

**EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL CEMENTO PÓRTLAND TIPO III
ADICIONADO CON SÍLICE DE DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULA**

TESIS DE PREGRADO

Presentada por:
LAURA MARIA MONTOYA TOBÓN

Ante la
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Para acceder al título de
INGENIERA GEOLÓGA

Director
JORGE IVÁN TOBÓN, M. Sc.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS

ESCUELA DE GEOCIENCIAS Y MEDIO AMBIENTE

Medellín, Junio de 2009

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
INTRODUCCIÓN	8
1. GENERALIDADES	9
1.1. OBJETIVOS	9
1.1.1. Objetivo General	9
1.1.2. Objetivos Específicos	9
1.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
1.2.1. Diferentes tipos de Sílice	10
1.3.1.1. Microsilice (humo de sílice - silica fume)	10
1.3.1.2. Sílice porosa (Pirosil)	10
1.2.2. Cemento Pórtland Tipo III (C)	11
1.2.3. Puzolanas	11
1.2.3.1. Naturales	12
1.2.3.2. Artificiales	12
1.2.4. Actividad Puzolánica	13
1.2.5. Efecto Puzolánico	14
1.2.5.1. Técnicas de Caracterización	14
1.2.5.2. Porosidad	15
1.2.5.3. Norma <i>ASTM C311</i>	15
2. METODOLOGÍA	17
2.1. MATERIALES	17
2.1.1. Cemento Pórtland Tipo III (C)	17
2.1.2. Humo de Sílice (HS)	18
2.1.3. Pirosil (PS)	18
2.1.4. Arena	18
2.1.5. Agua	18
2.1.6. Aditivos	18
2.1.7. Reactivos	19
2.1.8. Otros	19

Continuación CONTENIDO

	pág.
2.2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	19
2.2.1. Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X (FRX)	19
2.2.2. Análisis de Área Superficial (AAS)	19
2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	19
2.2.4. Análisis Termogravimétrico (TG)	20
2.2.5. Homogenización	21
2.2.6. Densidad en Estado Seco	21
2.2.7. Consistencia Normal	21
2.2.8. Tiempos de Fraguado	22
2.2.9. Fluidez	22
2.2.10. Resistencia a la Compresión	23
3. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	24
3.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	24
3.1.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)	24
3.1.2. Análisis de Área Superficial (AAS)	25
3.1.3. Densidad en Estado Seco	26
3.1.4. Difracción de Rayos X (DRX)	26
3.1.5. Análisis Termogravimétrico (TG)	27
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN PASTAS	28
3.2.1. Consistencia Normal y tiempos de fraguado	28
3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	30
3.2.3. Análisis Termogravimétrico (TG)	32
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN MORTEROS	34
3.3.1. Fluidez	34
3.3.2. Resistencia a la Compresión	35
4. CONCLUSIONES	38
4.1. CONCLUSIÓN GENERAL	38
4.2. CONCLUSIONES EN PASTAS	38
4.3. CONCLUSIONES EN MORTEROS	38
5. BIBLIOGRAFÍA	40

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Energía y producción de CO ₂ para las diferentes fases del clinker	16
Tabla 2. Especificaciones técnicas del cemento Pórtland tipo III	17
Tabla 3. Especificaciones técnicas del Humo de Sílice	18
Tabla 4. Especificaciones técnicas del Piroxil	18
Tabla 5. Características del aditivo superplastificante Pozzolith™	19
Tabla 6. Análisis químico FRX del cemento Pórtland tipo III	24
Tabla 7. Análisis de Área Superficial de las materias primas	25
Tabla 8. Densidad en estado seco de los materiales	25
Tabla 9. Demanda de sp para la consistencia normal y tiempos de fraguado en pastas	29
Tabla 10. Resultados del TGA y DTG y fijación del HC ó Portlandita en pastas con diferentes porcentajes de sustitución	32
Tabla 11. Demanda de sp para la fluidez en morteros	34
Tabla 12. Resistencia a la compresión con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS, con sp y a diferentes edades de curado	35
Tabla 13. Índice de Actividad Resistente para la compresión de morteros con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS	36

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama parcial de fases $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Localización de materiales puzolánicos.	12
Figura 2. Equipos de caracterización de materias primas y pastas	19
Figura 3. Equipos de ensayo en estado seco y en pastas	21
Figura 4. Equipos de ensayos en morteros	22
Figura 5. Análisis comparativo AAS de las materias primas	24
Figura 6. Difractograma del Cemento	26
Figura 7. Difractograma Comparativo del HS y PS	26
Figura 8. Termograma del HS	27
Figura 9. Termograma del PS	28
Figura 10. Tiempos de fraguado inicial y final de pastas de cemento con diferentes porcentajes y sustituciones de HS y PS	29
Figura 11. Difractograma de Cemento sin adición a diferentes edades	31
Figura 12. Difractograma de Cemento + 5%HS a diferentes edades	31
Figura 13. Difractograma de Cemento + 10%HS a diferentes edades	31
Figura 14. Difractograma de Cemento + 15%HS a diferentes edades	31
Figura 15. Difractograma de Cemento + 3%PS a diferentes edades	31
Figura 16. Difractograma de Cemento + 5%PS a diferentes edades	31
Figura 17. Termograma de Cemento sin adición a diferentes edades	33
Figura 18. Termograma de Cemento + 5%HS a diferentes edades	33
Figura 19. Termograma de Cemento + 10%HS a diferentes edades	33
Figura 20. Termograma de Cemento + 15%HS a diferentes edades	33
Figura 21. Termograma de Cemento + 3%PS a diferentes edades	33
Figura 22. Termograma de Cemento + 5%PS a diferentes edades	33
Figura 23. Demanda de s_p para la fluidez en morteros	34
Figura 24. Comparativo de Resistencia a la compresión de morteros con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS, con s_p y a diferentes edades de curado	36
Figura 25. Índice de Actividad Resistente para la compresión de morteros con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS	37

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL CEMENTO PÓRTLAND TIPO III ADICIONADO CON SÍLICE DE DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULA

RESUMEN

En este proyecto se identifica la reacción entre sílices de diferentes tamaños de partículas, tal como el humo de sílice (Microsílice) y el piroxil (sílice porosa) y el cemento Pórtland tipo III por métodos de caracterización como Difracción de Rayos X (DRX), Termogravimetría (TG) y ensayos de resistencias mecánicas para cuantificar el incremento en las resistencias a la compresión (*ASTM C311*) y así reconocer y cuantificar las mejoras en las propiedades que le atribuye las diversas sílices a la mezclas cementicias.

Los resultados mostraron que la reacción entre las dos sílices y el hidróxido de calcio del cemento aumentan las resistencias mecánicas, y además hacen que su reacción con el hidróxido de calcio forme complejos de silicatos cálcicos (tobermorita), factor que se ve incrementado en ambos casos por el carácter amorfo de los materiales utilizados y el área superficial, siendo la del piroxil 140 veces mas alta que la del cemento, la cual favorece la reactividad, y aumenta su carácter puzolánico.

Finalmente, las resistencias desarrolladas por el humo de sílice permiten demostrar que después de un 10% de sustitución, esta ya no es efectiva, ya que las resistencias disminuyen frente a una muestra patrón, lo que lleva a concluir que la sustitución óptima de humo de sílice es del 10%; mientras que para el piroxil, las resistencias constituyen un dato prometedor inclusive para adiciones de tan solo 5%, esto debido a la densificación de la matriz que le proporciona mayores resistencias a la compresión con incrementos hasta del 20% a 28 días de curado, pero con la desventaja de que la demanda de agua se incrementa a causa de la reología misma del piroxil.

ABSTRACT

On this Project is identified the reaction between silicas of different particle size, such as the silica fume (Microsilica) and the pirosil (porous silica) and the type III Portland cement using characterization methods such as X ray Diffraction (XRD), Thermal Analysis (TGA) and mechanical resistance to quantify the increase on compressive resistance (ASTM C311) and recognize and quantify the improvements in the properties that are given by the different kinds of silica to the cementious mixes.

The results showed that the reaction between the two silicas and the calcium hydroxide of the cement increase the mechanical properties, and also make that it's reaction with the calcium hydroxide forms complexes of calcium silicates (Tobermorite), factor that is increased in both cases by the amorphous character of the materials used and the surface area, being the pirosil's surface area 140 time higher than the surface area of the cement, which favors the reactivity and increases it's poozolanic character.

Finally, the resistances developed by the silica fume allow to demonstrate that after 10% of substitution, this is no longer effective because the resistance decrease compared to a pattern sample, which leads to conclude that the optimum substitution of silica fume is 10%; while to the pirosil, the resistances are a promising data even for additions of only 5%, this due to the densification of the matrix that gives higher compressive resistances with increases up to 20% after 28 days of curing, but with the disadvantage that the water demand is increased due to de rheology of the pirosil itself.

INTRODUCCIÓN

Con las adiciones activas se busca mejorar propiedades en el cemento Pórtland como el desarrollo de resistencias, el desarrollo de calor de hidratación y la durabilidad. Estas mejoras pueden lograrse de manera aceptable con adiciones más o menos conocidas como el humo de sílice, las cenizas volantes, el metacaolín y las cenizas de la cascarilla de arroz, entre otras.

Cada día a los cementos, como al resto de materiales ingenieriles, se les exige un mejor desempeño en cuanto a la resistencias mecánicas y al ataque de agentes agresores. Es por esto, que algunos investigadores en el mundo han realizado ensayos adicionándoles nanopartículas y sílice ultrafina (Li et al, 2004; Li, 2004; Ye et al, 2005; Colleparidi et al, 2005; Li et al, 2006).

En general los resultados de resistencia mecánica han sido muy prometedores, algunos de los cuales han estado por encima de los obtenidos con la adición más utilizada en el mundo hoy en día que es el humo de sílice (Colleparidi et al, 2004). Es por esto, que se propuso por medio de este proyecto de investigación, evaluar el desempeño mecánico de un cemento Pórtland tipo III de origen colombiano al ser adicionado con sílice de diferentes tamaños de partícula buscando desarrollar un producto nacional de alto desempeño a costos razonables.

1. GENERALIDADES

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General

Evaluar los efectos sobre las propiedades mecánicas de las adiciones de sílice comerciales de diferentes tamaños de partícula y grados de porosidad en un cemento Pórtland Tipo III buscando producir cementos colombianos de alto desempeño.

1.1.2. Objetivos Específicos

Evaluar el efecto sobre el desarrollo de resistencias a la compresión y a la flexión del cemento con los diferentes tipos de adiciones silíceas.

Analizar comparativamente la actividad puzolánica de cada una de las adiciones con base en el desarrollo mineralógico y de resistencia durante el proceso de hidratación del cemento.

1.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presentan los conceptos para introducir al tema de lo que es el efecto puzolánico y su efecto en el cemento de dos tipos de sílice.

1.2.1. Diferentes Tipos de Sílice

1.3.1.1. Microsilice (humo de sílice - silica fume): Subproducto de la reducción del cuarzo de alta pureza con carbón para la producción de silicio metálico o aleaciones de ferrosilicio, este proceso se lleva a cabo a muy alta temperatura (superior a los 2000 °C) en hornos de arco eléctrico y en él se generan humos que contienen micropartículas esféricas de dióxido de silicio formadas por oxidación y condensación de los gases silicios y son colectados por filtración de estos, es por esto que el material es llamado humo de sílice (Massazza en Hewlett, 1998; Sokkary, Assal & Kandeel, 2004).

