



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Modelamiento de la retracción química a partir de la evolución microestructural de pastas de cemento a edad temprana**

**Ximena Gaviria Gómez**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2017



# **Modelamiento de la retracción química a partir de la evolución microestructural de pastas de cemento en edad temprana**

**Ximena Gaviria Gómez**

Tesis presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales**

Ph.D. Jorge Iván Tobón

Línea de Investigación:  
Cemento y materiales de construcción  
Grupo de Investigación:  
Grupo del Cemento y Materiales y de Construcción

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas  
Medellín, Colombia  
2017



## **Agradecimientos**

Primero quiero agradecer a mi director Jorge Iván, de quien aprendí mucho a nivel profesional y personal; él me tuvo una gran paciencia, me comprendió y apoyó en los momentos difíciles de este doctorado.

Un agradecimiento muy especial a Daniel, que me acompañó desde el primer instante y no me dejó desistir. También a toda mi familia por comprenderme y no generarme presiones adicionales.

Agradezco al Grupo del Cemento, a la Facultad de Minas y la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, que me han acompañado en todo mi proceso de formación.

Quiero agradecer a Jordi y todo su equipo de trabajo, que me recibieron y me ayudaron a sacar adelante la parte experimental de este trabajo, así como a mostrarme un lado muy amable de los españoles. A Paco y Luisa que encargaron de que mi estadía en España fuera más grata todavía. El programa Enlaza Mundos, que facilitó la realización de mi pasantía.

Manifiesto mi gratitud a Natalia Gaviria y al profesor Juan Delgado, por comprender un problema, más allá de sus áreas de conocimiento: dos grandes maestros.

Finalmente, agradezco a Colciencias y a la convocatorio 517 de doctorados nacionales, por hacer posible la realización de este estudio.



## Resumen

Los cambios volumétricos que se presentan en materiales asociados al cemento pueden generar fisuras, que posteriormente se convierten en grietas y en puntos de posibles fallas para las estructuras que se construyen en este tipo de material.

Dichas alteraciones volumétricas en el cemento se presentan desde el momento en que el agua entra en contacto con el material cementante y pueden continuar durante toda la vida útil de las estructuras en concreto. A partir de aquí surgen dos etapas importantes de análisis de estas alteraciones que se pueden presentar en materiales asociados al cemento: edad temprana y edad tardía. La edad temprana se asocia con las primeras 24 horas de hidratación del cemento, mientras que la tardía se refiere a tiempos mayores a un día de hidratación. La mayoría de estudios se enfocan, particularmente, en las retracciones o expansiones que se presentan en la edad tardía.

Este trabajo se encarga de analizar los cambios de volumen que se presentan en diferentes tipos de cementos en edad temprana, es decir, durante el primer día de hidratación. En las primeras 24 horas se pueden presentar modificaciones en el volumen debido a fenómenos térmicos, a procesos de secado y a procesos propios del cemento que se conocen como deformaciones autógenas. Las deformaciones de tipo autógeno son de tipo contractivos y están asociados en primera instancia a la contracción debida a las reacciones químicas del material y posteriormente a fenómenos físicos, debidos a la generación de presión capilar.

En este estudio se profundiza en el fenómeno de retracción química en pastas de cemento en edad temprana y se analiza el efecto que tienen la relación agua/cemento y la distribución del tamaño de partícula en la retracción química durante las primeras horas de hidratación del material.

Con los cementos en estado de entrega se determinó la relación a/c para consistencia normal; esta fue una de las relaciones a/c utilizadas en los materiales y se seleccionaron dos relaciones adicionales: una por encima de este valor y una por debajo. Los cementos en estado de entrega se sometieron a un proceso de tamizado, haciéndolo pasar por mallas de 200, 325 y 400. Se seleccionó el material retenido en la malla 325 y el pasante

por la malla 400. De esta forma para cada uno de los materiales, además de las tres relaciones a/c, se tuvieron tres distribuciones de tamaño de partícula: la condición en estado de entrega, la fina (pasante malla 400) y la gruesa (retenida 325). Como consecuencia del proceso de tamizado se obtuvieron cementos con composición mineralógica diferente.

Para cada una de las condiciones anteriores, se realizaron ensayos para determinar la evolución mineralógica analizando en tiempos de una, 6, 12 y 24 horas de hidratación. Para esto se utilizaron técnicas como TGA, DRX con cuantificación utilizando el método de Rietveld y microcalorimetría, entre otras. Con estos resultados fue posible determinar el grado de hidratación de las pastas para estas horas de estudio.

Al comparar los resultados de grado de hidratación y de retracción química, se observa que hay una correlación directa entre la hidratación del material y este fenómeno. Esto permitió construir un modelo con el que se puede predecir la retracción química a un día de hidratación para pastas de cemento. Con el modelo se hace evidente que la retracción química es función de la composición mineralógica del material y que el tamaño de partícula y la relación a/c no son factores determinantes en este fenómeno, en los intervalos de estos dos parámetros analizados en este trabajo.

El modelo permite predecir la retracción química a un día y muestra lo dependiente que es la retracción química del contenido de alita y de calcita, en aquellos cementos que contienen este mineral como adición.

A partir del uso del modelo obtenido en este trabajo, un constructor puede obtener el valor que se contraerá un cemento según su composición mineralógica en un día, y podrá tomar las medidas necesarias para reducir las fisuras que se pueden presentar en las primeras horas de hidratación.

**Palabras clave: retracción química, hidratación, mineralogía, edad temprana.**



# Chemical shrinkage model according to microstructural evolution of cement pastes at early ages

## Abstract

Volumetric changes that are present in cementitious materials can generate cracks. The growing of these cracks may produce failure of structures built of this material.

Volume modifications in cement structures appear since water enter in contact with the material and can continue during the entire life time of the concrete. Therefore, two stages of volume changes analysis are of interest in cementitious materials: early age and late age. Early age is associated to the first 24 hours of cement hydration, while late age refers to hydration longer than one day. Most researches are focused on shrinkages or expansions present late age.

This study analyses volume changes of different cements during the early age of hydration. During the first 24 hours, there can be expansions and shrinkages due to thermal phenomena, drying and autogenous deformations. Autogenous shrinkage is initially linked to chemical reactions and after some time, is associated to selfdensation.

This research focuses on chemical shrinkage of cement pastes at early age. The effects of water to cement ratio and particle size distribution on chemical shrinkage are analyzed during the first day of material hydration.

The w/c ratio for normal consistency was determined for the cements in their "as received" condition. Two other additional w/c ratios were selected: one greater and the other lower. The "as received" cements were sieved using 200, 325 and 400 sieves. The Material retained on 325 sieve (named ground) and the material passing through the 400 sieve (named fine) were selected to be studied. For each cement type three w/c and three granulometries were analyzed. Sieving process changed the mineralogical composition of cements.

For each condition (w/c ratio and granulometry), tests were conducted to evaluate the mineralogical evolution analyzing times of 1, 6, 12 and 24 hours of hydration. Techniques as TGA, XRD, Rietveld quantification method, microcalorimetry among others were used. With the results of these tests, it was possible to determine the grade of hydration of cement pastes at the studied times.

Comparing results of grade of hydration and chemical shrinkage, it is observed a direct correlation between hydration and chemical shrinkage. This may possible to construct a model, which can be used to predict chemical shrinkage at one day of hydration of cement pastes. The model shows that chemical shrinkage depends on mineralogical composition of the material. The w/c ratios and the different granulometries used do not have an effect on the phenomenon.

The model also shows that chemical shrinkage for one day depends mainly on alite and calcite content, when this mineral additive is present.

A builder can predict the amount of chemical shrinkage of cement during one day, according to its mineralogical composition, using the model obtained in this study. It makes possible to correct this phenomenon and avoid early cement cracking.

**Keywords: chemical shrinkage, hydration, mineralogical composition, early age**

# Contenido

|  | Pág.        |
|--|-------------|
| <b>Resumen .....</b>   | <b>VII</b>  |
| <b>Lista de figuras.....</b>                                     | <b>XIII</b> |
| <b>Lista de tablas .....</b>                                     | <b>XVI</b>  |
| <b>Introducción .....</b>  | <b>17</b>   |
| <b>1 Marco teórico y estado del arte.....</b>                    | <b>20</b>   |
| 1.1 Cambios volumétricos en el cemento .....                     | 20          |
| 1.2 Tipos de cambios volumétricos.....                           | 22          |
| 1.3 Retracción autógena.....                                     | 24          |
| 1.3.1 Mecanismos de la retracción autógena .....                 | 28          |
| 1.3.2 Estudios y modelos de retracción autógena .....            | 32          |
| <b>2 Planteamiento del problema.....</b>                         | <b>41</b>   |
| 2.1 Hipótesis.....   | 42          |
| 2.2 Objetivo general.....  | 43          |
| 2.3 Objetivos específicos .....                                  | 43          |
| <b>3 Materiales y métodos .....</b>                              | <b>44</b>   |
| 3.1 Materiales .....   | 44          |
| 3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX) .....                         | 44          |
| 3.3 Difracción de rayos X (DRX) de cementos anhidros .....       | 45          |
| 3.4 Distribución del tamaño de partículas .....                  | 45          |
| 3.5 Consistencia normal .....                                    | 46          |
| 3.6 Proceso de tamizado .....                                    | 46          |
| 3.7 Fabricación de pastas de cemento .....                       | 47          |
| 3.8 Nanoindentación.....   | 49          |
| 3.9 Análisis Termo Gravimétrico (TGA) .....                      | 49          |
| 3.10 DRX hidratados y cuantificación por Rietveld .....          | 50          |
| 3.11 Microcalorimetría .....                                     | 50          |
| 3.12 Retracción química .....                                    | 51          |
| 3.13 Retracción autógena.....                                    | 52          |
| <b>4 Resultados y discusión .....</b>                            | <b>55</b>   |
| 4.1 Difracción de rayos X para los cementos anhidros .....       | 55          |
| 4.2 Resultados de nanoindentación.....                           | 60          |
| 4.2.1 Determinación del módulo de elasticidad .....              | 67          |
| 4.2.2 Error en curvas de dureza y de módulo de elasticidad ..... | 67          |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.3      | Ensayos termogravimétricos (TGA).....                                     | 69         |
| 4.3.1    | Efecto del tiempo de hidratación.....                                     | 70         |
| 4.3.2    | Efecto de la relación agua/cemento.....                                   | 75         |
| 4.3.3    | Efecto de la granulometría.....   | 77         |
| 4.4      | Ensayos de DRX de muestras hidratadas.....                                | 80         |
| 4.5      | Efecto del tiempo de hidratación.....                                     | 80         |
| 4.5.1    | Efecto de la relación a/c.....  | 82         |
| 4.5.2    | Efecto de la granulometría.....   | 84         |
| 4.6      | Ensayos de calorimetría.....  | 88         |
| 4.7      | Retracción química.....   | 107        |
| 4.7.1    | Retracción química para el CEM 1.....                                     | 107        |
| 4.7.2    | Retracción química del CEM 2.....   | 112        |
| 4.8      | Retracción autógena.....  | 114        |
| <b>5</b> | <b>Modelamiento de la hidratación y la retracción química del cemento</b> |            |
|          | <b>Pórtland.....</b>  | <b>121</b> |
| <b>6</b> | <b>Verificación del modelo.....</b>                                       | <b>139</b> |
| <b>7</b> | <b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>                                | <b>149</b> |
| 7.1      | Conclusiones.....   | 149        |
| 7.2      | Recomendaciones.....  | 151        |
|          | <b>Bibliografía.....</b>  | <b>153</b> |

## Lista de figuras

|   | Pág. |
|---|------|
| <b>Figura 1-1.</b> Diagrama de cambios de volumen en pastas de cemento (adaptada de Holt, 2001).....  | 21   |
| <b>Figura 1-2.</b> Mecanismos de retracción autógena (adaptada de Barcelo <i>et al</i> , 2005).....   | 25   |
| <b>Figura 1-3.</b> Variación de las fracciones volumétricas (adaptada de Pichler <i>et al</i> , 2007)   | 30   |
| <b>Figura 1-4.</b> Aumento de presión capilar con disminución de la humedad relativa (Tomada de Slowik <i>et al</i> , 2009) .....   | 31   |
| <b>Figura 3-1.</b> Distribución de tamaño de partículas para CEM 1 y CEM 2 en estado de entrega.....  | 45   |
| <b>Figura 3-2.</b> Equipo Vicat para determinar consistencia normal .....   | 46   |
| <b>Figura 3-3.</b> Equipo para tamizar .....  | 47   |
| <b>Figura 3-4.</b> Amasadora para fabricación de pastas.....  | 48   |
| <b>Figura 3-5.</b> Equipo para la realización de ensayos termogravimétricos .....   | 50   |
| <b>Figura 3-6.</b> (a) Crisol sellado; (b) equipo para sellar el crisol .....   | 50   |
| <b>Figura 3-7.</b> Microcalorímetro.....  | 51   |
| <b>Figura 3-8.</b> Ensayo de retracción química adaptado de la norma ASTM C1608 .....   | 51   |
| <b>Figura 3-9.</b> Esquema de medición de retracción autógena, adaptada de (Sant <i>et al</i> , 2005) .....   | 54   |
| <b>Figura 4-1.</b> Difracción de rayos de X de CEM 1 y CEM 2 en estado de entrega .....   | 55   |
| <b>Figura 4-2.</b> DRX para CEM 1 en las tres granulometrías .....  | 58   |
| <b>Figura 4-3.</b> DRX para CEM 2 en sus tres granulometrías .....  | 59   |
| <b>Figura 4-4.</b> Esquema de indentación, adaptado de Han <i>et al</i> (2012) .....  | 61   |
| <b>Figura 4-5.</b> Programa de carga de nanoindentación: carga - sostenimiento -descarga. Tomada de Davydov <i>et al</i> , 2011 .....   | 61   |
| <b>Figura 4-6.</b> Gráfica obtenida de ensayo de nanoindentación. Adaptada de Han <i>et al</i> (2012) .....   | 62   |
| <b>Figura 4-7.</b> Representación esquemática de una indentación en un material poroso y de múltiples fases. Se observa la profundidad máxima y el volumen de influencia. Tomada de Trtik <i>et al</i> (2009) ..... | 65   |
| <b>Figura 4-8.</b> Curvas de carga vs profundidad en CEM 1 de granulometría normal, relación a/c de 0,4 y 24 horas de hidratación.....  | 66   |
| <b>Figura 4-9.</b> Módulo elástico obtenido en muestra de CEM 1, a/c=-0,4, granulometría normal y -24 horas de hidratación .....  | 67   |
| <b>Figura 4-10.</b> Desviación de los resultados para tres cementos con a/c=0,4 y 24 horas de hidratación. (a) Dureza; (b) Módulo de elasticidad.....   | 68   |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 4-11.</b> Curvas DTG para el CEM 1 y el CEM 2 con granulometría normal y relación a/c de 0,4 para las diferentes edades de hidratación (a) CEM 1; (b) CEM 2. ....             | 72  |
| <b>Figura 4-12.</b> Evolución del contenido de portlandita con el tiempo de hidratación para el CEM1 y el CEM 2 con granulometría normal y relación a/c de 0,4.....                     | 72  |
| <b>Figura 4-13.</b> Ensayos TGA de alta resolución para (a) CEM 1; (b) CEM 2. ....  | 75  |
| <b>Figura 4-14.</b> Ensayos termogravimétricos en CEM 1 con granulometría normal, 24 horas de hidratación y con diferentes relaciones a/c.....  | 75  |
| <b>Figura 4-15.</b> TGA de alta resolución para CEM 1 con granulometría normal, 24 horas de hidratación y diferentes relaciones a/c .....   | 76  |
| <b>Figura 4-16.</b> Ensayo termogravimétrico de CEM 1 con a/c de 0,4, 24 horas de hidratación para diferentes granulometrías .....  | 77  |
| <b>Figura 4-17.</b> TGA de alta resolución para el CEM 1 con a/c de 0,24, hidratación de 24 horas y diferentes granulometrías .....   | 79  |
| <b>Figura 4-18.</b> Evolución de etringita, portlandita y C-S-H durante 24 horas de hidratación. (a) CEM 1 granulometría normal, a/c=0,4; (b) CEM 2 granulometría normal, a/c=0,4 ..... | 81  |
| <b>Figura 4-19.</b> Evolución de fases hidratadas en CEM 1 con diferentes relaciones a/c. (a) etringita; (b) portlandita; (c) C-S-H .....   | 83  |
| <b>Figura 4-20.</b> Evolución de fases hidratadas en CEM 1 con a/c=0,4. (a) Etringita; (b) Portlandita; (c) C-S-H.....  | 85  |
| <b>Figura 4-21.</b> Evolución de fases anhidras durante 24 horas de hidratación en CEM 1 con granulometría normal y a/c de 0,4.....   | 86  |
| <b>Figura 4-22.</b> Esquema de una curva de cemento obtenida por calorimetría isotérmica (adaptada de Hua <i>et al</i> , 2014).....   | 88  |
| <b>Figura 4-23.</b> Primer pico de hidratación para el CEM 1 para las diferentes granulometrías estudiadas. (a) a/c=0,25; (b) a/c=0,31; (c) a/c=0,4.....                                | 91  |
| <b>Figura 4-24.</b> Primer pico de hidratación para el CEM 2 para las diferentes granulometrías estudiadas .....  | 92  |
| <b>Figura 4-25.</b> Primer pico de hidratación para el CEM 2 para las diferentes granulometrías estudiadas .....  | 92  |
| <b>Figura 4-26.</b> Segundo pico de hidratación para el CEM 1 para las diferentes granulometrías estudiadas .....   | 94  |
| <b>Figura 4-27.</b> Segundo pico de hidratación para el CEM 1 para las diferentes granulometrías estudiadas .....   | 95  |
| <b>Figura 4-28.</b> Segundo pico de hidratación para el CEM 2 para las diferentes granulometrías estudiadas .....   | 96  |
| <b>Figura 4-29.</b> Calor acumulado para el CEM 1 para todas las granulometrías hasta 6000 s .....  | 98  |
| <b>Figura 4-30.</b> Calor acumulado para el CEM 1 para todas las granulometrías hasta 1 día. ....   | 99  |
| <b>Figura 4-31.</b> Calor acumulado para el CEM 2 para todas las granulometrías hasta 6000 s. ....  | 99  |
| <b>Figura 4-32.</b> Calor acumulado para el CEM 2 para todas las granulometrías hasta 6000 s. ....  | 100 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 4-33.</b> Calor acumulado para el CEM 2 para todas las granulometrías hasta 1 día .....  | 101 |
| <b>Figura 4-34.</b> Grado de hidratación del CEM 1 en un día .....   | 103 |
| <b>Figura 4-35.</b> Grado de hidratación del CEM 2 en un día .....   | 106 |
| <b>Figura 4-36.</b> Retracción química de las tres granulometrías del CEM 1 para a/c de 0,25 .....   | 108 |
| <b>Figura 4-37.</b> Retracción química las tres granulometrías del CEM 1 para a/c de 0,31 ..   | 109 |
| <b>Figura 4-38.</b> Retracción química las tres granulometrías del CEM 1 para a/c de 0,4 ....  | 110 |
| <b>Figura 4-39.</b> Efecto de la relación a/c en la retracción química para una misma granulometría, (a) CEM1 normal; (b) CEM 2 normal .....   | 111 |
| <b>Figura 4-40.</b> Retracción química de las tres granulometrías del CEM 2 para a/c de 0,25 .....   | 112 |
| <b>Figura 4-41.</b> Retracción química de las tres granulometrías del CEM 2 para a/c de 0,31 .....   | 113 |
| <b>Figura 4-42.</b> Retracción química de las tres granulometrías del CEM 2 para a/c de 0,4 .....  | 114 |
| <b>Figura 4-43.</b> Curvas de retracción autógena para el CEM 1 .....  | 115 |
| <b>Figura 4-44.</b> Curvas de retracción autógena para el CEM 2 .....  | 117 |
| <b>Figura 5-1.</b> Grado de hidratación para las fases principales del cemento. Adaptada de Lea's (2004).....  | 123 |
| <b>Figura 5-2.</b> Comparación del grado de hidratación calculado y determinado experimentalmente para el CEM 1 .....  | 124 |
| <b>Figura 5-3.</b> Comparación del grado de hidratación calculado y determinado experimentalmente para el CEM 2 .....  | 126 |
| <b>Figura 5-4.</b> Correlación de valores predichos y observados para los coeficientes de hidratación de las fases del cemento obtenidos mediante <i>Statgraphics XVII</i> .....                     | 128 |
| <b>Figura 5-5.</b> Comparación del modelo de grado de hidratación y las mediciones realizadas para el CEM 1 .....  | 130 |
| <b>Figura 5-6.</b> Comparación del modelo de grado de hidratación y las mediciones realizadas para el CEM 2 .....  | 131 |
| <b>Figura 5-7.</b> Correlación de valores predichos y observados para los coeficientes de retracción química en edad temprana de pastas de cemento obtenidos mediante <i>Statgraphics XVII</i> ..... | 134 |
| <b>Figura 5-8.</b> Comparación del modelo de retracción química y los resultados experimentales para el CEM 1 .....  | 135 |
| <b>Figura 5-9.</b> Comparación del modelo de retracción química y los resultados experimentales para el CEM 2 .....  | 137 |
| <b>Figura 6-1.</b> Distribución de tamaño de partícula para los tres cementos en estado de entrega.....  | 139 |
| <b>Figura 6-2.</b> Comparación de difractogramas en estado de entrega de los tres cementos en estudio .....  | 140 |
| <b>Figura 6-3.</b> DRX para CEM 3 después de ser tamizado .....  | 142 |
| <b>Figura 6-4.</b> Verificación del modelo de grado de hidratación con el CEM 3 .....  | 143 |
| <b>Figura 6-5.</b> Verificación del modelo de retracción química con el CEM 3.....   | 146 |

## Lista de tablas

|   | Pág. |
|---|------|
| <b>Tabla 3-1.</b> Composición química del CEM 1 y CEM 2 obtenida por FRX .....  | 44   |
| <b>Tabla 3-2.</b> d90, d50 y d10 para el CEM 1 y el CEM 2 .....   | 46   |
| <b>Tabla 3-3.</b> Variables utilizadas para la realización de los ensayos.....  | 48   |
| <b>Tabla 4-1.</b> Composición mineralógica de CEM 1 y CEM 2 obtenida por el método de Rietveld.....                                   | 56   |
| <b>Tabla 4-2.</b> Cuantificación por Rietveld de CEM 1 .....  | 58   |
| <b>Tabla 4-3.</b> Cuantificación por Rietveld para CEM 2 .....  | 60   |
| <b>Tabla 4-4.</b> Contenido de CH para CEM 1-N-24h con diferentes a/c.....  | 76   |
| <b>Tabla 4-5.</b> Contenido de portlandita en CEM 1 con relación a/c de 0,4, 24 horas de hidratación y diferentes granulometrías..... | 78   |
| <b>Tabla 4-6.</b> Áreas de pico 1 del CEM 1 .....   | 91   |
| <b>Tabla 4-7.</b> Áreas de pico 1 del CEM 2 .....   | 92   |
| <b>Tabla 4-8.</b> Áreas de pico 2 del CEM 1 .....   | 95   |
| <b>Tabla 4-9.</b> Áreas de pico 2 del CEM 2 .....   | 96   |
| <b>Tabla 4-10.</b> Coeficientes para estimar la hidratación total (Pang <i>et al</i> , 2013 y Taylor, 1997) .....                     | 103  |
| <b>Tabla 5-1.</b> Coeficientes de grado de hidratación para cada fase en 1, 6, 12 y 24 horas.....                                     | 127  |
| <b>Tabla 5-2.</b> Coeficientes de retracción química para cada fase .....   | 133  |
| <b>Tabla 6-1.</b> Composición química de los cementos obtenida por FRX para los tres cementos .....                                   | 139  |
| <b>Tabla 6-2.</b> d90, d50 y d10 para los tres cementos .....   | 140  |
| <b>Tabla 6-3.</b> Comparación de la cantidad de fases de los tres cementos .....  | 141  |
| <b>Tabla 6-4.</b> Cuantificación por Rietveld para CEM 3 .....  | 143  |



# Introducción

En las estructuras de concreto es común encontrar agrietamiento, el cual se traduce en pérdida de resistencia física y química del material, (Xi y Jennings, 1997; Chu *et al*, 2012) disminuyendo su vida útil (Loukili, *et al*, 2000). Las grietas en el concreto tienen diferentes orígenes, que pueden ser de tipo estructural y de tipo no estructural (Kristiawan, 2013; Slowik *et al*, 2008). El agrietamiento de tipo estructural es generado cuando la deformación que se presenta por una carga excede la capacidad del material o cuando la fuerza de tracción o compresión aplicada al concreto supera su resistencia propia (Kristiawan, 2013). Las fisuras de tipo no estructural son las debidas a cambios volumétricos de la pasta de cemento (retracción o expansión), movimientos en el interior del material y por el ambiente externo al que se encuentra expuesto el concreto (Boshoff y Combrinck, 2013; Yoo *et al*, 2013).

El agrietamiento se puede dar incluso antes de que el concreto haya alcanzado una resistencia significativa; esto se puede dar durante las primeras 6 horas después de su vaciado (Slowik *et al*, 2009). Los cambios de volumen son una respuesta compleja de un elemento estructural respecto a la pérdida de agua, y se deben a varias condiciones, dependiendo del tiempo de hidratación y las condiciones internas y externas de la pasta cementante (Araújo y Awruch, 1997; Wittmann, 2004).

El riesgo de agrietamiento en edad temprana, es decir, en las primeras horas después de realizar la mezcla de cemento con agua, es influenciado principalmente por la velocidad de evaporación, que depende de las temperaturas del aire y del concreto, la velocidad del viento y la humedad relativa (Slowik *et al*, 2008). Las grietas que se pueden formar en las primeras horas, o por cambios volumétricos después de realizar la mezcla del cemento con el agua, son internas y microscópicas, pero estas pueden abrirse y generar problemas con el paso del tiempo.

En edades tempranas la resistencia a la tracción y la resistencia a la compresión son muy bajas y por eso se presentan más posibilidades de agrietamiento. Algunos autores sugieren que cuando la retracción excede 1 mm/m, hay un alto riesgo de agrietamiento (Holt, 2005). Inmediatamente después de que se realiza la mezcla del cemento con el

agua, la pasta de cemento tiene una capacidad más baja de soportar cargas, pero tiene la mayor sensibilidad a generar esfuerzos internos, que dan origen a la formación de grietas. (Benboudjema *et al.*, 2005; Darquennes *et al.*, 2011, Merzouki *et al.*, 2013, Zhang *et al.*, 2013)

La composición del concreto, la geometría de la pieza, las condiciones de vaciado y las restricciones causadas por fronteras mecánicas o refuerzos también influyen en el agrietamiento temprano. Los patrones típicos de agrietamiento debidos a cambios de volumen que se observan en fundaciones y pisos son en forma de malla o de grietas paralelas. Las grietas de edad temprana se presentan principalmente cuando la tasa de evaporación o consumo de agua es muy alta (Slowik *et al.*, 2008; Slowik *et al.*, 2009).

Se ha incrementado el reporte de agrietamiento temprano en estructuras de concreto de alto desempeño. Estas grietas se asocian normalmente con deformaciones autógenas; es decir, por deformaciones debidas a las reacciones químicas y a la presión capilar que se genera por secado, que son cambios macroscópicos que ocurren con o sin intercambio de humedad entre el concreto y el medio que lo rodea (Yodsudjai y Wang, 2013)

El agrietamiento en el concreto se convierte en un problema de tipo económico, ambiental y tecnológico, por lo cual estudiar sus causas representa un reto tecnológico. Las reparaciones del concreto conllevan a una inversión que, probablemente, no se tiene considerada en el presupuesto de una obra, lo que hace que se incrementen los costos de dicho trabajo. Así mismo, la producción adicional de cemento para la reparación de la obra, trae consecuencias ambientales, debidas a un incremento en la producción de material que no se tenía previsto. Es por esto, que el estudio de las causas de dichas formaciones de grietas representa un reto tecnológico. La importancia de estudiar los cambios volumétricos que se dan a edad temprana de las pastas de cemento, es entender cómo estos cambios se pueden desarrollar y controlar, para evitar agrietamientos severos y fallas posteriores en las estructuras.

Es importante estudiar la pasta de material a base de cemento, debido a que esta es la que gobierna el proceso de cambio de volumen y, por lo tanto, la formación de grietas del concreto (Afzal *et al.*, 2014).

