

## ANEXO A

### HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

Con varios billones de toneladas producidas al año, el cemento es uno de los materiales más usados, pero también el más complejo por su variedad en la composición. El cemento se fabrica por el calentamiento de una mezcla de caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y arcilla a temperaturas alrededor de los  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  provocando una fusión parcial. El producto es llamado clínker, el cual se muele y se mezcla con un porcentaje pequeño de yeso. En general se tiene que el cemento tiene un 95% de clínker y 5% de yeso.

El clínker contiene cuatro fases principales: el silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y ferro-aluminato tetracálcico. El silicato tricálcico y el silicato dicálcico constituyen alrededor del 75% en peso del cemento. Es común emplear abreviaturas para las fórmulas químicas de los componentes del clínker más frecuentes, tabla A1. Un resumen de las fases que se presentan en el clínker, con su respectiva nomenclatura y composición, se presenta en la tabla A2.

Tabla A1. Notación [6]

Abreviatura	Notación
C	CaO
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S	SiO <sub>2</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O
N	Na <sub>2</sub> O
K	K <sub>2</sub> O
L	Li <sub>2</sub> O
f	FeO
T	TiO <sub>2</sub>

Tabla A2. Fases del clínker [6]

Nombre	Fórmula	Composición	% Masa	Nombre del mineral
Silicato tricálcico	C <sub>3</sub> S	3CaO.SiO <sub>2</sub>	50 - 70	Alita
Silicato dicálcico	C <sub>2</sub> S	2CaO.SiO <sub>2</sub>	15 - 30	Belita
Aluminato tricálcico	C <sub>3</sub> A	3CaO.AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 10	Celita
Ferro - aluminato tetracálcico	C <sub>4</sub> AF	4CaO.AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 15	Browmillerita

En el momento de la hidratación los componentes del clínker reaccionan con el agua formando una pasta de cemento y sus fases precipitan como partículas de escala nanométrica con un sistema poroso asociado. En el primer paso del proceso de hidratación, el cemento se disuelve liberando iones al agua (el agua es llamada ahora solución porosa). Luego, la concentración de iones en la solución porosa se satura, por lo que los iones se combinan para formar fases sólidas que finalmente se precipitan (Figura A1).

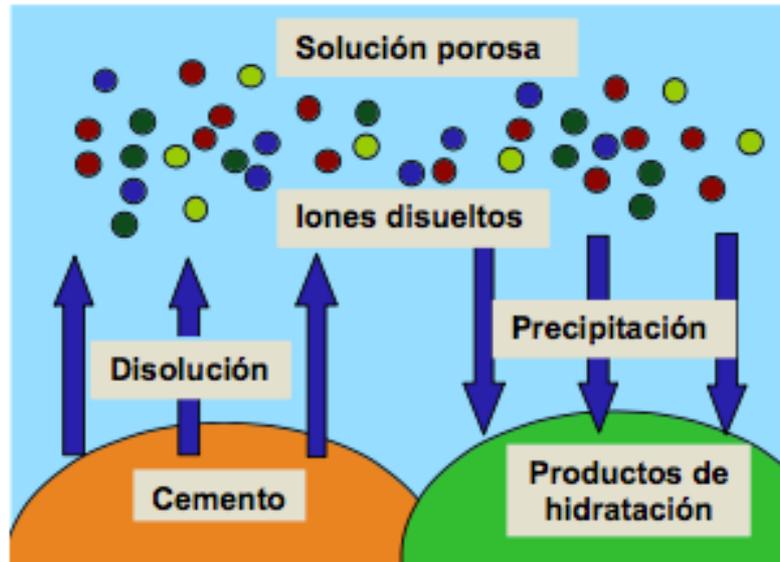


Figura A1. Ilustración del proceso de hidratación del cemento, adaptada de [108].