El material que es extremadamente fino ($0.1 \mu\text{m} \rightarrow 100$ veces más pequeño que el cemento – presenta un área superficial específica de 20 - 25 m^2/g en promedio), esto sumado a su alto contenido de sílice amorfa hace que sea un material puzolánico altamente reactivo. Se usa entre el 5 y 12% en peso, Su utilización está regida por la norma ASTM 1240.

El humo de sílice se usa en el cemento porque:

- Proporciona alta resistencia (alta resistencia 80Mpa y muy alta resistencia 120+ MPa) y baja permeabilidad por la densificación de la matriz en los concretos al ser llenados los poros –efecto físico y químico- (Fidjestol and Lewis in Hewlett, 1998).
- Tiene una muy alta reactividad puzolánica, especialmente a edades tempranas, lo que incrementa el requerimiento de agua para una trabajabilidad dada o requiere el uso de superplastificantes (Almeida and Sichier, 2005), es tal vez la más reactiva de las adiciones comúnmente utilizadas (Fidjestol and Lewis in Hewlett, 1998).
- La cantidad y tasa de exudación se reduce sustancialmente.
- Extiende el tiempo de fraguado inicial y final a 20 °C (Heikal et al, 2005)
- Un concreto adicionado con microsílíce es tan resistente al ataque de los sulfatos como uno elaborado con un cemento resistente al ataque de los sulfatos (Fidjestol and Lewis in Hewlett, 1998). Sin embargo, no es tan efectiva como el metacaolín, la escoria de alto horno y la cenizas volantes en la eliminación de la expansión atribuible a la formación de etringita secundaria (Ramlochan et al, 2004)

1.3.1.2. Sílice porosa (Pirosil): Sílice Precipitada sintética ampliamente usada como agente fluidificante y anti-apelmazante en la industria alimenticia debido a su reducido tamaño de partícula y naturaleza higroscópica. Es de estructura amorfa, compuesta en un 98% mínimo de dióxido de Silicio (SiO_2 anhídrica).

1.2.2. Cemento Pórtland Tipo III

El cemento es la materia prima más utilizada para la construcción en nuestro país, es un producto artificial resultante de la calcinación de mezclas homogéneas de caliza y arcilla, obteniéndose un material llamado clinker, constituido por silicatos y aluminatos de calcio anhidros, el cual se mezcla y muele con yeso.

El cemento Pórtland es un cemento hidráulico compuesto principalmente de silicatos de calcio, que fraguan y endurecen al reaccionar químicamente con el agua. En el curso de esta reacción, denominada hidratación, el cemento se combina con el agua para formar una pasta, y cuando le son agregados arena y grava triturada, se forma lo que se conoce como el material más versátil utilizado para la construcción, el concreto.

El clinker, la materia prima para producir el cemento, se alimenta a los molinos de cemento junto con mineral de yeso, el cual actúa como regulador del fraguado. La molienda conjunta de éstos materiales produce el cemento.

El cemento gris tipo III desarrolla altas resistencias a edades tempranas, a 3 y 7 días. Esta propiedad se obtiene al molerse el cemento más finamente durante el proceso de molienda.

Su utilización se debe a necesidades específicas de la construcción, como cuando una obra tiene que ponerse en servicio muy rápidamente, en el caso de carreteras y autopistas.

1.2.3. Puzolanas

Básicamente, las puzolanas se definen como un material silíceo o silico – aluminoso que por si mismo posee poco o ningún valor cementicio, pero finamente molido y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de cálcico $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a temperatura ordinaria y forma compuestos de propiedades cementantes.

En general, las puzolanas presentan grandes ventajas al reaccionar con cementos aumentando resistencias mecánicas y mejorando la durabilidad de las mezclas, sin embargo, se hace necesario el control de su comportamiento identificando la variación en las propiedades como calor de hidratación, desarrollo del fraguado y la durabilidad.

La clasificación más común de las puzolanas, se refiere a su origen natural o artificial. Las puzolanas naturales no requieren ningún tratamiento inicial aparte de la molienda, mientras las puzolanas artificiales resultan de modificaciones químicas o estructurales de materiales que no necesariamente poseen propiedades puzolánicas iniciales. De esta manera, las puzolanas se pueden clasificar en naturales y artificiales:

1.2.3.1. Naturales

- Cenizas volcánicas
- Tufas o tobas volcánicas
- Tierras de diatomeas (diatomitas)

1.2.3.2. Artificiales

- Cenizas volantes
- Arcillas activadas térmicamente
- Microsílice (humo de sílice)
- Cenizas de cáscara de arroz
- Escoria de Alto Horno o de fundición (también utilizadas como material cementicio)

Las Puzolanas Artificiales son generalmente subproductos industriales y materiales tratados térmicamente, como el fluido de craqueo catalítico (FC3R) o el metacaolín (MC), los cuales no presentan ningún tipo de actividad puzolánica hasta el momento en que su estructura cristalina es destruida o transformada mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 800 y 900 °C.

La Figura 1 muestra un esquema donde se ubican las diferentes puzolanas de interés de acuerdo a su composición de SiO_2 y Al_2O_3 . Siendo el humo de sílice, las escorias de alto horno, el metacaolín y las cenizas volantes, las puzolanas mejor identificadas respecto a su reactividad y acción puzolánica en las investigaciones realizadas hasta ahora a nivel internacional.

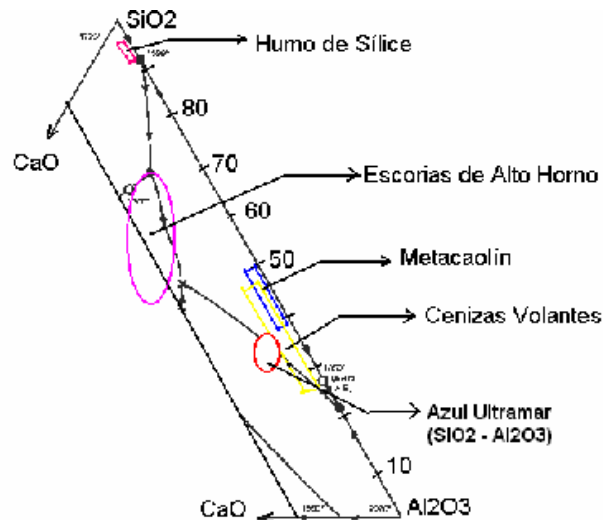


Figura 1. Diagrama parcial de fases $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Localización de materiales puzolánicos.

1.2.4. Actividad puzolánica

El término “actividad puzolánica” cubre todas las reacciones que ocurren entre los componentes activos de las puzolanas, el HC y el agua. El progreso de la reacción puzolánica es comúnmente evaluada en términos de la disminución de la cal libre en el sistema.

La actividad puzolánica incluye dos parámetros, el contenido máximo de HC que una puzolana puede combinar y la tasa a la cual esta combinación ocurre. Ambos factores dependen de la naturaleza de las puzolanas y más precisamente de la calidad y la cantidad de las fases activas.

Puzolana + cal + agua \rightarrow Silicatos y aluminatos de calcio hidratados adicionales a los producidos por el cemento.

La actividad puzolánica depende de varios factores, entre ellos:

- Naturaleza de las fases activas.
- Contenido de sílice.
- Contenido de puzolana.
- La proporción HC/ puzolana de la mezcla.
- Curado lento.

Adicionalmente, la proporción de la combinación depende de otros factores:

- Área superficial de la puzolana.
- Proporción agua/sólido de la mezcla
- Temperatura.

Los productos de reacción puzolana/HC son generalmente del mismo tipo que los productos de hidratación del cemento Pórtland: silicatos cálcicos hidratados (CSH), aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y silico – aluminatos cálcicos hidratados (CSAH). Al añadir una puzolana al cemento Pórtland, ésta reacciona con el hidróxido de calcio hidratado ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ o portlandita), formado en la hidratación de los silicatos de calcio anhidros C3S y C2S, disminuyendo así el contenido final de portlandita en la mezcla. Esta reacción llega a materializarse después de los 7 o 15 d de producida la mezcla (dependiendo de la puzolana) y da lugar a modificaciones en las reacciones de hidratación, en cuanto a velocidad, composición y microestructura de las fases hidratadas.

1.2.5. Efecto puzolánico

El efecto puzolánico es el conjunto de consecuencias derivadas de la reacción puzolánica y es de acuerdo a este parámetro que se mide dicha reacción.

Existen varios métodos que permiten identificar el efecto puzolánico, desde técnicas de caracterización como análisis térmicos y difracción de rayos X, hasta ensayos bajo normas u otro tipo de tratamientos de laboratorio que permiten identificar la evolución de la reacción. Entre las técnicas y métodos más utilizados, tenemos:

1.2.5.1. Técnicas de Caracterización

La fijación del HC se mide generalmente por métodos de caracterización de análisis térmicos como TGA (Termogravimetría) y por difracción de rayos X (DRX). Estas técnicas permiten evaluar cualitativa o cuantitativamente el contenido de agua entre 425 a 600 °C, temperatura a la cual el HC se deshidrata, o para el caso del DRX de 5 ° a 60 ° 2θ rango en que se visualizan picos de minerales característicos de las fases hidratadas que contribuyen con el aumento de las resistencias y la fijación del HC, permitiendo identificar cuál es el contenido de éste componente en la mezcla de cemento con puzolana, de manera que al aplicar éstas técnicas a diferentes edades de curado se puedan conocer los dos parámetros que incluye la actividad puzolánica, el contenido máximo de HC que la puzolana puede combinar y la proporción a la cual esta combinación ocurre. Ambos factores dependen de la naturaleza de las puzolanas y más precisamente de la calidad y la cantidad de las fases activas. La aplicación de estas técnicas se ha dado en diversos estudios con todo tipo de puzolanas.

$$CalFijada(\%) = \frac{CH_0 - CH_p}{CH_0} * 100 \quad (1)$$

Donde:

CH₀: cantidad inicial de hidróxido de calcio

CH_p: cantidad de hidróxido de calcio en la pasta a un determinado tiempo de curado

$$\%CalFijada = \frac{[CH_C * C_{\%}] - CH_I}{[CH_C * C_{\%}]} * 100 \quad (2)$$

Donde:

CH_C: cal presente en la pasta control

CH_I: cal presente en la pasta con adición

C_%: proporción de cemento presente en la pasta sustituida

Y a su vez de acuerdo con la fórmula 3, CH corresponde a :

$$CH = \frac{H}{PM_H} PM_{CH} \quad (3)$$

Donde:

H: pérdida de agua en el pico correspondiente al hidróxido de calcio

PM: peso molecular del agua (H) y del hidróxido de calcio (CH) respectivamente

La ecuación (1) permite ver la diferencia entre el porcentaje de cal presente en el cemento con y sin reemplazo del material puzolánico y la fijación del hidróxido de calcio al evaluar diferentes edades de hidratación.

1.2.5.2. Porosidad

Adicionalmente, existen otros parámetros que pueden indicar la reactividad o evolución de la reacción, se trata de la porosidad total y el diámetro de poros de las pastas, debido a que la reacción del HC con la puzolana produce más gel de C-S-H que rellena los poros, dándole una mayor densidad y por lo tanto una mayor impermeabilidad a las mezclas. Este es otro método también muy utilizado para la identificación del efecto puzolánico aplicado.