En este documento se propone un modelo de retracción química para pastas de cemento en edad temprana. El documento muestra el desarrollo del modelo, con base en una serie de experimentos. Para ello, el documento se organiza de la siguiente manera: El capítulo 2 presenta el estado del arte de la retracción química en pastas de cemento, en el cual se evidencia la necesidad de establecer un modelo para dicha retracción. El capítulo 3

presenta el planteamiento del problema, la hipótesis y los objetivos planteados en esta investigación, evidenciando la contribución de la misma. En el capítulo 4 se presenta la metodología utilizada en la investigación, dando paso a los resultados que se presentan y analizan en el capítulo 5. El capítulo 6 presenta el modelo obtenido con su correspondiente validación en el capítulo 7. El documento presenta una última sección con conclusiones y trabajos futuros propuestos.

# 1 Marco teórico y estado del arte

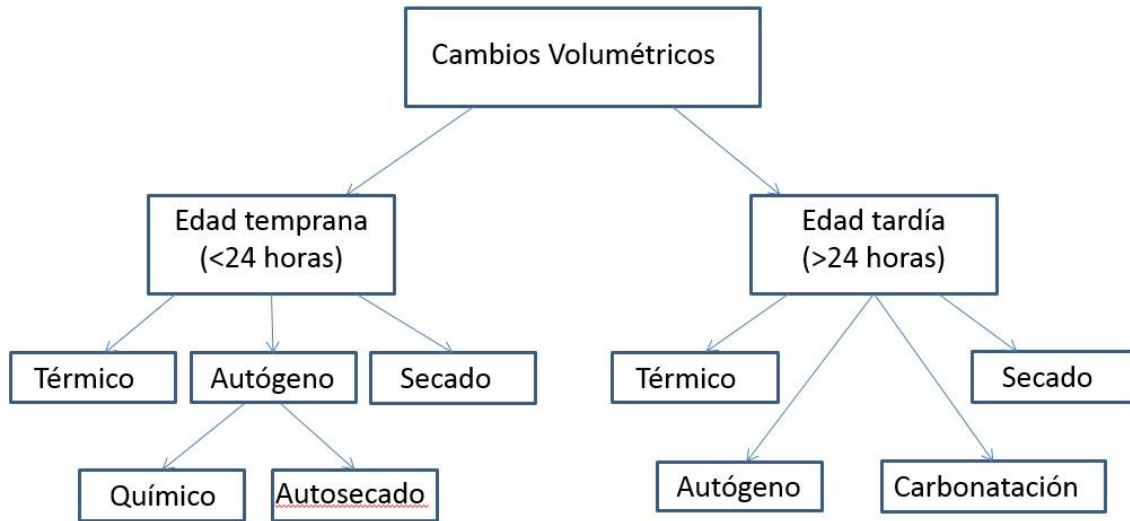
Este capítulo presenta los principales conceptos relacionados con los cambios volumétricos de los materiales cementantes, y los principales avances en términos de investigación de la retracción autógena y la retracción química, en particular. El objetivo del capítulo es presentar un análisis de dichos avances, para identificar de manera clara los vacíos existentes en la temática.

## 1.1 Cambios volumétricos en el cemento

Los cambios volumétricos en la pasta de cemento se presentan en edad temprana y edad tardía; la definición de ambas etapas cambia según el contexto. Normalmente, los cambios de volumen que se dan durante las primeras 24 horas de curado del material, se conocen como cambios volumétricos de edad temprana e incluyen el tiempo en que el concreto es fluido o líquido, período de transición (formación del esqueleto) y el endurecimiento inicial (Holt, 2001). Los cambios volumétricos que se presentan una vez el material ha endurecido, corresponden a cambios volumétricos de edad tardía (Holt, 2001).

Usualmente las mediciones de deformaciones por cambios de volumen se hacen en el concreto endurecido, ignorando las deformaciones del concreto fresco, lo que puede resultar en leyes imprecisas de comportamiento del material (Loukili *et al*, 2000). En edades tempranas, cuando el concreto todavía está húmedo, se presentan dificultades en la medición de los cambios de volumen del material fluido (Holt, 2001); probablemente esta es una de las causas por las que durante tanto tiempo se ignoraron las deformaciones en el concreto fresco.

En ambas etapas se reconocen diferentes tipos de cambios volumétricos: secado, térmico, carbonatación y autógeno. La carbonatación se presenta sólo en edad tardía, mientras los demás mecanismos de cambios volumétricos se presentan en ambas etapas (Holt 2005; Mokarem, 2002). En la **Figura 1-1** se observa un diagrama de los tipos de cambios volumétricos que se presentan en las dos etapas descritas anteriormente.

**Figura 1-1.**Diagrama de cambios de volumen en pastas de cemento (adaptada de Holt, 2001)

Según lo reportado por Holt (2001) hasta ahora no se ha establecido una correlación entre cambios volumétricos tempranos y tardíos. La deformación total es la suma de la deformación en ambas etapas. En muchos casos la deformación temprana puede exceder la tardía; esto se da cuando el curado es pobre y el secado es rápido (Holt, 2005).

La retracción tardía es tradicionalmente la parte de los cambios volumétricos que se encuentra identificada y documentada en la literatura, ya que es esta la que se considera en el diseño estructural (Holt, 2001). La retracción temprana se ha estudiado solo recientemente y es importante su estudio, porque es en esta etapa, en la que se forman las microfisuras que se convierten posteriormente en puntos de debilidad, en la que se pueden realizar controles y correcciones para evitar fallas mayores durante la vida útil de la estructura.

La retracción temprana es importante porque se presenta en las primeras horas, inmediatamente después del vaciado del concreto. Una vez la pasta de cemento empieza a fraguar presenta una menor resistencia que el material endurecido, pero mayor sensibilidad a la generación de esfuerzos internos. Algunos trabajos se están desarrollando para determinar métodos de cuantificación de las magnitudes de los esfuerzos en concreto durante las primeras horas para varias cargas de retracción (Holt, 2005).

## 1.2 Tipos de cambios volumétricos

Como se observa en la **Figura 1-1**, existen diferentes tipos de mecanismos que producen cambios volumétricos en la pasta de cemento. Algunos de ellos pueden generar expansión en el material, otros retracción, y algunos pueden producir tanto retracción como expansión, dependiendo de las condiciones ambientales y del material. Como se puede notar en la misma figura, todos, excepto el cambio volumétrico por carbonatación, se producen en ambas etapas: temprana y tardía.

Los cambios volumétricos de tipo térmico se manifiestan como expansión o retracción y se dan cuando el material es sometido a un ambiente con fluctuaciones de temperatura. Dichas fluctuaciones de volumen se pueden presentar en edad temprana y en edad tardía y, posteriormente, tienen la posibilidad de generar agrietamiento. En edad temprana es más difícil que se presente el fenómeno de retracción térmica, debido a que las reacciones químicas del cemento son exotérmicas y, por lo tanto, aumentan la temperatura del material. Para que la retracción térmica se dé en edad temprana se requiere de un ambiente con muy bajas temperaturas (Holt, 2001; Turcry y Loukili, 2002). Los cambios de volumen de origen térmico crean problemas cuando la velocidad de cambio de temperatura es muy alta y se presentan gradientes en la sección transversal del concreto. Cada concreto tiene un coeficiente de dilatación propio, de acuerdo con sus propiedades individuales. Si las velocidades de contracción o dilatación son muy altas, se pueden presentar grietas en el concreto (Holt, 2001; Turcry *et al*, 2002). La retracción térmica tardía está asociada al fenómeno hielo – deshielo en regiones con estaciones. Esto hace que el agua retenida en los poros sufra cambios volumétricos, generando esfuerzos sectorizados y, por lo tanto, una formación de grietas posterior (Holt, 2001).

Como se mencionó anteriormente, la carbonatación es el único tipo de cambio volumétrico que solo se da en edad tardía y se presenta cuando la pasta de cemento endurecida reacciona con el dióxido de carbono y la humedad del aire, como se presenta a continuación en la Ecuación 1.1 (Holt, 2001):



Esta reacción produce una reducción en el pH del concreto. La reducción en el pH puede facilitar deterioros, como corrosión del acero de refuerzo. Los productos de corrosión del acero generan expansión y agrietamiento del concreto. La carbonatación es un fenómeno que toma mucho tiempo en desarrollarse (Holt, 2001).

La retracción por secado está asociada a pérdida de agua del concreto. La situación más común que resulta de la retracción por secado a edad temprana es la aparición de grietas superficiales. También se pueden presentar problemas de esfuerzos internos o agrietamiento, debido a succión de agua al interior del material. Los mecanismos de secado que causan retracción son dependientes de los poros internos (Holt y Leivo, 2004). Los vacíos capilares son los espacios que alguna vez fueron ocupados por agua de exceso, que fue removida durante las reacciones de hidratación del cemento o por evaporación. La magnitud de la presión del agua sobre los poros (o succión) que se genera en la pasta de cemento es debida a las fuerzas de capilaridad. La fuerza capilar es una función del radio de curvatura del menisco resultante entre el agua y el aire. A medida que disminuye el diámetro capilar, la presión capilar aumenta. Un incremento en dicha presión hace que aumente la retracción por secado (Holt, 2001).

La magnitud de la retracción por secado depende de la cantidad de agua consumida en las reacciones de hidratación y el agua perdida por la tasa de evaporación. Si la velocidad de exudación excede la de evaporación, el agua en exceso actúa como una “película de curado”; en este caso no hay retracción por secado, porque hay suficiente agua en la superficie para permitir la evaporación sin requerir el agua extra de los poros capilares internos (Holt, 2001; Holt y Leivo, 2004).

Los cambios de volumen de origen autógeno también son de tipo contractivo. La retracción autógena es el cambio de volumen macroscópico que ocurre sin transferencia de humedad con el medio que lo rodea. Es resultado de la retracción química y de la presión capilar en el interior del material. La retracción química está asociada al proceso de hidratación de las partículas de cemento; es decir, es el resultado de las reacciones químicas entre el agua y el cemento, que generan reducción volumétrica (Bentz *et al*, 2001). La retracción química se puede calcular a partir de los pesos moleculares y las densidades de las fases anhidras y las fases hidratadas. La magnitud de la retracción química final no se afecta por la relación agua/cemento ( $a/c$ ); esta relación y el tamaño de las partículas del cemento solo afectan la velocidad de retracción química, debido a que generan cambios en el grado de hidratación en un momento dado. (Holt, 2001).

La retracción autógena se presenta en tres fases de la pasta de cemento; es decir, cuando la pasta aún se encuentra líquida, durante la formación del esqueleto y en el proceso de endurecimiento del material (Holt, 2001; Craeye *et al*, 2010). En la fase líquida, la retracción autógena es equivalente a la retracción química, que se da debido a que las fases

hidratadas tienen menor volumen específico que sus materiales constituyentes (Bentz *et al*, 2001).

En la formación del esqueleto, la retracción química está más restringida y la autógena está menos compuesta por la química; la reducción volumétrica se da más por el autosecado o por el mecanismo de presión capilar (Benboudjema *et al*, 2005; Mokarem, 2002). El autosecado es el secado localizado de poros internos del concreto (Holt, 2001; Bentz *et al*, 2001). Este fenómeno se da cuando la presión capilar se empieza desarrollar y actúa a medida que el agua o menisco se mueve entre los poros. El autosecado ocurre en un período de tiempo más largo que la retracción química y no empieza inmediatamente. En edades tardías, aparece una gran correlación entre humedad interna relativa y retracción autógena. Se ha demostrado que la adición de agregados a la mezcla disminuye la magnitud de la retracción autógena, corroborando que la retracción es un fenómeno dominado por la cantidad de cemento en un concreto (Holt, 2001, Afzal *et al*, 2014).

La retracción total de una pasta de cemento se considera como la suma de cada cambio volumétrico individual debido a la carbonatación, expansión o contracción térmica, secado y deformaciones autógenas. Dado que mucha de la expansión térmica es reversible, usualmente no se incluye en la retracción total. Se ha reportado que la retracción total está más compuesta por retracción autógena que por secado a medida que la relación agua/cemento se hace menor (Holt, 2001).

Los cambios volumétricos debidos a carbonatación y fluctuaciones térmicas no son tan significativos como los debidos a los otros dos fenómenos (Holt, 2001). La retracción por secado ha sido ampliamente estudiada, por lo tanto, este trabajo se enfoca en la retracción autógena.

### **1.3 Retracción autógena**

La retracción autógena del concreto es un fenómeno que se conoce desde comienzos del siglo 20, pero su importancia práctica ha sido reconocida solo en las últimas décadas. A pesar del interés creciente sobre la deformación autógena, no se ha alcanzado un consenso en la comunidad científica sobre métodos y terminología estándar, aunque se han hecho algunos intentos en este sentido (Lura *et al*, 2003).

La retracción autógena aparece como un cambio de volumen que es apreciable en la escala macroscópica (Evju y Hansen, 2001; Holt, 2005). De acuerdo con la definición de



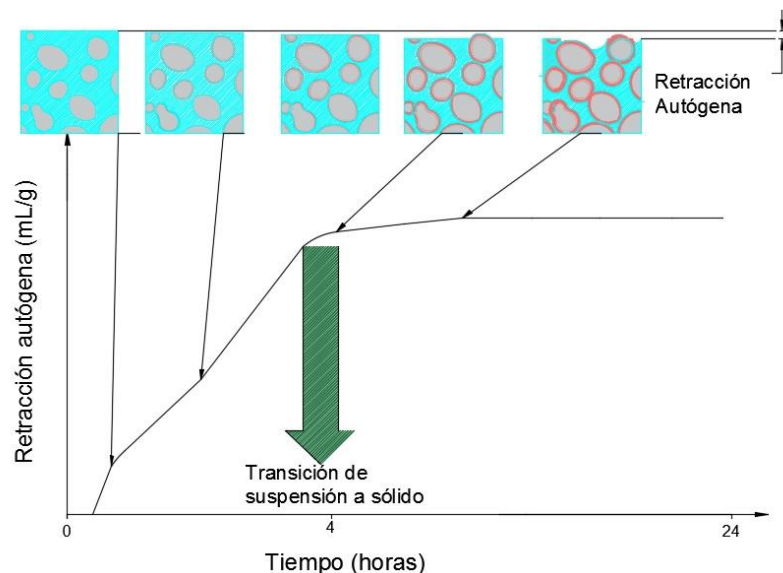
Barcelo *et al* (2005), la retracción autógena del concreto es la deformación que ocurre a temperatura constante sin intercambio de humedad con el medio. Para Pichler *et al* (2007) al concepto anterior se le debe agregar que el material no debe estar sometido a fuerzas externas, como lo expresan también Merzouki *et al* (2013).

La fuerza de conducción inicial es la retracción química; a medida que se da la hidratación del cemento, el volumen decrece. El comienzo de esta deformación empieza en el momento en que el agua entra en contacto con el cemento (Schröfl *et al*, 2012). Posteriormente, la retracción autógena es gobernada por la presión capilar; este fenómeno se conoce en la literatura también como autosecado (Barcelo *et al*, 2005, Pichler *et al*, 2007, Merzouki *et al*, 2013).

Desde el punto de vista ingenieril, la retracción autógena puede separarse en dos partes: retracción autógena plástica que se genera durante el periodo de inducción, y retracción por autosecado que ocurre después del fraguado (Barcelo *et al*, 2005, Piasta y Sikora, 2015). El periodo de inducción se refiere al periodo inmediatamente después de que el cemento entra en contacto con el agua y se produce una disolución rápida de las especies iónicas en la fase líquida y comienza la formación de las fases hidratadas. Las fases que comienzan a hidratarse en este periodo son la alita ( $C_3S$ ) y la celita ( $C_3A$ ) (Lea, 2004; Taylor, 1990; Bullard *et al*, 2011).

La **Figura 1-2** presenta un esquema general de los mecanismos que se dan internamente en el material durante la retracción autógena.

**Figura 1-2.** Mecanismos de retracción autógena (adaptada de Barcelo *et al*, 2005)



La retracción autógena ocurre en tres etapas durante el primer día: líquida, formación de esqueleto y endurecimiento. Después de la etapa de endurecimiento, la retracción del concreto se puede medir utilizando mediciones estandarizadas. Mientras el concreto está líquido, la retracción es equivalente a la química. Durante la formación del esqueleto, el concreto puede resistir algunos esfuerzos generados por la retracción química; aquí se empieza a desarrollar la presión capilar y causa retracción (Holt, 2005; Hua, 1995). Las tres fases mencionadas por Holt (2005) se pueden reconocer en la **Figura 1-2** y se explican a continuación.

- Fase líquida

En esta etapa no hay nuevos enlaces entre especies química y cualquier fuerza que se aplique se corrige por cambio en la posición del cuerpo, se tienen una suspensión como se evidencia en la imagen a la izquierda de la **Figura 1-2**. Una vez empieza la reacción del agua y el cemento, se forma un esqueleto como resultado de los productos de hidratación. La hidratación del cemento es la responsable de las transformaciones fisicoquímicas del cemento de una suspensión viscosa a un elemento sólido rígido durable que soporta carga (Bentz, 2008; Lura *et al*, 2003; Panea y Hansen, 2005; Tang *et al*, 2014; Pique *et al*, 2017). Esto ocurre, normalmente, 2 horas después de hacer la mezcla de concreto. Durante esta fase se da también el tiempo de fraguado, debido al aumento de rigidez del concreto. El tiempo de fraguado se puede alterar por las condiciones de humedad y de temperatura del ambiente que rodea al cemento; este tiempo también puede variar por adiciones al material cementante, que afectan las reacciones químicas (Holt, 2001; Holt y Leivo, 2004). Por ejemplo, la adición de calcita al cemento, sobre todo si esta es de tamaño fino, reduce el tiempo de fraguado, debido a que incrementa la cinética de hidratación del material (Thongsanitgarn *et al*, 2014; Knop *et al*, 2014; Elgalhud *et al*, 2016). Para esta etapa del proceso no es común encontrar modelos que describan el fenómeno y según Vernikovic *et al* (2013), los modelos de hidratación dan buenos resultados para etapas medias y tardías de hidratación, pero tienen una falta de precisión para edades tempranas; debido a que muchos no consideran la etringita y la portlandita entre los productos responsables del fraguado.

- Fase de formación del esqueleto

El fraguado del cemento es un proceso en el cual partículas aisladas o enlazadas débilmente se conectan entre sí por la formación de productos de hidratación. Los hidratos alrededor de los granos de cemento establecen conexiones mecánicas entre granos, se

forma un esqueleto sólido y se forma una red capilar (Hua *et al*, 1995). El fraguado inicial y final, a través de mediciones Vicat por ejemplo, se definen generalmente cuando la microestructura presenta alguna resistencia mecánica finita a la penetración o al corte (Bentz, 2008).

Cuando el esqueleto está bien formado, el concreto (normalmente) tiene suficiente resistencia en etapas tempranas para soportar esfuerzos adicionales. La velocidad de retracción autógena disminuye a medida que el concreto pueda soportar estas fuerzas. Esto se da, aproximadamente, dos horas después del tiempo inicial de fraguado. Cuando no se tiene resistencia suficiente para resistir estas fuerzas, el concreto se agrieta (Holt, 2001; Mishra *et al*, 2016).

- Fase de endurecimiento

Con la formación de la red sólida, se consolida el desarrollo de las propiedades mecánicas medibles que incluyen el módulo elástico, la resistencia a compresión, el alivio de esfuerzos y la fluencia. En general, estas propiedades mecánicas son mucho más difíciles de medir en edades tempranas que tardías en el proceso de hidratación, ya que, en edad temprana, cambian continuamente durante el curso de la medición. El desarrollo de estas propiedades mecánicas a edades tempranas es una clave para la predicción del agrietamiento temprano (Bentz, 2008).

Este progreso estructural introduce dos tipos de poros: microporos y capilares. Los microporos son partes intrínsecas de los hidratos y los capilares son vestigios de espacios intergranulares de la pasta fresca (Hua *et al*, 1995). En el trabajo de Wehbe y Ghahremaninezhad (2017) también se explica la microestructura de poros que se obtiene en la pasta de cemento durante las primeras horas de hidratación, corroborando la explicación anterior.

Cuando el concreto se endurece, continúan los cambios volumétricos por largo tiempo, mientras el cemento sigue teniendo reacciones. A medida que progresa la hidratación, se disminuye la porosidad. La disminución de los poros implica un decrecimiento en la permeabilidad y un aumento en la resistencia mecánica y la durabilidad de la pasta de cemento (Holt, 2001).

Para concretos de resistencia normal (5000 psi o 35 MPa), la hidratación última se alcanza después de muchos años. En los concretos de alta resistencia, la hidratación se puede detener por falta de agua, que se necesita para completar la reacción del cemento (Holt, 2001).

Baroghel-Bouny (1996) mostró que la retracción autógena en edad tardía (28 días) aumenta para pastas de cemento, en la medida en que disminuye la relación a/c. Esto quiere decir que a medida que la relación a/c es menor, la retracción autógena es mayor para edades tardías. También se ha demostrado que la retracción autógena disminuye cuando se adicionan algunos agregados a la mezcla (Igarashi *et al.*, 1999); esto es muy lógico porque los agregados son sólidos y la pasta de cemento es la responsable principal del fenómeno de retracción (Afzal *et al.*, 2014).

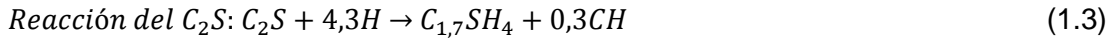
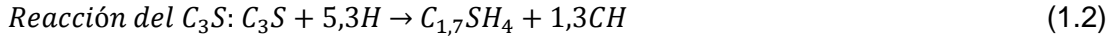
### 1.3.1 Mecanismos de la retracción autógena

#### Retracción química:

La retracción química temprana de matrices de cemento es el resultado de fenómenos físico-químicos complejos. Estos fenómenos están relacionados con las reacciones de hidratación entre el cemento y el agua, y con el endurecimiento progresivo del esqueleto mineral (Bouasker *et al.*, 2008; Piasta, y Sikora, 2015). A medida que el cemento se hidrata, el volumen de los productos de hidratación es menor que el de los materiales originales, incluyendo el agua utilizada en la mezcla.

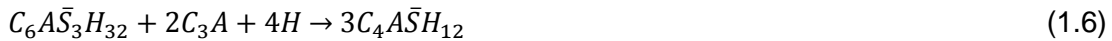
La retracción química tiene grandes implicaciones para el desempeño en edad temprana de los materiales asociados al cemento (Bentz, 2008; Holt, 2005; Zhang *et al.*, 2013; Piasta y Sikora, 2015), como se induce por la hidratación, su magnitud está directamente relacionada con la química del cemento y el grado de hidratación (Bentz, 2008; Bentz y Jensen, 2004; Mounanga *et al.*, 2004; Pang *et al.*, 2013). Todos los constituyentes químicos en el cemento que tienen mayor velocidad de hidratación, como es el C<sub>3</sub>S, pueden resultar en una alta retracción química a edad temprana. Sin embargo, se ha encontrado que pequeños porcentajes de C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O influyen en la retracción autógena 10 veces más que C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S (Yodsudjai y Wang, 2013). A continuación se presentan las reacciones químicas de los cuatro constituyentes principales del cemento, donde los reactantes son C<sub>3</sub>S (alita), C<sub>2</sub>S (belita), C<sub>3</sub>A (celita) y C<sub>4</sub>AF (felita), y los productos de hidratación son C-S-H (silicato cálcico hidratado), CH (portlandita), trisulfoaluminatos (AFt) y monosulfoaluminatos (AFm) (Mounanga *et al.*, 2004; Baquerizo *et al.*, 2014).

En la Ecuación 1.2 se presenta la reacción química asociada a la hidratación de la alita, mientras la Ecuación 1.3 muestra el proceso de hidratación de la belita.



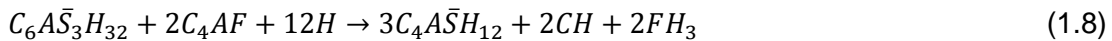
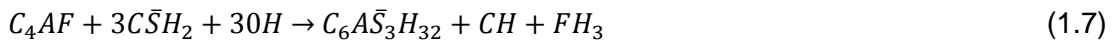
Las reacciones de hidratación de la celita se presentan en las tres relaciones comprendidas entre la Ecuación 1.4 y la Ecuación 1.6.

*Reacciones del  $C_3A$ :*



Las reacciones de hidratación de la felita se presentan en las relaciones comprendidas entre la Ecuación 1.7 y la Ecuación 1.9.

*Reacciones del  $C_4AF$ :*



La velocidad de la retracción química depende de los parámetros de mezcla del concreto y el cemento, como la finura del cemento y la eficiencia de su dispersión. Magnitudes grandes de retracción química, generadas por reacciones rápidas de cemento, dan como resultado grandes retracciones autógenas (Holt, 2005).

Para una pasta de cemento Portland típicamente hidratado, la retracción química final puede ser del orden de 10% del volumen del material (Bentz, 2008; Bouasker *et al*, 2008; Bentz y Jensen, 2004).

La retracción química o retracción de Le Chatelier se puede calcular a partir de la fórmula que representa la Ecuación 1.10 (Hua *et al*. 1995; Turcry *et al*, 2002)

$$V_h = V_{wc} + V_{ch} - \Delta V \quad (1.10)$$

$\Delta V$ : contracción de Le Chatelier

$V_h$ : volumen absoluto de los hidratos formados

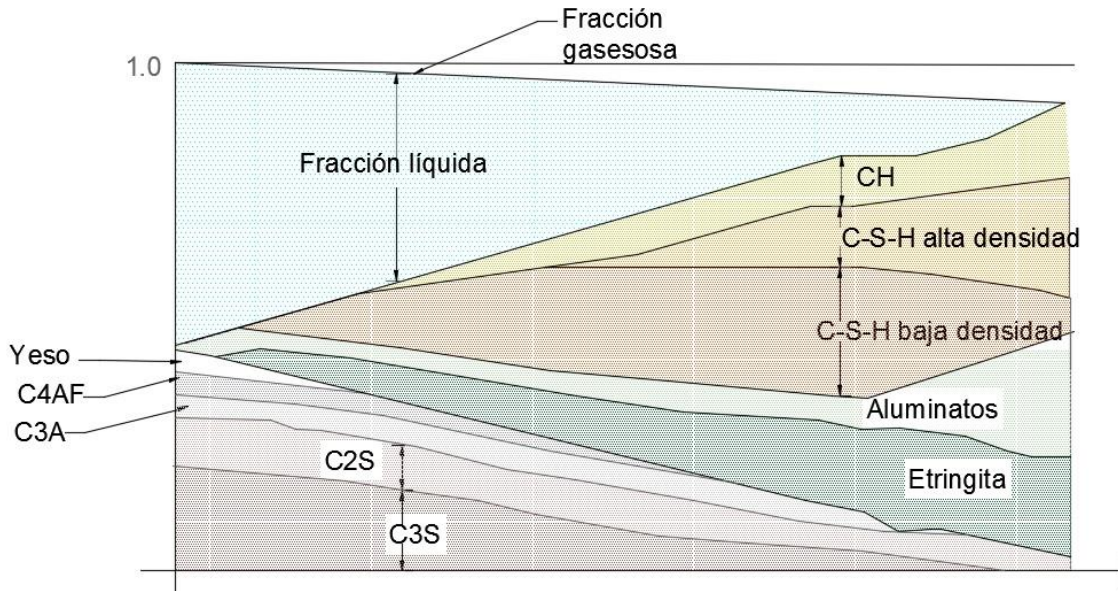
$V_{wc}$ : volumen de agua consumida

$V_{ch}$ : volumen de los anhidros

En la **Figura 1-3** se presenta una variación de las fracciones de las fases del cemento, como producto de la retracción química. En dicha figura se observan en el eje izquierdo las fracciones volumétricas de los reactantes presentes ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ ) y del agua

(fracción líquida) y en el eje derecho las fracciones volumétricas de los productos de hidratación. Se muestra una reducción del volumen total, a medida que se forman los productos de hidratación.

**Figura 1-3.** Variación de las fracciones volumétricas (adaptada de Pichler *et al*, 2007)



A edad muy temprana, antes del fraguado, cuando la matriz de cemento no alcanza su madurez y resistencia completa, la contracción de Le Chatelier representa una parte significativa de las deformaciones (Bouasker *et al*, 2008; Piasta y Sikora, 2015). La comprensión del mecanismo de retracción autógena en la primera etapa de hidratación requiere una mejor cuantificación de la influencia de mezcla y parámetros de curado en la magnitud y cinética de la contracción de Le Chatelier (Bouasker *et al*, 2008).

