 1 y 3 días) hay un cambio en la composición, presencia de gibsita, que afecta la cinética de hidratación del OPC y las propiedades como liberación de calor y resistencia mecánica para las muestras CSA2-25 y CSA3-25. Los análisis DRX y TG muestran que estas mezclas contienen una baja proporción de portlandita a

edades tempranas, pero todo indica que la gibsita reduce la reactividad de la alita y la belita. Los ensayos complementarios con una mayor proporción de anhidrita revelan que el comportamiento particular de estas mezclas está ligado a la alta relación yelemita/anhidrita. Por lo tanto, es necesario ajustar correctamente la cantidad de sulfato de calcio para cada tipo de cemento CSA para evitar a edades tempranas el estancamiento de la resistencia mecánica, la modificación de hidratos (gibsita, etringita y AFm) y la modificación de la reactividad del cemento Pórtland.

Los tiempos de fraguado de los cementos CSA2 y CSA3 no se vieron afectados por la adición del 25 % de OPC, pero esta adición sí disminuyó a menos de la mitad el tiempo de la mezcla elaborada con el cemento CSA1, debido al aumento de la cinética de hidratación de esta mezcla presuntamente por la mayor cantidad de calcita presente. Los tiempos de fraguado de las tres mezclas OPC-CSA con mayor contenido de OPC (75 %) se disminuyeron en aproximadamente 50 % con respecto al OPC. Este efecto es causado por un aumento drástico en la cinética de hidratación en estas mezclas y la eliminación del periodo durmiente. La menor cantidad de yelemita de la muestra CSA1-25 causa que tenga un mayor tiempo de fraguado y un menor liberación de calor con respecto las otras dos mezclas al 25 % de CSA.

En los estudios con flujo contante y relación a/c variable se encontró que la adición del 25 % de OPC disminuye la resistencia a compresión a los 28 días de curado entre el 30 % y el 40 % a los tres tipos de cementos CSA, en relación con su componente mayoritario. Adicionalmente ralentiza la velocidad de endurecimiento sobre la mezcla CSA1-75. En los cementos híbridos CSA2-75 y CSA3-75 aumenta la velocidad de endurecimiento a las 6 horas, pero provoca una disminución de 29 % y 38 % a los 28 días de curado, respectivamente, al ser comparados con sus referentes sin adición.

Por medio de los ensayos de resistencia a compresión con relación a/c constante se encontró que la adición del 25 % de OPC a los tres tipos de cementos CSA estudiados (mezclas CSA1-75, CSA2-75 y CSA3-75) disminuye la velocidad de endurecimiento de cada uno en promedio un 25 %, conservando sus diferencias iniciales en resistencia, es decir, que a mayor yelemita mayor resistencia a esta edad. Se encontró también que esta adición del 25 % de OPC sobre los cementos CSA2 y CSA3 logró una mejora del 20 % en sus resistencias a 28 días de curado.

En la adición de 25 % de CSA al OPC se encontró que no se afecta la velocidad de endurecimiento de la mezcla con el cemento CSA, pero que la disminuye en todas las edades, y en las mezclas con los cementos de alto contenido de yelemita y la más alta relación yelemita-anhidrita (Y/CŜ) se encontró que no hubo mejoría en la resistencia mecánica entre 1 y 28 días, se observó una baja liberación de calor y un estancamiento en la resistencia a compresión y flexión a estas edades. Los ensayos complementarios con una mayor proporción de anhidrita revelaron que el comportamiento particular de estas mezclas está ligado a la alta relación yelemita/anhidrita. Por lo tanto, es necesario ajustar correctamente la cantidad de sulfato de calcio para cada tipo de cemento CSA para evitar a edades tempranas el estancamiento de la resistencia mecánica, la modificación de hidratos (gibsita, etringita y AFm) y la modificación de la reactividad del cemento Pórtland. Los ensayos con relación a/c constante revelaron que a 28 días no hay cambio en la resistencia del OPC al adicionar 25 % de cualquiera de los tres tipos de CSA. Adicionalmente se encontró que hubo una disminución del 50 % en el día 1 para las mezclas con los cementos CSA con alto contenido de yelemita.

Los ensayos de durabilidad indicaron que las mezclas de 75 % de CSA y 25 % de OPC para cualquiera de los tres tipos de CSA, no sufrieron expansión ni ninguna afectación luego de haber sido atacadas con solución de sulfato de magnesio.