1.2.5.3. Norma ASTM C311 [26]

Esta norma *ASTM (American Society of Testing Materials)* permite hacer una relación del incremento de las resistencias a compresión del cemento con puzolana y el cemento sin puzolana, utilizando la fórmula 4:

$$IAR = \left(\frac{A}{B} \right) \times 100 \quad (4)$$

Donde:

- A:** Promedio de la resistencia a compresión de los cubos mezclados (puzolana y cemento)
B: Promedio de la resistencia a compresión de las muestras control (sólo cemento)
IAR: Índice de actividad resistente.

Todos estos métodos que determinan el efecto puzolánico son utilizados en las diferentes investigaciones, bien sea porque unos se utilizan en morteros, otros sólo en pastas, o bien sea, por la razón de que unos están normalizados y otros no, o por la facilidad o factibilidad de su realización, sin embargo, todos los métodos siguen siendo efectivos para la identificación del efecto puzolánico, aunque lo más acertado es la combinación de varios de ellos para identificar la reacción y permitir sacar relaciones más acertadas sobre el efecto puzolánico.

En esta investigación utilizaremos análisis de resistencias de acuerdo con la norma *ASTM C311* y análisis mineralógico como difracción de rayos X (DRX) y Termogravimetría (TG), para identificar y correlacionar acertadamente la reacción de los diferentes tipo de sílice con el cemento Pórtland tipo III, y las fases que contribuyen con el desarrollo de las resistencias.

La Tabla 1 evidencia la energía necesaria (kJ/kg) y liberación de CO₂ (kg/mol) que originan la producción de las fases elementales en la fabricación del cemento, donde la formación de alita, la fase más importante en la fabricación del OPC (cemento Pórtland ordinario), posee valores más altos que los demás componentes, consumiendo 45 % más de energía, y produciendo más del doble de CO₂ que la belita.

Tabla 1. Energía y producción de CO₂ para las diferentes fases del clinker.
Glasser F. P. *et al.*

Componente	ΔH formación (kJ/kg)	Liberación de CO₂ (kg/mol)
C3S	1848	0.58
CA	1030	0.28
C2S	1030	0.51
C4A3S	800	0.22

2. METODOLOGÍA

Para el desarrollo del proyecto de investigación **”EVALUACION DEL DESEMPEÑO DEL CEMENTO PORTLAND TIPO III ADICIONADO CON SILICE DE DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTICULAS”**, inicialmente se realizó la caracterización a las materias primas (cemento C, Humo de Sílice HS, Piroxil PS), y se continuó con la elaboración de pastas de cemento tipo III con reemplazos de 5 %, 10 % y 15 % de Humo de Sílice y de 3 % y 5 % de Piroxil, para realizar un seguimiento a la mineralogía por métodos de caracterización como DRX (difracción de rayos X) y TGA (termogravimetría), y adicional a esto, se trabajaron morteros de cemento con sustituciones similares a las de las pastas para relacionar los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión con la mineralogía encontrada en las pastas de cemento. Todos estos procedimientos se evaluaron a diferentes edades de hidratación en pastas y de curado en morteros para hacer un seguimiento del comportamiento.

A continuación se describen de manera detallada los materiales, procedimientos y equipos utilizados en la experimentación.

2.1. MATERIALES

2.1.1. CEMENTO PORTLAND TIPO III (C)

El cemento utilizado en esta investigación para la elaboración de morteros y pastas es el cemento Pórtland gris tipo III suministrado por Argos S. A. A continuación, en la tabla 2 se da cuenta de sus principales propiedades físicas y químicas.

Tabla 2. Especificaciones técnicas del cemento Pórtland tipo III

PROPIEDADES	VALOR	PROPIEDADES	VALOR
Físicos		Químicos	
< 3 um (%)	29,95	SiO ₂ (%)	20,73
3-30 um (%)	69,93	Al ₂ O ₃ (%)	4,50
>30 (%)	0,13	Fe ₂ O ₃ (%)	3,86
R 45 um %	0,39	CaO (%)	63,40
BLAINE cm ² /g	4904	MgO (%)	2,51
CN %	29,08	Na ₂ O (%)	0,12
FRAG INICIAL	112	K ₂ O (%)	0,21
FRAG FINAL	210	SO ₃ (%)	1,77
1 DIA Mpa	20,65	P.P.C (%)	2,99
3 DIAS Mpa	31,87	Cal libre (%)	0,93
7 DIAS Mpa	43,14		

2.1.2. HUMO DE SILICE (HS)

El humo de sílice utilizado fue suministrado por BASF Construction Chemicals. Las propiedades físicas y químicas son las siguientes (Tabla 3):

Tabla 3. Especificaciones técnicas del Humo de Sílice

CARACTERISTICA HS	
Apariencia	Polvo fino gris, seco, densificado
Punto de Fusión (°C)	> 1550
Gravedad Especifica	ca. 2.2
Solubilidad en Agua	Insoluble
pH	6 - 7

2.1.3. PIROSIL (PS)

El pirosil utilizado fue suministrado por productos Glassven. Las propiedades físico- químicas son las siguientes (Tabla 4):

Tabla 4. Especificaciones técnicas del Pirosil

CARACTERÍSTICA	Pirosil
Área de Superficie BET m ² /g	185
Contenido de SiO ₂ (%)	min. 98
Perdidas por Humedad (105 °C) %	4,5
pH (5% suspensión)	6,5
DBP Absorción de Aceite ml/100g	290
Densidad Compactada g/l	160
Residuo sobre malla >45 µm %	3

2.1.4. ARENA

La arena utilizada para la realización de los morteros de ensayo fue la arena normalizada según la *ASTM C778-02* para cubos.

2.1.5. AGUA

El agua empleada para la realización de morteros y pastas se obtuvo del suministro de agua potable de Empresas Públicas de Medellín (EPM), y el agua destilada y desionizada para el ensayo de sulfatos fueron facilitadas por los laboratorios del Departamento de Química de la sede, sintetizadas del mismo suministro de EPM de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

2.1.6. ADITIVOS

El superplastificante (sp) utilizado es Pozzolith™ 460, marca registrada de BASF Aktiengesellschaft, con las siguientes características (Tabla 5)

Tabla 5. Características del aditivo superplastificante Pozzolith™

Características	
Aspecto	Líquido poco turbio
pH	@ + 20 °C 6.5 ± 1
Viscosidad	@ + 20 °C < 60 cps
Contenido de halogenuros	< 0.1 %
Punto de congelación	0 °C

2.1.7. REACTIVOS

Se utilizó adicionalmente como reactivo Acetona de la casa comercial Mallinckrodt, en la preparación de las pastas para las diferentes técnicas de caracterización.

2.1.8. OTROS

Para ejecutar y facilitar otros procedimientos, como los ensayos de densidad en muestra seca y absorción capilar, así como el desencofrado de moldes, se utilizaron kerosene, un hidrófugo y desmoldante, respectivamente, de tipo comercial.

2.2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.2.1. Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La determinación de la composición química se efectuó a las materias primas por FRX bajo el método de la norma *ASTM C114-03* en pastillas de boruro de litio ($B_4Li_2O_7$) con un equipo ARL 8680s (ver Figura 2a).

2.2.2. Análisis de área Superficial (AAS)

El análisis de superficie específica se le realizó al C, el HS y el PS, en un analizador automático de Fisorción Gemini V 2380 (ver Figura 2b), con una desgasificación inicial de la muestra de 1½ h en nitrógeno a 200 °C, seguida de 1½ h de vacío.

2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Para la caracterización de pastas hidratadas por DRX se realizó una preparación inicial que consistió en una molienda de la pasta en presencia de acetona, un filtrado y un posterior secado a 60 °C durante 30 min, y luego se hizo pasar la muestra por malla 200; los equipos utilizados fueron una bomba de vacío SCHOTT tipo ME2 120 V BRAND y un horno eléctrico MLW con capacidad máxima de 300 °C (ver Figuras 2c y 2d). Los análisis de DRX se realizaron en un equipo de referencia PANalytical X'Pert PRO MPD, en un intervalo 2θ entre 2 ° y 70 °, con un paso de 0.02 ° y un tiempo de acumulación de 30 s (ver Figura 2e).

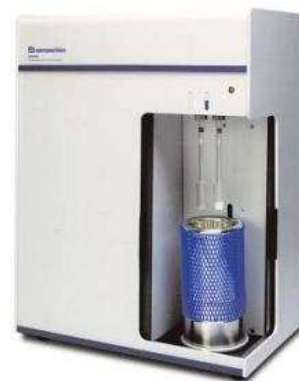
2.2.4. Análisis Termogravimétrico (TG)

Para la caracterización de pastas hidratadas por TG se utilizó la misma preparación que para el análisis DRX. Los análisis Termogravimétricos se efectuaron en un equipo NETZSCH STA 409C en una atmósfera inerte de N_2 , con crisol de alúmina y una velocidad de barrido de 10 %/min y de 0 a 700 °C (ver Figura 2f).

La Figura 2 muestra los diferentes equipos utilizados en la caracterización de materias primas y pastas.



a) Equipo de Fluorescencia de Rayos X.



b) Equipo de Superficie Específica.



c) Bomba de vacío.



d) Horno de secado.



e) Equipo de Difracción de Rayos X.



f) Analizador Termogravimétrico.

Figura 2. Equipos de caracterización de materias primas y pastas.

2.2.5. Homogenización

La homogenización se realizó en un molino de material cerámico de 10 L de capacidad con 40 bolas de 1.5 y 2 cm de diámetro, abastecido por energía eléctrica. En éste se efectuaron homogenizaciones de 30 min por cada 1 kg de muestra (ver Figura 3a).

2.2.6. Densidad en Estado Seco

La densidad o peso específico del cemento en estado seco, de acuerdo a la norma *ASTM C188-95*, la cual consiste en introducir una cantidad de muestra conocida de material seco en un recipiente llamado Le Chatelier que contiene kerosene dentro (Ver Figura 3b), y se realiza el cálculo de acuerdo al volumen del líquido desplazado con la siguiente fórmula 6:

$$\rho = \frac{W_c}{(L_f - L_i)} \quad (6)$$

Donde:

ρ = Peso específico (g/ml ó en g/cm³)

W_c = Peso del cemento (g)

L_i = lectura inicial estabilizada (kerosene solo) (ml ó cm³)

L_f = lectura final estabilizada (kerosene + cemento) (ml ó cm³)

2.2.7. Consistencia normal

La consistencia normal del cemento se determinó según la norma *ASTM C187-98*, la cual permite identificar la cantidad de agua necesaria para una plasticidad específica de la pasta. El procedimiento se realizó calculando la cantidad de agua a ensayo y error para una cantidad de muestra determinada hasta que la sonda de diámetro de 10mm del aparato Vicat, de marca Soiltest utilizado, penetra en la pasta 10 ± 1 mm (ver Figura 3c). Y luego se utilizó la fórmula 7:

$$\%CN = \frac{W_w}{W_c} \times 100 \quad (7)$$

Donde:

% CN = Porcentaje de humedad del cemento en consistencia normal

W_w = Peso del agua en g. Con la que se consiguió la penetración de la sonda de \varnothing 10 mm en la pasta entre los rangos 10 ± 1 mm.