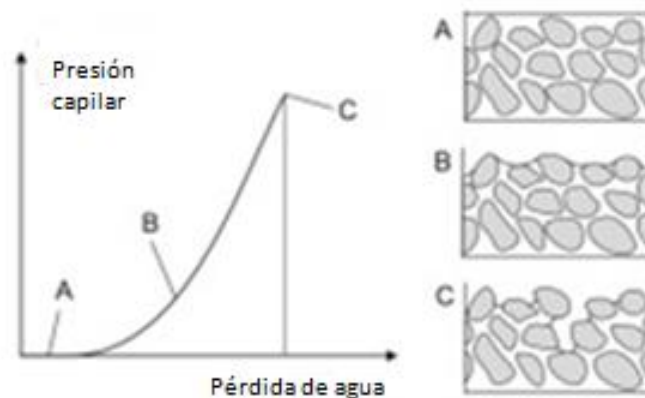
La contracción de Le Chatelier causa la aparición de un volumen gaseoso, transformado lo que inicialmente era agua saturada, en aire atrapado en el material, lo que lleva a la formación de poros. A medida que avanza el proceso de hidratación del cemento, incrementa la formación de poros y de presión capilar en la pasta, que es la que gobernará después la retracción autógena; dicho fenómeno se conoce como autosecado (Hua *et al*, 1995).

Hammer (1999) y Justnes *et al* (1996) reportaron que la retracción autógena se separa de la química, una vez empieza el fraguado de la pasta o una vez empieza a formarse el esqueleto.

### Presión capilar

El mecanismo de presión capilar actúa a medida que el agua, o menisco, se mueve entre poros del material, creando una presión negativa o succión en las paredes de los poros. Con el proceso de fraguado en la pasta de cemento, se produce una reducción en la porosidad del material (Bentz, 2008; Ghabezloo, 2010). Una vez el concreto ha alcanzado la etapa de endurecimiento, la retracción autógena puede estar dominada por el fenómeno de autosecado, o secado localizado, que resulta de la disminución de la humedad relativa en los poros internos del concreto (Holt, 2005; Slowik, 2009; Li y Li, 2014). En la **Figura 1-4** se presenta un esquema del desarrollo de la presión capilar a medida que disminuye la humedad relativa de la pasta. Dicha figura muestra en la etapa A, el material poroso cubierto completamente con una película de agua; como esta película tiene un determinado espesor, no se alcanza a formar el menisco entre poros y, por tanto, no se tiene presión capilar. En la etapa B, se observa una disminución en la película de agua que recubría el material, empezando a formarse algunos meniscos de agua entre los poros del material. Estos meniscos son de radio grande y tienen asociada una presión capilar baja. Cuando más cantidad de agua se consume debido al proceso de hidratación y los poros más pequeños se llenan de agua, el menisco que se forma es de un radio más pequeño y la presión capilar es más alta, como lo muestra la **Figura 1-4** en la etapa C.

**Figura 1-4.** Aumento de presión capilar con disminución de la humedad relativa (Tomada de Slowik *et al*, 2009)



En concretos de alta resistencia con baja relación a/c, los poros son tan finos que hacen que los meniscos de agua tengan un radio de curvatura menor. Estos meniscos generan una alta presión capilar, que produce una fuerza de tracción en las paredes de los poros, lo que resulta en una compresión del material y, por tanto, una alta retracción autógena a

medida que la pasta es arrastrada hacia adentro, tanto en la retracción tardía, como en la temprana (Holt, 2005; Shen *et al*, 2016).

De acuerdo con la explicación física de aumento de presión capilar, se puede concluir que este valor depende de la distribución del tamaño de partícula, la relación a/c (agua/cemento o agua/material cementante), el contenido de aire y la movilidad de las partículas. Algunas composiciones de concretos de alto desempeño se caracterizan por tamaño pequeño de partícula, alto contenido de aditivo, y baja relación a/c, lo que intensifica el autosecado (Slowik *et al*, 2008, Shen *et al*, 2016).

Los mecanismos de variación de la presión capilar se deducen de la ley de Laplace (Ecuación 1.11) y de la ley de Kelvin (Ecuación 1.12) (Hua *et al*, 1995; Slowik *et al*, 2009; Ghabezloo, 2010):

$$p_v - p_c = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad \text{Ley de Laplace} \quad (1.11)$$

$$p_c - p_v = \frac{RT}{Mv} \ln(h) \quad \text{Ley de Kelvin} \quad (1.12)$$

$\sigma$ : tensión superficial de la intercara agua/vapor de agua.

$\theta$ : ángulo de humectación.

$p_c$ : presión del agua.

$p_v$ : presión del vapor de agua (muchas veces asumida igual a cero)

$r$ : radio del poro donde hay un menisco.

$v$ : volumen específico del agua.

$M$ : masa molar del agua.

$R$ : constante de gas ideal.

$T$ : temperatura.

$h$ : humedad relativa.

De acuerdo con las leyes anteriores, para un estado insaturado, existe un radio de acceso  $r_0$ , tal que todos los capilares con radio de acceso menor se llenan de agua y todos los capilares con radio de acceso mayor quedan vacíos. El radio de acceso  $r_0$  introduce una tensión correspondiente (o presión negativa) en la fase líquida, de tal forma que el esqueleto sufre una compresión, es decir, una retracción (Hua *et al*, 1995).

Este mecanismo opera inicialmente a humedades relativas bajas, porque, por encima de un valor determinado de la humedad relativa, toda la superficie sólida se cubre de moléculas de agua adsorbidas y la variación de la humedad relativa no puede producir más cambios en la tensión superficial (Hua *et al*, 1995).



Cuando la humedad es alta, se genera el mecanismo de expansión. Este mecanismo se refiere a la interacción entre dos superficies sólidas muy juntas en la presencia de moléculas de agua adsorbidas. Si la humedad relativa es relativamente alta, la adsorción de agua tiende a separar las dos superficies porque incrementa el espesor de la capa de agua adsorbida. Por esta razón, las dos superficies sufren una presión conocida como la “presión de desunión”. Esta presión alcanza el valor máximo en el estado saturado, así cuando el sistema pasa del estado saturado al no saturado, el material sufre retracción porque la presión de desunión disminuye y las dos superficies quedan más cerca (Hua *et al*, 1995; Mohr y Hood, 2010).

### 1.3.2 Estudios y modelos de retracción autógena

La mayoría de autores plantean un modelo para alguno de los dos mecanismos que gobiernan la retracción autógena. Muy pocos investigadores han logrado construir un modelo que involucre ambos mecanismos. A continuación se presenta una compilación de modelos y trabajos realizados por diversos autores, buscando comprender mejor el fenómeno de retracción autógena.

Dentro de los estudios que asocian la retracción autógena solo a la retracción por presión capilar o autosecado, se encuentran los trabajos realizados por Hua *et al* en 1995 y por Hua *et al* en 1997. En ambos trabajos se construye un modelo para determinar la retracción autógena con la presión capilar. Para el desarrollo de ambos modelos, se parte de asumir el material como un medio continuo, se utilizan las leyes de elasticidad y se considera la presión capilar como una función del tiempo durante el proceso de hidratación para obtener una relación matemática entre la presión capilar y la retracción autógena. La diferencia entre el modelo de 1995 y el de 1997 radica en la escala contemplada para el modelo. En el primer caso, se considera una escala macroscópica, mientras en el segundo se construye un modelo para la escala de los granos hidratados; es decir, este último es un poco más refinado. En esta escala inferior, los hidratos (incluyendo el agua inmóvil en los poros) se consideran homogéneos, isotrópicos, viscoelásticos y sin envejecimiento local. Estos modelos solo tienen en cuenta la retracción debida a la presión capilar, asumen que el fenómeno de retracción autógena después de que se ha desarrollado el esqueleto de la pasta de cemento. Es decir, se queda sin analizar el fenómeno inicial de retracción autógena debido a la retracción química. Asimismo, no se presenta una relación entre el desarrollo de las fases y de la microestructura presente como función de la retracción

autógena. Esto hace que los modelos estén limitados no sólo a la parte correspondiente al fenómeno físico, sino que están restringidos al tipo de cemento analizado en ambos estudios y a la relación a/c utilizada.

Se cuenta también con trabajos más recientes como el de Lura *et al* (2003), el de Slowik *et al* de 2008 y el de Slowik *et al* (2009) en los que también se construye un modelo de retracción autógena solo a partir de la presión capilar, sin considerar el cambio volumétrico debido a las reacciones químicas. El modelo de 2009 de Slowik *et al* presenta como variable el tamaño de partícula, para encontrar una relación entre este y la retracción autógena. Al igual que los modelos construidos por Hua *et al*, estos se basan en los conceptos de medio continuo y leyes de elasticidad. Esto hace que estos modelos también carezcan de una explicación del efecto que tiene la retracción química y el desarrollo de microestructura en la retracción autógena del cemento, por esta razón también se encuentran limitados a los cementos particulares para los que se construyó cada uno de los modelos. Esto se corrobora con el trabajo de Barcelo *et al*/2005, que enfocan su estudio en la influencia de parámetros del cemento (tamaño de partícula, contenido de  $C_3A$ , cantidad de cal libre, relación sulfato/álcalis en el clínker) en la retracción por autosecado y autógena en edad temprana de pastas de cemento con relación a/c de 0,3 y se concluye que la retracción autógena no puede ser explicada solo por el mecanismo físico del autosecado inducido por el balance volumétrico de la hidratación. Para modelar los cambios de volumen a edad temprana, deben ser acoplados la química de la hidratación y la física del agua.

Pichler *et al* (2007) presentan un modelo multiescala sobre la predicción de las deformaciones debidas a la retracción autógena de materiales asociados al cemento. Dicho modelo, en diferentes escalas (micro, macro y nano), convierte la retracción química a presiones por medio de las propiedades elásticas del material en su respectiva escala y las suma a la presión capilar en cada escala. Adicional a la formulación de un marco de referencia multiescala, que incluye la identificación de las escalas de observación y el desarrollo de mecanismos de escalado, se realizaron experimentos de retracción en pastas de cemento para validar el desarrollo del modelo. Este modelo se utilizó para el diseño de un túnel y en dicho diseño se pudo corroborar también su validez. El modelo combina micromecánica del medio continuo con modelos avanzados de hidratación del cemento. Pero, al igual que los trabajos que solo consideran el desarrollo de la presión capilar, este trabajo no presenta una relación entre la microestructura (mineralogía y textura) y la

retracción autógena del material, lo que no hace claro determinar para cuáles cementos y características de la pasta, sea válido este tipo de modelo.

En el trabajo de Jiang *et al* de 2005 se estudian la humedad relativa y la retracción autógena de pastas de cemento de alto desempeño y los efectos de la relación agua/material cementante, adiciones minerales (como humo de sílice, escoria de alto horno) en el cambio de la humedad relativa y en la retracción autógena de pastas de cemento, desde el punto de vista del autosecado. Se propusieron parámetros de coeficiente de efecto de autosecado mineral y una relación eficiente de agua respecto a materiales cementantes y los resultados experimentales se ajustaron de manera no lineal y se analizaron utilizando los parámetros propuestos. También se discute en detalle el mecanismo en el cual el aditivo mineral y la relación agua/material-cementante ( $a/mc$ ) afectan el proceso de autosecado de la pasta de alto desempeño bajo condiciones diferentes. Se encuentra un efecto positivo de la adición de los aditivos minerales sobre la retracción autógena. En el estudio de Igarashi *et al* (2000) también se estudia la generación de retracción autógena con la incorporación de humo de sílice y con la variación de  $a/mc$ . Como se esperaba, el concreto con menor relación  $a/mc$  presenta mayor retracción autógena. En este trabajo, a diferencia del de Jiang *et al* (2005) se encuentra un aumento en la retracción autógena con la adición de humo de sílice. Aunque aparentemente se encuentra una contradicción entre el trabajo del Jiang *et al* (2005) y el de Igarashi *et al* (2000), es posible que se encuentren resultados diferentes a partir de la cantidad de aditivo mineral utilizado, del promedio de tamaño de partícula, de la calidad del humo de sílice empleado, entre otros. Jiang *et al* en 2014 encuentra que la ceniza volante permite disminuir la retracción autógena, mientras que la escoria de alto horno incrementa el desarrollo de la contracción, lo que parece estar asociado a la velocidad de reacción de cada aditivo mineral. En general, estas adiciones minerales tienen un tamaño de partícula menor al del cemento y si se adiciona en grandes cantidades, el tamaño de las porosidades será menor y, según lo explicado anteriormente, poros más pequeños implican mayores presiones capilares y, por tanto, mayor retracción por autosecado según lo reportado por Beltzung y Wittmann (2005). Si las adiciones se usan en cantidades menores y con una relación  $a/mc$  controlada, como en el trabajo de Jiang *et al* de 2005, es posible que se llenen algunas porosidades y se disminuya la cantidad de poros en la estructura. Estas adiciones minerales tienen un papel más importante desde el punto de vista de retracción por autosecado que por reacciones químicas, es por esto que en este tipo de trabajos no se presenta el efecto químico de dichos aditivos.

También hay trabajos que se enfocan solo en el fenómeno de retracción química en la contracción autógena, como el de Tazawa *et al* (1995). En el trabajo en mención, se utilizan los pesos moleculares de los reactantes y los productos para determinar el valor de retracción química, según la norma ASTM C1608. El valor observado de retracción química coincide relativamente bien con el valor teórico calculado a partir de los volúmenes iniciales y finales. En este trabajo no se presenta una relación con el grado de hidratación de las fases de cemento y tampoco se hace un análisis que correlacione el desarrollo microestructural con la evolución de la retracción autógena. Holt (2001) construyó un modelo para determinar la retracción química durante la retracción autógena en edad temprana. El modelo tiene en cuenta todas las reacciones químicas que se presentan durante las primeras 24 horas de la pasta de cemento. Las reacciones en el modelo y las cantidades molares de cada compuesto anhidro y del agua permiten calcular y determinar las cantidades de los productos de reacción. De acuerdo con el volumen de los productos finales y comparando estos con el volumen de los compuestos iniciales, es posible establecer la reducción de volumen debida a las reacciones químicas. El trabajo realizado por Holt considera también un ensayo experimental para comparar los resultados obtenidos en el modelo y en el laboratorio. Ambos resultados coinciden de manera satisfactoria. A partir de este trabajo, el estudio de retracción química involucra las tres reacciones del  $C_3A$ , que corresponden con las Ecuaciones 1.4, 1.5 y 1.6 presentadas anteriormente, que hasta esta época no se consideraban.

En este trabajo no se presenta una relación entre las fases que se producen durante la hidratación y la retracción química. Se considera el grado de hidratación a partir de unos valores teóricos presentado por Lea (2004), que no están necesariamente de acuerdo con los tamaños de partícula y las relaciones a/c utilizadas por Holt; esto lleva a tener en cuenta, en trabajos futuros, métodos más precisos para determinar el grado de hidratación. Baroghel-Bouny *et al* (2006) encontraron un valor límite de relación a/c (alrededor de 0,4) con el cual no se afectan ni las propiedades macroscópicas, ni las microscópicas; es decir, la retracción autógena no genera cambios dramáticos en la pasta y a nivel micro se conservan las características de los productos de hidratación. El trabajo de Mounanga *et al* (2006) presenta una descripción en la que relaciona el contenido de  $Ca(OH)_2$  y la formación de C-S-H con el grado de hidratación, ampliando la relación cualitativa de desarrollo de C-S-H y retracción autógena presentada por Morin *et al* (2002). En la descripción de Mounanga *et al* (2006) se parte desde un grado de hidratación de 7%; es decir, desde un punto donde ya se ha formado la etringita. En dicho trabajo se explica que

por dificultad para analizar la primera fase de hidratación, correspondiente a la formación de los AFt entre el momento de realizar la mezcla de cemento con agua y el tiempo final de fraguado, dicha fase no se analiza en el estudio. En el estudio de Mounanga *et al* (2004), se presenta un modelo semi-empírico que permite determinar el grado de hidratación y la retracción química a partir de las cuatro fases principales del cemento. En dicho estudio, se determina también una relación entre grado de hidratación y contenido de  $\text{Ca(OH)}_2$  y se decide que es preciso realizar un ajuste de los datos modelados, porque se asume que el  $\text{Ca(OH)}_2$  precipita desde que se realiza la mezcla de cemento y agua, es decir, tampoco se tiene en cuenta la formación de etringita en los primeras horas de hidratación. En estos trabajos hay una relación entre la evolución de la microestructura del cemento y la retracción autógena, pero dicha relación no tiene en cuenta el efecto de las fases AFt, porque, según lo explicado por los autores, dicho efecto es difícil de medir. Adicionalmente, el grado de hidratación se determina a partir de los valores de hidratación para cada fase que presenta Lea (2004), los cuales consideran cada fase por separado, sin tener en cuenta el efecto sinérgico de las fases principales del clínker. Según Yodsudjai y Wang (2013), la retracción química está claramente influenciada por las fases  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ , que son las formadoras de AFt, es por esto que los modelos presentados por Mounanga *et al* pueden presentar variaciones al considerar las fases AFt en la retracción química.

El trabajo de Pang *et al* de 2013 presenta un modelo para relacionar el calor de hidratación con la retracción química en cementos para pozos petroleros. En dicho trabajo queda demostrado que la hidratación del cemento Portland es mucho más compleja con todas las fases del clínker que tienen velocidad diferentes de reacción, así como sensibilidades diferentes a los cambios de la temperatura de curado (energía de activación). Este estudio presenta en su comienzo un cuestionamiento sobre la dificultad para determinar el grado de hidratación exacto de materiales asociados al cemento y plantea las simplificaciones que se realizan todavía hoy en día en el cálculo de este parámetro que es fundamental para una determinación más precisa de la retracción química y, por tanto, de la retracción autógena. Con este estudio reciente se confirman los vacíos de trabajos anteriores respecto a la determinación del grado de hidratación de las fases del cemento. Es decir, todavía quedan precisiones para hacer respecto al cálculo de la hidratación del cemento. El trabajo de Darquennes *et al* (2013) confirma esto, porque en él se presenta un estudio experimental para caracterizar el proceso de hidratación de concretos con diferentes contenidos de escoria, para cuantificar las evoluciones de su grado de hidratación, sus fases y el grado de la reacción puzolánica. También el estudio de Venkovic *et al* (2013)

corroborar los vacíos de la evaluación del grado de hidratación al presentar un modelo de hidratación y de formación de poros, que permita predecir propiedades mecánicas del material.

Afzal *et al* (2014) presentaron un trabajo de medición de retracción autógena lineal en pastas de cemento con adición de bentonita, encontrando que la adición de esta arcilla reduce la retracción autógena del material cementante, debido a que disminuye el contenido de poros en el material. Como puede observarse, esta investigación se centra más en el parte física de la retracción autógena que en la parte química.

En el año 2015, Pang *et al* presentaron un trabajo en el que construyen un equipo para medir la retracción química in-situ de cementos utilizados en pozos petroleros. Esto evidencia la importancia que tiene el estudio de la retracción química en la actualidad.

En el trabajo de Li *et al* (2017) se presenta el efecto de la temperatura de curado y el uso de refuerzo longitudinal en la retracción a edad temprana de concretos de alto desempeño. Aunque en este trabajo se presenta una evolución de la microestructura, solo se considera la formación de portlandita para obtener la relación con la retracción. Los autores encontraron una leve retracción cuando el tiempo de curado es inferior a una hora a 48 °C, pero al aumentar la temperatura o el tiempo de curado, la retracción incrementó considerablemente. También encontraron una disminución de la retracción con el refuerzo de acero, lo que corrobora que este fenómeno es gobernado por la pasta de cemento. Los autores encuentran una disminución del contenido de portlandita con el tiempo de curado. En esta investigación, se utilizan tiempos mayores a las 24 horas y la única fase que comparan con el comportamiento del material es la portlandita.

En general, los autores que investigan el tema de retracción autógena en edad temprana deciden estudiar el fenómeno a partir de uno de los dos mecanismos que lo gobierna (retracción química o presión capilar). Se ha determinado que parámetros como la relación  $a/c$ , el tamaño de partícula, la adición mineral y la composición química influyen en la retracción autógena. A medida que disminuye la relación  $a/c$ , la retracción autógena aumenta. Esto mismo sucede al disminuir el tamaño de partícula del cemento; es decir, cuando las partículas son de menor tamaño, los poros también y esto hace que la presión capilar aumente al igual que la retracción por autosecado. Al considerar la ecuación de Le Chatelier, se observa que al variar la composición química del cemento, varían los volúmenes de cada fase anhidra e hidratada y esto hace que la retracción autógena varíe en función de la composición mineralógica del cemento.

En los últimos 20 años, se han construido diferentes modelos que pretenden explicar alguno de los mecanismos de la retracción autógena o el fenómeno completo. Dichos modelos, en general, están enfocados principalmente en la parte física del fenómeno. En muy pocos casos se ha estudiado el efecto del desarrollo de la microestructura respecto a la retracción autógena. En los casos que se ha considerado este efecto, se tiene en cuenta sólo la fase C-S-H, dejando las demás sin considerar. Es decir, todavía queda por estudiar el efecto que tienen las demás fases, particularmente las AFt, en la retracción autógena. Al evaluar los trabajos que se han realizado sobre el tema de retracción autógena en edad temprana, se observa que es un tema de actualidad y que todavía sigue en estudio porque, entre otras cosas, no se tiene un único modelo que permita calcular este fenómeno de cambio de volumen. Adicionalmente, se encuentra que la manera de determinar el grado de hidratación, que es un parámetro estrechamente relacionado con la retracción química (y con la autógena), puede ser más estudiado y se deben buscar maneras más precisas de calcularlo.





## 2 Planteamiento del problema

Con base en lo reportado en el capítulo anterior, que presenta el estado del arte, en esta sección de la investigación se muestran el planteamiento del problema, la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos, que se desarrollarán a lo largo del documento. La retracción en pastas de cemento se presenta en dos etapas: edad temprana y edad tardía. La etapa temprana se define como las primeras horas después de realizar la mezcla; por lo general, se considera como las primeras 24 horas de hidratación, hasta que la pasta empieza a endurecer. La edad tardía corresponde a tiempos de hidratación superiores a 24 horas (Holt, 2001; Mishra *et al*, 2016).

La retracción autógena corresponde al cambio de volumen de la pasta de cemento que ocurre sin transferencia de humedad con el ambiente que la rodea (Pichler *et al*, 2007). En la retracción autógena intervienen dos fenómenos: retracción por reacciones químicas y retracción por presión capilar. Inicialmente, la retracción autógena está dominada por las reacciones químicas. Una vez que se ha formado el esqueleto, la retracción autógena es dominada por presión capilar o autosecado (Holt 2001; Holt 2005). La mayoría de los estudios se han enfocado en evaluar la retracción autógena por autosecado, sin considerar la retracción química, o convirtiéndola en valores de presión. Las investigaciones de retracción autógena por reacciones químicas se han concentrado en la formación de portlandita, pero no se ha incluido la formación de etringita.

Algunos investigadores han determinado parámetros importantes que influyen en la retracción autógena temprana (Mounanga *et al*, 2006); otros han desarrollado modelos para predecir los fenómenos que conforman la retracción autógena temprana (Slowik *et al*, 2009) o la retracción autógena tardía (Benboudjema *et al.*, 2005) e incluso se han llegado a proponer modelos para predecir ambos fenómenos simultáneamente (Pichler *et al*, 2007). Dichos modelos se enfocan en predecir el comportamiento, realizando grandes simplificaciones de los fenómenos o de las variables que intervienen en ellos.

Dentro de los parámetros analizados por diferentes autores, se encuentra el efecto que tiene la relación  $a/c$  y el tamaño de partícula en la retracción autógena. Se ha estudiado también el uso de aditivos minerales y cómo estos pueden alterar la contracción por autosecado. Sobre esto, como ya se planteó anteriormente, se encuentran diversos resultados, dependiendo de la naturaleza de la adición, el tamaño, la cantidad etc.

La mayoría de modelos planteados tienen que ver con el estudio de la retracción autógena desde el punto de vista del autosecado; los autores que consideran también la retracción química, convierten dicho fenómeno a presiones, sin tener en cuenta la presencia de las fases anhidras, ni la composición mineralógica del material. En los trabajos que se enfocan más específicamente en retracción química, como el de Holt (2001), el modelo se limita a presentar las tres reacciones que se producen por la hidratación del  $C_3A$ . El trabajo de Mounnaga *et al* (2004), considera la relación que se presenta entre el grado de hidratación y la retracción química de una pasta de cemento, pero se enfoca principalmente en la formación de portlandita; además considera esta fase desde 3 horas de hidratación, sin tener en cuenta lo que sucede en la primera hora de reacción y sin considerar el efecto que tiene la formación de etringita en el fenómeno por la presencia de  $C_3A$ . El trabajo de estos autores tampoco analiza el efecto que puede tener una adición mineralógica en el grado de hidratación y la retracción química de una pasta de cemento.

El problema de investigación en el que se fundamenta el desarrollo de esta tesis de doctorado es que hasta ahora no se ha determinado una relación entre la evolución de la microestructura (mineralogía y textura) desde el comienzo del proceso de hidratación de las fases principales del cemento, y la evolución de la retracción química, que permita evaluar el efecto del desarrollo microestructural de las fases hidratadas, particularmente la etringita, en la retracción autógena en edad temprana. Es decir, no se ha realizado un trabajo que evalúe retracción química en función de la cantidad, forma y tamaño de la etringita. Es por esto que en este trabajo se pretende encontrar una relación entre el desarrollo de la microestructura desde los primeros momentos de hidratación y de la formación de las cuatro fases principales del cemento con la retracción química. A partir de dicha relación y de la medición de la retracción autógena total en edad temprana, se podrá determinar de manera más clara el efecto que tiene la retracción química en la retracción autógena total.

## 2.1 Hipótesis

Es posible encontrar un modelo semi-empírico matemático que considere la hidratación de las fases principales del cemento desde comienzos de la hidratación y así obtener una correlación entre el desarrollo de la microestructura del cemento y la retracción química, en edad temprana.

## 2.2 Objetivo general

Construir un modelo semi-empírico matemático que correlacione la evolución de la microestructura de la pasta de cemento desde el comienzo de la hidratación y el desarrollo de la retracción química en edad temprana. Con este modelo será posible determinar el efecto que tienen, particularmente, las fases AFt en la retracción química durante las primeras horas de hidratación de la pasta de cemento.

## 2.3 Objetivos específicos

- Establecer las características (velocidad y fases hidratadas obtenidas) de hidratación de las fases principales del cemento y la evolución microestructural de las pastas de cemento como función de la relación agua/cemento y del tamaño de partícula durante las primeras 24 horas.
- Determinar el efecto que tiene la formación de la etringita en la retracción química.
- Discutir el efecto de la composición química y mineralógica del cemento en la retracción química de las pastas de cemento.

### 3 Materiales y métodos

Este capítulo hace una descripción detallada de la metodología empleada en la investigación; es decir, se presentan los experimentos realizados y los materiales utilizados en el desarrollo de este proyecto.

#### 3.1 Materiales

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron tres cementos Portland comerciales suministrados por la empresa Argos S.A. Uno de los cementos es blanco, mientras los otros dos son grises. Uno de los cementos grises se utilizó para verificar el modelo obtenido y será nombrado a los largo de este documento como CEM 3. Los otros dos cementos que se utilizaron para toda la experimentación y para la construcción del modelo de grado de hidratación y retracción química fueron nombrados CEM 1 y CEM 2, correspondiendo CEM 1 al cemento blanco. Todos los resultados de caracterización asociados al CEM 3 se pueden observar en el capítulo verificación del modelo.

#### 3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para la determinación de la composición química de los tres cementos se usó la técnica de fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro de rayos X del tipo PANalytical AXIOS con tubo de rodio de rayos X, perteneciente a la empresa Argos S.A. Los resultados obtenidos por este método se presentan en la **Tabla 3-1**.