Uno de los hallazgos más importantes de este trabajo fue el descubrimiento del efecto que tuvieron morteros sometidos al ataque por sulfatos sobre las mezclas 25 % de CSA y 75 % de OPC en los ensayos de durabilidad con cualquiera de los tres tipos de cementos CSA, en los cuales se evidenció la destrucción de las probetas en tiempos muy cortos. La mezcla con menor resistencia al ataque por sulfato de magnesio fue la CSA2-25, seguida de la CSA3-25, pero ante la similitud en composición, las diferencias se atribuyeron a la mayor relación a/c con la que se elaboraron las probetas de la primera mezcla en mención. La mezcla CSA1-25 fue la que resistió por más tiempo, lo que se atribuyó a la mayor densificación de la matriz cementante causada por la cantidad adicional de calcita presente en ella.

Las imágenes SEM permitieron visualizar la formación de etringita, confirmada por EDX, con apariencia de bolas de pelo aglomeradas una sobre la otra a las que se les atribuye una de las causas de la expansión y rotura. Así mismo se atribuye al yeso observado y al gel M-S-H.

7.2 Recomendaciones

Teniendo presente todos los resultados obtenidos mediante este trabajo, se presentaron una serie de dudas e inconvenientes que abren campo a nuevas investigaciones en las mezclas OPC-CSA

Las principales recomendaciones que se plantean para trabajos futuros de investigación en esta línea son:

- Que el investigador sintetice los cementos para garantizar que se utilizan las mismas materias primas y para poder obtener los porcentajes deseados de yelemita y fases secundarias.
- Utilizar plastificante con el fin de tener la misma trabajabilidad e igual relación agua-cemento; también para mejorar los tiempos de fraguado, en especial si se quieren estudiar las mezclas OPC-CSA al 50 %.
- Evaluar la incidencia del polimorfismo de la fase yelemita en cada uno de los cementos CSA estudiados, ya que se cree puede tener influencia en el comportamiento de las mezclas.
- Realizar análisis cuantitativos de fases por medio RIETVELD y/o diferentes técnicas de caracterización que permitan la cuantificación y comparación en las mezclas.
- Realizar análisis de durabilidad de las mezclas al 25 % de CSA y al OPC con la misma relación agua-cemento y emplear otras técnicas de caracterización para entender más a fondo el proceso por el que ocurre la descomposición.

Bibliografía

Alejandro Giraldo, Manuel M, and Jorge Iván Tobón. 2006. “Evolución Mineralógica Del Cemento Portland Durante El Proceso De Hidratación.” *Dyna* 73(148): 69–81. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614807.

Aranda, M. A.G., and A. G. De la Torre. 2013. “Sulfoaluminate Cement.” In *Eco-Efficient Concrete*, Elsevier, 488–522. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857094247500189.

Beretka, J., M. Marroccoli, N. Sherman, and G. L. Valenti. 1996. “The Influence of C4A3S Content and W/S Ratio on the Performance of Calcium Sulfoaluminate-Based Cements.” *Cement and Concrete Research* 26(11): 1673–81.

Boden, T.A., G. Marland, and R.J. Andres. 2017. Carbon Dioxide Information Analysis Center Oak Ridge National Laboratory USA Oak Ridge TN Department of Energy *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions*. http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/overview_2006.html.

Bonavetti, V. L., V. F. Rahhal, and E. F. Irassar. 2001. “Studies on the Carboaluminate Formation in Limestone Filler-Blended Cements.” *Cement and Concrete Research* 31(6): 853–59.

Bonen, David, and Menashi D Cohen. 1992. “Magnesium Sulfate Attack on Portland Cement Paset- II. Chemical and Mineralogical Analyses.” *Cement and Concrete Research* 22: 707–18.

Burris, Lisa E., and Kimberly E. Kurtis. 2018. “Influence of Set Retarding Admixtures on Calcium Sulfoaluminate Cement Hydration and Property Development.” *Cement and Concrete Research* 104(November 2017): 105–13. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.11.005.

Cau Dit Coumes, Céline et al. 2009. “Calcium Sulfoaluminate Cement Blended with OPC: A Potential Binder to Encapsulate Low-Level Radioactive Slurries of Complex Chemistry.” *Cement and Concrete Research* 39(9): 740–47. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609001380 (April 8, 2014).