W_c = Peso del cemento en g.

2.2.8. Tiempos de Fraguado

El tiempo de fraguado se realizó de acuerdo a la norma *ASTM C191-01*, y se efectuó con la pasta que queda del ensayo de consistencia normal, este procedimiento consiste en conocer el tiempo inicial de fraguado (TIF) que indica el momento en que la muestra comienza a perder plasticidad y se da cuando una aguja de diámetro 1mm del aparato Vicat, utilizado de marca Soiltest, penetra 25 mm en la pasta, y el tiempo final de fraguado (TFF) que indica el momento en que la muestra comienza a ganar resistencias y se da cuando la misma aguja deja de penetrar en la pasta, los dos intervalos de tiempo se consideran desde el momento en que se le adiciona agua a la muestra seca (ver Figura 3d).

La Figura 3 muestra los diferentes equipos utilizados en la realización de ensayos de pastas y cemento en estado seco.



a) Molino de bolas.



b) Le Chatelier o picnómetro.



c) Consistencia Normal (sonda de Ø 1 cm)



d) Tiempos de fraguado (aguja de Ø 1 mm)

Figura 3. Equipos de ensayo en estado seco y en pastas.

2.2.9. Fluidez

La fluidez se determinó de acuerdo a la norma *ASTM C1437-01*, la cual indica la cantidad de la plasticidad necesaria de un mortero para realizar los cubos para fallar a compresión. El procedimiento se realiza dejando fija la cantidad de agua y variando la cantidad de superplastificante, a ensayo y error para una cantidad de muestra determinada, depositando el mortero en una mesa de leva haciendo que la muestra caiga 25 veces en 15 s y finalmente se miden cuatro diámetros de la muestra y se saca el promedio (ver Figura 4a). El agua o la cantidad de superplastificante necesarias, serán las que permitan una fluidez entre 105 y 115 % según la siguiente fórmula (8):

$$\%F = \frac{(\varnothing Pr omf - \varnothing inicial)}{\varnothing inicial} \times 100 \quad (8)$$

Donde

% F = Porcentaje de fluidez

$\varnothing promf$ = Diámetro promedio final que se obtuvo con la muestra

$\varnothing inicial$ = Diámetro de la base del molde con el cual se deposita el mortero en la mesa de leva y equivale a 101.6 mm (4 in.)

2.2.10. Resistencia a la Compresión

La resistencia a la compresión se realizó bajo la norma *ASTM C348* a paralelepípedos de mortero de 4*4*16 cm de lado a diferentes edades de curado en una en una prensa hidráulica marca Controls con capacidad máxima de 150 kN, con un dispositivo para compresión (ver Figura 4b).

La Figura 4 muestra los diferentes equipos utilizados en la realización de ensayos de morteros.



a) Mesa de flujo



b) Prensa

Figura 4. Equipos de ensayos en morteros.

3. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados encontrados en la caracterización y ensayos realizados a materias primas, pastas y morteros, así como el análisis y discusión que pueden explicar claramente el comportamiento de los tipos de sílice como sustitución del cemento Pórtland gris.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

Para identificar las características y posibles reacciones de hidratación, se caracterizaron química, mineralógica y físicamente, el HS, el PS, y el cemento gris Pórtland Tipo III por métodos como FRX, AAS, DRX, y TGA.

3.1.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis químico por FRX se realizó al Cemento, el PS y el HS, los resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis químico FRX del cemento Pórtland tipo III

PARÁMETRO (%)	Cemento	HS	PS
SiO ₂	20,13	92,84	87,21
Al ₂ O ₃	4,37	0,22	0,00
Fe ₂ O ₃	3,71	1,00	0,13
CaO	64,30	0,46	0,13
MgO	2,27	0,75	0,13
Na ₂ O	0,10	0,26	1,00
K ₂ O	0,31	0,44	0,01
SO ₃	1,99	0,31	0,86
Cr ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00
MnO	0,05	0,03	0,01
P ₂ O ₅	0,33	0,16	0,12
TiO ₂	0,10	0,01	0,04
Pérdidas al fuego	2,44	3,01	10,01
Cal Libre	0,33	-	-

El análisis de FRX del cemento muestra altos contenidos de cal (CaO) respecto a los demás óxidos y las otras materias primas (microsílices), lo cual indica la presencia de caliza. El humo de sílice presenta un contenido mas alto de sílice que el pirosil.

En el HS se observa el contenido en orden descendente de sílice (SiO₂), con un porcentaje muy bajo de hierro (Fe₂O₃) lo que es consistente con su fabricación, y en el resto de los óxidos, los valores son muy mínimos, lo que indica un buen grado de pureza de este tipo de sílice.

En el PS se observan altos contenidos de sílice (SiO_2) y un contenido insignificante de sodio (Na_2O). En la utilización de las dos sílices, se favorece el aumento significativo de tobermorita ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) al hidratarse en conjunto con el cemento.

3.1.2. Análisis de Área Superficial (AAS)

El análisis de superficie específica se le realizó al cemento, el HS y el PS (ver tabla 7) para determinar la posible reactividad en el momento de hidratación de cada una de los materiales utilizados.

Tabla 7. Análisis de Área Superficial de las materias primas

MUESTRA	AREA SUPERFICIAL m^2/g
C	1,1386
HS	28,0003
PS	147,8504

Hay una marcada diferencia en el área superficial de los tres materiales analizados, siendo el PS más de cien veces mayor que el cemento, mientras el HS supera en 28 veces al cemento y es 5 veces menor que el PS, indicando posiblemente una alta velocidad de reacción entre el cemento y el PS en comparación al HS (Ver Figura 5).

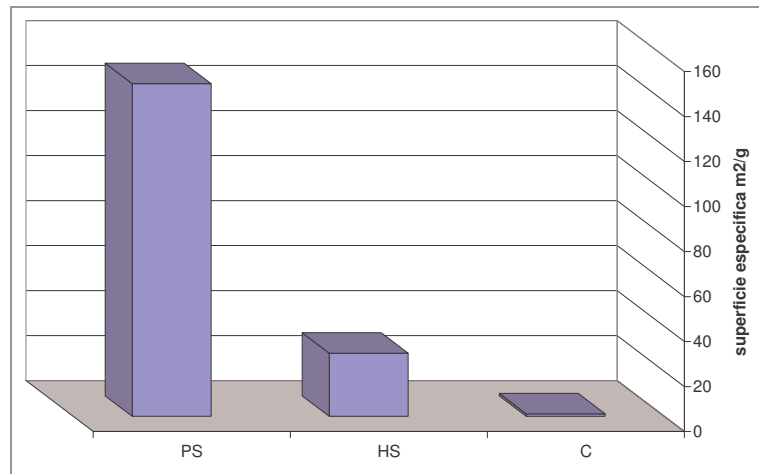


Figura 5. Análisis Comparativo AAS de las materias primas

Es necesario resaltar que la reactividad del HS y el PS como sustituciones del cemento, también depende del tamaño de partícula, grado de cristalinidad y la cantidad de SiO_2 que pueda absorber el HC.

3.1.3. Densidad en Estado Seco

La densidad se efectuó en estado seco al cemento, al HS y al PS y adicional a esto, al cemento con 5%, 10% y 15% de HS y 3% y 5% de PS de sustitución. (ver Tabla 8).

Tabla 8. Densidad en estado seco de los materiales

MATERIAL	Densidad ρ (g/cm³)
C	3,15
HS	2,05
PS	1,98
5% HS	3,11
10% HS	2,98
15% HS	2,88
3% PS	-
5% PS	3,06

Con la evaluación de la densidad en seco, se pudo concluir que la densidad disminuye con la cantidad de sustitución de HS y de PS, así como se evidencia que el cemento Pórtland tipo III es más denso que el HS y el PS.

3.1.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Se ejecutó el análisis mineralógico por DRX al C (Figura 6), HS y PS (comparados en la Figura 7) utilizados, para conocer su cristalinidad y fases presentes.

En el difractograma del cemento (Figura 6) se distinguen varios picos pertenecientes a diversos minerales como el silicato tricálcico (C3S), silicato bicálcico (C2S), aluminato tricálcico (C3A) y calcita (CaCO₃), componentes que certifican que el cemento utilizado es un Pórtland gris tipo III (cemento adicionado con caliza).

El difractograma comparativo del HS y PS (Figura 7) muestra que no hay picos, debido al carácter amorfo de ambas materias primas.

La caracterización mineralógica por DRX del cemento Pórtland gris muestran cristalinidad debido a la gran esbeltez de los picos, entendiéndose por esbeltez la relación ancho/alto de estos, lo que no sucede con las sílices (HS y PS) al evidenciarse baja cristalinidad en el difractograma.

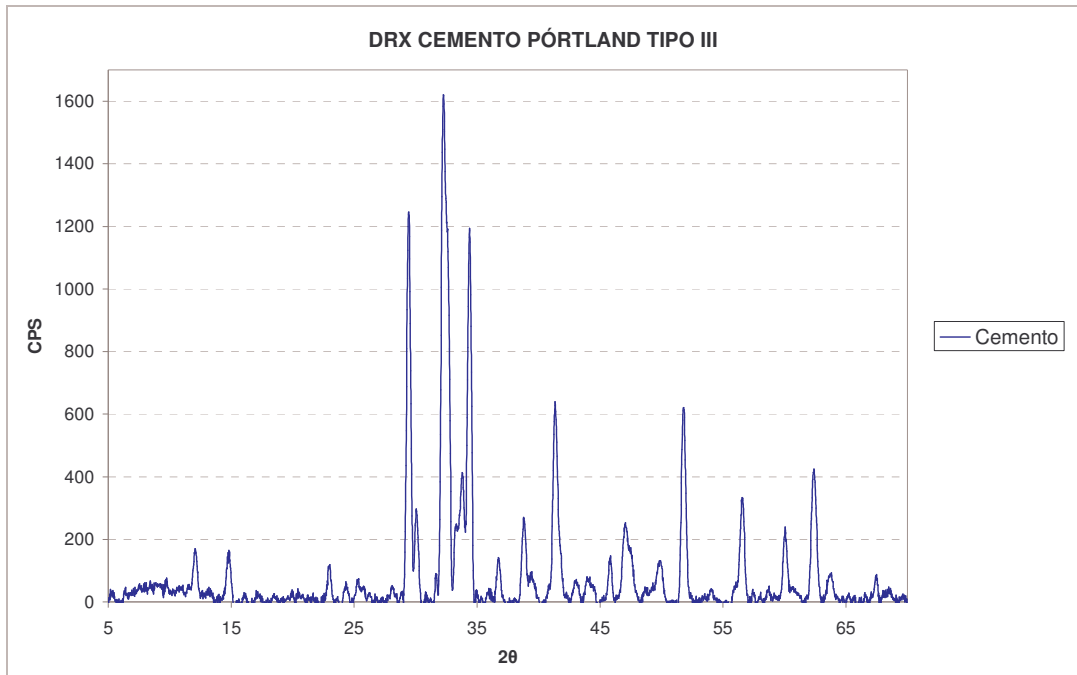


Figura 6. Difractograma del cemento.