Algunas de las fases del cemento son muy solubles por lo que una vez el clínker entra en contacto con el agua, estas se disuelven rápidamente (menos de un minuto). Este periodo es seguido por un tiempo (aproximadamente de dos horas) donde no pasa nada. Sigue un periodo de reacción rápida donde el punto máximo se da aproximadamente a las 24 horas y que está caracterizado por la precipitación de los productos que dan las características de cohesión y resistencia a la pasta de cemento (Figura A2).

Las reacciones de hidratación del cemento se resumen en el siguiente orden, primero la fase  $C_3A$ , continuando con  $C_4AF$ ,  $C_3S$ , y  $C_2S$ . Estas reacciones se describen a continuación [109]:

a. El  $C_3A$  reacciona inmediatamente con el agua haciendo que este frague al instante, para evitarlo se añade yeso que reacciona con el aluminato produciendo trisulfoaluminato de calcio llamado también etringita.



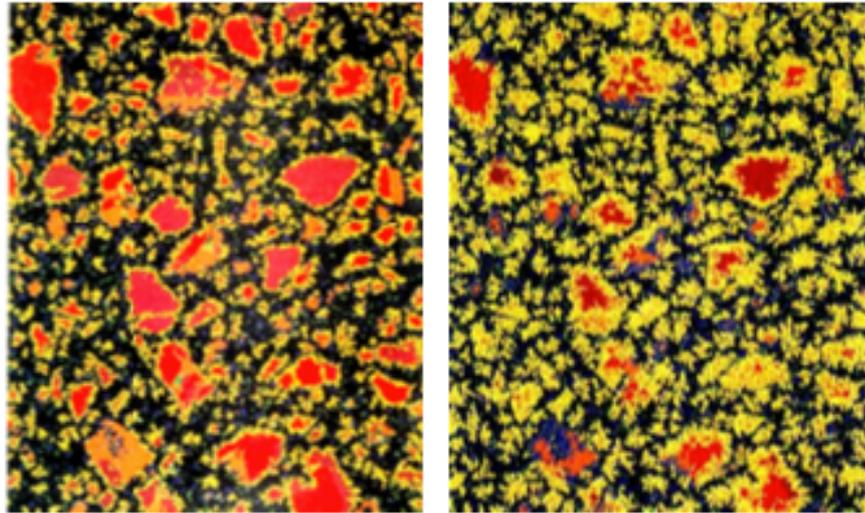
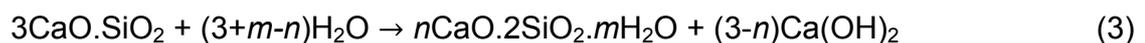


Figura A2. Modelo digital de la hidratación del cemento [108]. Izquierda, hidratación de  $C_3S$  en un 30% y a la derecha en un 70%. Rojo= $C_3S$ , Amarillo=producto de hidratación (C-S-H).

b. El  $C_4AF$  se hidroliza formando aluminato tricálcico exahidratado y ferrito monocálcico.



c. El  $C_3S$  es el silicato cálcico más inestable de los presentes en el cemento, al reaccionar con el agua se convierte en silicato cálcico hidratado (C-S-H) y en hidróxido de calcio llamado portlandita. Se considera que el 70% de la fase ha reaccionado en menos de un mes y finaliza completamente al año.



d. El silicato dicálcico al hidratarse también se convierte silicato cálcico hidratado (C-S-H) y en portlandita, pero a diferencia de (3) se produce menos hidróxido de calcio, solo el 30% del  $C_2S$  reacciona a los 28 días.



En la figura A3 se observa el comportamiento de las diferentes fases del clinker con el tiempo.