Chaunsali, Piyush, and Paramita Mondal. 2015. “Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends.” *Journal of the American Ceramic Society* 98(8): 2617–24.

———. 2016. “Physico-Chemical Interaction between Mineral Admixtures and OPC-Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cements and Its Influence on Early-Age Expansion.” *Cement and Concrete Research* 80(December 2015): 10–20.

Chen, Irvin a., Craig W. Hargis, and M. C G Juenger. 2012. “Understanding Expansion in Calcium Sulfoaluminate-Belite Cements.” *Cement and Concrete Research* 42(1): 51–60. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.010.

Diamond, S. 1976. “Cement Paste Microstructure an Overview at Several Levels.” In *Proc. Conf. Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, , 2–30.

García-Maté, Marta et al. 2012. “Rheological and Hydration Characterization of Calcium Sulfoaluminate Cement Pastes.” *Cement and Concrete Composites* 34: 684–91.

———. 2015. “Effect of Calcium Sulfate Source on the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Eco-Cement.” *Cement and Concrete Composites* 55: 53–61.

Gartner, Ellis. 2004. “Industrially Interesting Approaches to ‘Low-CO2’ Cements.” *Cement and Concrete Research* 34(October 2003): 1489–98.

Gastaldi, D, F Canonico, L Capelli, M Bianchi, et al. 2011a. “Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate Cement Alone and in Mixture with Portland Cement.” *13th International Congress on the Chemistry of Cement.* (January): 1–7.

Glasser, F P, and L Zhang. 2001. “High-Performance Cement Matrices Based on Calcium Sulfoaluminate-Belite Compositions.” *Cement and Concrete Research* 31(12): 1881–86.

Hanein, Theodore, Jose Luis Galvez-Martos, and Marcus N. Bannerman. 2018. “Carbon Footprint of Calcium Sulfoaluminate Clinker Production.” *Journal of Cleaner Production* 172: 2278–87. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.183.

Harold, F, and W Taylor. 1997. 20 Cement and Concrete Composites *Cement Chemistry*. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946598000237.

Hewlett, Peter. 2004. 58 Science *Lea" s Chemistry of Cement and Concrete*. http://www.dbpia.co.kr/view/ar_view.asp?arid=1536305.

Al Horr, Yousef, Ammar Elhoweris, and Esam Elsarrag. 2017. “The Development of a Novel Process for the Production of Calcium Sulfoaluminate.” *International Journal of Sustainable Built Environment* 6(2): 734–41. https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2017.12.009.

Imbabi, Mohammed S., Collette Carrigan, and Sean McKenna. 2012. “Trends and Developments in Green Cement and Concrete Technology.” *International Journal of Sustainable Built*

Environment 1(2): 194–216. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212609013000071.

Janotkaa, I., L'. Krajcıia, A. Ray, and S.C. Mojumdarc. 2003. 33 *The Hydration Phase and Pore Structure Formation in the Blends of Sulfoaluminate-Belite Cement with Portland Cement*.

Juenger, M. C G, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker. 2011. "Advances in Alternative Cementitious Binders." *Cement and Concrete Research* 41(12): 1232–43. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012.

Juilland, Patrick, Emmanuel Gallucci, Robert Flatt, and Karen Scrivener. 2010. "Dissolution Theory Applied to the Induction Period in Alite Hydration." *Cement and Concrete Research* 40(6): 831–44. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000027X (September 30, 2014).

Kurdowski, W., and a. Thiel. 1981. "On the Role of Free Calcium Oxide in Expansive Cements." *Cement and Concrete Research* 11(1): 29–40.

Lee, Seung-Tae. 2007. "Performance Deterioration of Portland Cement Matrix Due to Magnesium Sulfate Attack." *KSCE Journal of Civil Engineering* 11(3): 157–63. http://link.springer.com/10.1007/BF02823896.

Liu, Zanqun, Xiangning Li, Dehua Deng, and Geert De Schutter. 2016. "The Damage of Calcium Sulfoaluminate Cement Paste Partially Immersed in MgSO4 Solution." *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 49(1–2): 719–27. http://dx.doi.org/10.1617/s11527-015-0532-7.

Martin, Lukas H J, Frank Winnefeld, Christian J. Müller, and Barbara Lothenbach. 2015. "Contribution of Limestone to the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement." *Cement and Concrete Composites* 62: 204–11. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.07.005.