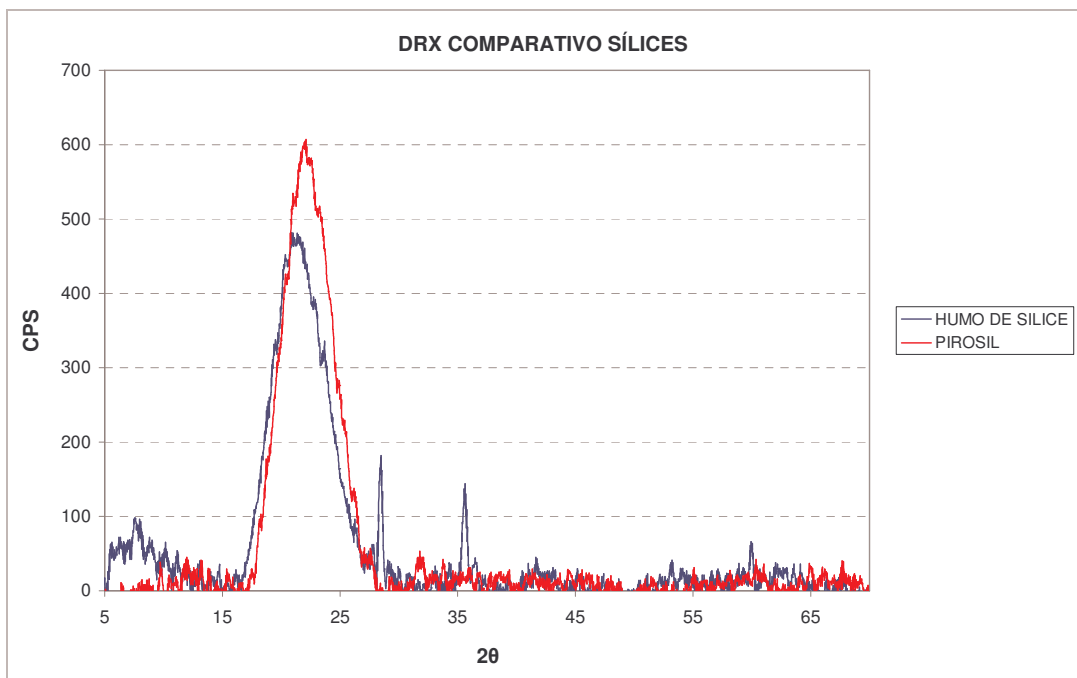


Figura 7. Difractograma comparativo del HS y PS

3.1.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se efectuó al HS (Figura 8), y al PS (Figura 9) para conocer las reacciones que se presentan en las materias primas.

Como se puede observar en ambos termogramas, debido a la amorficidad de sus partículas, no se observan ni pérdidas, ni cambios de fase, en el intervalo donde se corrió el análisis. Ambas materias primas se comportan estables, y se puede concluir que se encontraban en estado completamente seco, ya que no hay pérdidas por deshidratación.

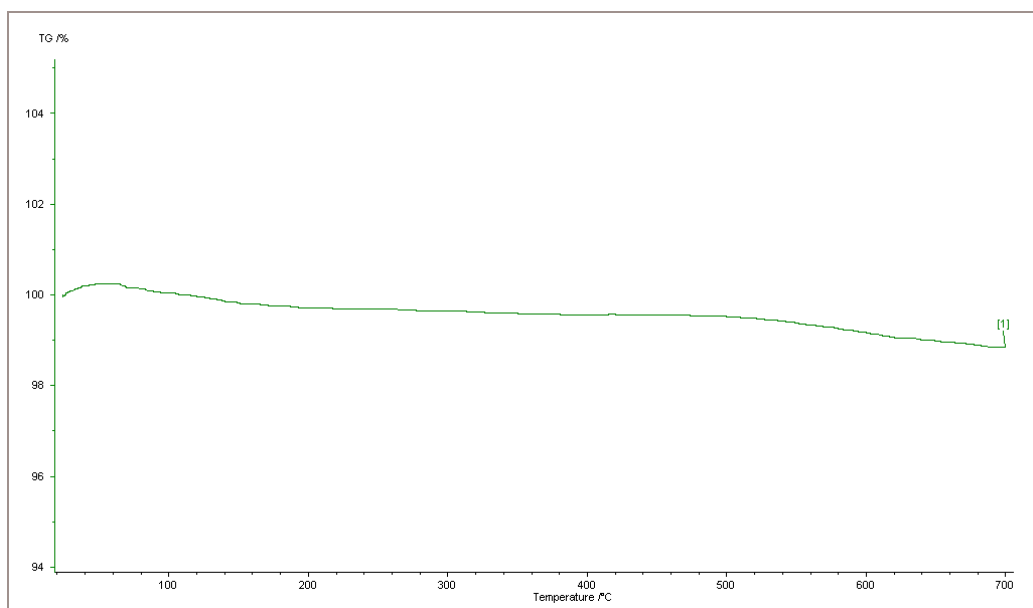


Figura 8. Termograma del HS

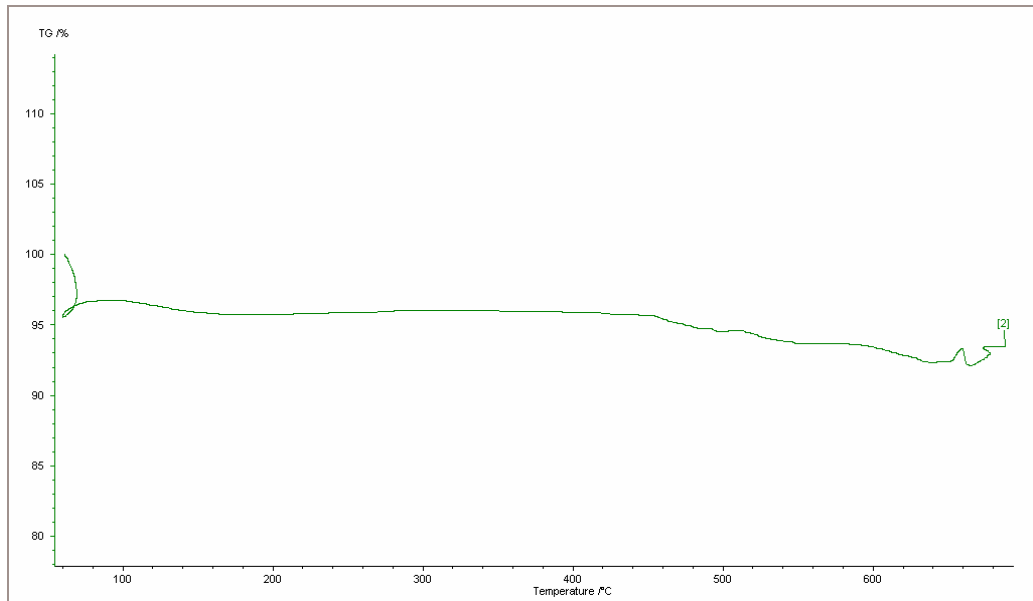


Figura 9. Termograma del PS

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN PASTAS

Inicialmente, se hicieron pastas de cemento Pórtland tipo III con reemplazos de 5%HS, 10%HS, 15%HS y de 3%PS, 5%PS, para analizar la mineralogía y efecto del HS y del PS; y seguidamente se les efectuó ensayos de consistencia normal y tiempos de fraguado, y las pastas resultantes se caracterizaron por DRX, y TGA a diferentes edades de curado, tales como 1, 3, 7, 28 días.

3.2.1. Consistencia Normal y Tiempos de Fraguado

La consistencia normal se realizó a pastas de cemento Pórtland tipo III con reemplazos de 5%HS, 10%HS, 15%HS y de 3%PS, 5%PS; con superplastificante variable. Todas las pastas se prepararon con una relación agua/cemento o agua/cemento+sustituto de 0,32 y se varió la cantidad de superplastificante hasta obtener la consistencia normal.

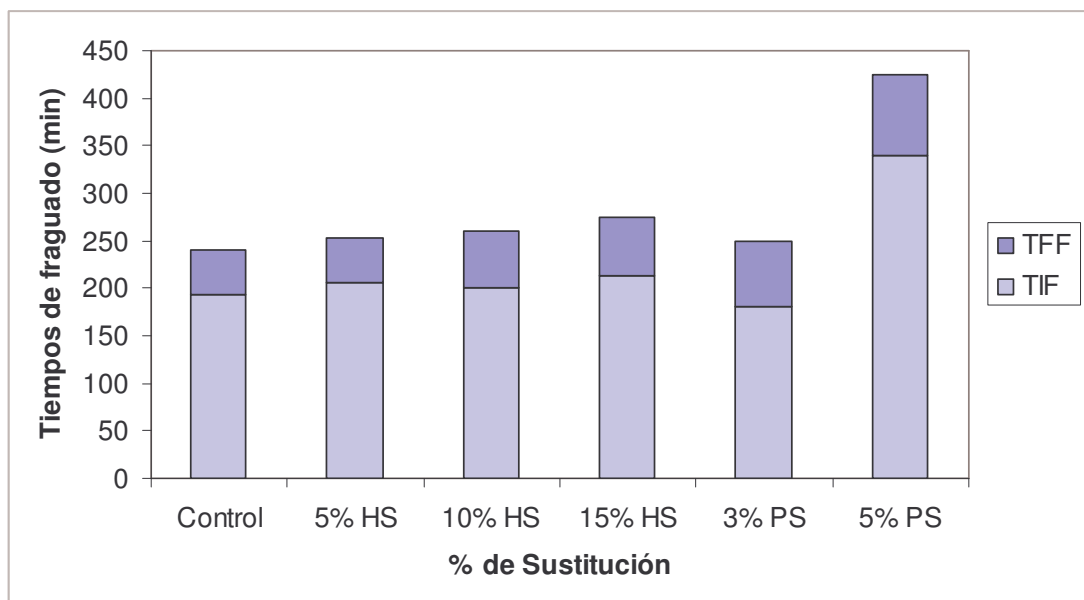
Los tiempos de fraguado inicial y final se les efectuó a las mismas pastas del ensayo de consistencia normal con la misma relación a/mc (agua/material cementante). (Ver tabla 9)

Tabla 9. Demanda de sp para la Consistencia Normal y tiempos de Fraguado en pastas

MUESTRAS	PASTAS						
	Cemento (g)	Reemplazo (g)	Relación (a/mc)	Superplastificante		Tiempo de fraguado	
				(g)	(%)	TIF	TFF
Control	500	0	0,32	0,3	0,06	194	240
5% HS	475	25		0,9	0,18	206	253
10% HS	450	50		2,0	0,40	201	260
15% HS	425	75		3,0	0,60	214	274
3% PS	485	15		4,0	0,8	180	250
5% PS	475	25		12,5	2,5	339	424

De acuerdo con la Tabla 9, se puede concluir que al aumentar la sustitución de PS en el cemento, se necesita mayor cantidad de superplastificante, ya que el agua permanecía constante; esto para llegar a la plasticidad de consistencia normal de la pasta, y mas aun en el caso de la sustitución del PS, esto se debe a que el área superficial del PS ($147,85 \text{ m}^2/\text{g}$) es mas de 140 veces mayor que el área superficial del cemento ($1.14 \text{ m}^2/\text{g}$), y su carácter amorfo, lo que influye en la demanda de superplastificante para iniciar el proceso de reacción.