**Tabla 3-1.** Composición química del CEM 1 y CEM 2 obtenida por FRX

|       | LOI  | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SrO   | BaO   |
|-------|------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------|-------|
| CEM 1 | 8.49 | 18.57            | 0.097            | 3.28                           | 0.342                          | 0.006                          | 0.49 | 65.02 | 0.091             | 0.027            | 0.080                         | 3.46            | 0.004                         | 0.044 | 0.014 |
| CEM 2 | 2.13 | 20.29            | 0.331            | 4.27                           | 3.441                          | 0.038                          | 2.01 | 64.12 | 0.16              | 0.383            | 0.068                         | 2.67            | 0.012                         | 0.058 | 0.033 |

A partir de los resultados de pérdida por ignición (LOI) presentados en la **Tabla 3-1**, puede observarse que el CEM 1 parece tener CaCO<sub>3</sub> como aditivo mineral. Se nota que el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para este cemento se considera bajo para un cemento blanco; dicho valor es, incluso, inferior que el CEM 2. Como era de esperarse, para un cemento blanco, el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy bajo. Comparando con el CEM 2, el CEM 1 tiene mayor contenido de SO<sub>3</sub> y menor cantidad de SiO<sub>2</sub>. A diferencia del CEM 1, el CEM 2 no presenta

adición mineral y tiene una composición química típica de un cemento gris tipo III, de acuerdo con la norma colombiana.

### 3.3 Difracción de rayos X (DRX) de cementos anhidros

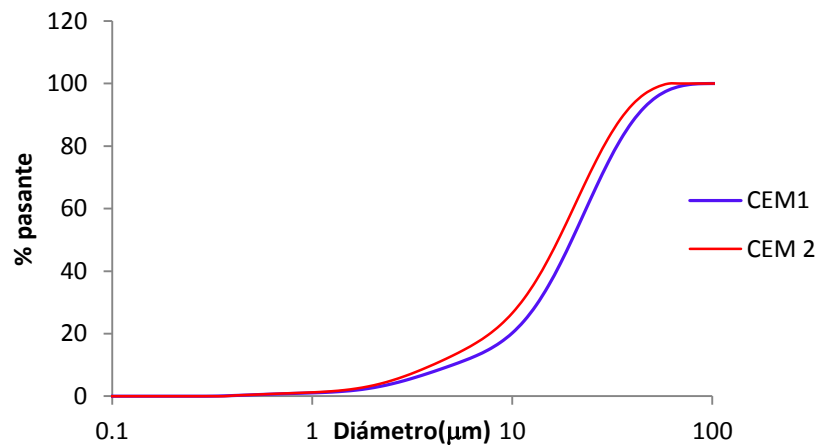
La identificación de las fases presentes en los cementos anhidros se realizó por medio de ensayos de difracción de rayos X (DRX). Para estos ensayos se empleó un equipo tipo PANalytical X'Pert PRO MPD, con un intervalo de  $2\theta$  entre  $6$  y  $70^\circ$ , un paso de  $0,013$  y un tiempo de acumulación de  $59$  s.

Una vez se determinaron las fases de los cementos anhidros, se procedió a realizar la cuantificación de las mismas. Para esto, se utilizó el método de Rietveld a partir del programa FullProf y la base de datos mineralógica FindIt.

### 3.4 Distribución del tamaño de partículas

En la **Figura 3-1** se presenta la distribución del tamaño de partículas del CEM 1 y del CEM 2, tal y como se recibieron de la empresa proveedora. Para la obtención de la distribución del tamaño de partículas se utilizó un equipo Mastersizer 2000 de la marca Malvern Instruments.

**Figura 3-1.** Distribución de tamaño de partículas para CEM 1 y CEM 2 en estado de entrega



En la **Tabla 3-2** se muestran los valores para  $d_{90}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{10}$  del CEM 1 y el CEM 2.

**Tabla 3-2.** d90, d50 y d10 para el CEM 1 y el CEM 2

|       | d90              | d50              | d10             |
|-------|------------------|------------------|-----------------|
| CEM 1 | 43 $\mu\text{m}$ | 20 $\mu\text{m}$ | 5 $\mu\text{m}$ |
| CEM 2 | 35 $\mu\text{m}$ | 17 $\mu\text{m}$ | 4 $\mu\text{m}$ |

Analizando la **Figura 3-1** y la **Tabla 3-2**, puede notarse que el CEM 1, es decir, el cemento blanco, está conformado por mayor cantidad de partículas más gruesas que el CEM 2. Esto significa que el CEM 2 corresponde a un material más fino que el CEM 1.

### 3.5 Consistencia normal

A los cementos en estado de entrega se les determinó la cantidad de agua que debe tener una pasta para alcanzar su consistencia normal. Para esta actividad se empleó un equipo Vicat modelo 63-L0027/FZ de la marca Controls, perteneciente al Laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Este equipo opera de acuerdo con la norma ASTM C305 y se presenta en la **Figura 3-2**.

**Figura 3-2.** Equipo Vicat para determinar consistencia normal



### 3.6 Proceso de tamizado

Para obtener diferentes granulometrías en cada cemento, se utilizó una tamizadora (rotap) marca Gilson, modelo SS 15 del Laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. El equipo empleado puede observarse en la **Figura 3-3**.

**Figura 3-3.** Equipo para tamizar

Los cementos se tamizaron, a partir de su estado de entrega, haciéndolos pasar por mallas 200, 325 y 400. Se tomó el retenido en malla 325 y el pasante por la malla 400, con la cual se estudió el efecto de la granulometría para tres distribuciones de tamaño de partícula diferentes. A la granulometría pasante por la malla 400 se le dio el nombre de fina, a la del estado de entrega se le llamó normal y a la retenida en malla 325 se le consideró gruesa.

### 3.7 Fabricación de pastas de cemento

Se prepararon pastas de cemento siguiendo la norma ASTM C305 utilizando tres relaciones  $a/c$  para cada una de las granulometrías de cada tipo de cemento. En cada granulometría se empleó la relación  $a/c$  obtenida de la consistencia normal del material en estado de entrega y dos relaciones  $a/c$  adicionales, una superior y otra inferior. Las pastas se obtuvieron para los ensayos de retracción química y autógena y, adicionalmente, para fabricar pastillas para la caracterización del material. Las pastillas se pusieron a curar en agua a 25° C, pero se evitó el contacto entre el agua y las muestras para no alterar la relación  $a/c$ . Se detuvo el proceso de hidratación de la pasta utilizando acetona y dejando secar a 60° C por dos horas. La hidratación se detuvo a una hora, 6, 12 y 24 horas de hidratación. En la **Figura 3-4** se muestra la amasadora empleada en el proceso de fabricación de pastas de cemento. Esta amasadora pertenece también al Laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín y es el modelo N-50 de la marca Hobart.

En la **Tabla 3-3** se presentan las variables utilizadas para la fabricación de las pastas de los cementos CEM 1 y CEM 2 utilizados en este proyecto. Estas son las variables empleadas para todos los ensayos realizados a lo largo del trabajo.

**Figura 3-4.** Amasadora para fabricación de pastas



**Tabla 3-3.** Variables utilizadas para la realización de los ensayos

| Cemento | a/c                 | Granulometría                       |
|---------|---------------------|-------------------------------------|
| CEM 1   | 0,4<br>0,31<br>0,25 | Normal (N), Fina (F),<br>Gruesa (G) |
| CEM 2   | 0,4<br>0,31<br>0,25 | Normal (N), Fina (F),<br>Gruesa (G) |

Para ambos cementos la relación a/c para consistencia normal fue de 0,31. De acuerdo con esto se selecciona un valor a/c por encima, en este caso de 0,4 para garantizar hidratación total y para emplear un valor recomendado por la norma ASTM C1608, que corresponde a la norma para realización del ensayo de retracción química a edad temprana. Se selecciona también un valor de a/c de 0,25, para observar el efecto de tener menos cantidad de agua que la de consistencia normal. Como se podrá evidenciar en el capítulo de validación del modelo, esta relación corresponde a la hallada para consistencia normal en el CEM 3, que es el material utilizado en la validación.



### 3.8 Nanoindentación

El equipo de nanoindentación empleado fue un Nano Indenter XP System de la marca MTS Systems Corporation de la Universidad Politécnica de Valencia (España) y las indentaciones fueron realizadas con un indentador tipo Berkovich.

Inicialmente, las mediciones se realizaron en las muestras sin proceso de preparación de superficie, pero al encontrar gran número de errores en el equipo detectando la superficie de las pastas de cemento, se procedió a un proceso de pulido. Dicho proceso consistió en pasar por lijas de diferente número (200, 600 y 1000) y posteriormente se pasaron las muestras por paños con diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

Para los ensayos de nanoindentación se probaron inicialmente las muestras con mayor tiempo de hidratación y con mayor relación a/c, es decir, las muestras con 24 horas de hidratación y con una a/c=0,4. Con esto se buscaba ver la respuesta del equipo con las muestras menos porosas y de acuerdo con los resultados obtenidos, determinar si era relevante realizar dichos ensayos en condiciones de muestras menos densas, como las que se tienen con menor tiempo de hidratación y relaciones a/c más bajas, que no garantizan necesariamente que haya hidratación total del cemento.

### 3.9 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para los ensayos termogravimétricos se utilizó un equipo TGA 850 Mettler – Toledo de la Universidad Politécnica de Valencia (España), que se muestra en la **Figura 3-5**. Con este equipo es posible obtener simultáneamente la curva termogravimétrica y la de análisis de diferencial térmico (DTA).

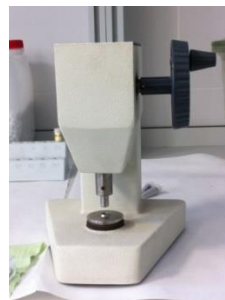
El equipo usado cuenta con una microbalanza horizontal con resolución de 0,1  $\mu\text{g}$ , un horno y sensores de temperatura comunicados con un computador, para realizar el registro de los resultados.

Los ensayos se realizaron en crisoles de aluminio con capacidad de 100  $\mu\text{L}$  con tapa sellable. Dicha tapa tiene un pequeño agujero que permite una atmósfera autogenerada; esto permite que la muestra permanezca más tiempo en equilibrio con su fase gaseosa y genera mejor separación de los procesos de pérdida de masa, haciendo que los picos se desplacen hacia temperaturas superiores (Borrachero *et al*, 2008). La **Figura 3-6** muestra el crisol y la prensa que se utiliza para sellar la tapa de este.

**Figura 3-5.** Equipo para la realización de ensayos termogravimétricos



**Figura 3-6.** (a) Crisol sellado; (b) equipo para sellar el crisol



### 3.10 DRX hidratados y cuantificación por Rietveld

La identificación de las fases presentes en los cementos hidratados se realizó por medio de ensayos de difracción de rayos X (DRX). Para estos ensayos, se empleó un equipo tipo PANalytical X'Pert PRO MPD, con un intervalo de  $2\theta$  entre  $6$  y  $70^\circ$ , un paso de  $0,013$  y un tiempo de acumulación de  $59$  s.

Una vez se determinaron las fases de los cementos hidratados, se procedió a realizar la cuantificación de las mismas. Para esto se utilizó el método de Rietveld a partir del programa FullProf y la base de datos mineralógica FindIt.

### 3.11 Microcalorimetría

Para los ensayos calorimétricos se empleó el equipo de microcalorimetría isotérmica del Laboratorio de Química del Cemento de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. El equipo es marca TAM Air y en él se realizaron ensayos de  $72$  horas a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  para cada condición de todos los cementos analizados y se utilizó

una masa equivalente en agua para el canal de referencia. Una fotografía del equipo puede observarse en la **Figura 3-7**.

**Figura 3-7.** Microcalorímetro

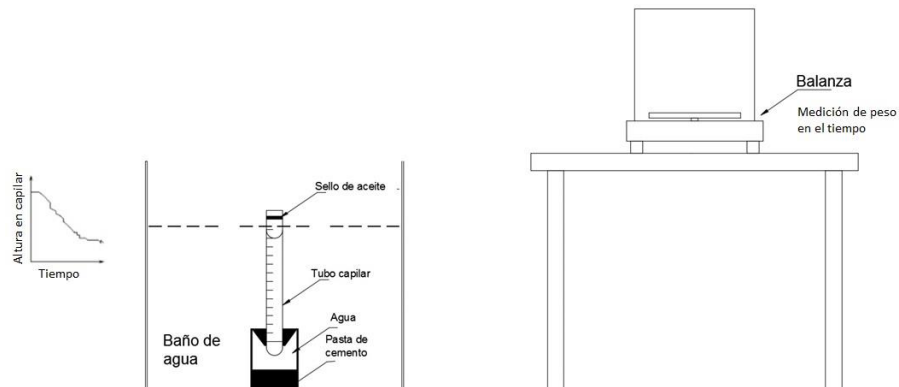


### 3.12 Retracción química

Los ensayos de retracción química se realizaron siguiendo la norma ASTM C1608, de acuerdo con el procedimiento A que reporta dicha norma.

Para la realización de este ensayo se requiere un baño de agua que permita mantener la temperatura de  $25 \pm 0,5$  °C, un tubo capilar de vidrio, pequeños contenedores de vidrio con tapas de caucho (viales), para realizar un montaje como el que se observa en la **Figura 3-8**.

**Figura 3-8.** Ensayo de retracción química adaptado de la norma ASTM C1608



Una vez preparada la pasta de cemento, las mediciones se deben realizar desde el momento más cercano al contacto entre el agua y el cemento. La pasta se introduce en el contenedor de vidrio y la altura a la que esta llega depende de la relación a/c de la pasta. Después de tener la pasta en el contenedor, se adiciona agua y se introduce el tubo capilar en el agujero del tapón del contenedor y el conjunto se pone en un baño de temperatura controlada. Periódicamente, se deben tomar mediciones del nivel del agua en el tubo capilar para un tiempo total de 24 horas. Al comenzar y terminar el ensayo debe tomar el peso del contenedor con la pasta.

La retracción química de la pasta se obtiene a partir de la Ecuación 3.1 y la Ecuación 3.2:

$$M_{cemento} = \frac{(M_{contenedor+cemento} - M_{contenedor\ vacio})}{(1,0 + \frac{w}{c})} \quad (3.1)$$

$M_{cemento}$ : masa del cemento

$M_{contenedor+cemento}$ : masa del contenedor y de la pasta de cemento

$M_{contenedor\ vacio}$ : masa del contenedor vacío

$\frac{w}{c}$ : relación a/c de la pasta

La retracción química por unidad de masa de cemento en el tiempo t se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$CS(t) = \frac{([h(t) - h_0])}{M_{cemento}} / \rho W \quad (3.2)$$

$CS(t)$ : retracción en el tiempo t (mL/g de cemento)

$M$ : masa del cemento

$\rho W$ : densidad del agua a 25 °C

$h(t)$ : altura del agua en el capilar en el tiempo t

$h_0$ : altura del agua en el capilar al comienzo del ensayo

### 3.13 Retracción autógena

A diferencia de la evaluación de la retracción química, no existe una norma que describa un ensayo de retracción autógena en edad temprana. Para la selección del ensayo utilizado en este trabajo se partió de los reportes en la literatura y se encontró que el más

ampliamente empleado es el ensayo conocido como método de membrana. En trabajos realizados por (Holt, 2001; Mounanga *et al*, 2004; Mounanga *et al*, 2006; entre otros), el método de membrana es uno de los más utilizados. Este ensayo consiste en monitorear el peso de una pasta de cemento que se encuentra en una membrana sellada y está sumergida en un baño de agua con temperatura regulada (25 °C) y se encuentra suspendida de una balanza de alta precisión. En un ensayo se echan alrededor de 150 g de pasta de cemento, inmediatamente esta ha sido preparada en la membrana de látex. La membrana debe sellarse de manera adecuada, con un alambre finamente amarrado, para evitar que queden burbujas de aire atrapadas en el interior y el ingreso de agua y la posterior absorción de esta por la muestra. El excedente de membrana se debe cortar. La muestra se pone en un recipiente, que se suspende de un gancho, que sirve de elemento de ensamble entre la balanza y el recipiente. La balanza debe tener una precisión de 0.0001 g. El peso de la muestra debe monitorearse antes y después del ensayo para garantizar que no haya penetración del líquido al interior de la membrana. Durante el ensayo se monitorea el peso de la muestra cada 10 minutos desde el momento inicial hasta que transcurren las 24 horas de estudio. Es un ensayo que puede presentar incertidumbre en la toma de datos debido a vibraciones del sistema, es por esto que es más importante la tendencia que arroja que los valores específicos en cada toma de la prueba. El cambio volumétrico puede calcularse a partir del cambio del peso sumergido según la Ecuación 3.3.

$$\Delta Vol = \frac{\Delta V_{pasta}(t)}{\Delta V_{pasta}(30)} = \frac{W_{sum}(t) - W_{sum}(30)}{\rho_{agua} * V_{pasta}(30)} \quad (3.3)$$

Donde,

$\Delta V_{pasta}(t)$  (mL): es el cambio de volumen de la pasta en el tiempo t,

$\Delta V_{pasta}(30)$  (mL): es el volumen inicial de la pasta,

$W_{sum}(t)$  (g): es el peso sumergido de la pasta en tiempo t,

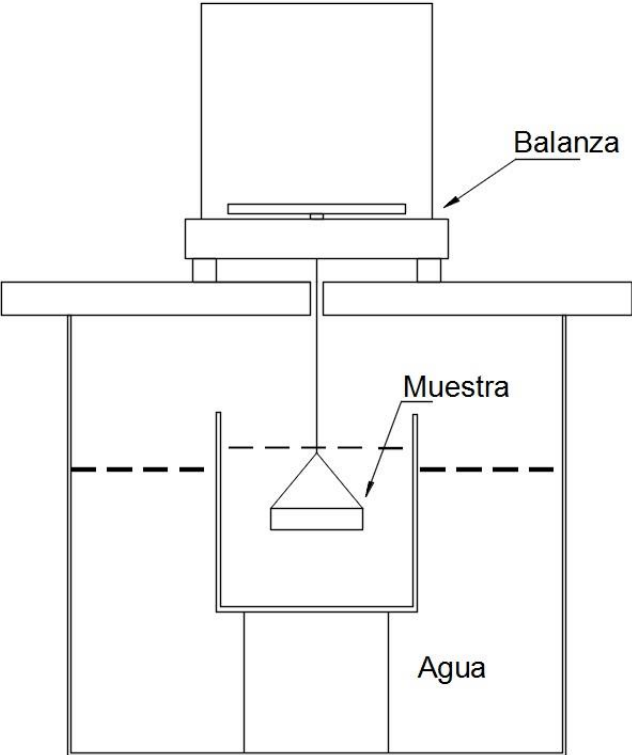
$W_{sum}(30)$  (g): es el peso inicial de la pasta sumergida,

$\rho_{agua}$  [g/mL]: es la densidad del agua utilizada en el baño.

El peso y el volumen inicial se toman a los 30 minutos de realizada la mezcla de agua y cemento.

En la **Figura 3-9** se observa un esquema del montaje del ensayo de retracción autógena descrito anteriormente.

**Figura 3-9.** Esquema de medición de retracción autógena, adaptada de (Sant *et al*, 2005)



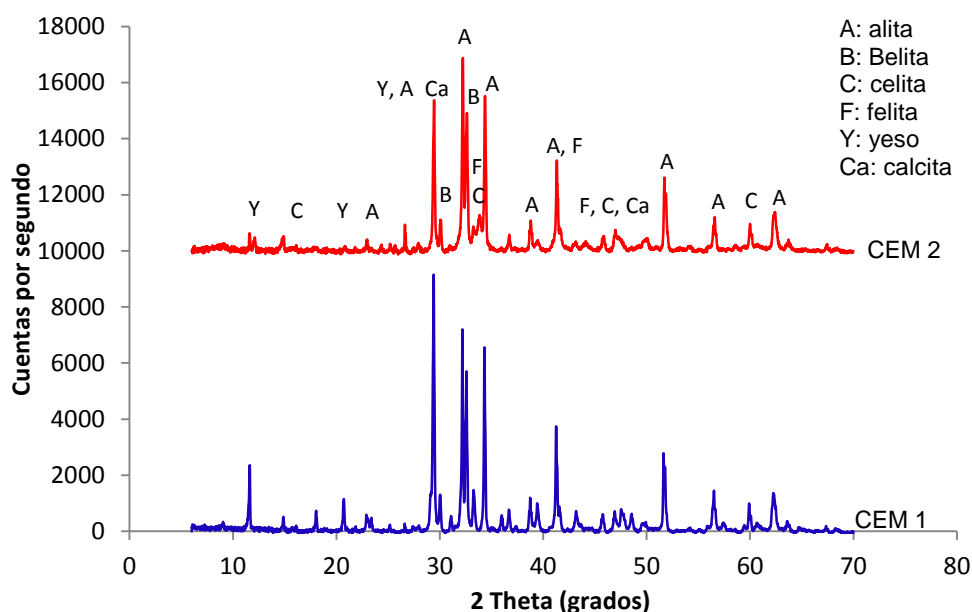
## 4 Resultados y discusión

Esta sección muestra los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados en laboratorio y presenta la discusión de los respectivos resultados.

### 4.1 Difracción de rayos X para los cementos anhidros

Para la identificación de las fases mineralógicas presentes en los cementos en estado de entrega, se utilizó la técnica de DRX. Los resultados de dicho ensayo se observan en la **Figura 4-1** para el CEM 1 y el CEM 2.

**Figura 4-1.** Difracción de rayos de X de CEM 1 y CEM 2 en estado de entrega



A partir de los resultados de la **Figura 4-1**, se realizó cuantificación de fases utilizando el método de Rietveld usando el programa FullProf. Los resultados de la cuantificación de fases anhidras del CEM 1 y el CEM 2 en estado de entrega se presentan en la **Tabla 4-1**. Los trabajos realizados por De Noirfontaine *et al* (2006), Goetz-Neunhoeffer y Neubauer(1997), De la Torre *et al* (2001), Le Saoût *et al* (2011) son ejemplos de buenos resultados de cuantificación de las fases anhidras y de mejoramiento de refinamiento de estas en los materiales basados en cemento. En este trabajo se siguieron las recomendaciones presentadas por los autores anteriores.

Para la obtención de resultados coherentes a partir del método de Rietveld, fue necesario considerar la superestructura de la alita presentada en el trabajo realizado por De la Torre *et al* (2002). Los detalles de esta superestructura y de otras fases del cemento anhidro se pueden encontrar en la tesis doctoral de De la Torre (2003) y su aplicación se observa también en el trabajo de Pannunzio-Minner *et al* (2003). En estos documentos, se resalta la importancia de considerar la orientación preferencial de la alita en la dirección (001). De igual manera, para el refinamiento de los difractogramas se siguieron los pasos recomendados por De la Torre (2003), Ortiz *et al* (2000) y Chateigner (2006), y los análisis de los diferentes parámetros se realizaron teniendo en cuenta el trabajo de McCusker *et al* (1999).

Según lo reportado por Pannunzio-Minner *et al* (2003), los resultados que se obtienen en cementos de las fases anhidras utilizando el método de Rietveld son más precisos que aquellos que se pueden obtener por medio de Bogue. En el trabajo realizado por los autores mencionados anteriormente, se realiza una comparación de los resultados obtenidos mediante Rietveld y se encuentra que son comparables con los resultados de cuantificación empleando el SEM y haciendo el barrido por la muestra contando puntos en un área determinada. Además de la precisión que se puede tener en este caso, el método de Rietveld tiene la ventaja de que permite identificar las variables cristalográficas de cada una de las fases consideradas en el proceso de refinamiento (Pannunzio-Minner *et al*, 2003).

**Tabla 4-1.** Composición mineralógica de CEM 1 y CEM 2 obtenida por el método de Rietveld

|                                 | CEM 1 (%) | CEM 2 (%) |
|---------------------------------|-----------|-----------|
| C <sub>3</sub> S                | 59,6      | 64,4      |
| C <sub>2</sub> S                | 9,8       | 14        |
| C <sub>3</sub> A                | 5,4       | 13,2      |
| C <sub>4</sub> AF               | -         | 3,1       |
| Yeso                            | 10,1      | 2,9       |
| CaCO <sub>3</sub>               | 15,1      | 2,4       |
| R <sub>wp</sub> /R <sub>e</sub> | 2,82      | 2,29      |



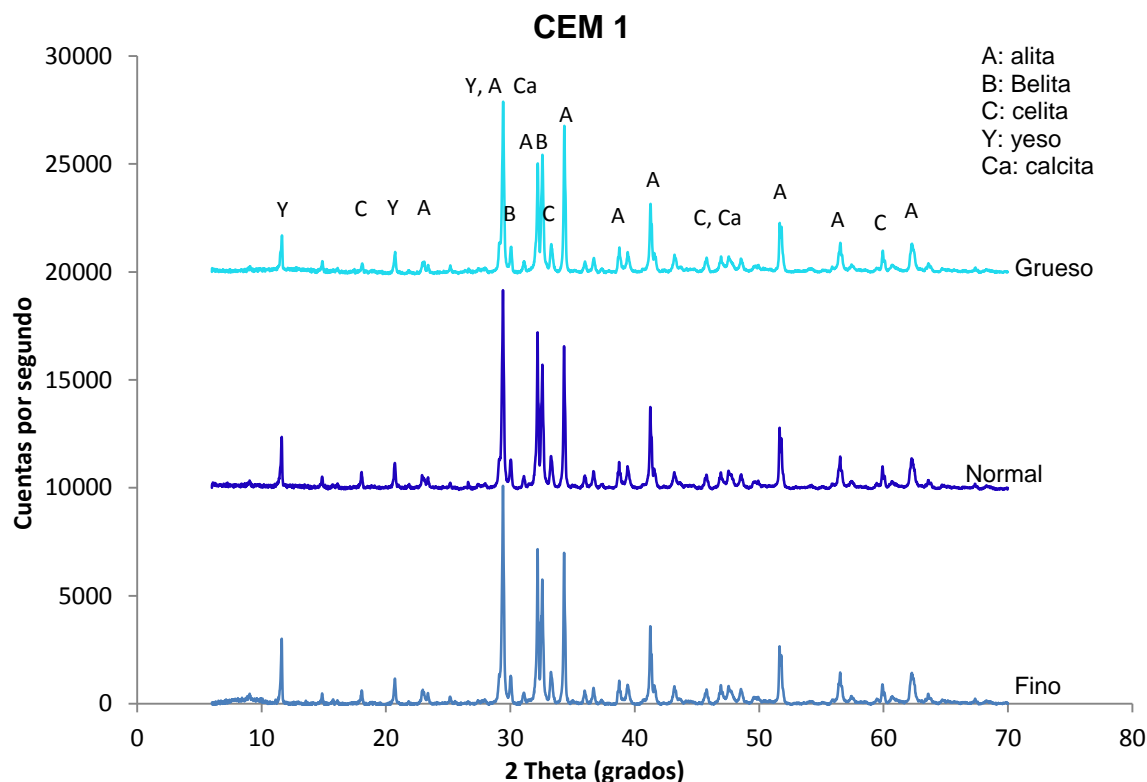
Las fases presentes en el CEM 1 y el CEM 2 coinciden, en general, con los resultados de FRX. Así como lo reportan Ruan y Ward (2002), esta coincidencia es más significativa para los componentes químicos principales y se pueden presentar algunas divergencias en los componentes que se encuentran en menor cuantía. Esto puede explicar el alto contenido de yeso que se tiene en el CEM 1 en estado de entrega (según los cálculos estequiométricos, esta fase debería estar en menor proporción).

De acuerdo con los resultados obtenidos para las relaciones  $R_{wp}/R_e$  (Factor de error obtenido/factor de error esperado), puede decirse que la cuantificación es aceptable, ya que según lo reportan McCusker *et al* (1999) esta relación deber ser cercana a 1, sobre todo cuando el refinamiento, empleando Rietveld, se hace en materiales de una sola fase. En la medida en que la cantidad de fases incrementa, se espera que la relación entre estos dos factores aumente también. Considerando que se tienen materiales con mínimo 5 fases, se considera que la cuantificación es apropiada para la continuación del desarrollo del trabajo.

La composición mineralógica presentada en la **Tabla 4-1** corrobora la presencia de  $\text{CaCO}_3$  en el CEM 1 y el bajo contenido de  $\text{C}_3\text{A}$ , que está de acuerdo con la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con las pérdidas por ignición reportadas en la **Tabla 3-1**. Debido a que la calcita que se tiene en el material es superior al 5%, puede decirse que el CEM 1 corresponde a un cemento adicionado mineralógicamente. Se tiene una notoria diferencia entre la mineralogía del CEM 1 y del CEM 2. Llama la atención, principalmente, el contenido de  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y yeso de ambos de cementos. Aunque se tiene también un valor distinto de  $\text{C}_2\text{S}$ , esta fase no es relevante en el proceso de hidratación durante las primeras 24 horas, de acuerdo con lo reportado por Lea (2004).