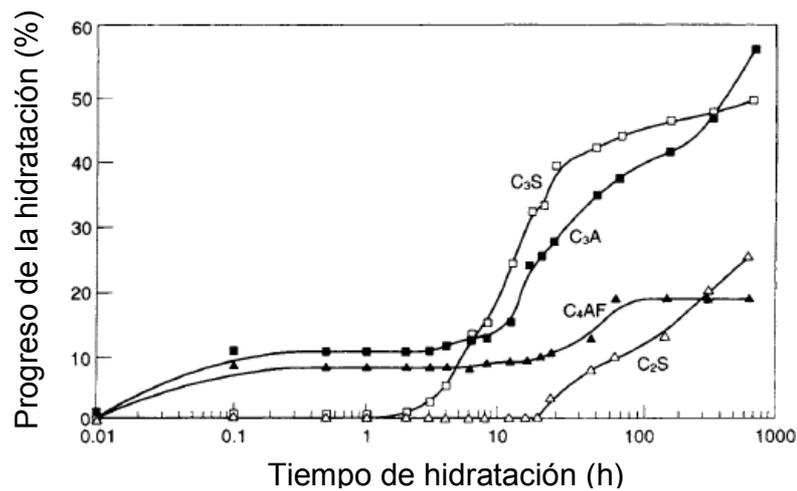


Figura A3. Evolución de las fases anhidras con el tiempo [109]

Resumiendo, los productos de hidratación resultantes son: Silicato Cálcico Hidratado (C-S-H), Hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), Trisulfoaluminato de calcio (AFt), Aluminato tricálcico exahidratado y ferrito monocálcico (AFm). En la figura A4 se observa como es la formación de los productos de hidratación con el tiempo.

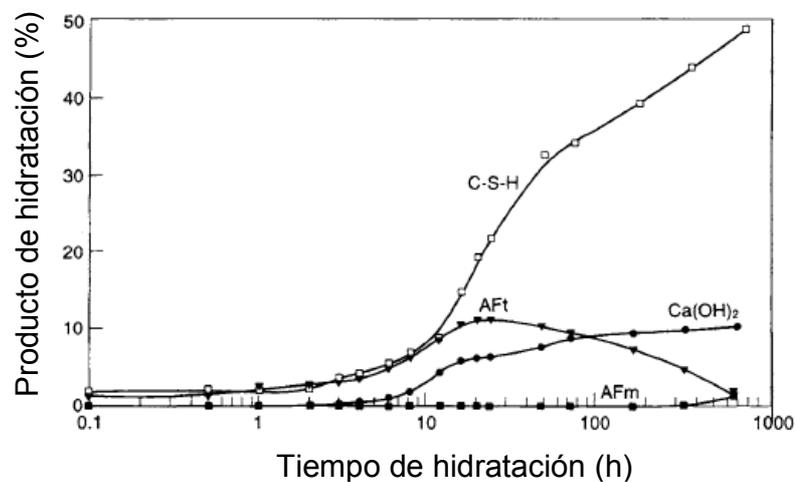


Figura A4. Comportamiento de los productos de hidratación con el tiempo [109].

El principal producto de hidratación es el Silicato Cálcico Hidratado, ya que es la fase que se presenta en mayor cantidad (50% – 70%) y es la responsable de la cohesión del cemento. Físicamente, el desarrollo de la estructura del C-S-H se puede analizar en un grano compuesto de  $C_3S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ . La formación se puede dividir en diferentes etapas:

a. En la primera etapa, primeros 10 minutos de hidratado el grano de clínker, la fase  $C_3A$  reacciona con el yeso y se forma un gel o membrana en la superficie del grano, rico en aluminios principalmente pero con presencia de calcio y sulfatos. También se observan barras cortas de la fase AFt (Figura A5).