En el caso de la pasta con sustitución de HS, también se vio un aumento de la demanda de superplastificante, pero en menor grado, debido a su área superficial ($28 \text{ m}^2/\text{g}$), y por consiguiente al tamaño de partícula, y más aún a su carácter amorfo, características que le permiten una mayor reactividad.

**Figura 10.** Tiempos de fraguado inicial y final de pastas de cemento con diferentes porcentajes y sustituciones de HS y PS.

La Figura 10 evidencia que con el aumento en la sustitución de HS por cemento, aumentan también los tiempos de fraguado, con respecto a la muestra control; esto significa que se retarda la reacción y así mismo el desarrollo de resistencias, la razón de este fenómeno se da por la cantidad de superplastificante que se hace necesario utilizar para mejorar la trabajabilidad del mortero, lo que retarda los tiempos de fraguado.

Al comparar la sustitución de PS con la sustitución de HS, encontramos que los tiempos de fraguado de PS superan los tiempos de fraguado de las otras muestras, siendo aun mayor la las cantidades de superplastificante utilizados, debido a su porosidad y gran área superficial, lo que hace posiblemente al PS una puzolana de alta actividad que necesitó más superplastificante para llegar a la consistencia por su naturaleza amorfa.

3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La evolución y composición mineralógica de las pastas se evaluó por DRX a las pastas de cemento sin adición, y con 5%, 10% y 15% de HS, y con 3% y 5% de PS, a 1, 3, 7, 28 d de hidratación (ver Figuras 11 a 16).

En los difractogramas de pastas de cemento (Figuras 11 a 16), se pueden apreciar fases como P (portlandita, hidróxido de calcio), T (tobermorita, silicatos de calcio hidratados), CC (carbonato de calcio), AC (aluminatos de calcio).

Los difractogramas de pastas de cemento, muestran una pérdida de P (portlandita), con el aumento de HS y PS, sin embargo no se ve reflejada de manera directa en el aumento de T (tobermorita), debido a que la mayor cantidad de tobermorita con el tiempo de hidratación, se observa en los difractogramas sin adición (Figura 11), en cambio, en las pastas con sustitución (Figuras 12 a 16), se registran fases adicionales hidratadas.

De manera general se puede identificar que con HS y PS aún a 28 d, aunque disminuye el contenido de portlandita, se sigue registrando, lo que sugiere que la fijación no ha sido total. Pero adicionalmente se encuentra que no se perciben picos que señalen la aparición de tobermorita.

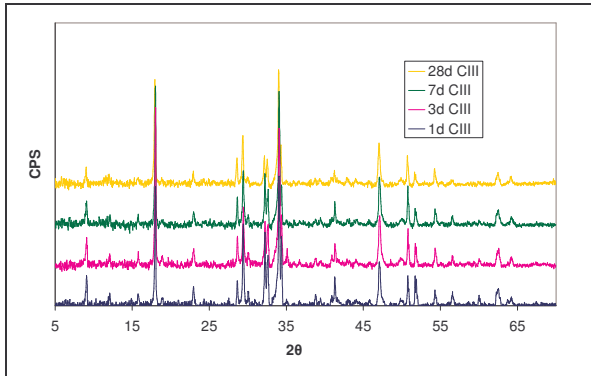


Figura 11. Diffractograma de Cemento sin adición a diferentes edades de curado

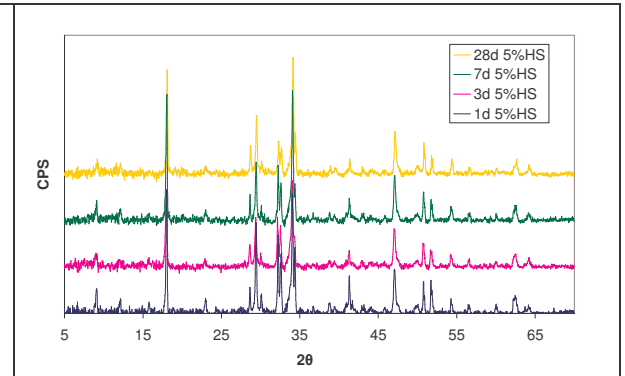


Figura 12. Diffractograma de Cemento + 5%HS a diferentes edades de curado

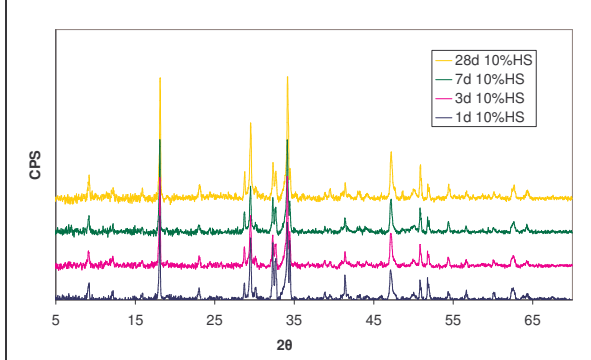


Figura 13. Diffractograma de Cemento + 10%HS a diferentes edades de curado

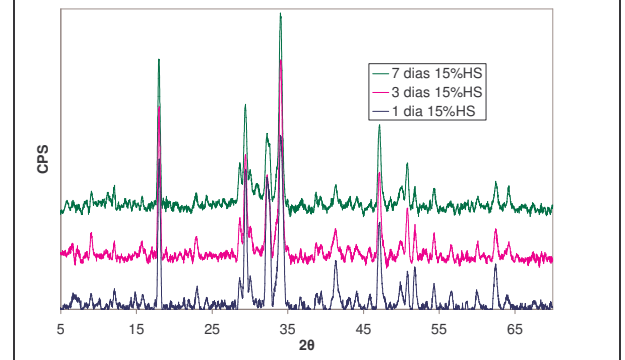


Figura 14. Diffractograma de Cemento + 15%HS a diferentes edades de curado

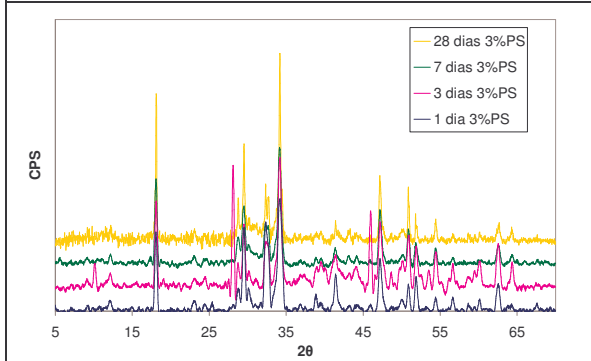


Figura 15. Diffractograma de Cemento + 3%PS a diferentes edades de curado

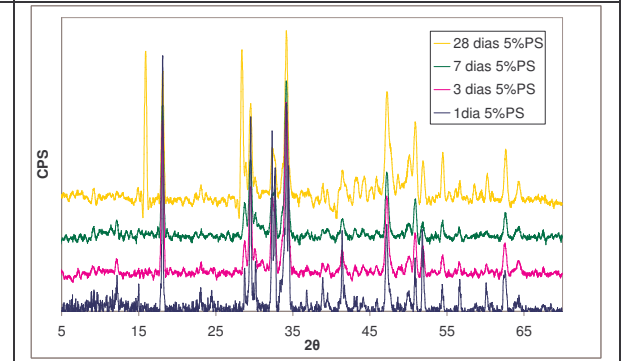


Figura 16. Diffractograma de Cemento + 5%PS a diferentes edades de curado

3.2.3. Análisis Termogravimétrico (TG)

Las Figuras 17 a 22, muestra la derivada de los termogramas de cemento con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS a diferentes edades de hidratación.

Tabla 10. Resultados del TGA y DTG en pastas con diferentes porcentajes de sustitución

Muestra	Peso inicial (mg)	1ra pérdida (%)	TGA		DTG	
			2da pérdida (%)	Total (%)	1er pico (°C)	2do pico (°C)
C 1d	36,3	-11,38	-3,55	-18,40	104,5	467,3
C 3d	41,2	-8,34	-4,53	-16,63	125,7	490
C 7d	43,4	-11,76	-4,03	-21,28	111,4	480,9
C 28d	40,2	-12,77	-4,60	-22,46	111,9	486,6
C+5%HS 1d	38,3	-10,18	-2,89	-16,42	129,9	472,6
C+5%HS 3d	36,8	-10,22	-3,53	-18,40	111,5	489,2
C+5%HS 7dia	39,2	-11,80	-3,64	-19,04	113,1	486,1
C+5%HS 28d	35	-10,53	-3,97	-18,20	126,6	486,7
C+10%HS 1d	34,5	-10,92	-2,82	-17,79	107,7	468,7
C+10%HS 3d	37,6	-11,91	-3,32	-20,28	111,9	480,8
C+10%HS 7d	40,6	-13,04	-3,28	-20,81	112,5	484,5
C+10%HS 28d	41	-11,72	-3,49	-21,03	112,1	442,7
C+15%HS 1d	39,1	-10,63	-3,40	-18,08	115,2	482,7
C+15%HS 3d	39,6	-12,87	-2,82	-19,72	113,6	482,2
C+15%HS 7d	38	-11,09	-3,15	-19,03	116,7	482,4
C+15%HS 28d	40,6	-12,57	-3,08	-20,83	114,1	476,2
C+3%PS 1d	39	-7,70	-3,23	-13,76	123,8	476,7
C+3%PS 3d	40,5	-9,17	-3,01	-14,83	118,1	473
C+3%PS 7d	42,2	-9,94	-4,16	-18,01	121,6	480,7
C+3%PS 28d	40,8	-10,65	-4,07	-18,40	126,4	486,8
C+5%PS 1d	39,7	-7,39	-2,08	-12,13	122,3	471,5
C+5%PS 3d	41,5	-9,59	-3,04	-16,30	123,5	484,7
C+5%PS 7d	39,8	-10,51	-2,89	-15,90	125,4	480
C+5%PS 28d	40	-10,09	-2,82	-14,92	127,7	472,1

La evolución en la composición mineralógica y el consumo de portlandita de las pastas se evaluó por TGA para las pastas de cemento sin adición, con 5%, 10% y 15% de HS y con 3% y 5% de PS, a 1, 3, 7, y 28 de hidratación (ver Figuras 17 a 22).

De los DTG de pastas de cemento (Figura 17 a 22) se observan de manera clara los picos correspondientes a la deshidratación de la P (portlandita, hidróxido de calcio hidratado) y de la T (silicatos de calcio hidratados, sin embargo si es posible comparar entre la evolución de los diferentes porcentajes de sustitución de HS (Figuras 18, 19 y 20) y PS (Figuras 21, 22 y 23), encontrando una muy baja disminución en el contenido de P con el aumento del HS y PS y con el tiempo de

hidratación, además de un comportamiento estable en lo que respecta a la T para HS, ya que el pico generado de esta fase es similar, aun con el aumento de la sustitución y con el tiempo de hidratación, mientras que para PS, el pico correspondiente a T, disminuye mas drásticamente.