Después del proceso de tamizado de los cementos, se realizaron nuevamente ensayos de DRX, con la respectiva cuantificación para determinar si se presentaban cambios en la composición mineralógica. En la **Figura 4-2** se presenta la comparación de los difractogramas para el CEM 1 en las tres granulometrías estudiadas.

Figura 4-2. DRX para CEM 1 en las tres granulometrías



En la **Figura 4-2** puede observarse que, aparentemente, las intensidades de algunas de las fases varían con el proceso de tamizado. Para corroborar la observación anterior, se procedió a realizar la cuantificación mineralógica por el método de Rietveld en las tres granulometrías del CEM 1, después de que las fases fueron identificadas. Los resultados de la cuantificación de las fases de las tres granulometrías del CEM 1 se presentan en la **Tabla 4-2**.

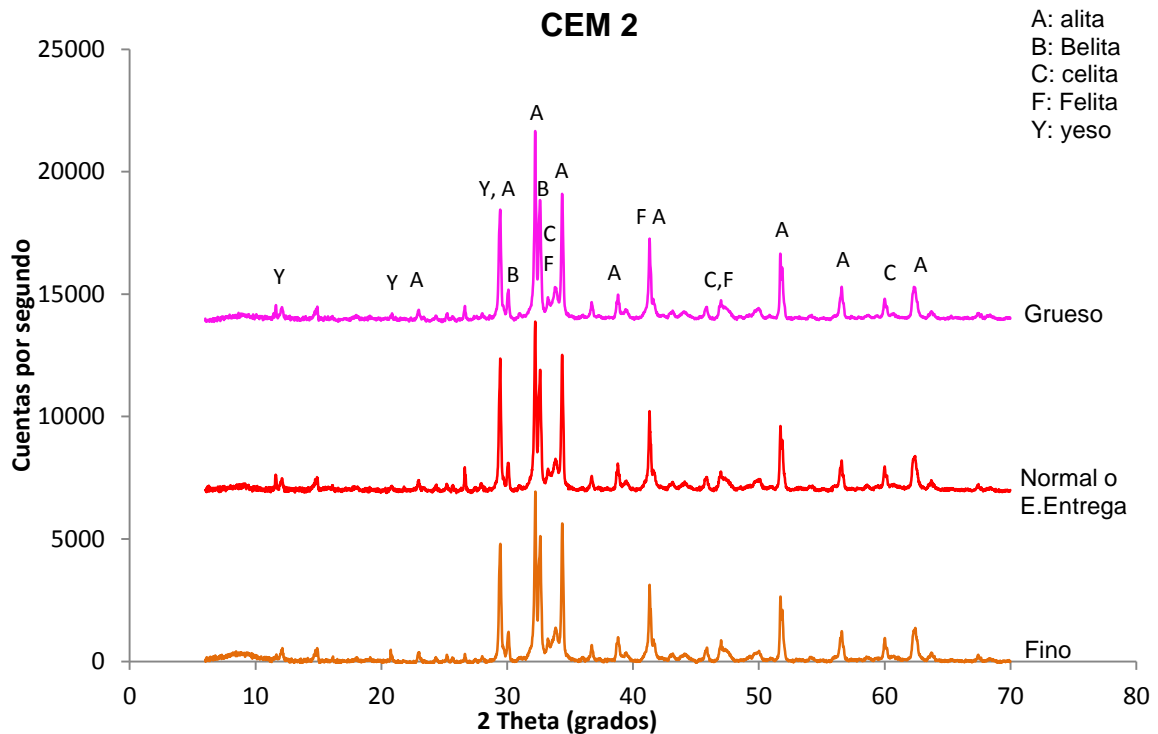
**Tabla 4-2.** Cuantificación por Rietveld de CEM 1

|                                 | Fino (%) | Normal(%) | Grueso(%) |
|---------------------------------|----------|-----------|-----------|
| C <sub>3</sub> S                | 56,9     | 59,6      | 61,9      |
| C <sub>2</sub> S                | 9,2      | 9,8       | 11,3      |
| C <sub>3</sub> A                | 5        | 5,4       | 21        |
| Yeso                            | 13,4     | 10,1      | 1,3       |
| CaCO <sub>3</sub>               | 15,5     | 15,1      | 4,5       |
| R <sub>wp</sub> /R <sub>e</sub> | 2,89     | 2,82      | 2,4       |

Al evaluar las relaciones de Rwp/Re presentadas en la **Tabla 4-2**, puede considerarse que el refinamiento de las estructuras es el adecuado y que, por lo tanto, se aceptan como válidas las cantidades de las fases halladas para las tres granulometrías del CEM 1. Puede notarse de los resultados obtenidos para este cemento, usando el método de Rietveld, que efectivamente con el proceso de tamizado cambia la cantidad de fases presentes en el cemento. Se observa que el cambio en la composición mineralógica es más notorio respecto al cemento grueso, mientras la mineralogía permanece similar entre el CEM 1 fino y el del estado de entrega. Se observa que la variación del contenido de  $C_3A$  en el tamizado del CEM 1 es significativa, y es notorio el incremento de esta fase al realizar la cuantificación en el CEM 1 grueso. Puede observarse que la calcita disminuye considerablemente en el CEM 1 grueso, haciendo de este un cemento que ya no se considera con adición mineral. La presencia de la mayor cantidad de calcita en el CEM 1 fino y normal evidencia que esta adición tiene un tamaño de partícula fina.

La **Figura 4-3** muestra los resultados de DRX para las tres granulometrías del CEM 2.

**Figura 4-3.** DRX para CEM 2 en sus tres granulometrías



De acuerdo con lo que se observa en la **Figura 4-3**, no se tiene una variación significativa en el contenido de las fases presentes en este cemento después de que se ha realizado

el proceso de tamizado, al no presentarse un cambio notorio en las intensidades de los picos de los tres difractogramas que conforman la gráfica.

Así como a las tres granulometrías del CEM 1, en este caso también se realizó el proceso de cuantificación de las fases presentes en cada una de las granulometrías. Los resultados de esta cuantificación se presentan en la **Tabla 4-3**.

Al analizar los resultados de las relaciones  $R_{wp}/R_e$  presentados en la **Tabla 4-3**, se determina que el proceso de refinamiento de las estructuras fue adecuado, lo que hace posible aceptar los resultados obtenidos para la cantidad de cada fase presente en el material.

Puede notarse de los resultados obtenidos de cuantificación de fases anhidras, usando el método de Rietveld, para el CEM 2, que la diferencia entre las tres granulometrías no es tan evidente como en el caso del CEM 1. De hecho, los resultados de la Tabla 4-3 evidencian la poca diferencia encontrada entre las intensidades de los tres difractogramas de este cemento. A pesar de esto, se observan cambios en la cantidad de  $C_3A$ , siendo menor el contenido de esta fase para el cemento fino y para el grueso que para el estado de entrega. Se evidencia un incremento en el  $C_4AF$  en el cemento fino, respecto a los otros dos, así como un aumento del yeso en el CEM 2 grueso, respecto a las otras dos granulometrías estudiadas.

**Tabla 4-3.** Cuantificación por Rietveld para CEM 2

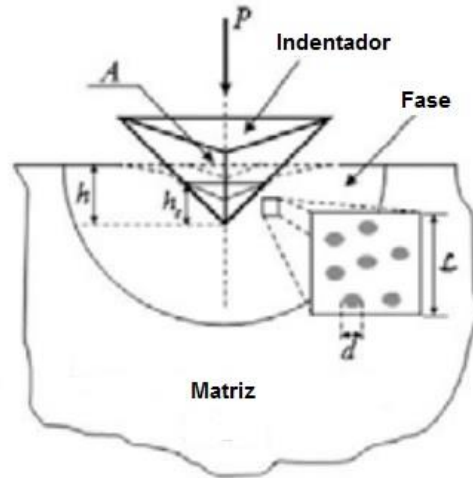
|              | Fino (%) | Normal(%) | Grueso(%) |
|--------------|----------|-----------|-----------|
| $C_3S$       | 66,1     | 64,4      | 64,9      |
| $C_2S$       | 13,4     | 14        | 13,1      |
| $C_3A$       | 9,0      | 13,2      | 8,1       |
| $C_4AF$      | 7,4      | 3,1       | 3,8       |
| $CaCO_3$     | 2,3      | 2,9       | 3,7       |
| Yeso         | 1,8      | 2,4       | 6,4       |
| $R_{wp}/R_e$ | 2,28     | 2,29      | 2,27      |

## 4.2 Resultados de nanoindentación

La técnica de nanoindentación es la más utilizada para determinar las propiedades mecánicas de la superficie de un material. Este ensayo consiste en aplicar una pequeña carga normal a un indentador con geometría conocida y registrar la carga aplicada la

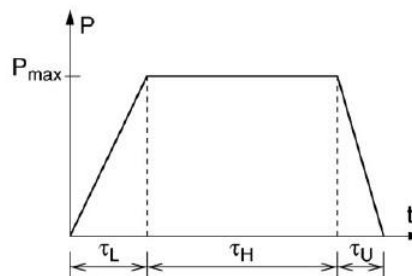
penetración del indentador (Ulm *et al*, 2010; Davydov *et al*, 2011; Da Silva, 2013; Guillonneau *et al*, 2014). Al ser penetrada la superficie del material, esta se deforma de manera que refleja las propiedades mecánicas del material (Ulm *et al*, 2010). En la **Figura 4-4** se observa una representación del proceso de indentación.

**Figura 4-4.** Esquema de indentación, adaptado de Han *et al* (2012)



En la **Figura 4-5** se observa una curva semejante a un trapecio, debido a que normalmente en el proceso de indentación se usa un programa trapezoidal: carga – sostenimiento – descarga (Davydov *et al*, 2011). La técnica se ha usado tradicionalmente para evaluar propiedades mecánicas superficiales de materiales homogéneos o de recubrimientos. Las principales propiedades mecánicas que se pueden determinar con nanoindentación son dureza y módulo de elasticidad (Da Silva, 2013; Guillonneau *et al*, 2014).

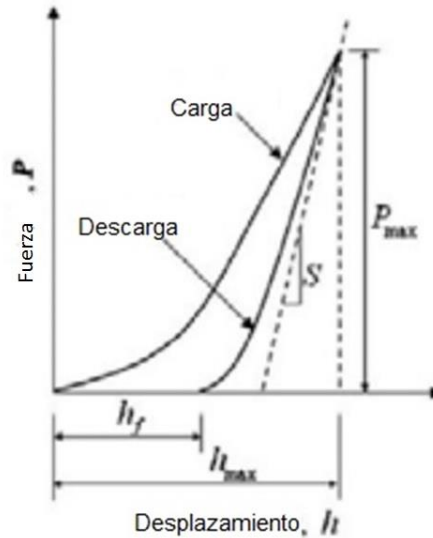
**Figura 4-5.** Programa de carga de nanoindentación: carga - sostenimiento -descarga. Tomada de Davydov *et al*, 2011



Con técnicas de nanoindentación es posible evaluar las propiedades elásticas a escalas más finas y escalar dichos comportamientos a escalas más grandes (Bernard *et al*, 2003; Mondal *et al*, 2007; Da Silva *et al*, 2013); así como obtener las propiedades mecánicas de las fases independientes de un material (Da Silva *et al*, 2013). Con la escala nano se

pretende encontrar propiedades de fases presentes en esa escala como el C-S-H, la fase más importante en una matriz cementante (Jennings *et al*, 2007) y de acuerdo con esto, poder establecer cuánta de esta fase está presente en un momento determinado. En la **Figura 4-6** se observa una gráfica típica obtenida en el ensayo de nanoindentación.

**Figura 4-6.** Gráfica obtenida de ensayo de nanoindentación. Adaptada de Han *et al* (2012)



A partir de la figura anterior es posible determinar las propiedades elásticas del material. Estas propiedades están relacionadas con la curva de carga, la cual permite obtener el módulo de indentación ( $M$ ), relacionado con el módulo de Young ( $E$ ) y la relación de Poisson ( $\nu$ ) del material, de acuerdo con la Ecuación 4.1. Esta relación considera que el indentador es mucho más rígido que el material que se evalúa (Davydov *et al*, 2012).

$$M = \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (4.1)$$

La dureza ( $H$ ) se calcula a partir de este ensayo como la relación entre la fuerza máxima aplicada ( $P_{max}$ ) y el área de contacto ( $A_C$ ), siguiendo la Ecuación 4.2 (Davydov *et al*, 2012):

$$H = \frac{P_{max}}{A_C} \quad (4.2)$$

La mecánica de contacto tiene un fundamento que permite relacionar el módulo de indentación,  $M$ , con las propiedades elásticas del material evaluado. La aplicación de este alcance a materiales basados en cemento tiene varias dificultades, debido a su carácter de multiescala (Jennings *et al*, 2007; Da Silva *et al*, 2013). En un ensayo de indentación convencional, el análisis base está en la similitud de los ensayos de indentación entre ellos. Esto aplica estrictamente para los materiales homogéneos. Sin embargo, estos principios deben mantenerse para materiales heterogéneos, con la diferencia de que el número de

indentaciones debe aumentar significativamente, de tal forma que el resultado se pueda analizar de manera estadística (Jennings *et al*, 2007).

Las propiedades mecánicas como la dureza de un material y su módulo de Young son importantes. El módulo de elasticidad y su evolución en el tiempo es uno de los parámetros más importantes de diseño y de relación entre estructura y propiedades en las piezas de material cementante. El módulo de elasticidad y la dureza, en este tipo de materiales, evolucionan con el tiempo, desde un valor cercano a cero hasta un valor cercano al de servicio (Bernard *et al*, 2003). El módulo de Young y la relación de Poisson son parámetros importantes en el diseño estructural y en el análisis de materiales asociados al cemento. Los cambios físicos y químicos en la microestructura de la pasta de cemento resultan en la evolución de estas propiedades mecánicas. Mientras la porosidad determina la resistencia en una gran medida, las propiedades elásticas de una estructura dependen de valores intrínsecos elásticos de cada componente individual y de sus conexiones (Šmilauer *et al*, 2006).

Estudios con técnicas de microscopía como SEM, TEM, análisis de imágenes, entre otros, han mostrado que los materiales asociados al cemento son materiales compuestos complejos y heterogéneos, con una microestructura aleatoria a diferentes escalas de longitud, desde la nano hasta la macro. Estos materiales se hacen más complejos debido a su naturaleza dependiente del tiempo, relacionado con el proceso de hidratación del cemento, el cual comienza en el momento de la mezcla de agua con los minerales del clínker y continúa por meses y hasta años (Zhu *et al*, 2007). Las propiedades ingenieriles y de durabilidad de estos materiales en la escala macro son afectados, y hasta dominados, por sus características estructurales en la escala micro y nano, donde comienza el proceso de deterioro o de falla (Zhu *et al*, 2007). La técnica de nanoindentación aparece como una alternativa para evaluar las propiedades de los materiales a escalas micro y nano.

Uno de los grandes retos de la aplicación de la nanoindentación a las pastas de cemento es la preparación de la superficie, con la cual se busca minimizar la perturbación de la muestra y la rugosidad superficial. Una vez preparada la superficie, es necesario evaluar el grado de rugosidad requerido para no alterar los resultados de nanoindentación. La presencia de una rugosidad superficial significativa tiende a incrementar la dispersión en el módulo de indentación y en la dureza, generando una reducción en ambas propiedades (Miller *et al*, 2008).

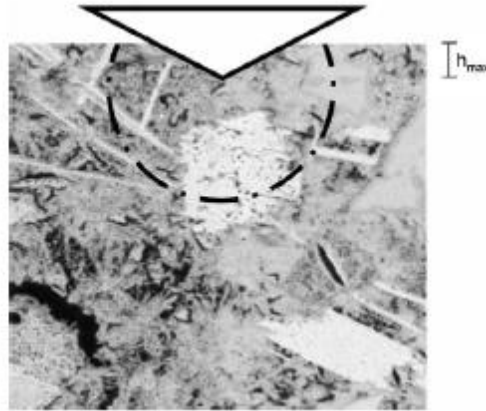
La dificultad con la rugosidad superficial es que no hay un procedimiento estándar para medirla; existen diferentes parámetros experimentales, que arrojan diversos resultados.

Las correcciones propuestas son aplicables de manera más directa a rugosidades relativamente pequeñas comparadas con la profundidad de indentación (Miller *et al*, 2008). Los resultados presentados por Miller *et al* (2008) indican que para materiales asociados al cemento y para otros materiales multiescala, la rugosidad se debe controlar, como otros parámetros requeridos, para la nanoindentación estadística. En la investigación de Miller *et al* (2008) se muestra que las propiedades del material obtenidas por nanoindentación presentan valores repetidos cuando el promedio de profundidad indentada del primer pico es 5 veces mayor que la rugosidad ( $R_q$ ), y esta se mide en un barrido de 200 veces la profundidad de indentación.

Los principios de una técnica estadística de malla para la indentación se han considerado recientemente. Este método consiste en realizar una serie de varios (cientos) de ensayos individuales de indentación en una malla o red y analizar el módulo de elasticidad y las dureza con métodos estadísticos (Trtik, *et al*, 2009; Ulm *et al*, 2010; Lura *et al*, 2011; Davydov *et al*, 2012). En este método no se conoce la microestructura en el lugar donde se realiza la indentación (Lura *et al*, 2011). Según lo reportado, la altura máxima de indentación ( $h_{max}$ ), debe ser mucho más profunda que el tamaño del nanograno indentado en un elemento de volumen representativo de la fase del material. Y también dicha profundidad debe ser mucho más pequeña que el tamaño de una región individual promedio de la fase del material que se pueda considerar homogénea. Para indentaciones en pastas de cemento endurecidas se ha determinado que la profundidad máxima de indentación debe estar entre 100 y 500 nm. El volumen de material debajo y alrededor de la indentación en el que se evalúan las propiedades mecánicas se conoce como volumen de interacción. En la **Figura 4-7** se observa un esquema de una indentación en un material poroso. Este volumen de interacción depende directamente de la  $h_{max}$ . La distribución de esfuerzos en el volumen de interacción está influenciada por la forma del indentador y por la microestructura del material (Trtik, *et al*, 2009; Lura *et al*, 2011).



**Figura 4-7.** Representación esquemática de una indentación en un material poroso y de múltiples fases. Se observa la profundidad máxima y el volumen de influencia. Tomada de Trtik *et al* (2009)



El análisis estadístico de nanoindentación presenta un problema, que radica en la necesidad de separar los ensayos válidos de todos los resultados de la malla de indentación. Es decir, los resultados obtenidos de los ensayos de nanoindentación se deben separar en categorías de acuerdo con la experiencia que se tenga en la técnica o a partir de fuentes diversas de evidencias, como por ejemplo una toma de imágenes posteriores al ensayo de nanoindentación en la zona donde se realizaron los ensayos (Mondal *et al*, 2007; Trtik *et al*, 2009). En el trabajo de Vélez *et al* (2001), esta técnica arroja unos resultados buenos cuando se realiza sobre materiales cementantes anhidros.

En materiales porosos y heterogéneos como las pastas de cemento hidratadas, es preciso eliminar aquellos datos en los que el indentador penetró en algún poro o que por problemas en la rugosidad superficial generó algún tipo de medida errónea. Estos datos se eliminan de acuerdo con la gráfica obtenida de carga – desplazamiento, pero muy pocas veces se toman dichas decisiones a partir de la toma de imágenes en las zonas de indentación (Trtik *et al*, 2009). En el trabajo realizado por Trtik *et al* (2009) se cuestiona la técnica de análisis estadístico de la nanoindentación en malla. En su trabajo, encuentran que la presencia de fases anhidras en el cemento produce un módulo elástico que está entre 30 y 40 GPa, lo cual es mucho menor que sus propios módulos elásticos. Es decir, ellos concluyen que lo que en la literatura se ha reportado como C-S-H de baja densidad y C-S-H de alta densidad, podría ser en realidad el reflejo de un solo tipo de C-S-H cerca a otras fases cristalinas de alto módulo elástico (cemento anhidro, hidróxido de calcio) que se encuentran en el volumen de interacción de la indentación.

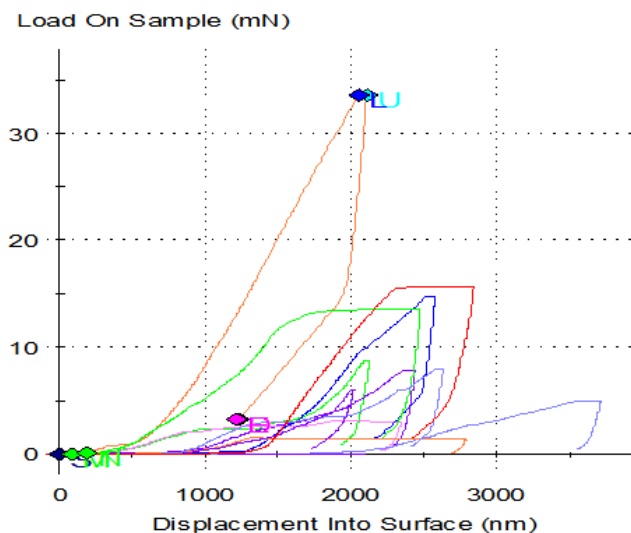
Para el presente trabajo, se tuvo en cuenta la técnica de malla en la realización de los ensayos de nanoindentación. Los ensayos se desarrollaron inicialmente en las muestras más densas, es decir, en las muestras con 24 horas de hidratación, con granulometría y

con relación a/c de 0,4, para garantizar mayor grado de hidratación, como lo corroboran los resultados de microcalorimetría. Como los resultados obtenidos en los diferentes tipos de cemento fueron similares, se presentará sólo una gráfica representativa para mostrar los resultados obtenidos.

Para determinar la efectividad del ensayo en las pastas de cemento a edad temprana, se realizó una malla 25x25 indentaciones en la superficie de cada muestra utilizando una punta de diamante de geometría Berkovich. La rigidez de contacto se calcula mediante el método de *Continuous Stiffness Measurement (CSM)*, con control de profundidad máximo de 500 nm.

En la **Figura 4-8** se presentan la curvas menos defectuosas de carga vs profundidad de indentación obtenidas en la muestra de CEM 1 con granulometría normal, relación a/c de 0,4 y 24 horas de hidratación. Se observa claramente que no hay repetitividad en los resultados. Las curvas se ven distintas entre ellas, muchas con una descarga abrupta, que impide el cálculo de las propiedades. También la curva de carga presenta serios inconvenientes: se observan cambios de pendiente, y adicionalmente no se puede determinar en la mayoría en qué punto termina. La apariencia de estas curvas hace pensar que la determinación de las propiedades mecánicas de dureza y de módulo de elasticidad no es confiable utilizando esta técnica, para las condiciones de hidratación utilizadas en esta investigación.

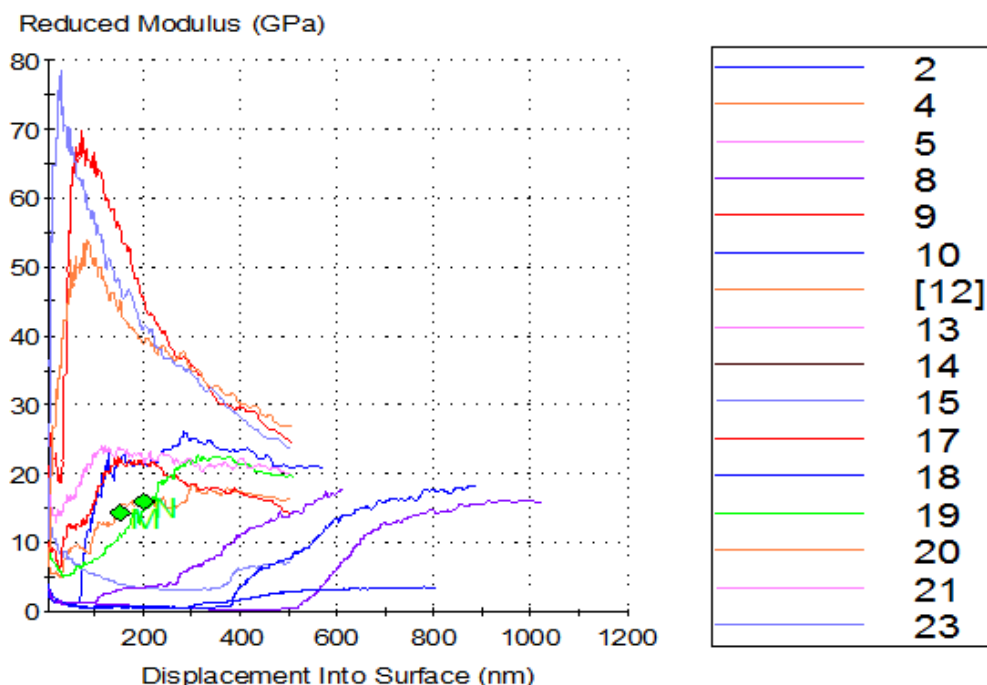
**Figura 4-8.** Curvas de carga vs profundidad en CEM 1 de granulometría normal, relación a/c de 0,4 y 24 horas de hidratación



### 4.2.1 Determinación del módulo de elasticidad

A continuación se presenta la **Figura 4-9** en la cual se observa el análisis de los datos de nanoindentación para la determinación del módulo de elasticidad de la muestra de CEM 1 con granulometría normal,  $a/c=0,4$  y 24 horas de hidratación. De igual manera que en el caso de la curva de carga vs profundidad de indentación, se observa que no hay repetitividad en los resultados, variando desde 2 hasta 23 GPa entre las curvas. Adicionalmente, se observan las curvas con grandes cambios de pendiente, lo que tampoco permite establecer de manera confiable un valor de módulo de elasticidad a cada una de las curvas presentadas.

**Figura 4-9.** Módulo elástico obtenido en muestra de CEM 1,  $a/c=0,4$ , granulometría normal y -24 horas de hidratación

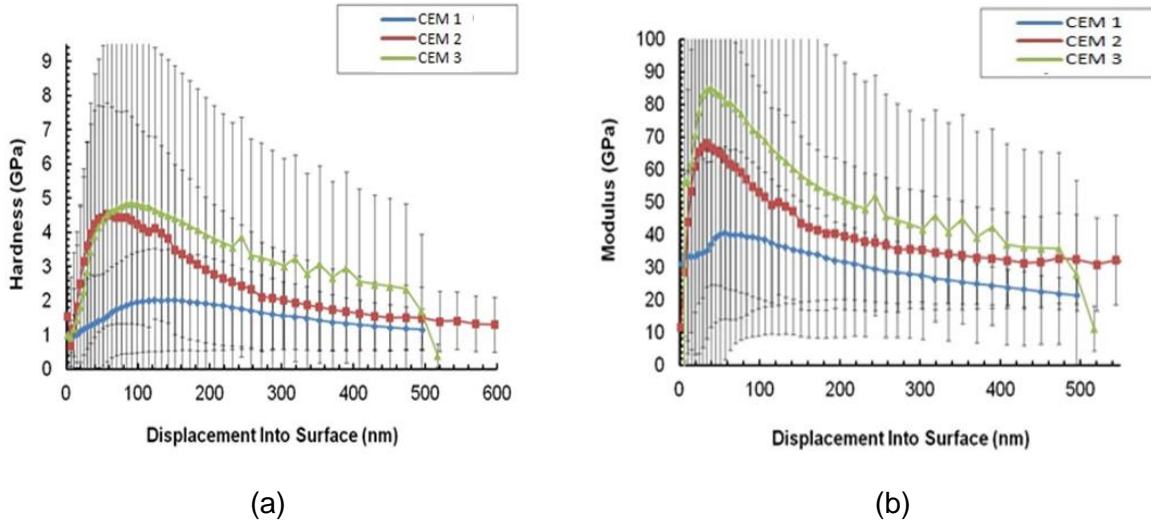


### 4.2.2 Error en curvas de dureza y de módulo de elasticidad

En la **Figura 4-10 a** se presentan las curvas de dureza y en la **Figura 4-10b** los resultados de módulo de elasticidad obtenidos a partir de las indentaciones realizadas en los dos cementos en estudio y en el de verificación (CEM 1, CEM 2 y CEM 3) con relación  $a/c$  de 0,4, granulometría normal y 24 horas de hidratación. Las gráficas se presentan con sus respectivas barras de error y aquí se puede ver claramente la gran variación de los resultados de ambas propiedades en las muestras más densas del estudio. Con las barras

de error tan grandes, como las que se observan en la **Figura 4-10**, se puede decir que para este estudio no fue posible determinar con precisión y confiabilidad un valor de dureza y de módulo de elasticidad utilizando la técnica de nanoindentación.