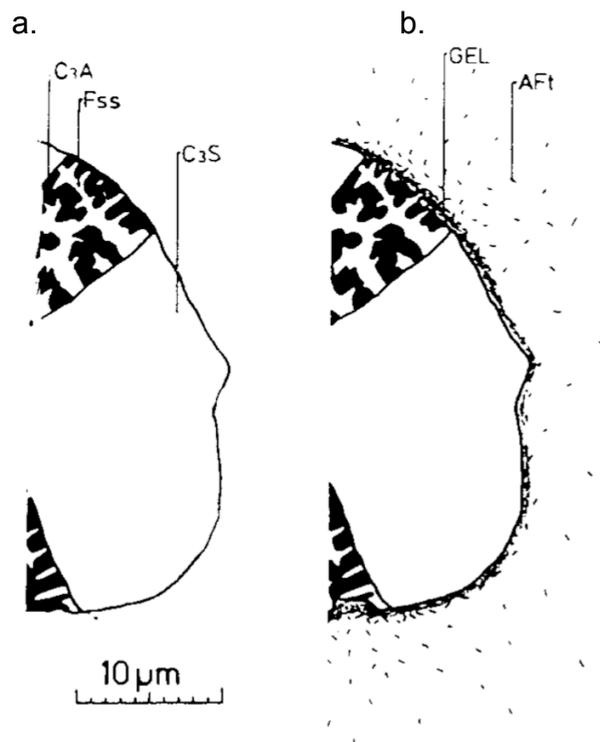


Figura A5. a) Grano de clínker sin hidratar. b) Reacción de la fase  $C_3A$  y formación de un gel rico en aluminatos [110].

2. En la segunda etapa hasta 24 horas, se da una rápida formación de C-S-H y  $\text{Ca(OH)}_2$ . El C-S-H forma una capa gruesa alrededor del grano, con el tiempo esta crece y se fusiona con las capas creadas en los granos vecinos, generando cohesión entre las diferentes partículas y dando a la pasta de cemento la característica resistencia. Esta fase del C-S-H es llamada producto externo o C-S-H de baja densidad. Al final de esta etapa también se produce AFt y se empieza a formar C-S-H hacia adentro del grano. Este último C-S-H es normalmente llamado producto interno o C-S-H de alta densidad (Figura A6).

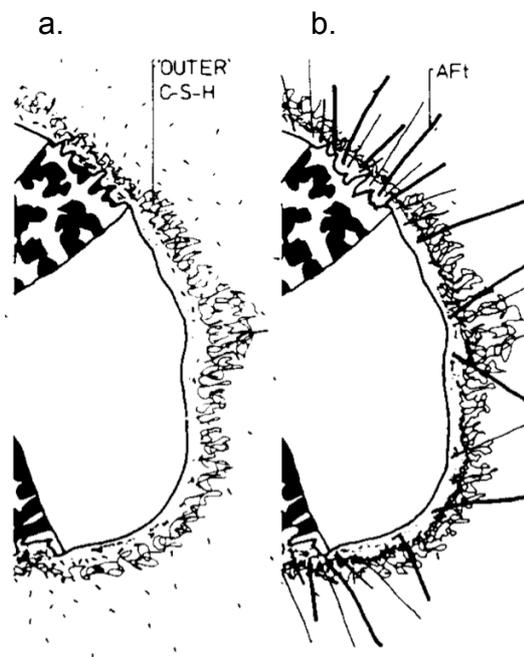


Figura A6. a) Formación del C-S-H externo. b) Producción de AFt y de C-S-H interno [110].

3. En la última etapa se da la formación de la fase AFm y continua la formación de C-S-H de alta densidad hacia adentro del grano, llenando el espacio entre el grano del clínker y el producto externo del C-S-H. El producto externo se vuelve más fibroso (Figura A7).