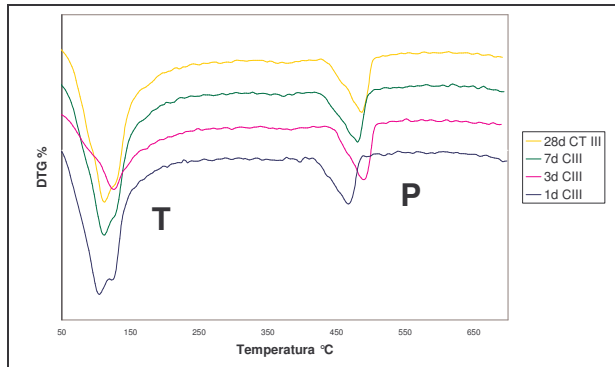


Figura 17. Termograma de Cemento sin adición a diferentes edades de curado

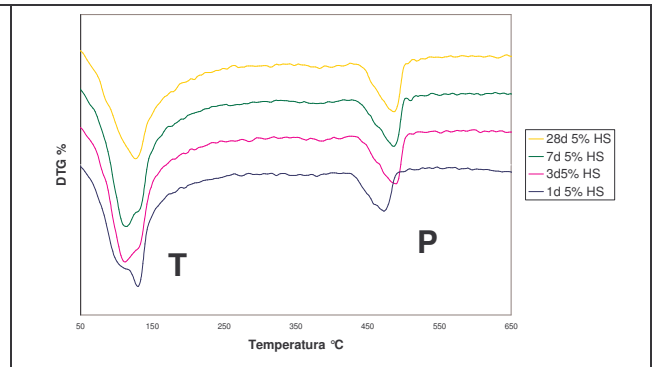


Figura 18. Termograma de Cemento + 5%HS a diferentes edades de curado

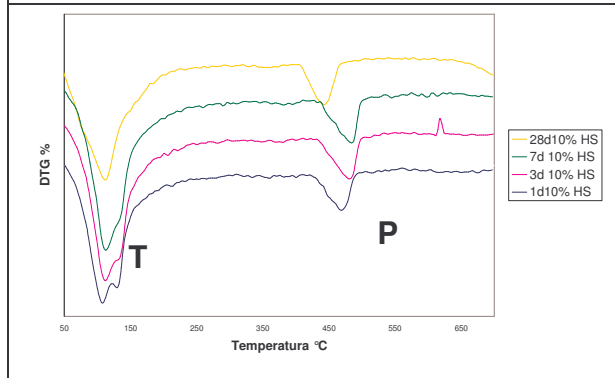


Figura 19. Termograma de Cemento + 10%HS a diferentes edades de curado

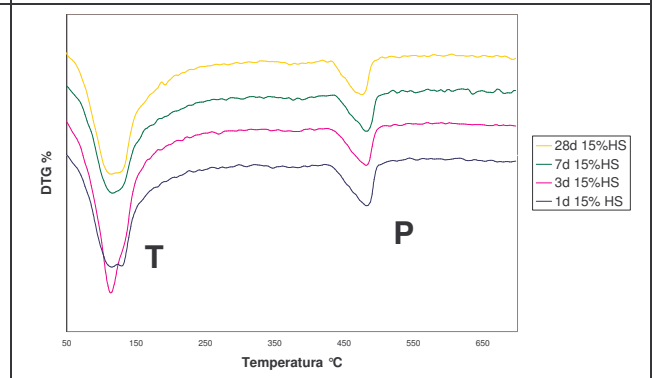


Figura 20. Termograma de Cemento + 15%HS a diferentes edades de curado

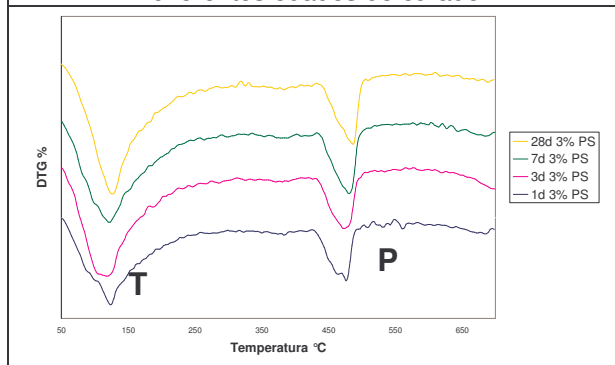


Figura 21. Termograma de Cemento + 3%PS a diferentes edades de curado

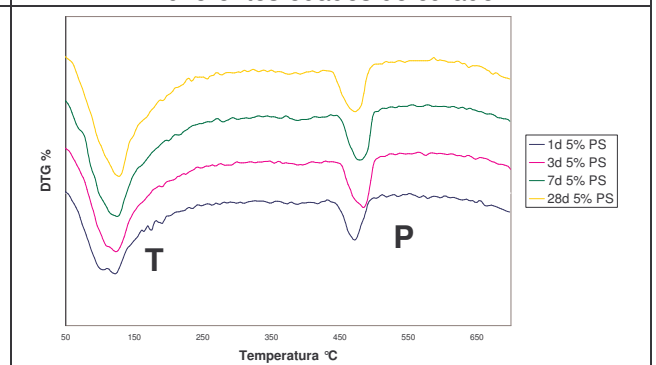


Figura 22. Termograma de Cemento + 5%PS a diferentes edades de curado

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN MORTEROS

3.3.1. Fluidiez

Los morteros se hicieron con una relación cemento:arena de 1:2,75 y con una relación agua/cemento+sustituto de 0,55 y se varió la cantidad de superplastificante hasta obtener una fluidez acorde con la norma.

Tabla 11. Demanda de sp para la fluidez en morteros

MUESTRA	MORTEROS					
	Cemento (g)	Reemplazo (g)	Relación (a/mc)	Superplastificante		Fluidez (%)
				(g)	(%)	
Control	500	0	0,55	1,0	0,20	114,8
5% HS	475	25		1,3	0,26	110,4
10% HS	450	50		1,4	0,28	105,2
15% HS	425	75		3,0	0,60	112,8
3% PS	485	15		5,0	1,00	108,9
5% PS	475	25		7,0	1,40	111,1

Como se puede observar en la Tabla 10, se muestra la cantidad de superplastificante necesaria para llegar a una fluidez entre 105-115 % del mortero, con diferentes porcentajes de HS y PS y con relación a/mc constante. (Ver Figura 23)

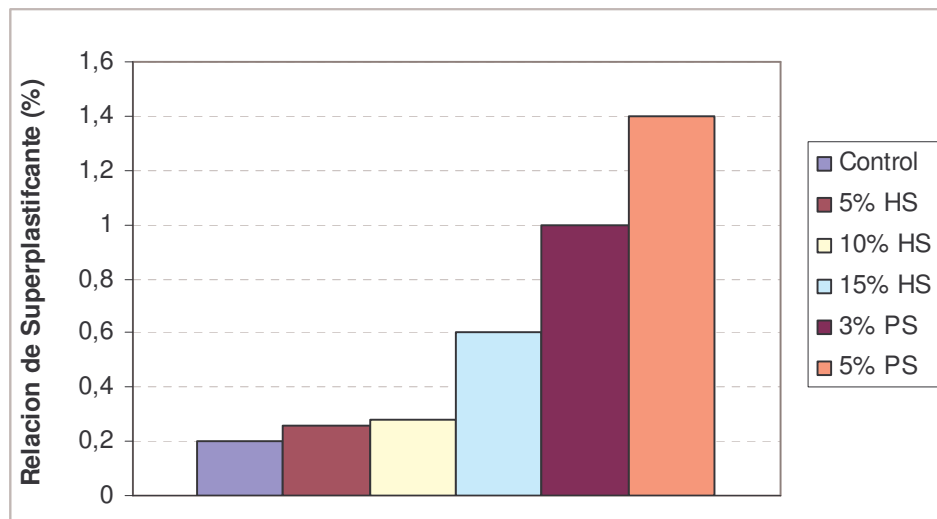


Figura 23. Demanda de sp para la fluidez en morteros

A medida que la sustitución HS es mayor, se observa que la cantidad de superplastificante aumenta también, aunque sea en una cantidad pequeña, llegando a alcanzar solo el 0,6% (3,0 g).

Mientras que para el reemplazo con PS, este demanda una cantidad mayor de superplastificante, llegando a ser del 1,4% (7,0 g). Esta demanda, como en el caso

de las pastas; esta fuertemente ligada al carácter amorfo y poroso del PS, y la reología que presenta el material, siendo más ávido de agua que el mismo cemento, haciendo que la mezcla de mortero también demande más superplastificante, para que haya una mayor fluidez, permitiendo una buena consistencia de la mezcla, sin disgregación, un efectivo proceso de reacción y una adquisición de resistencias homogénea.

3.3.2. Resistencia a la Compresión

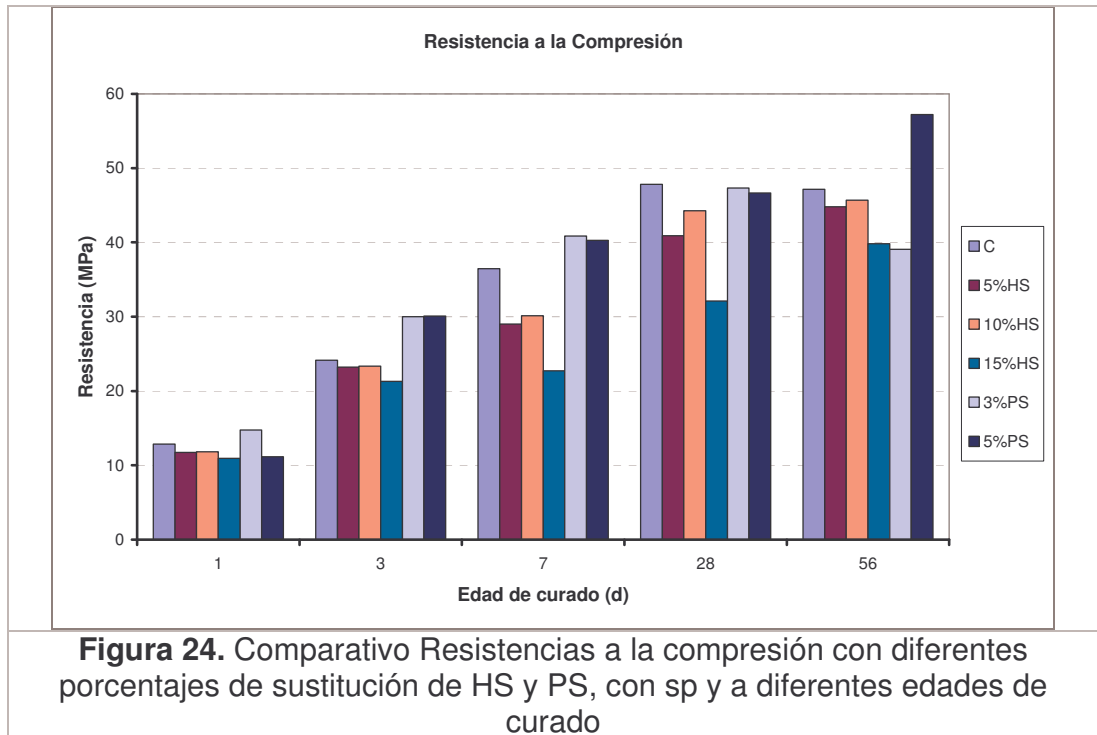
La resistencia a la compresión se evaluó en morteros con relación a/mc constante de 0,55 con superplastificante variable para una fluidez entre 105 y 115 %, a edades de 1, 3, 7, 28 y 56 días de curado. Los resultados se pueden observar en la Tabla 11 y Figura 24.