**Figura 4-10.** Desviación de los resultados para tres cementos con  $a/c=0,4$  y 24 horas de hidratación. (a) Dureza; (b) Módulo de elasticidad



Los resultados presentados corroboran lo determinado por Maia *et al* (2012) en relación a la dificultad de medir el módulo de elasticidad en pastas de cemento, principalmente a edades tempranas, en las cuales la resistencia y la rigidez del material son muy bajas. De hecho, se han encontrado pocos trabajos en los que se evalúe la evolución del módulo de elasticidad en edades tempranas. Esto coincide con lo reportado por Sanahuja *et al* (2007), quienes logran construir un modelo para la evolución del módulo elástico en pastas de cemento en edad tardía, pero encuentran grandes dificultades para edades tempranas. La dificultad en la medición de las propiedades mecánicas (módulo elástico y dureza) durante la hidratación a edad temprana de pastas de cemento también tiene que ver con el desarrollo de creep en las fases hidratadas, fenómeno que se evidencia en las fases hidratadas, mas no en las anhidras, según lo reportado por Němeček (2009).

De acuerdo con los resultados obtenidos para las pastas con mayor grado de densidad empleadas en este trabajo, se descartó la realización de este ensayo para pastas con menor tiempo de hidratación. Los resultados no son confiables y no entregan información para la construcción de un modelo de retracción química a edad temprana.

### 4.3 Ensayos termogravimétricos (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) mide los cambios de masa en un material como función del tiempo a una temperatura determinada, cuando se utiliza el modo isotérmico, o en un intervalo de temperatura con una velocidad de calentamiento establecida (Ozawa, 2000; Ramachandran *et al*, 2002). Usualmente, la variación de masa es una pérdida debida a reacciones químicas que se producen durante el calentamiento. En este proceso se generan compuestos volátiles debidos a diferentes tipos de reacciones: combustión/oxidación, deshidratación y descomposición (Zanier, 2001; Tobón *et al*, 2012 (a)). La curva de pérdida de masa obtenida en un ensayo de TGA y su primera derivada (DTG) son útiles para determinar las fases y para cuantificar algunas de estas fases en una muestra de arcilla, yeso, cemento, entre otros (Borrachero *et al*, 2008; Tobón *et al*, 2012(a); Tobón *et al*, 2012(b)).

La técnica de TGA se emplea para estudiar fenómenos físicos y químicos asociados a la formación de fases asociadas a la hidratación del cemento (Tobón *et al*, 2012(a); Esteves, 2011). El problema de este tipo de ensayo cuando se usa para materiales asociados al cemento, es que la temperatura de descomposición de varias de las fases es muy similar, lo que genera solapamientos en la curva DTG (Tobón *et al*, 2012(b)). En pastas de cemento es normal encontrar solapamiento de los picos asociados a la etringita, el C-S-H y el yeso. La descomposición de estas fases se presenta en el intervalo entre 100 y 180 °C, y el calentamiento constante durante el ensayo impide la diferenciación de cada pico. Este hecho da como resultado que en la curva DTG se presenten hombros o ensanchamientos de los picos en este intervalo de temperaturas. Como consecuencia de esto, las fases no pueden ser identificadas en esta zona de un termograma y la cuantificación de las fases presentes genera una dificultad (Tobón *et al*, 2012(b); Riesen, 1998; Lim y Mondal, 2014). La única fase de hidratación del cemento que puede ser cuantificada de manera precisa es la portlandita, cuya temperatura de descomposición es alrededor de los 500 °C, lejos de la temperatura de las demás fases (Tobón *et al*, 2012(a); Esteves, 2011).

Se ha encontrado que el control de la velocidad de calentamiento es esencial para la investigación de reacciones de descomposición y que ayuda a tener unas condiciones cuasi-isotérmicas durante las principales reacciones y así, permite separar los picos que se presentan solapados (Gill *et al*, 1992; Riesen, 1998; Zanier, 2001; Ramachandran *et al*, 2002; Tobón *et al*, 2012(b); Borrachero *et al*, 2008). Algunos equipos de TGA cuentan con el módulo de alta resolución (Hi-ResTM) o de máxima resolución (MaxResTM). Con este

módulo se disminuye la velocidad de calentamiento cuando se detecta variación de masa en la muestra (Tobón *et al*, 2012(a)). Otra manera de evitar el solapamiento de picos es cuando se corre todo el ensayo usando una velocidad baja de calentamiento, pero este procedimiento requiere de mucho tiempo y, por lo tanto, es extremadamente costoso (Riesen, 1998; Tobón *et al*, 2012(b)).

Con el módulo de alta resolución, la tasa de calentamiento varía en una forma dinámica y continua para incrementar la resolución, de acuerdo con la velocidad de pérdida de masa. Esto significa que la velocidad de calentamiento se reduce en aquellos puntos donde se detecta un cambio significativo en la masa, y se incrementa nuevamente cuando no hay evidencia de cambio de masa (Borrachero *et al*, 2008). Según los cambios de masa que se presentan, la velocidad de calentamiento disminuye o aumenta automáticamente. Puede decirse que la reducción en la tasa de calentamiento durante un evento termogravimétrico genera un cambio significativo en la señal (Riesen, 1998). Cuando se utiliza la técnica de alta resolución, la temperatura permanece casi constante durante la descomposición, por esta razón, este tipo de eventos tienen mayores posibilidades de ser detectados y diferenciados (Tobón *et al* 2012 (a)).

Para los ensayos presentados en este estudio, se utilizó un crisol de aluminio de 100  $\mu$ L con tapa. La tapa tiene una pequeña perforación para crear una atmósfera auto-generada; de esta forma, la presión de vapor incrementa en el interior del crisol, la temperatura de descomposición de las fases aumenta, incrementando el tiempo de equilibrio entre la muestra y su fase gaseosa. Esto permite la separación de dos procesos cercanos, a diferencia de lo que ocurre cuando el crisol empleado no es tapado, de acuerdo con lo presentado en el trabajo de Borrachero *et al* (2008). Para los ensayos realizados se usó un intervalo de calentamiento entre 35 y 600  $^{\circ}$ C, con una velocidad de incremento de temperatura de 10  $^{\circ}$ C/min y no se utilizó gas de purga durante los ensayos. El intervalo de temperatura para los ensayos de alta resolución fue entre 35 y 300  $^{\circ}$ C, y la velocidad de calentamiento descendía a 0,5  $^{\circ}$ C/min cuando se detectaba un cambio en la masa.

### 4.3.1 Efecto del tiempo de hidratación

La **Figura 4-11** presenta los resultados de DTG para el CEM 1 y el CEM 2 con relación a/c de 0,4 y granulometría normal a diferentes horas de hidratación. Se presentan ambos cementos en estas condiciones, porque son representativos de lo que sucede con el tiempo de hidratación para diferentes relaciones a/c y las demás granulometrías

empleadas. La **Figura 4-11a** presenta la evolución de los resultados de DTG para el CEM 1 desde una hasta 24 horas de hidratación, mientras la **Figura 4-11b** presenta los mismos resultados para el CEM 2. Puede observarse en ambas figuras que los dos cementos desarrollan un único pico entre 500 y 600 °C. Este pico en la única curva que no se detecta es en el CEM 1 para una hora de hidratación. Puede notarse que con el incremento del tiempo de hidratación de una a 24 horas, este pico se vuelve más intenso, lo cual se corrobora a través de la determinación del porcentaje presentado para cada tiempo. De acuerdo con lo reportado en la literatura, este pico corresponde a la descomposición de la portlandita y como es la única fase en esta zona del termograma, es posible determinar la cantidad de portlandita que hay para cada tiempo de hidratación.

En todos los termogramas se presenta otra pérdida de masa entre 100 y 200 °C. Las muestras que tienen tiempos de hidratación de una y 6 horas presentan un pico con un hombro y otro pico más pequeño posterior. La descomposición de la etringita, el yeso y el C-S-H se presenta en este intervalo de temperatura.

En las otras dos edades (12 y 24 horas), no se observa el pico más pequeño, pero el hombro del primer pico continúa apareciendo. Aparentemente, este pico es más ancho a estas edades de hidratación. El porcentaje de pérdida de agua en esta región del termograma es mayor que en las edades más tempranas, indicando una evolución en el proceso de hidratación.

No es posible determinar con precisión la cantidad de fases que se presentan entre 100 y 200 °C, ni mucho menos saber cuál fase corresponde a cada pico o al hombro del pico principal. Según las horas de estudio analizadas en este trabajo, debe haber etringita y, posiblemente, en las edades más tempranas, el hombro o el pico pequeño representan la deshidratación del yeso. Como no hay un pico único en esta región, debe haber alguna fase adicional a la etringita. Tampoco es posible cuantificar las fases hidratadas presentes, pero sí se puede hallar la cantidad de agua perdida.

Hasta este punto solo se puede cuantificar la portlandita para cada una de las edades estudiadas y la cantidad de agua perdida asociada a otras fases hidratadas.

La Ecuación 4.3, que se presenta a continuación se utiliza para hallar el contenido de portlandita a partir de un análisis termogravimétrico:

$$CH = \frac{H}{PM_H} \times PM_{CH} \quad (4.3)$$

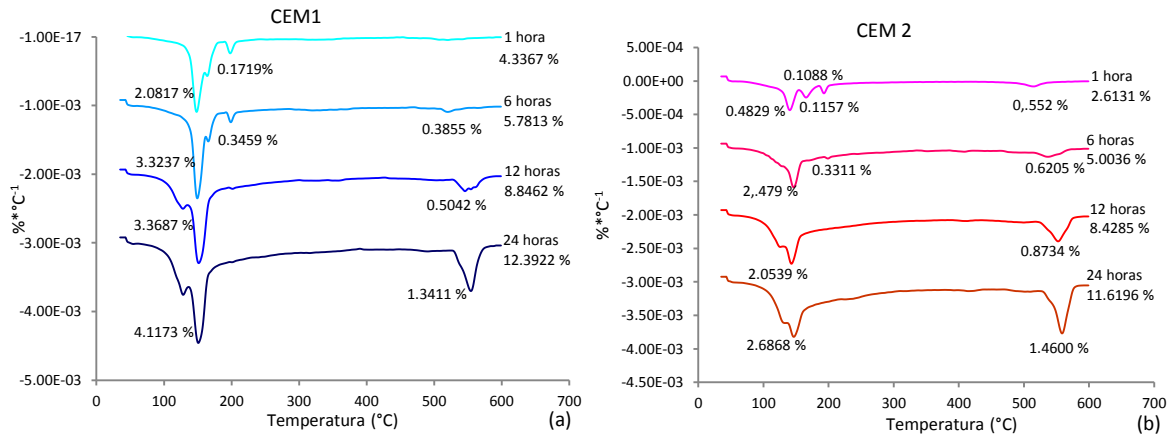
*H*: pérdida de agua debida a la descomposición de la portlandita

*PM<sub>H</sub>*: peso molecular del agua

$PM_{CH}$ : peso molecular de la portlandita

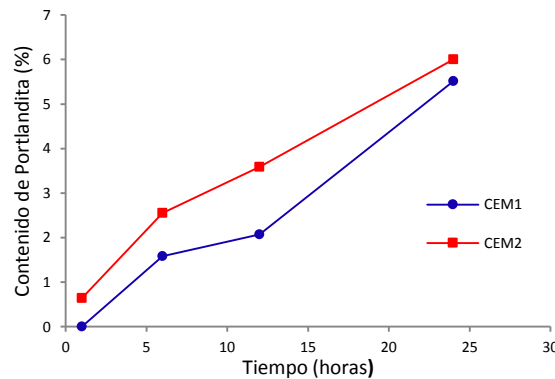
$CH$ : contenido de portlandita

**Figura 4-11.** Curvas DTG para el CEM 1 y el CEM 2 con granulometría normal y relación a/c de 0,4 para las diferentes edades de hidratación (a) CEM 1; (b) CEM 2.



En la **Figura 4-12** se presenta la evolución de contenido de portlandita con el tiempo para el CEM 1 y el CEM 2.

**Figura 4-12.** Evolución del contenido de portlandita con el tiempo de hidratación para el CEM1 y el CEM 2 con granulometría normal y relación a/c de 0,4



A partir de los resultados presentados en la **Figura 4-11** y en la **Figura 4-12**, se corrobora que el proceso de hidratación de los cementos está de acuerdo con lo esperado. El contenido de portlandita, así como la pérdida de masa asociada a otros hidratos, es decir, la cantidad de otros hidratos incrementa con el tiempo de hidratación, durante las primeras horas de este proceso.

En la **Figura 4-12**, que representa la evolución de portlandita durante el tiempo de hidratación para el CEM 1 y el CEM 2, puede notarse que el contenido de esta fase es mayor para el CEM 2 durante las primeras 12 de horas de hidratación. Al observar la **Figura**



4-11 y la **Figura 4-12**, puede deducirse que, para cada tiempo de hidratación, el CEM 1 tiene menor contenido de portlandita. Esto se puede explicar a partir de la composición mineralógica. El CEM 1 tiene menor contenido de  $C_3S$  (59,6%) que el CEM 2.

Para determinar la cantidad de pérdida de agua debida a otros hidratos presentes en las pastas, es necesario restar la cantidad de portlandita determinada usando la Ecuación 4.3, de la pérdida total de agua (en porcentaje) entregada por el equipo de análisis termogravimétrico y que se puede leer en la **Figura 4-11** a la derecha de cada curva (4,33% para una hora de hidratación en el CEM 1). En la misma figura puede observarse que el CEM 1 tiene mayor contenido de agua asociada a otros hidratos para todas las edades estudiadas. En principio, este resultado parecía inesperado, según las cantidades tan bajas de  $C_3A$  y  $C_3S$  del CEM 1, al compararlo con el CEM 2. Sin embargo, esto puede ser explicado por la adición significativa que tiene el CEM 1 de  $CaCO_3$ . Esta adición mineral puede acelerar la formación de productos de hidratación en las pastas de cemento, porque actúa como centro de nucleación entre los granos de clínker, debido a su tamaño tan fino. Este fenómeno también puede observarse por el contenido de portlandita de este cemento, que a pesar de tener un contenido menor de  $C_3S$ , que el CEM 2, produce, para este tiempo de hidratación casi el mismo contenido de portlandita. A partir de la presencia de calcita en el CEM 1, se puede explicar el alto contenido de hidratos formados. El  $CaCO_3$  acelera la hidratación, promoviendo la nucleación heterogénea de productos de hidratación de fases aluminatas, como lo explican Talyor (1997) y Nadelman *et al* (2015). Con la cuantificación de fases realizada después del proceso de tamizado, se puede evidenciar que la calcita presente en el CEM 1 es fina, ya que en el CEM 1 grueso queda una cantidad tan baja, que dicho cemento no se considera adicionado mineralmente. El alto contenido de yeso en el CEM 1 también puede explicar el mayor contenido de agua asociada a otros hidratos en este tipo de cemento.

#### Ensayos de alta resolución

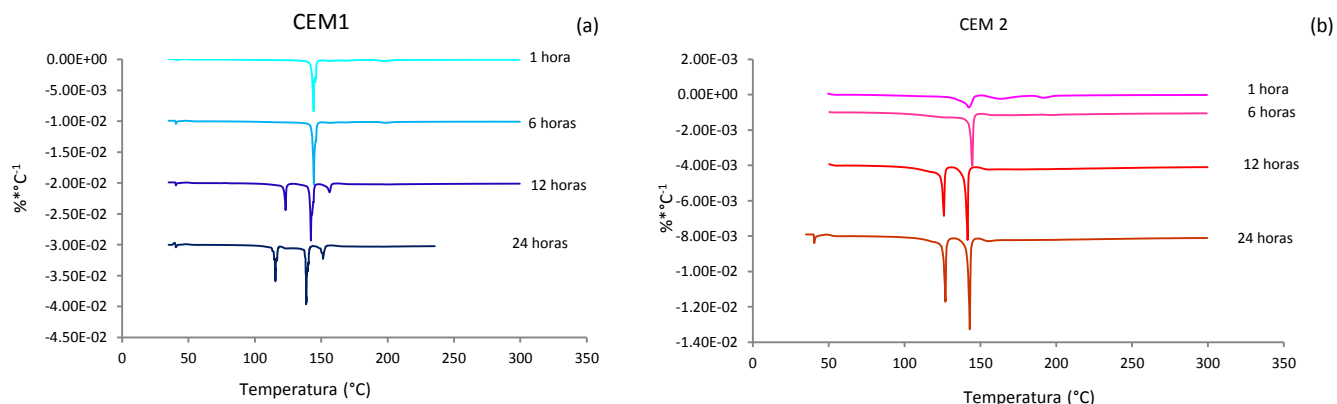
Para mejorar la resolución de los picos en la zona entre 100 y 200 °C, se realizaron ensayos de alta resolución a las muestras, utilizando un intervalo de temperaturas entre 35 y 300 °C. Cuando el equipo detectaba un cambio de masa, disminuía la velocidad de calentamiento de 10 a 0,5 °C/min. Los resultados de alta resolución para las muestras presentadas en la **Figura 4-11**, se pueden observar en la **Figura 4-13**.

La **Figura 4-13a** muestra los resultados de alta resolución para el CEM 1 y la **Figura 4-13b** para el CEM 2. Puede notarse, para ambos cementos, que los picos entre 100 y 200 °C

aparecen bien definidos. En las curvas para una y 6 horas de hidratación en los dos cementos se presenta solo un pico. En todos los casos, este pico es más grande para 6 horas que para una hora, indicando que la fase asociada a dicho pico incrementa en cantidad. Este pico debe corresponder a etringita, debido a que el  $C_3A$  es la primera fase anhidra que reacciona en presencia de agua y yeso; además este pico está ubicado alrededor de  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura que ha sido identificada por varios autores como la descomposición de la etringita en este ensayo, bajo las mismas condiciones Tobón *et al* (a). Aunque el contenido de yeso es muy bajo en el CEM 2, puede producirse etringita, esperando que sea en menor cantidad que en el CEM 1.

Para 12 horas de hidratación del CEM 1, según la **Figura 4-13 a**, se detectan tres picos. Un pico aparece a la misma temperatura que el pico encontrado a 1 y 6 horas de hidratación. A cada lado de este pico se encuentra un pico de menor tamaño. De acuerdo con la composición mineralógica de este cemento, hay mayor cantidad de yeso que el requerido para toda la reacción del  $C_3A$ ; el yeso restante, que está en forma de hemihidrato, puede haber reaccionado con el agua para producir dihidrato y durante el calentamiento se descompuso, retornando a hemihidrato. Otra reacción que puede tener lugar en este intervalo de temperatura es la descomposición del C-S-H. Para el CEM 2, en la **Figura 4-13b**, a 12 horas de hidratación, puede observarse el mismo pico obtenido a 1 y 6 horas además de otro pico, ubicado a la izquierda del primer pico. Se nota que el primer pico es más grande a esta edad que a 1 y 6 horas, debido al alto contenido de fases de aluminato en este cemento (13,2% de  $C_3A$  y 3,1% de  $C_4AF$ ). El otro pico debe corresponder a la descomposición de C-S-H, que está ubicado alrededor de  $125\text{ }^\circ\text{C}$ . El CEM 2 tienen un alto contenido de  $C_3S$ , que empieza a reaccionar durante las primeras horas de hidratación y además este cemento es muy fino, lo que facilita las reacciones químicas.

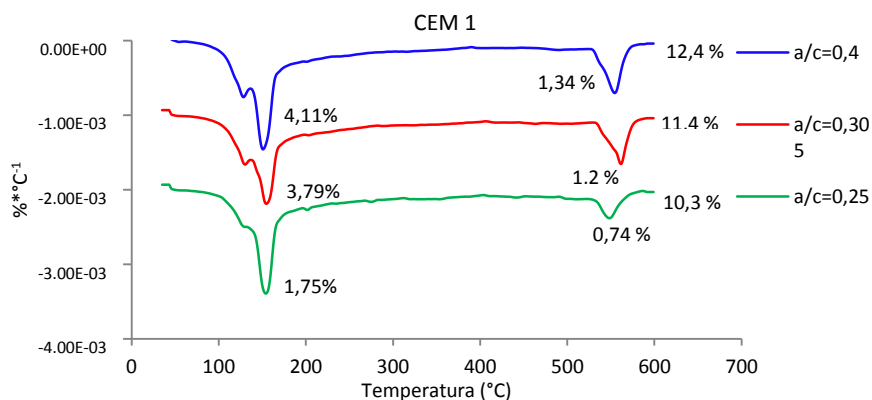
A 24 horas de hidratación para el CEM 1 y el CEM 2, como se muestra en la **Figura 4-13**, aparecen los mismos picos presentes a 12 horas, para cada cemento. Los picos a 24 horas tienen mayor intensidad que para la edad anterior.

**Figura 4-13.** Ensayos TGA de alta resolución para (a) CEM 1; (b) CEM 2.

### 4.3.2 Efecto de la relación agua/cemento

En la **Figura 4-14** se presentan los resultados de ensayos termogravimétricos para la muestra de CEM 1 con granulometría normal, 24 horas de hidratación y diferentes relaciones a/c, como muestra representativa de lo que sucede con los cementos en las demás condiciones al variar la relación a/c. Se observa en el porcentaje total de pérdida de agua, mostrado a la derecha de cada curva, que este aumenta al incrementar la relación a/c. Es decir, el contenido total de fases hidratadas incrementa con el aumento de la cantidad de agua agregada en el proceso de fabricación de las pastas.

Al igual que en la **Figura 4-11**, se observa un pico definido y claro alrededor de 500° C, correspondiente a la descomposición de portlandita y un pico con hombro entre 100 y 200° C. En este caso, al igual que en el efecto del tiempo de hidratación, no se puede decir con precisión cuál o cuáles son las fases presentes en dicha región.

**Figura 4-14.** Ensayos termogravimétricos en CEM 1 con granulometría normal, 24 horas de hidratación y con diferentes relaciones a/c

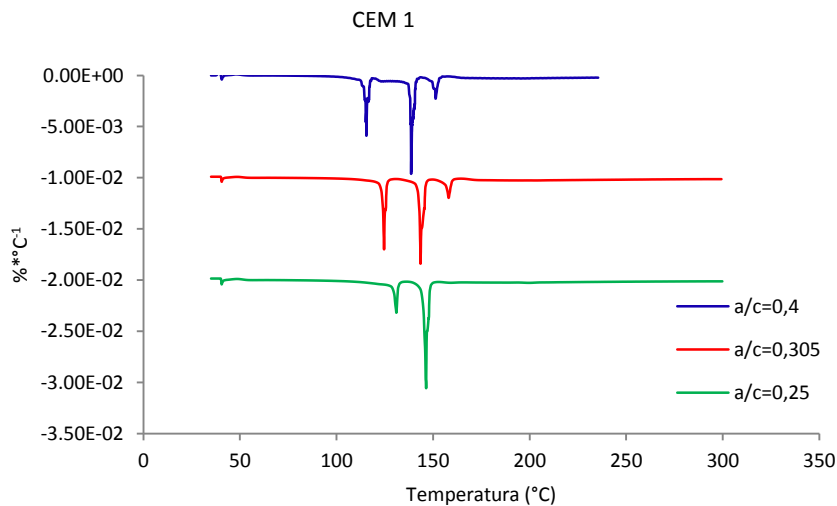
En la **Tabla 4-4** se presentan los valores calculados para el porcentaje de portlandita en la muestra de CEM 1 con granulometría normal y 24 horas de hidratación, para diferentes relaciones a/c. Se puede observar que a medida que incrementa el contenido de agua en la pasta, incrementa el contenido de portlandita.

**Tabla 4-4.** Contenido de CH para CEM 1-N-24h con diferentes a/c

| Relación a/c | Contenido de CH % |
|--------------|-------------------|
| a/c=0,4      | 5,51              |
| a/c=0,31     | 4,98              |
| a/c=0,25     | 3,02              |

Como no es posible determinar cuántas y cuáles son las fases presentes en la zona entre 100 y 200 °C, se realizó el correspondiente ensayo de alta de resolución a cada una de las muestras. Los resultados de este ensayo se muestran en la **Figura 4-15**.

**Figura 4-15.** TGA de alta resolución para CEM 1 con granulometría normal, 24 horas de hidratación y diferentes relaciones a/c



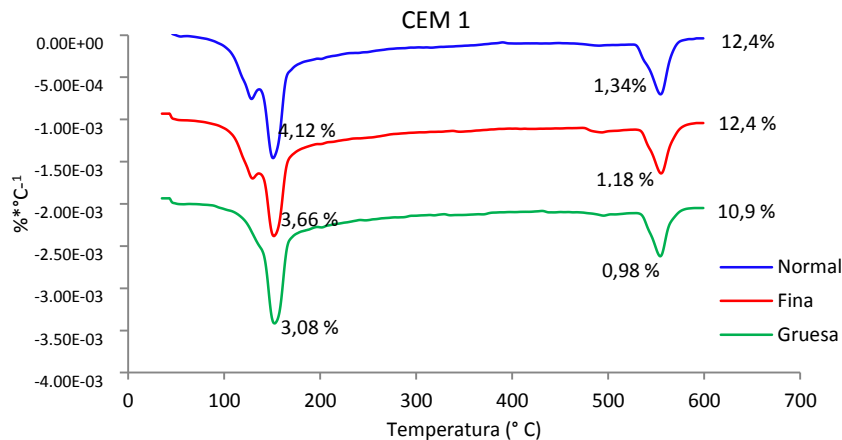
Puede observarse que en la curva correspondiente a la relación a/c de 0,25 se resuelven dos picos, uno de mayor intensidad, que de acuerdo con lo determinado en la Figura 4-13 corresponde a la descomposición de la etringita; el otro pico, ubicado a la izquierda del de mayor tamaño, corresponde, por el tiempo de hidratación y según lo reportado por Tobón *et al* (2012(a)), a descomposición de C-S-H. Para las otras dos relaciones a/c, se observan un pico pequeño a cada lado del pico más intenso. Estos dos picos pequeños están asociados a la descomposición del C-S-H (Tobón *et al*, 2012(a)), para 24 horas de hidratación. La presencia de estos dos picos corrobora lo determinado por el equipo. Es

decir, en la medida en que se tiene una relación a/c mayor, se incrementa la hidratación de la muestra y, por lo tanto, los productos de hidratación en una pasta de cemento.

### 4.3.3 Efecto de la granulometría

A continuación se analiza el efecto que tiene la variación de la granulometría en los ensayos termogravimétricos. Para este caso, también como muestra significativa, se seleccionó el CEM 1 en las tres granulometrías estudiadas, con relación a/c de 0,4 y 24 horas de hidratación. En la **Figura 4-16** se presentan las curvas correspondientes a las condiciones descritas. Como se observó en las curvas anteriores de termogravimetría, el pico de la portlandita aparece muy bien definido, mientras que entre 100 y 200 °C se observa un pico con hombro y con pendiente poco definida al comienzo y al final. Aparentemente, para la granulometría no se presenta un hombro claramente definido asociado con el pico que se presenta en la región entre 100 y 200 °C, pero tampoco es claro dónde se da el cambio de pendiente para determinar el porcentaje de pérdida de masa en esta zona, lo que puede generar errores en el momento de hallar dicho valor.

**Figura 4-16.** Ensayo termogravimétrico de CEM 1 con a/c de 0,4, 24 horas de hidratación para diferentes granulometrías



A partir de los valores presentados en la **Figura 4-16**, se calcularon las cantidades de portlandita, que se presentan en la **Tabla 4-5**. Puede decirse, según la figura anterior, que el contenido total de hidratos disminuye cuando la granulometría del cemento es más gruesa, lo cual es lógico, porque mientras más grande sea el tamaño de partícula, más tiempo tomará en hidratarse esta. Se observa una cantidad total de hidratos igual para la granulometría normal y la fina. Esto se puede explicar porque el cemento denominado

normal tienen una gran cantidad de partículas finas, que pasan la malla 400, y además porque la composición mineralógica de ambas granulometrías es similar.