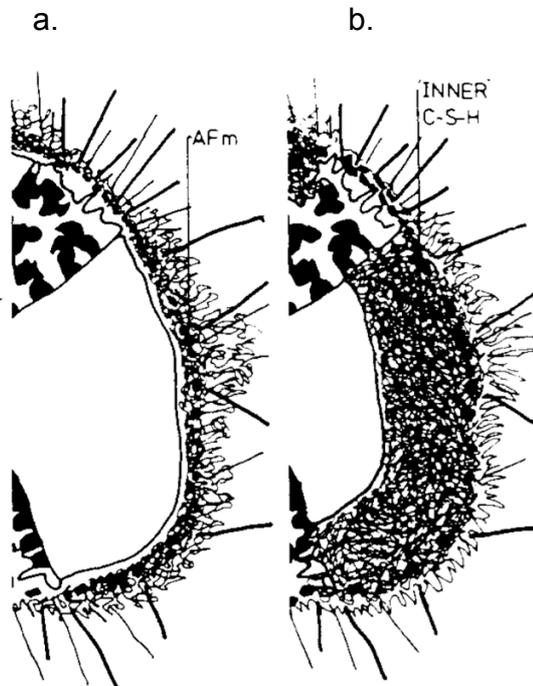


Figura A7. a) Formación de AFm. b) Producción de C-S-H interno y externo [110]

Diferentes modelos han sido desarrollados para explicar la estructura y comportamiento del C-S-H. Los modelos que intentan describir en detalle, la estructura y composición de la fase son abordados en las paginas 2 del cuerpo principal de la tesis. Estos modelos se encuentran en la escala más baja, escala atómica, mientras que los modelos desarrollados desde una escala superior (nanométrica) tienen en cuenta la porosidad presentada entre los diferentes granos del C-S-H y son explicados en el Anexo B.

## **ANEXO B**

### **MODELOS DEL C-S-H - ESCALA NANOMÉTRICA**

Cuando el cemento se mezcla con agua diferentes reacciones ocurren. Se empiezan a consumir las partículas de cemento y producir diferentes fases (productos de hidratación), los cuales conforman la pasta de cemento. La principal fase es el Silicato Cálcico Hidratado (C-S-H), ya que ocupa hasta el 70% del total de los productos de hidratación y es la responsable de las principales características del material.

El estudio del cemento y específicamente del C-S-H puede darse desde diferentes escalas (Figura B1). En la escala más baja, la atómica, es posible observar las posiciones puntuales de los átomos y la estructura de capas del C-S-H, la cual ha sido comparada con la de la tobermorita y modelada desde observaciones experimentales y cuyo modelo propuesto por Richardson [22] es el más representativo. Esta es la escala a la cual se encuentran los diferentes modelos estudiados en esta tesis.

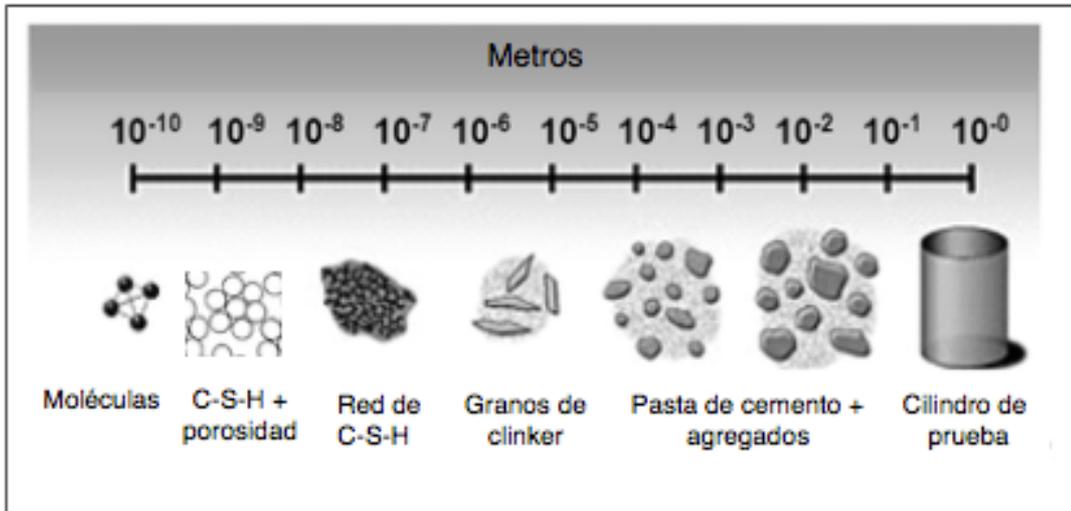


Figura B1. Escalas para el estudio del cemento y C-S-H, adaptado de [111].