Tabla 12. Resistencia a la compresión con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS, con sp y a diferentes edades de curado

% Sustitución	Resistencia a la compresión (MPa)				
	Rel. a/mc cte y sp variable				
	1 d	3 d	7 d	28 d	56 d
C	12,85	24,16	36,46	47,83	47,17
5%HS	11,76	23,20	29,04	40,90	44,79
10%HS	11,82	23,35	30,12	44,28	45,71
15%HS	10,95	21,31	22,72	32,14	39,82
3%PS	14,78	30,01	40,85	47,32	39,08
5%PS	11,18	30,09	40,30	46,64	57,23

De acuerdo con la Figura 24, se observa que las resistencias obtenidas para las sustituciones de HS, en todas las edades, siempre se encuentran por debajo de la muestra patrón (C, sin adición), lo que de alguna manera evidencia que la sustitución de HS no esta actuando efectivamente en el incremento de las resistencias a la compresión de morteros. Esto posiblemente se deba al carácter del HS densificado, lo que no permite que interactúen las partículas del material con el cemento para la densificación de la matriz y el desarrollo de resistencias.

En el caso del PS, se observa que después de 1d de curado, todas las resistencias a la compresión de 3%PS y 5%PS con superplastificante variable se encuentran por encima de la muestra patrón, al menos hasta la edad de curado de 28 días, donde se comportan de manera similar, y pasando a las muestras de 56 días de curado, donde se observa un decaimiento de la resistencia de 3%PS, y un aumento de la de 5%PS con respecto a la patrón.



Para identificar el efecto real del HS y PS en las resistencias a la compresión se debe examinar el IAR o *Índice de Actividad Resistente* que se evidencian en la Tabla 12 y la Figura 25.

Tabla 13. Índice de Actividad Resistente para la compresión de morteros con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS..

Tiempo de curado (días)	<i>Índice de Actividad Resistente (%)</i>				
	% de Sustitución				
	5%HS	10%HS	15%HS	3%PS	5%PS
1	91,52	92,02	85,20	115,02	87,05
3	96,02	96,63	88,18	124,21	124,51
7	79,64	82,62	62,32	112,03	110,54
28	85,53	92,58	67,21	98,95	97,53
56	94,97	96,90	84,42	82,85	121,33

La Tabla 12 y la Figura 27 muestran el *Índice de Actividad Resistente* (IAR) a la compresión calculado según la norma *ASTM C311*, la cual califica como puzolana a aquellas sustituciones que con un 20 % de sustitución por cemento obtienen un IAR a 7 y 28 d mayor al 75 %. Aunque la norma habla de sustituciones del 20%, se utilizo de igual manera para verificar en el caso nuestro, aunque las sustituciones siempre fueron menores de lo que dice la norma.

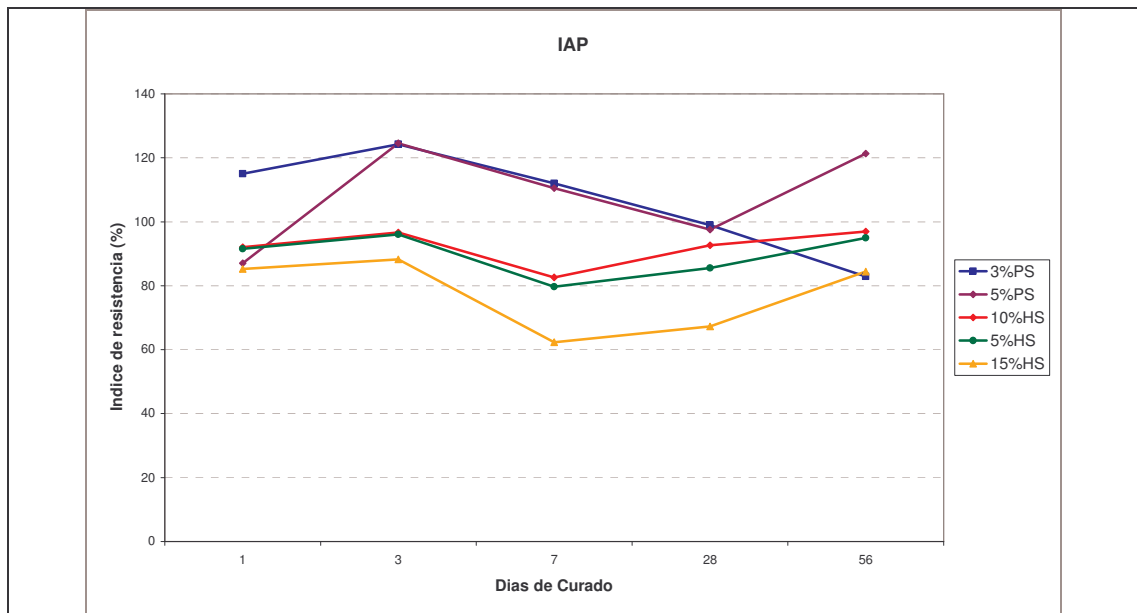


Figura 25. Índice de Actividad Resistente para la compresión de morteros con diferentes porcentajes de sustitución de HS y PS. (según norma ASTM C311).

Aplicando la fórmula para los reemplazos a 1, 3, 7, 28 y 56 d, se puede observar que el HS cumple a todas las edades con el IAR, excepto en el reemplazo del 15%HS, donde los valores son menores al 75%, y esto puede ser debido a que en la literatura se menciona que la máxima sustitución adecuada de HS debe ser del 12%. Se concluye que para porcentajes de sustitución del 5 y 10% de HS en el cemento, este se comporta como una puzolana.

En el caso de la sustitución de PS, se puede observar que este cumple a todas las edades con el IAR, con valores por encima del 90%, lo que hace al PS comportarse como una puzolana.

Estos resultados se evidencian de mejor forma en el figura 27, donde se muestran tanto al HS como al PS como puzolanas, siendo el PS, de mayor índice de resistencia con respecto al HS.

4. CONCLUSIONES

4.1. CONCLUSION GENERAL

La “Evaluación del desempeño del cemento Portland tipo III adicionado con sílice de diferentes tamaños de partículas”, permitió reconocer al Humo de Sílice y al Piroxil como adiciones activas al cemento. Esto debido a las características propias de los materiales, tales como estructura amorfa, de media (caso HS) a muy alta (caso PS) área superficial y tamaño de partícula, lo cual hace que la reactividad sea apropiada entre los materiales.

4.2. CONCLUSIONES EN PASTAS

- El Humo de Sílice demanda más agua que el cemento y tiene mayores tiempos de fraguado por su área superficial, pero al compararlo con el Piroxil éste último demanda más cantidad de agua debido a su gran área superficial, su reología y a su carácter amorfo.
- La fijación del hidróxido de calcio del HS y del PS se da a un ritmo muy similar comenzando con un 15 % a 1d hasta un 40 % a 28 d de hidratación, para formar tobermorita y portlandita.

4.3. CONCLUSIONES DE MORTEROS

- Según el *Índice de Actividad Resistente* (IAR) a la compresión calculado con la norma *ASTM C311*; para porcentajes de sustitución del 5 y 10% de HS en el cemento, este se comporta como una puzolana.
- En el caso de la sustitución de PS, se puede observar que este cumple a todas las edades con el IAR, con valores por encima del 90%, lo que hace al PS comportarse como una puzolana.

5. BIBLIOGRAFÍA

- BLANCO A., F. Tecnología de cementos. Universidad de Oviedo. España, 1995.
- COLLEPARDI, S.; BORSOI, A.; OLAGOT, J. J. O.; TROLI, R. and COLLEPARDI, M. Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC. 2005.
- CORNELIUS HURBULT Jr., Manual de mineralogía de Dana. Editorial Reverté S.A., Madrid, España, 1981.
- POON, C. S., LAM, L., KOU, S. C., WONG, Y.L., WONG RON., *Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high –performance cement pastes*. Cement and Concrete Research 31, p. 1301-1306 (2001).
- VELÁZQUEZ S., Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Valencia, (España) 2002. 550p. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de Ingeniería Civil.
- HEWLETT, P. C. Lea's chemistry of cement and concrete. 4^{ta} ed. Oxford, 1998. 1057 pp.
- ATIS, C. D. Strength properties of high-volume fly ash roller compacted and workable concrete and influence of curing condition. Cement and Concrete Research 35. 2005. P. 1112– 1121.
- EL-SOKKARY, T. M.; ASSAL, H. H. & KANDEEL, A.M. Effect of silica fume or granulated slag on sulfate attack of ordinary Portland and alumina cement blend. Ceramics International 30, 2004, P 133 – 138
- FENG, Q.; YAMAMICHI H.; SHOYA M. AND SUGITA S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. Cement and Concrete Research 34. 2004. P. 521–526
- GINEBRA, M.P.; DRIESSENS, F.C.M. and PLANELL J.A. Effect of the particle size on the micro and nanostructural features Cement and Concrete Research 35. 2005. P. 680– 687
- HEIKAL, M.; MORSY, M.S and AIAD I. Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes. Cement and Concrete Research 35. 2005. P. 680– 687.
- JATURAPITAKKUL CH, KIATTIKOMOL K, SATA V, LEEKEERATIKUL T. Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete. Cement and Concrete Research 34. 2004. P. 549–555
- LECOMPTE, A.; VULCANO-GREULLET, N.; STEICHEN, C.; SCHARFE, G. physical and mechanical properties of fine hydraulic mixtures. En: Cement and Concrete Research 33. 2003. P. 1967-1981.
- LEE, S. T., MOON, H. Y. & SWAMY, R. N. Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss. Cement and Concrete Composite 27. 2005. P 65 – 76.

- LI, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 34. 2004. P. 1043 – 1049.
- LI, G. Y.; WANG, P. M. & ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 43. 2005. P 1239 – 1245.
- LI, H.; ZHANG, M. & OU J. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear* 260. 2006. P 1262 – 1266
- LI, H.; XIAO, H.; YUAN, J & OU, J. Microestructure of cement mortar with nano-particles. *Composite Part B: engineering* 35. 2004. P 185 – 189.
- LI, Z; WANG, H; HE, S; LU, Y and WANG M. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters* 60. 2006. P. 356–359.
- McCARTHY, M.J. AND DHIR, R.K. Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction. *Fuel* 84. 2005. P. 1423–1432.
- NEVILLE, A. Properties of concrete. Prentice Hall. 1995
- PAPADAKIS VAGELIS G. Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete. *Cement and Concrete Reserch* 29. 1999. P. 79–86.
- POWERS, T. C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal of American ceramic society*. No. 41. 1958.
- RAZAK, H. and WONG H.S. Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume. *Cement and Concrete Research* 35. 2005. P. 688– 695
- TAYLOR, H. F. W. *Química de los cementos*. Ediciones URMO, Portugal. 1967. Volúmenes I y II.
- ZELIC J, RUSIC D, VEZA D, KRSTULOVIC R. The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration. *Cement Concrete Research* 30. 2000. P. 1655–62.
- ASTM C778-02, “Standard Specification for Standard Sand”. 2003
- ASTM C114-03, “Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement”. 2003
- ASTM C188-95, “Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement”. 1995
- ASTM C187-98, “Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement”. 1998
- ASTM C191-01, “Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle”. 2002
- ASTM C1437-01, “Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar”. 2001