Mehdipour, Iman, and Kamal H. Khayat. 2018. "Enhancing the Performance of Calcium Sulfoaluminate Blended Cements with Shrinkage Reducing Admixture or Lightweight Sand." *Cement and Concrete Composites* 87: 29–43. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.12.001.

Mehta, P.K., and Communicated D M Roy. 1973. "Mechanisms of Expansion Associated with Ettringite Formation." *Cement and Concrete Research* 3: 1–6.

Morin, V et al. 2011. "Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite Cement : Aether TM."

13th International Congress on the Chemistry of Cement.: 1–7.

Olivier, Jos G. J. (PBL), Greet (EC-JRC) Janssens-Maenhout, Marilena (EC-JRC) Muntean, and Jeroen A. H. W. (PBL) Peters. 2016. "Trends in Global CO2 Emissions: 2016 Report." *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency & European Commission's Joint Research Centre (JRC)*: 86. http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news_docs/jrc-2016-trends-in-global-co2-emissions-2016-report-103425.pdf.

Pelletier-Chaignat, Laure et al. 2011. "Influence of the Calcium Sulphate Source on the Hydration Mechanism of Portland Cement-Calcium Sulphoaluminate Clinker-Calcium Sulphate Binders." *Cement and Concrete Composites* 33(5): 551–61. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.005.

Pelletier, Laure, Frank Winnefeld, and Barbara Lothenbach. 2010. "The Ternary System Portland Cement–calcium Sulphoaluminate Clinker–anhydrite: Hydration Mechanism and Mortar Properties." *Cement and Concrete Composites* 32(7): 497–507. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510000594 (October 15, 2014).

Péra, J., and J. Ambroise. 2004. "New Applications of Calcium Sulfoaluminate Cement." *Cement and Concrete Research* 34(4): 671–76. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603003764 (April 4, 2014).

Roy, Communicated D M. 1973. "MECHANISM OF EXPANSION ASSOCIATED WITH ETTRINGITE FORMATION." 3.

Le Saoût, Gwenn et al. 2013a. "Hydration of Portland Cement with Additions of Calcium Sulfoaluminates." *Cement and Concrete Research* 43: 81–94. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612002244 (September 19, 2014).

Su, M., D. Junan, W. Zongdao, and L. Xiaoxin. 1992. "Research on the Chemical Composition and Microstructures of Sulpho-Aluminate Cement Clinker." In *9th International Congress on the Chemistry of Cements, New Delhi, India, Vol. II, Nov. 23–28,* New Delhi, India, 94–100.

Trauchessec, R. et al. 2015. "Hydration of Ordinary Portland Cement and Calcium Sulfoaluminate Cement Blends." *Cement and Concrete Composites* 56: 106–14. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005.

Trauchessec, R et al. 2014. "Impact of Anhydrite Proportion in a Calcium Sulfoaluminate Cement and Portland Cement Blend." *Advances in Cement Research* 26(6): 325–33. http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/adcr.13.00051.

V.Kasselouri, and P.Tsakiridis. 1995. “A STUDY ON THE HYDRATION PRODUCTS OF A NON-EXPANSIVE SULFOALUMINATE CEMENT.” *Cement and Concrete Research,* 25(8): 1726–36.

Winnefeld, F, and S Barlag. 2009. “Influence of Calcium Sulfate and Calcium Hydroxide on the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Clinker.” *ZKG international* 62(12): 42–53.

Winnefeld, Frank, and Stefan Barlag. 2009. “Calorimetric and Thermogravimetric Study on the Influence of Calcium Sulfate on the Hydration of Ye’elimite.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101(3): 949–57. http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0582-6 (April 4, 2014).

Winnefeld, Frank, and Barbara Lothenbach. 2010. “Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cements — Experimental Findings and Thermodynamic Modelling.” *Cement and Concrete Research* 40(8): 1239–47. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609002294 (November 13, 2014).

Yiannis, Pontikes, and Snellings Ruben. 2014. “Cementitious Binders Incorporating Residues.” In *Handbook of Recycling*, Elsevier Inc., 219–29. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123964595000209.

Yu, H., L. Wu, W. V. Liu, and Y. Pourrahimian. 2018. “Effects of Fibers on Expansive Shotcrete Mixtures Consisting of Calcium Sulfoaluminate Cement, Ordinary Portland Cement, and Calcium Sulfate.” *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 10(2): 212–21.