En una escala superior se encuentran las partículas de C-S-H más la porosidad (la porosidad se refiere al espacio no ocupado por las partículas sólidas del C-S-H). En este caso el C-S-H es clasificado dependiendo de su posición en el grano de clinker. Los modelos propuestos para describir el C-S-H más la porosidad se describen a continuación.

Powers and Brownyard en 1948 [112] propusieron un modelo que describía el "gel del C-S-H" como partículas de tamaño entre 3 y 4 nm y una "porosidad del gel" del 28%. Esta porosidad correspondía a los espacios encontrados entre las partículas de C-S-H y que solo es accesible por moléculas de agua. Los autores consideraron esta porosidad ser intrínseca al material, independiente de las materias primas usadas y grados de hidratación (Figura B2). Los autores también identificaron otra clase de porosidad entre las partículas de cemento hidratadas, llamada "porosidad capilar".

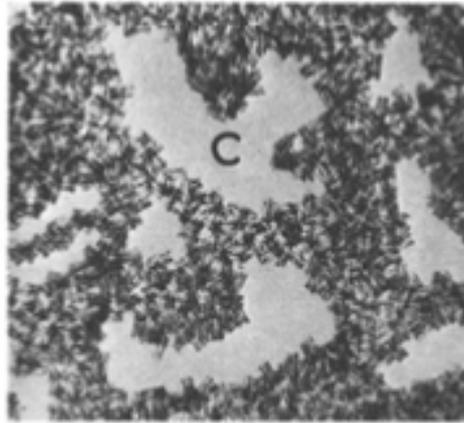


Figura B2. Modelo simplificado de la estructura de la pasta de cemento [113]. El gel de C-S-H es representado como agujas. La C corresponde a la porosidad capilar.

Feldman y Serena en 1968 [114], plantearon un modelo donde la estructura del C-S-H esta compuesta de capas (Figura B3). La porosidad del gel hallada por Powers and Brownyard [112] es despreciada y es remplazada por capas interlaminares entre el C-S-H con presencia de agua, donde el espacio interlaminar varia entre 0.5 y 2.5 nm. Los autores además estudiaron en detalle el comportamiento del agua en las capas interlaminares del C-S-H encontrando que estas se hallaban fuertemente adsorbidas.

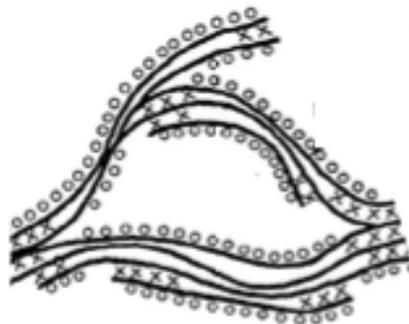


Figura B3. Representación del modelo de Feldman y Serena [115]. (-) C-S-H, (x) agua interlaminar, (o) agua superficial.

El modelo más conocido es el de Jennings presentado en el 2000 [116,117], el cual describe dos tipos C-S-H dependiendo de su posición en el grano del clinker. Estos dos tipos fueron llamados fase de C-S-H de alta densidad (C-S-H HD) y fase del C-S-H de baja densidad (C-S-H LD). Sin embargo, estos tienen la misma composición, pero estructuras diferentes. Esta clasificación coincide con la de C-S-H producto interno (Ip C-S-H) y C-S-H producto externo (Op C-S-H), Figura B4. El modelo de Jennings está conformado por glóbulos de C-S-H de tamaño de 5.6 nm que se empaquetan de diferentes formas (Figura B5). Cada glóbulo está compuesto por unidades elementales de 2.2 nm, que corresponden a partículas de tobermorita o jennita. Estos glóbulos tienen una porosidad intraparticular del 18% y una densidad entre 2.0 - 2.6 g/cm<sup>3</sup>, dependiendo del contenido de agua intraglobular. Estos glóbulos flocculan para formar grandes unidades de C-S-H. Estas unidades de C-S-H tienen una porosidad (porosidad del gel) del 37% cuando corresponde a un C-S-H de baja densidad y una porosidad del 24% si corresponde a un C-S-H de alta porosidad. La porosidad intraparticular es la misma para todos los C-S-H, mientras que la porosidad del gel en este caso es diferente entre un tipo de C-S-H y el otro. Las moléculas de agua presentes en los poros intrapartículas son consideradas estructurales. Los autores llamaron esta escala el Nivel 0.