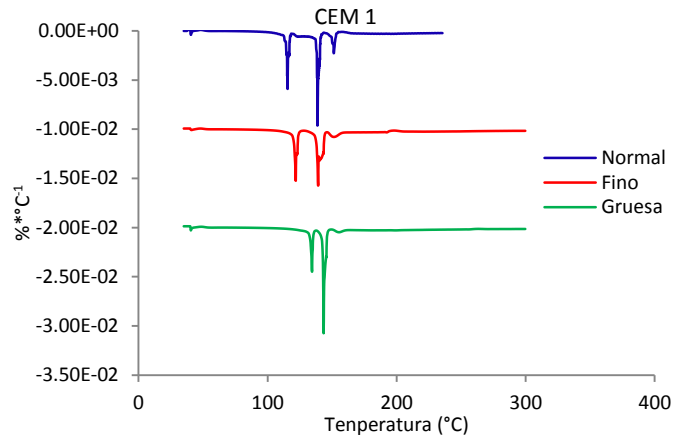
En la **Tabla 4-5** se presentan los resultados obtenidos de contenido de portlandita para las muestras asociadas con las curvas de la **Figura 4-16**. En dicha tabla se evidencia lo observado en las curvas anteriores sobre la menor hidratación del cemento grueso, bajo las mismas condiciones de a/c y de tiempo de hidratación, al tener menor contenido de portlandita que los cementos con mayor cantidad de partículas más finas. Al comparar el contenido de portlandita de la granulometría normal y la fina, puede notarse que la normal presenta mayor cantidad de esta fase hidratada que la fina. Esto se debe a que, para esta edad (24 horas de hidratación), el  $C_3S$  es la fase anhidra responsable de la producción de portlandita, y como puede observarse en la **Tabla 4-2**, el CEM 1 normal tiene mayor contenido de  $C_3S$  (59,6%), que el CEM 1 fino (56,9%). Esto indica que el contenido de fases hidratadas depende de la composición mineralógica del material, así como de la granulometría del mismo. Aquí cabe recalcar, que aunque el CEM 1 grueso es el que tiene más cantidad de  $C_3S$  (61,9%), no produce la mayor cantidad de portlandita a un día de hidratación, porque tiene mayor cantidad de partículas más gruesas, dentro de las cuales se destaca el  $C_3S$ .

**Tabla 4-5.** Contenido de portlandita en CEM 1 con relación a/c de 0,4, 24 horas de hidratación y diferentes granulometrías

| Granulometría | Contenido de CH % |
|---------------|-------------------|
| Fina          | 4,88              |
| Normal        | 5,51              |
| Gruesa        | 4,06              |

Para resolver las fases que se encuentran en la zona comprendida entre 100 y 200 °C, se realizaron los respectivos ensayos de termogravimetría de alta resolución a las muestras presentas en la **Figura 4-16**. Las curvas obtenidas a partir del uso de alta resolución se pueden observar en la **Figura 4-17**.

**Figura 4-17.** TGA de alta resolución para el CEM 1 con a/c de 0,24, hidratación de 24 horas y diferentes granulometrías



Observando las curvas presentadas en la figura anterior, puede notarse que para las granulometrías fina y normal se presentan tres picos en la región entre 100 y 200 °C, mientras que la granulometría gruesa, aparentemente, solo presenta dos picos en dicha zona. Al observar más detenidamente la muestra gruesa, se nota un pico muy pequeño al lado derecho del pico de mayor intensidad. Si se compara este pico con las otras dos muestras, se nota que para esa misma temperatura, aparece un pico en las granulometrías fina y normal. Tanto en la muestra fina como en la normal, hay un pico en el centro de mayor tamaño y a cada lado de dicho pico se presenta uno más pequeño, siendo notoriamente más pequeño el correspondiente a una mayor temperatura en la muestra de granulometría fina. Como en los casos anteriores, puede afirmarse que el pico central corresponde a la descomposición de la etringita y los picos a cada lado están asociados a la descomposición del C-S-H (Tobón *et al*, 2012(a)).

Al analizar las curvas obtenidas por el módulo de alta resolución, puede notarse que los picos que se obtienen son bien resueltos y definidos en el intervalo en el que un ensayo termogravimétrico típico muestra una región poco definida, y que en el caso del cemento corresponde al intervalo de temperaturas entre 100 y 200 °C. Con la buena definición de los picos en esta zona, se pueden identificar las fases presentes. En este caso, puede decirse que para los cementos en estudio, a 24 horas de hidratación se tienen portlandita, etringita y C-S-H. Se puede decir, a partir de la **Figura 4-13**, que, en general, desde 12 horas de hidratación estas son las fases hidratadas que conforman una pasta de cemento. Hasta las 6 horas de hidratación las fases que aparecen son solo etringita y portlandita.

## 4.4 Ensayos de DRX de muestras hidratadas

En el último tiempo se ha incrementado el uso, no solo de la técnica de difracción de rayos X para el análisis de cementos hidratados, sino también la cuantificación de las fases a partir de la utilización del método de Rietveld. Autores como Choudhary *et al* (2015), Bergold *et al* (2013) y Snellings *et al* (2014) han desarrollado trabajos en los que se estima el contenido de las fases producto del proceso de hidratación del cemento o de la alita, considerando la fase amorfa característica de materiales cementantes.

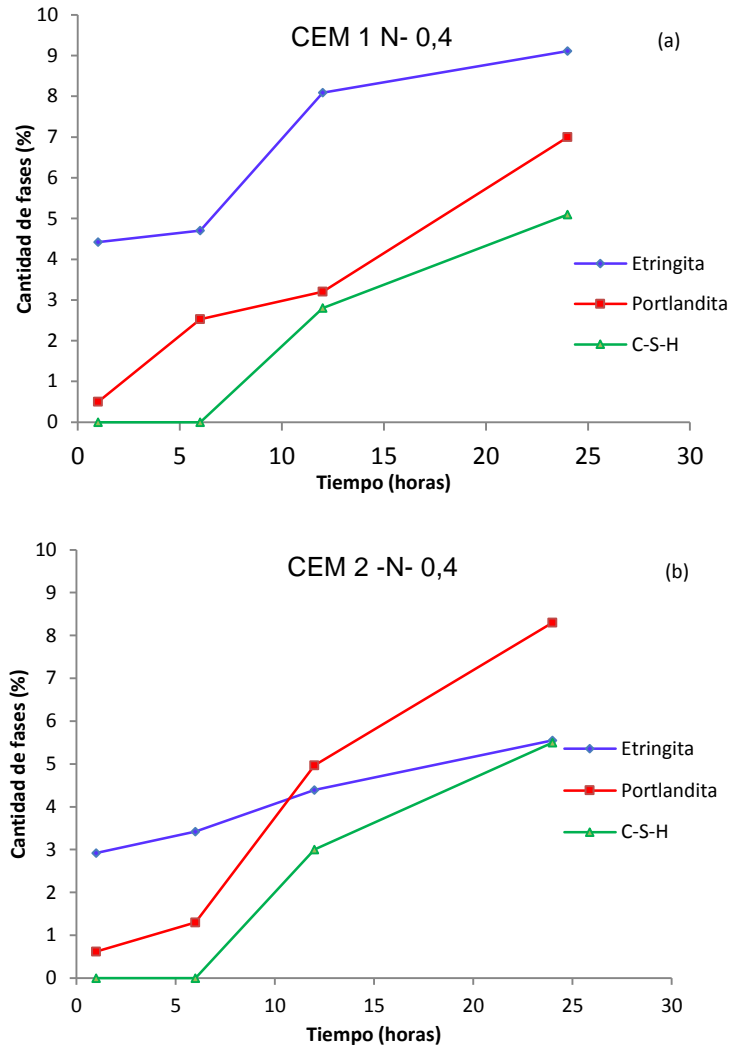
A continuación se observan los resultados de cuantificación por Rietveld de las pastas de cemento hidratadas. Las gráficas que se presentan son representativas de los resultados obtenidos de portlandita y etringita en ambos cementos, al variar las relaciones  $a/c$  y emplear granulometrías diferentes de los materiales.

## 4.5 Efecto del tiempo de hidratación

En la **Figura 4-18** se presenta la evolución de etringita, portlandita y C-S-H durante las primeras 24 horas de hidratación de una pasta de cemento. La etringita y portlandita son fases de carácter cristalino que se presentan desde el inicio de la reacción del cemento con el agua y, por lo tanto, son las que pueden cuantificarse de manera directa a partir de difracción de rayos X usando el método de Rietveld. Para la cuantificación del C-S-H se realizó un cálculo a partir de la disminución de  $C_3S$  en las muestras y de la portlandita obtenida. En la **Figura 4-18a** se observan los resultados de fases hidratadas para el CEM 1 con granulometría normal y relación  $a/c$  de 0,4, mientras la **Figura 4-18 b** muestra estos resultados para el CEM 2 con las mismas condiciones del CEM 1.



**Figura 4-18.** Evolución de etringita, portlandita y C-S-H durante 24 horas de hidratación. (a) CEM 1 granulometría normal,  $a/c=0,4$ ; (b) CEM 2 granulometría normal,  $a/c=0,4$



Para el periodo estudiado, se encuentra que tanto la etringita como la portlandita tienen un incremento en su contenido desde la primera hora de hidratación hasta las 24 horas. El C-S-H comienza a aparecer desde 12 de horas de hidratación y su contenido incrementa hasta el tiempo final de estudio. La aparición de la etringita y la portlandita desde una hora de hidratación corrobora lo explicado en la teoría de hidratación (Taylor, 1997; Lea, 2004) de una rápida velocidad de hidratación del  $C_3S$  y el  $C_3A$ . Puede notarse que para una hora se tiene mayor cantidad de etringita que de portlandita en ambos cementos, demostrando que la etapa inicial de hidratación de una pasta de cemento es dominada por la reacción del  $C_3A$  con el agua y el yeso. Entre una y seis horas de hidratación, se observa un incremento en la velocidad de formación para ambos cementos, mostrando cómo pasadas

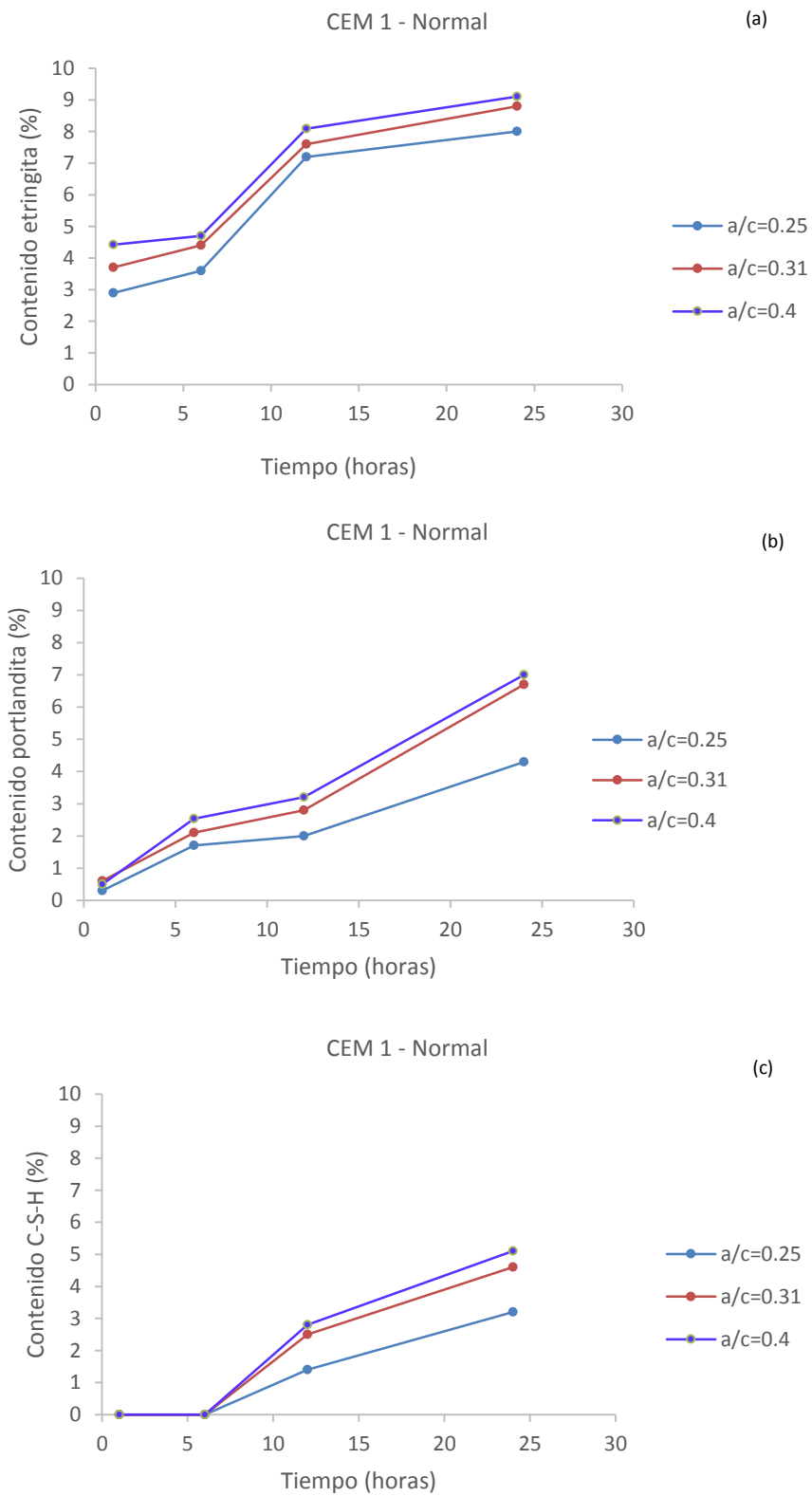
unas horas del proceso, el  $C_3S$  comienza a tener una importancia notoria en la hidratación de los materiales cementantes. En el periodo comprendido entre 6 y 12 horas de hidratación, se observa que el crecimiento de la portlandita es más acelerado en el CEM 2 que en el CEM 1, mientras en el CEM 1 se vuelve a incrementar la tasa de formación de etringita. Esto se debe a que el CEM 2 tiene mayor contenido de  $C_3S$  y tiene muy bajo contenido de yeso, lo que limita la formación de etringita durante la hidratación del cemento, a diferencia del CEM 1 que, aunque tiene bajo contenido de  $C_3A$ , tiene un alto contenido de yeso. Adicionalmente, el CEM 1 cuenta con adición de calcita, que favorece la hidratación de las fases anhidras que reaccionan durante las primeras horas. En la etapa final del periodo analizado, es decir entre 12 y 24 horas de hidratación, se observa un incremento en la tasa de formación de portlandita, respecto a la obtención de etringita; adicionalmente se empieza a apreciar la aparición de C-S-H, evidenciando que esta parte del proceso está dominada por la presencia de  $C_3S$ , coincidiendo con lo reportado por Taylor (1997) sobre el incremento de la cinética de reacción del  $C_3S$  después de las primeras 5 horas de hidratación..

De las **Figura 4-18** a y b, puede notarse que para el CEM 1 se tiene siempre mayor contenido de etringita que el CEM 2, debido, como se mencionó anteriormente, al mayor contenido de yeso en el CEM 1, respecto al CEM 2. Por otro lado, el CEM 2 presenta siempre mayor contenido de portlandita en todo el tiempo de estudio. Esto se puede explicar por el alto contenido de  $C_3S$  en este cemento. Estos resultados corroboran el comportamiento observado en los ensayos de análisis termogravimétrico.

#### **4.5.1 Efecto de la relación a/c**

En la **Figura 4-19** se observa el efecto de la relación a/c en la formación de etringita, portlandita y C-S-H. Como caso representativo, se presenta el efecto para el CEM 1 con granulometría normal. En la **Figura 4-19a** se muestran los resultados de contenido de etringita para las tres relaciones a/c, en la **Figura 4-19b** se observa la evolución del contenido de portlandita para las diferentes a/c, y en la **Figura 4-19c** se presenta el contenido de C-S-H en las tres a/c analizadas.

**Figura 4-19.** Evolución de fases hidratadas en CEM 1 con diferentes relaciones a/c. (a) etringita; (b) portlandita; (c) C-S-H



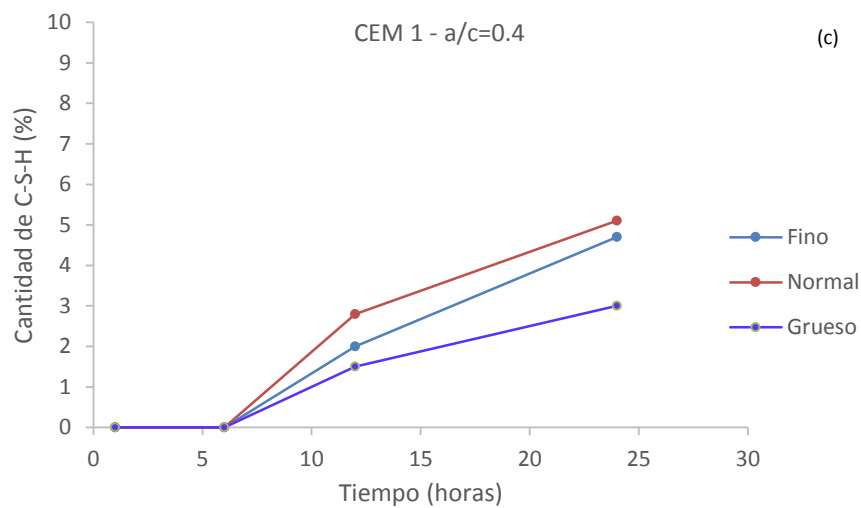
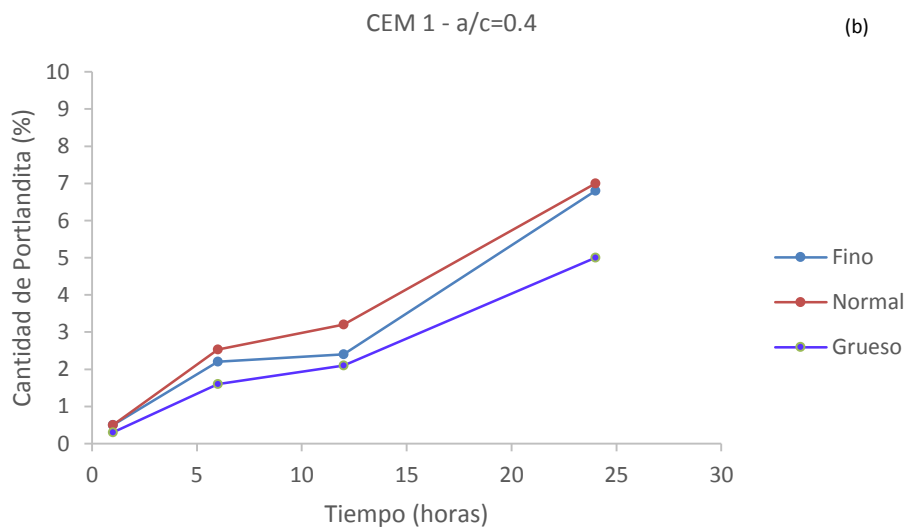
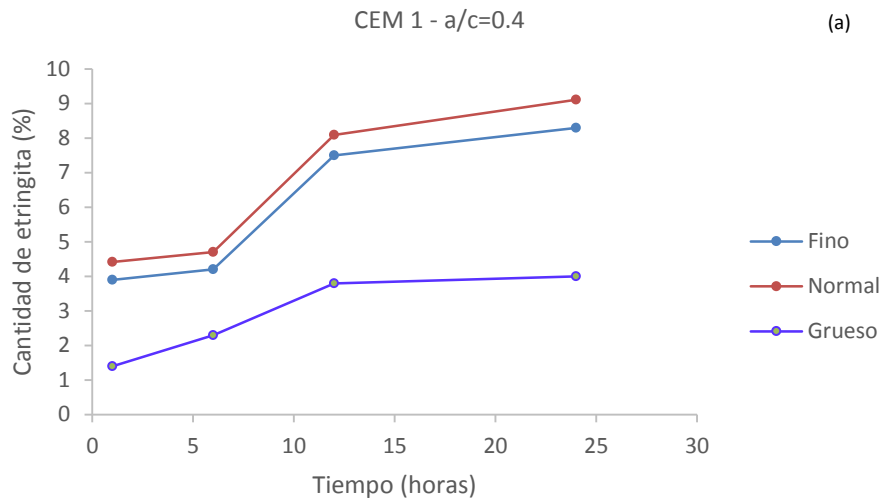
En la figura anterior, se corrobora el comportamiento de las fases hidratadas observado en las gráficas de TGA. A medida que incrementa la relación a/c de 0,25 hasta 0,4, aumenta el contenido de fases hidratadas, en este caso particular, el porcentaje de etringita de portlandita y de C-S-H es mayor, mientras la relación a/c sea más elevada. Puede notarse que el comportamiento de evolución de las fases hidratadas es el mismo para cada cemento, independiente de la cantidad de agua utilizada en la fabricación de las pastas. Es decir, se puede observar claramente que la tendencia de velocidad de formación de portlandita, etringita y C-S-H es la misma entre periodos analizados para las tres relaciones a/c utilizadas en este proyecto.

#### 4.5.2 Efecto de la granulometría

En la **Figura 4-20** se presenta la evolución de la etringita, la portlandita y el C-S-H en el periodo de tiempo con el cambio de granulometría del cemento. Como caso representativo se presentan los resultados obtenidos para el CEM 1 con relación a/c de 0,4. En la **Figura 4-20a** se presentan los resultados de contenido de etringita para las granulometrías estudiadas, en la **Figura 4-20b** se observa la gráfica de evolución de portlandita en las tres granulometrías, y la **Figura 4-20c** corresponde al C-S-H presente en las diferentes granulometrías del CEM 1.

Así mismo, puede notarse en la figura, que se tiene, en general, una tendencia diferente entre la granulometría gruesa y las otras dos granulometrías del CEM 1. Los cambios de velocidad de formación de fases hidratadas se conservan entre el CEM 1 normal y el CEM 1 fino, como puede observarse en las **Figura 4-20**. En este cemento, como en el CEM 2, no se aprecia una gran diferencia en la mineralogía del cemento fino y el normal. El cambio en composición mineralógica es notable cuando se separa el cemento de mayor tamaño de partícula. Adicionalmente, los cementos en su estado de entrega tienen una gran cantidad de partículas finas, haciendo que la distribución de tamaño de partículas de la granulometría fina y estado de entrega, sea similar.

**Figura 4-20.** Evolución de fases hidratadas en CEM 1 con  $a/c=0,4$ . (a) Etringita; (b) Portlandita; (c) C-S-H

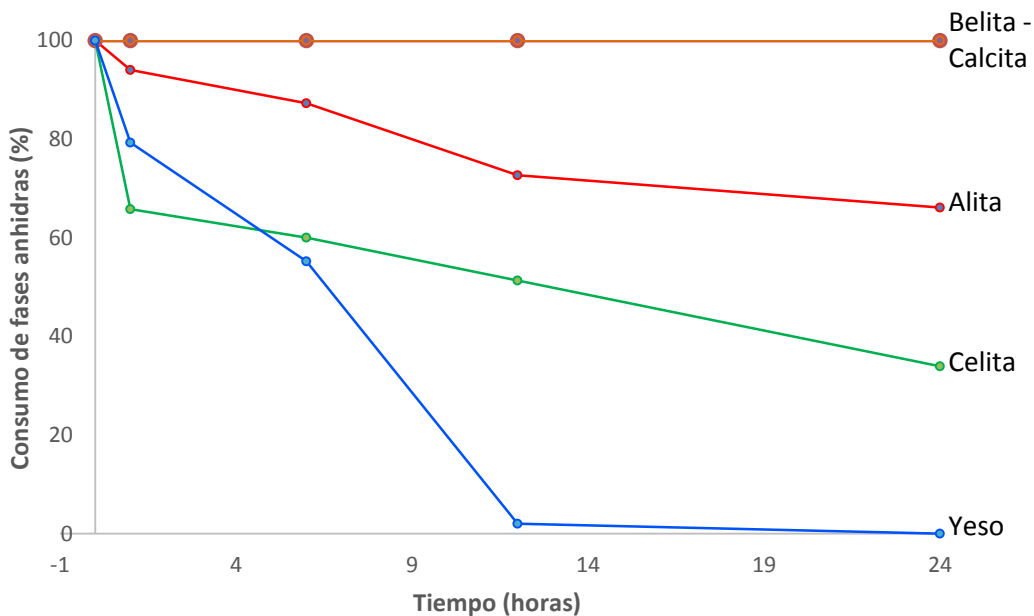


En la **Figura 4-20a**, se nota que entre 12 y 24 horas disminuye de manera significativa la formación de etringita, lo que se explica por el bajo contenido de yeso que tiene el CEM 1 en su granulometría gruesa, a pesar de ser la muestra que presenta mayor contenido de  $C_3A$  dentro de todos los materiales analizados. En este cemento, a diferencia de las otras dos granulometrías del CEM 1, el contenido de portlandita es superior al de etringita para 24 horas de hidratación, debido al alto porcentaje de  $C_3S$  en este material en su estado anhidro. Este fenómeno también puede explicarse porque el yeso se agota y no es suficiente para formar más etringita con el contenido presente de  $C_3A$ .

Al comparar los resultados de identificación y cuantificación de fases obtenidos por TGA y por Rietveld, se observa que hay concordancia en los resultados y que en general, se tienen valores más altos de contenido de las fases, particularmente se puede hablar de la portlandita en este caso, cuando se usa el método de Rietveld. Esto se debe a que en el periodo inicial de hidratación, las fases hidratadas cristalinas no tienen un alto grado de cristalinidad, lo que incrementa la base de los picos en el difractograma y puede generar un incremento en la cuantificación de estas fases, según lo explica Hesse *et al* (2011).

La **Figura 4-21** muestra un caso representativo de la variación de las fases anhidras durante las primeras 24 horas de hidratación.

**Figura 4-21.** Evolución de fases anhidras durante 24 horas de hidratación en CEM 1 con granulometría normal y a/c de 0,4



De acuerdo con los resultados observados en la **Figura 4-21**, se puede corroborar que durante las primeras 24 horas de hidratación el  $C_2S$  no ha comenzado a reaccionar con el

agua, según lo presentado en los trabajos de Lea (2004) y Mounanga *et al* (2004). Así mismo, se muestra que el contenido de calcita no varía notoriamente con el proceso de hidratación, actuando como un material de relleno que acelera el proceso de hidratación, pero no genera nuevas fases en las primeras 24 horas (Thongsanitgarn *et al*, 2014). Puede observarse que el  $C_3S$  y el  $C_3A$  presentan una clara disminución durante la hidratación del primer día, incluso, el  $C_3A$  tiende a consumirse en gran medida en este tiempo. El  $C_3S$ , que es la fase anhidra en mayor cantidad presente en el cemento, tiene una reducción notoria en el tiempo de estudio.

De acuerdo con lo anterior, se determina que para realizar el análisis de la hidratación de una pasta de cemento durante las primeras 24 horas de la reacción, no es suficiente con analizar solo la formación de etringita. Esta fase es muy importante durante las primeras 12 horas, pero, después de este punto, su velocidad de formación disminuye y durante todo el tiempo de hidratación analizado, en este proyecto, el  $C_3S$  tiene un efecto importante que no se puede ignorar.

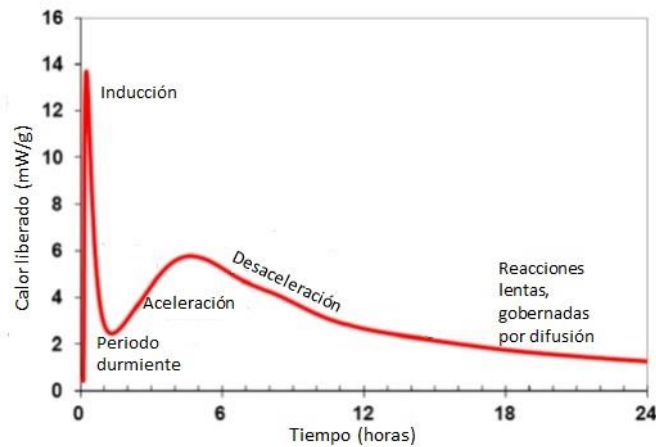
El uso de la difracción de rayos X es una herramienta importante para analizar las fases cristalinas que se generan durante la hidratación del cemento, y puede mostrar una tendencia clara de la formación de fases no cristalinas que se presentan en el proceso de hidratación, como el C-S-H. Es importante tener en cuenta que los *software* empleados para realizar la cuantificación de fases tienen una limitante respecto al máximo de fases que se pueden cuantificar simultáneamente. Esto hace que hidratos que se pueden presentar durante el primer día de hidratación no alcancen a ser cuantificados. Para esto, se pueden realizar diferentes cuantificaciones, retirando y agregando fases presentes, para determinar el porcentaje presente de cada una. Este proceso puede generar errores adicionales a los comunes asociados con el refinamiento por Rietveld y en un tiempo tan corto, como un día de hidratación, puede considerarse que no es un método de muy alta precisión (Scrivener *et al*, 2004). En trabajos realizados por LeBail (1995), Jones *et al* (2000), Gualtieri (2000), Gualtieri *et al* (2006) y Winburn (2003) se demuestra que Rietveld es un método para obtener fases amorfas, pero que cuando estas se presentan, la cuantificación se debe considerar más una tendencia, que un valor exacto. Este comportamiento de presentar una tendencia es más evidente en horas tempranas de hidratación del cemento.