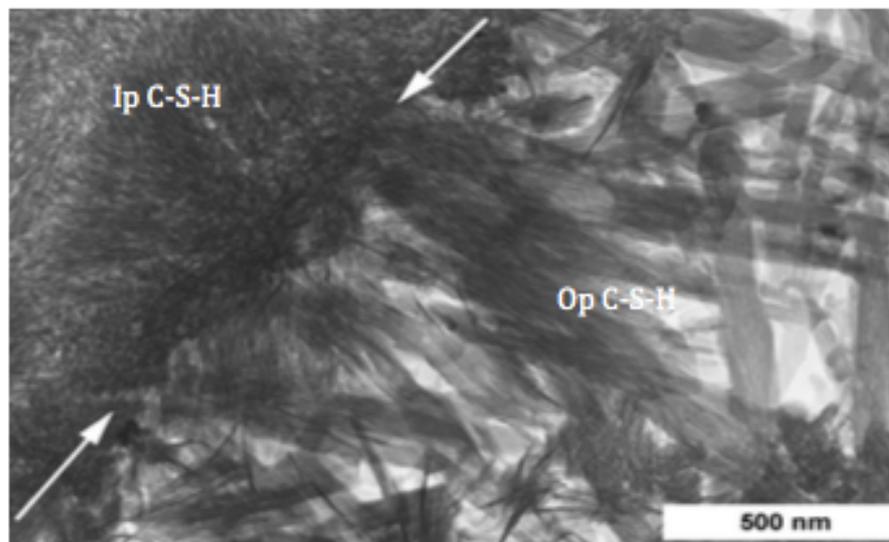


Figura B4. C<sub>3</sub>S hidratado donde se observa dos tipos de C-S-H, IP y OP [23].

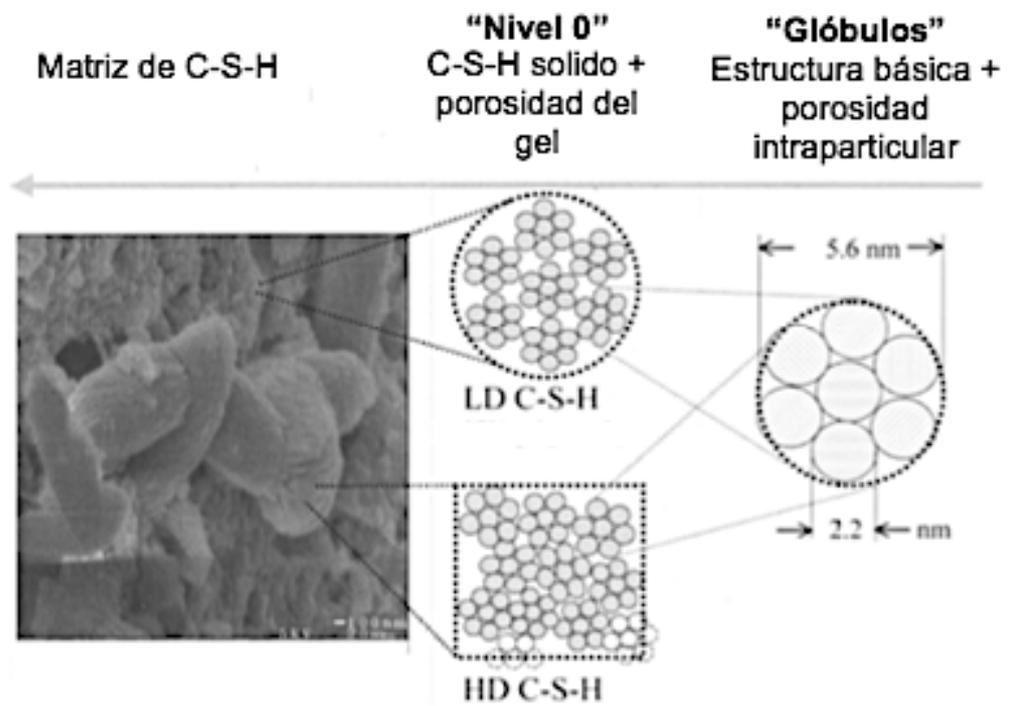


Figura B5. Modelo coloidal de Jennings, adaptado de [7].

## ANEXO C

### PROMEDIO VOIGT – REUSS – HILL

The elasticity tensor (assuming Voigt's notations, Eq. C1) containing all possible tensions and deformations found in an anisotropic body is given in Eq. C2.

$$\begin{aligned}xx &= 11 = 1 \\yy &= 22 = 2 \\zz &= 33 = 3 \\yz &= zy = 23 = 32 = 4 \\xz &= zx = 13 = 31 = 5 \\xy &= yx = 12 = 21 = 6\end{aligned}\tag{C.1}$$

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}\tag{C.2}$$

The inverse of the elasticity tensor  $C_{ij}$  is called the compliance tensor  $S_{ij}$

$$\{S_{ij}\} = \{C_{ij}\}^{-1}\tag{C.3}$$

To calculate the elastic constants in an isotropic system, Voigt proposed a series of expressions in 1928 [118] that assume that the strain or deformation in the

system is uniform. The expressions for shear, bulk, Young's modulus, and Poisson's ratio are, respectively [119]:

$$G_V = \frac{A - B + 3D}{5} \quad (\text{C. 4})$$

$$K_V = \frac{A + 2B}{3} \quad (\text{C. 5})$$

$$E_V = \frac{(A - B + 3D)(A + 2B)}{2A + 3B + D} \quad (\text{C. 6})$$

$$\nu_V = \frac{A + 4B - 2D}{4A + 6B + 2D} \quad (\text{C. 7})$$

Where the constants A, B, D are given by:

$$A = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3} \quad (\text{C. 8})$$

$$B = \frac{C_{23} + C_{13} + C_{12}}{3} \quad (\text{C. 9})$$

$$D = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} \quad (\text{C. 10})$$

In 1929, Reuss [120] also proposed a group of expressions for calculating the elastic constants of isotropic systems; however, in this case, the author proposed that the stress or pressure in the system is uniform.

$$G_R = \frac{5}{4A' - 4B' + 3D'} \quad (\text{C. 11})$$

$$K_R = \frac{1}{3(A' + 2B')} \quad (\text{C. 12})$$

$$E_R = \frac{5}{3A' + 2B' + D'} \quad (\text{C. 13})$$

$$\nu_R = \frac{2A' + 8B' - D'}{6A' + 4B' + 2D'} \quad (\text{C. 14})$$

Where the constants  $A'$ ,  $B'$ ,  $D'$  are given by:

$$A' = \frac{S_{11} + S_{22} + S_{33}}{3} \quad (\text{C. 15})$$

$$B' = \frac{S_{23} + S_{13} + S_{12}}{3} \quad (\text{C. 16})$$

$$C' = \frac{S_{44} + S_{55} + S_{66}}{3} \quad (\text{C. 17})$$

In 1952, Hill [121] demonstrated that the values of Voigt and Reuss correspond to the upper and lower limits of each module calculated ( $M$ ), respectively. Owing to this, he proposed that the best estimate of the value could be made with the average of these values. This value is known as the Voigt–Reuss–Hill average:

$$M_{VRH} = \frac{M_V + M_R}{2} \quad (\text{C. 18})$$