## 4.6 Ensayos de calorimetría

Dentro de los diferentes métodos para tener una aproximación con el proceso de hidratación del cemento, la calorimetría isotérmica tiene la gran ventaja de presentar datos continuos. Esto permite tener unas medidas estables del progreso de hidratación global del cemento (Hansen, 2000; Panea y Hansen, 2005; Pang *et al*, 2013). Al determinar la hidratación general del material, se consideran los procesos significativos que participan en la hidratación global (Hansen, 2000). La calorimetría isotérmica es un ensayo que permite estudiar todos los tipos de reacciones de hidratación en un material cementante, midiendo la velocidad de producción de calor, generado durante las diferentes reacciones (Gerstig y Wadsö, 2010; Wadsö y Arndt, 2016).

Las reacciones que se presentan en el proceso de hidratación del cemento son de tipo exotérmico y la intensidad del calor liberado en el tiempo depende de la composición mineralógica del material, el área superficial, la reactividad, entre otras (Ramachandran *et al*, 2003; Xu *et al*, 2010; Tydlitát *et al*, 2012; Hua *et al*, 2014). La medida del calor total, así como de la velocidad de la evolución del calor, entregan información sobre la cinética de la hidratación, el grado de hidratación, el mecanismo de hidratación, el fenómeno de fraguado (Ramachandran *et al*, 2003; Tydlitát *et al*, 2012; Hua *et al*, 2014). La evolución de calor para cualquier tiempo se puede obtener al integrar de la curva el calor medido entre los tiempos analizados (Hua *et al*, 2014). De esta forma, el calor liberado es proporcional al proceso de hidratación del cemento (Hansen, 2000). Un ejemplo de la curva que se obtiene se puede observar en la **Figura 4-22**.

**Figura 4-22.** Esquema de una curva de cemento obtenida por calorimetría isotérmica (adaptada de Hua *et al*, 2014)





En la curva, se pueden observar las etapas que describe la literatura (Taylor, 1997), que son el periodo de inducción, el periodo durmiente, la etapa de aceleración, la de desaceleración, y el periodo de reacciones lentas, gobernadas por el fenómeno de difusión (Taylor, 1997; Ylmén *et al*, 2010; Hua *et al*, 2014).

En un microcalorímetro se puede realizar el proceso de mezcla de cemento y agua *in-situ*, permitiendo la toma de datos desde el comienzo de la reacción, es decir, desde el momento en que el agua y el cemento entran en contacto (Ramachandran *et al*, 2003). Este es uno de los pocos métodos que se pueden utilizar en materiales asociados al cemento para evaluar fenómenos en edad temprana (Bost *et al*, 2016). Una de las ventajas de este equipo es que se puede variar la temperatura a la que se realiza el ensayo, simulando las condiciones de un proceso de hidratación y curado del material. El agua se suministra al sistema a través de una jeringa y desde este momento se registra el valor del calor generado. El calor que se genera durante todo el periodo evaluado se toma a partir de termocuplas y las señales se amplifican por un sistema de computación (Ramachandran *et al*, 2003).

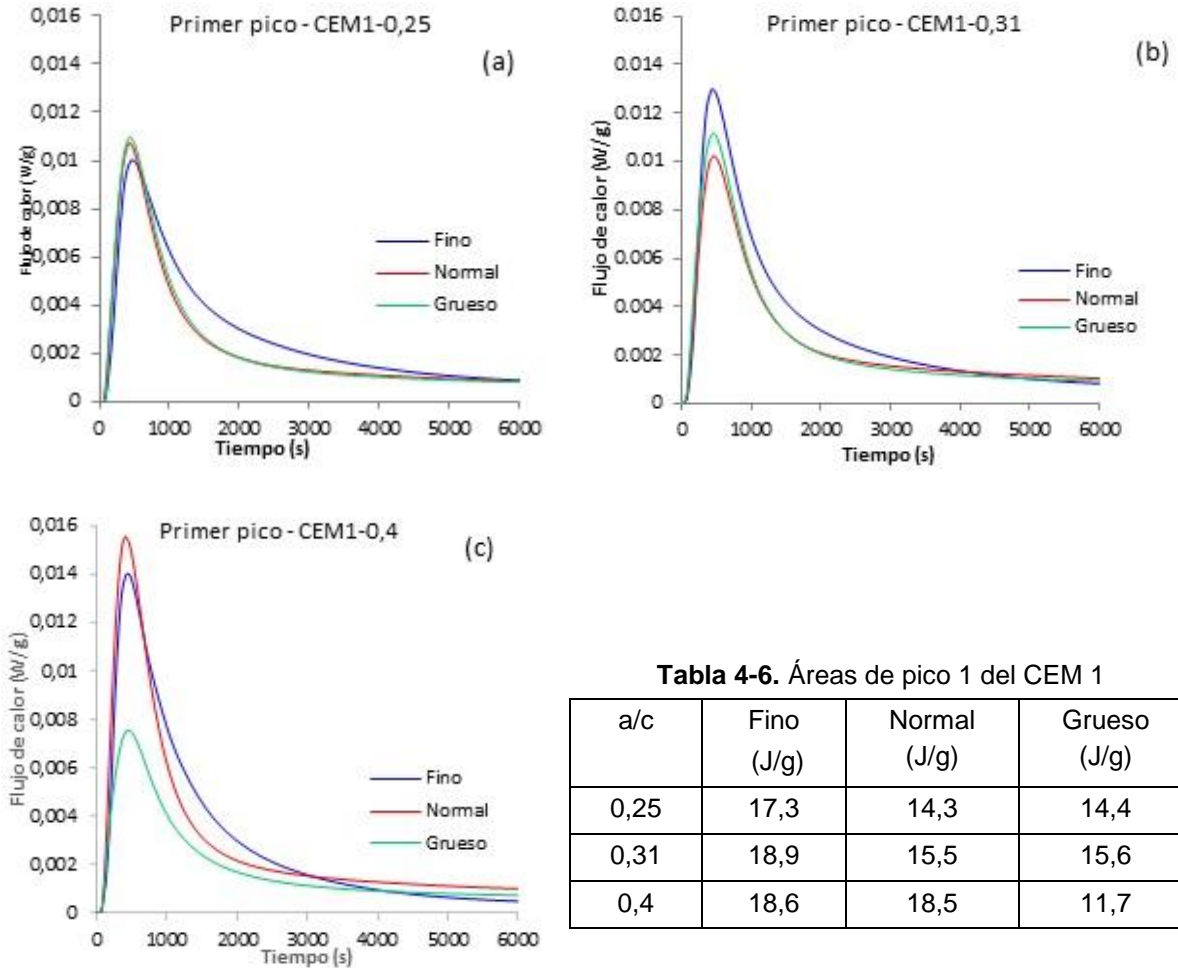
Para el resultado de los ensayos de calorimetría, en este trabajo se presentan dos tipos de curvas: las curvas de flujo de calor y las de calor acumulado.

#### Curvas de flujo de calor

Para mayor claridad en la presentación de los resultados de los ensayos de calorimetría, correspondientes a curvas de flujo de calor, se separó el primer pico del segundo en cada caso de estudio, para poder analizar el calor liberado debido a las reacciones de hidratación del cemento durante las primeras horas. En la **Figura 4-23** se observa el primer pico de hidratación para el CEM 1 en sus diferentes granulometrías y las tres relaciones a/c estudiadas. En este primer pico se observa el flujo de calor durante la primera hora y media de hidratación (6000 segundos), aproximadamente. La **Figura 4-23a** representa el primer pico para la relación a/c de 0,25, la **Figura 4-23b** corresponde al primer pico del CEM 1 con a/c de 0,31 y la **Figura 4-23 c** al mismo material con a/c de 0,4. En cada caso se varía la distribución del tamaño de partícula para analizar el efecto que tiene esta en cada relación a/c. Así mismo, en la **Tabla 4-6** se presentan las áreas calculadas para el primer pico en cada condición del CEM 1. En las diferentes relaciones a/c puede observarse una mayor área para el pico correspondiente a la granulometría fina, pero similar a la obtenida para el mismo material en la granulometría denominada normal, corroborando los resultados obtenidos en el TGA. Esto se podía esperar, debido a que todas las partículas presentes en la granulometría fina tienen un tamaño inferior a 37  $\mu\text{m}$ ,

lo que permite en las primeras horas acelerar el proceso de hidratación del cemento, facilitando la reacción entre el agua y las partículas del material. Al revisar la mineralogía de esta granulometría, se encuentra que es similar a la mineralogía correspondiente al material en estado de entrega o condición normal. De acuerdo con Lea (2004) y con Taylor (1997), el primer pico del ensayo de calorimetría corresponde principalmente con la hidratación del  $C_3A$  y la obtención de fases AFt, que son las generadas por las reacciones de esta fase anhidra. El CEM 1 fino contiene un porcentaje de 5% de  $C_3A$ , mientras el llamado normal contiene 5,4% de esta fase. Esto quiere decir que no hay diferencia notoria en la cantidad de esta fase para ambas granulometrías. Adicionalmente, ambas granulometrías tienen una cantidad similar de calcita, 15,5% para la distribución fina de partículas y 15,1% para la normal. Esa adición mineral puede tener gran influencia, debido, a que como lo mencionan Taylor (1997) y Nadelman *et al* (2015), la calcita acelera la hidratación de  $C_3A$  y  $C_3S$ , actuando como puntos para la nucleación heterogénea. Según la mineralogía y la distribución de tamaño de partícula se puede determinar que en este caso, el área más grande del pico 1 para todas las relaciones a/c se debe a la granulometría fina del cemento y a la adición de calcita en su granulometría normal y en la fina. De los resultados de la **Figura 4-23** y de la **Tabla 4-6** puede observarse que a medida que aumenta la relación a/c de 0,25 a 0,31, para las diferentes granulometrías, incrementa también el área del pico comprendido entre 0 y 6000 s. Para la granulometría denominada normal este fenómeno también se aprecia para la relación a/c de 0,4; es decir, para un incremento en la cantidad de agua, se tiene un aumento en el área del primer pico. Para el CEM 1 con granulometría fina se evidencia que el área del pico 1 disminuye levemente respecto a la relación a/c de 0,31. Este efecto se ve más acentuado en el CEM 1 grueso con w/c de 0,4, que tiene menor área del pico 1 respecto a las otras dos relaciones a/c. La disminución del área del pico con el incremento de la relación a/c la describen Hu *et al* en su trabajo (2014), en el que utilizan relaciones a/c entre 0,35 y 0,6. De acuerdo con dicho estudio, esto puede explicarse porque un exceso de agua genera un mayor grado de dilución de las fases anhidras, generando menor velocidad de hidratación y por lo tanto, menor calor liberado durante el proceso de hidratación, particularmente, a edad temprana. También es importante tener en cuenta, que en el trabajo de Hu *et al* (2014) utilizan relaciones a/c más altas que las empleadas en este estudio, presentándose una competencia entre la cantidad de agua necesaria para que se dé la hidratación y agua en exceso que genera refrigeración en el sistema, ralentizando las reacciones.

**Figura 4-23.** Primer pico de hidratación para el CEM 1 para las diferentes granulometrías estudiadas. (a)  $a/c=0,25$ ; (b)  $a/c=0,31$ ; (c)  $a/c=0,4$

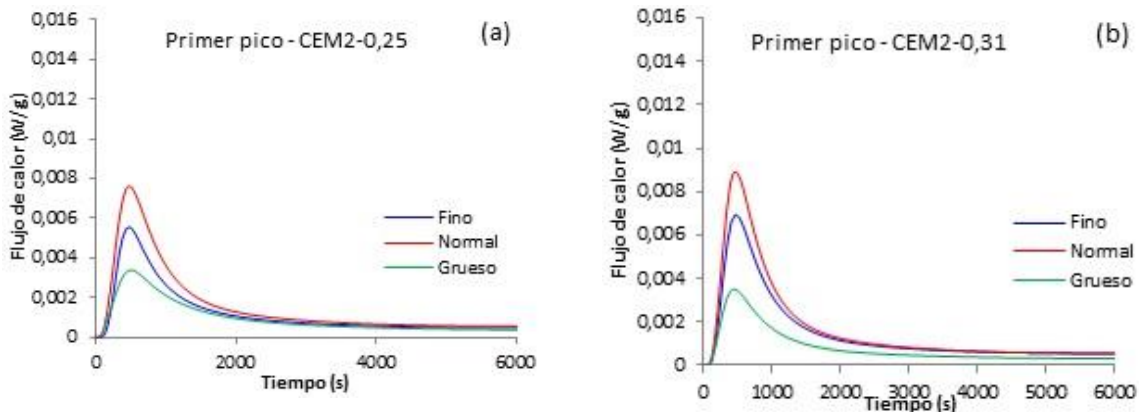


Se puede decir, en general, que hay una buena coherencia entre los resultados de calorimetría y los obtenidos por medio de los ensayos de termogravimetría y cuantificación por Rietveld para el CEM 1 durante la primera hora y media de hidratación.

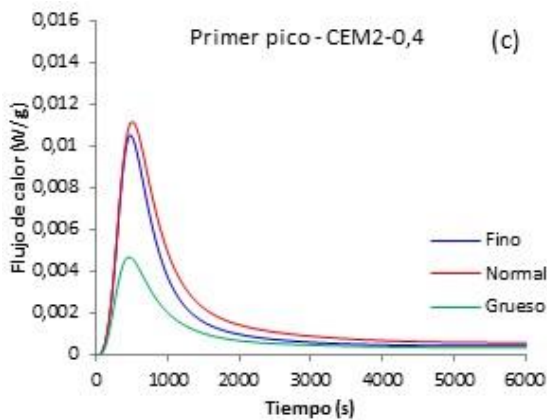
En la **Figura 4-24** se observa el primer pico de hidratación para el CEM 2 en sus diferentes granulometrías y para las diferentes relaciones  $a/c$  analizadas en este estudio, y en la **Tabla 4-7** se presentan las áreas para cada caso del CEM 2 en los primeros 6000 s de hidratación. La **Figura 4-24a** presenta los resultados para las diferentes granulometrías del CEM 2 con una relación  $a/c$  de 0,25, mientras la **Figura 4-24b** muestra las calorimetrías del CEM 2 con diferentes granulometrías para la relación  $a/c$  de 0,31 y la **Figura 4-24c** para la relación  $a/c$  de 0,4. En este cemento se observa que independiente de la relación  $a/c$ , el material con granulometría normal o en estado de entrega tiene siempre la mayor área de pico, seguida del fino y, finalmente, las menores áreas se asocian con la granulometría

gruesa. Esto último se puede explicar por el tamaño de partícula de este material, que tarda más tiempo en hidratarse, dado que las partículas de este cemento se encuentran entre 44 y 74  $\mu\text{m}$ . Es importante tener también en cuenta que, de acuerdo con la mineralogía obtenida para las tres diferentes granulometrías, se tiene que el cemento en estado de entrega tiene mayor contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  (13,2%) que el de granulometrías fina y gruesa. Esta fase es la que gobierna la hidratación en el primer pico de la calorimetría, lo que explica el porqué la granulometría normal tiene, en todas las relaciones a/c, la mayor área bajo la curva. El fino, además de tener un contenido más alto que el grueso de  $\text{C}_3\text{A}$ , tiene un menor tamaño de partícula, que facilita el proceso de hidratación del material en los primeros minutos después de realizada la preparación de la pasta.

**Figura 4-24.** Primer pico de hidratación para el CEM 2 para las diferentes granulometrías estudiadas



**Figura 4-25.** Primer pico de hidratación para el CEM 2 para las diferentes granulometrías estudiadas



**Tabla 4-7.** Áreas de pico 1 del CEM 2

| a/c  | Fino (J/g) | Normal (J/g) | Grueso (J/g) |
|------|------------|--------------|--------------|
| 0,25 | 7,4        | 9,6          | 4,9          |
| 0,31 | 8,7        | 10,2         | 5,6          |
| 0,4  | 9,8        | 12,2         | 5,8          |

Para el primer pico del CEM 2, en todos los casos de granulometría, se tiene un incremento en el área del pico con el aumento de la relación a/c, lo que es de esperarse, en un principio. Es decir, en este caso no se presenta el efecto de refrigerante del agua.

Al comparar las áreas del primer pico para todos los casos de estudio del CEM 1 y del CEM 2, se observa siempre una mayor área bajo la curva en el CEM 1 que en el CEM 2. Para los casos de granulometría fina y de granulometría normal, esto se puede explicar por la cantidad de calcita presente en ambos materiales. Se corrobora de esta forma, el efecto *filler* de esta adición mineral que favorece la nucleación heterogénea de las fases hidratadas, acelerando la hidratación del  $C_3A$ . Por lo tanto, se favorece la formación de etringita en este primer intervalo de tiempo en el CEM 1, respecto al CEM 2, corroborando lo encontrado en el proceso de cuantificación de fases hidratadas. Para el CEM 1 de la granulometría gruesa, este fenómeno se puede explicar a partir del alto contenido de  $C_3A$  en el CEM 1 grueso (21%). Este contenido supera la cantidad de esta fase en los demás materiales, generado, por esto, un área mayor que en las diferentes granulometrías del CEM 2 (que también tienen alto contenido de esta fase), debido a que el  $C_3A$  es la fase que libera mayor calor durante el proceso de hidratación.

Es importante tener en cuenta también el alto contenido de yeso en forma de hemihidrato en el CEM 1 en sus granulometrías normal y fina. Al entrar en contacto con el agua el hemihidrato puede reaccionar para formar dihidrato, incrementando el calor generado en las muestras.

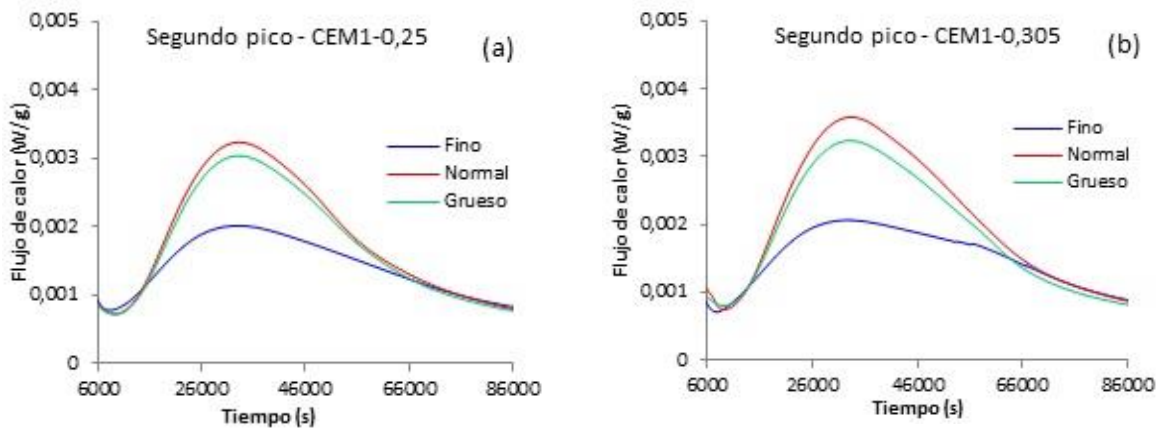
El segundo pico de hidratación para el CEM 1 en sus diferentes granulometrías y las tres relaciones a/c de estudio se presenta en la **Figura 4-26**; el área de cada uno de estos picos se observa en la **Tabla 4-8**. Para la relación a/c de 0,25 y diferentes granulometrías, el segundo pico de calorimetría del CEM 1 se muestra en la **Figura 4-26a** y las relaciones a/c de 0,31 y 0,4 para las mismas condiciones de este cemento se observan en la **Figura 4-26b** y en la **Figura 4-26c**, respectivamente. El comportamiento del segundo pico es diferente del primero para este cemento. Puede observarse que para todas las relaciones a/c se tiene menor área para la granulometría fina, mientras la mayor área se tiene siempre para la granulometría normal. Este segundo pico de los ensayos de calorimetría en las pastas de cementos es gobernado por el  $C_3S$ . Según la mineralogía determinada por el método de Rietveld, el cemento con mayor porcentaje de  $C_3S$  es el grueso (61,9%), seguido del normal (59,6%). Se observa que la diferencia de contenido de esta fase no es significativa, pero si hay una diferencia importante en el tamaño de partícula, esto hace que para partículas más gruesas, la reacción de hidratación se retarde, y por tanto, el calor de

hidratación sea menor en este material. El cemento fino es el que tiene menos contenido de  $C_3S$  (56,9%), haciendo que este material genere menor calor de hidratación en sus reacciones.

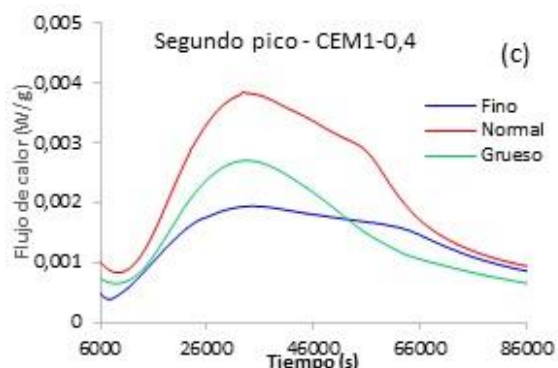
Para el CEM 1 en sus granulometrías fina y gruesa, con una relación a/c de 0,4, puede observarse para este pico, el mismo fenómeno observado en el primer pico. El calor generado durante la hidratación es menor para esta relación a/c, respecto a la de 0,31, debido a un efecto refrigerante del agua, por encontrarse en exceso, haciendo que las reacciones se retarden y, por lo tanto, el flujo de calor sea menor.

Así como en los resultados de los ensayos termogravimétricos, se observa que tanto la composición mineralógica de un cemento, como la distribución de tamaño de partículas que lo componen son factores importantes en la cantidad de fases formadas y el calor liberado en el proceso de hidratación durante las primeras 24 horas. Se debe recordar de los valores obtenidos de portlandita a partir de los ensayos de TGA que dicha fase se encuentra en menor cantidad para el CEM 1 fino que para el CEM 1 normal cuando el tiempo de hidratación es de 24 horas para una relación a/c determinada. Esto mismo sucede con los picos asociados al C-S-H, cuyas intensidades son menores en el cemento fino que en normal para las mismas condiciones, como se puede observar en la **Figura 4-17**.

**Figura 4-26.** Segundo pico de hidratación para el CEM 1 para las diferentes granulometrías estudiadas



**Figura 4-27.** Segundo pico de hidratación para el CEM 1 para las diferentes granulometrías estudiadas



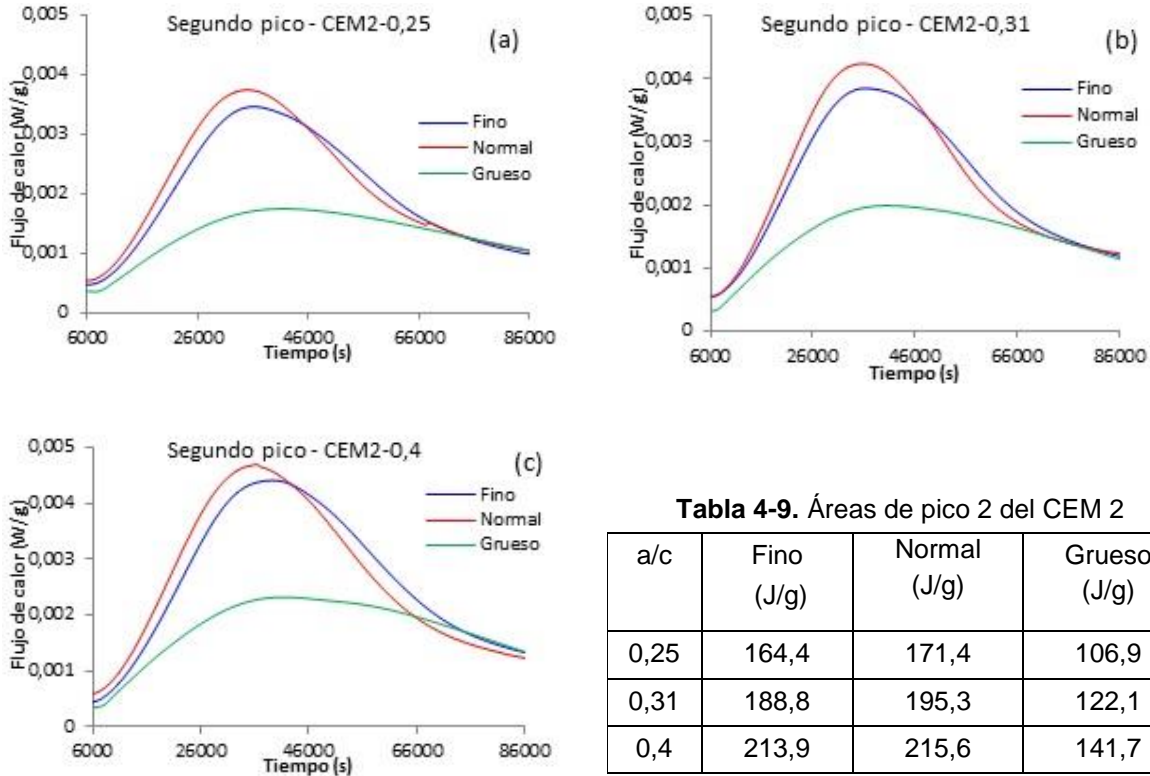
**Tabla 4-8.** Áreas de pico 2 del CEM 1

| a/c   | Fino (J/g) | Normal (J/g) | Grueso (J/g) |
|-------|------------|--------------|--------------|
| 0,25  | 114,1      | 148,3        | 141,2        |
| 0,305 | 121,6      | 166,9        | 153,5        |
| 0,4   | 114,3      | 186,1        | 124,1        |

En la **Figura 4-28** se presenta el segundo pico de calorimetría para el CEM 2 desde la primera hora y media hasta 24 horas de hidratación. Esta figura se encuentra conformada por tres gráficas, en las cuales se varía la granulometría del CEM 2 para una misma relación a/c. De esta manera, la **Figura 4-28a** muestra la calorimetría del CEM 2 variando la granulometría para una relación a/c de 0,25, la **Figura 4-28b** para a/c de 0,31 la **Figura 4-28c** cuando a/c es de 0,4.

Al igual que el primer pico de este cemento, para todas las relaciones a/c estudiadas se tiene una mayor área del pico para la granulometría normal, seguida de la fina y el área más pequeña se obtiene siempre para el CEM 2 grueso. Es importante recordar que la mineralogía de este cemento no varía tanto como la del CEM 1 cuando se realiza el proceso de tamizado. En este caso se tiene una variación más notoria desde el punto de vista del tamaño de partículas. La diferencia entre las calorimetrías se debe entonces, a un efecto combinado entre la distribución del tamaño de partícula y la composición mineralógica de los mismos. Al observar la **Tabla 4-3** se observa que la cantidad de  $C_3S$  no varía significativamente para las tres granulometrías utilizadas en el CEM 2. Por lo descrito anteriormente se sabe que esta fase es la que gobierna el segundo pico de los ensayos de calorimetría. Puede notarse, al observar las curvas y los valores de áreas de los picos reportados en la **Tabla 4-9** para las granulometrías fina y normal, la similitud entre estos dos cementos. De acuerdo con la distribución granulométrica presentada en la **Figura 3-1** y en la **Tabla 3-2**, se tiene que el CEM 2 en su estado de entrega tiene gran cantidad de partículas finas. En el CEM 2 grueso sus menores valores se deben principalmente al mayor tamaño de sus partículas.

**Figura 4-28.** Segundo pico de hidratación para el CEM 2 para las diferentes granulometrías estudiadas



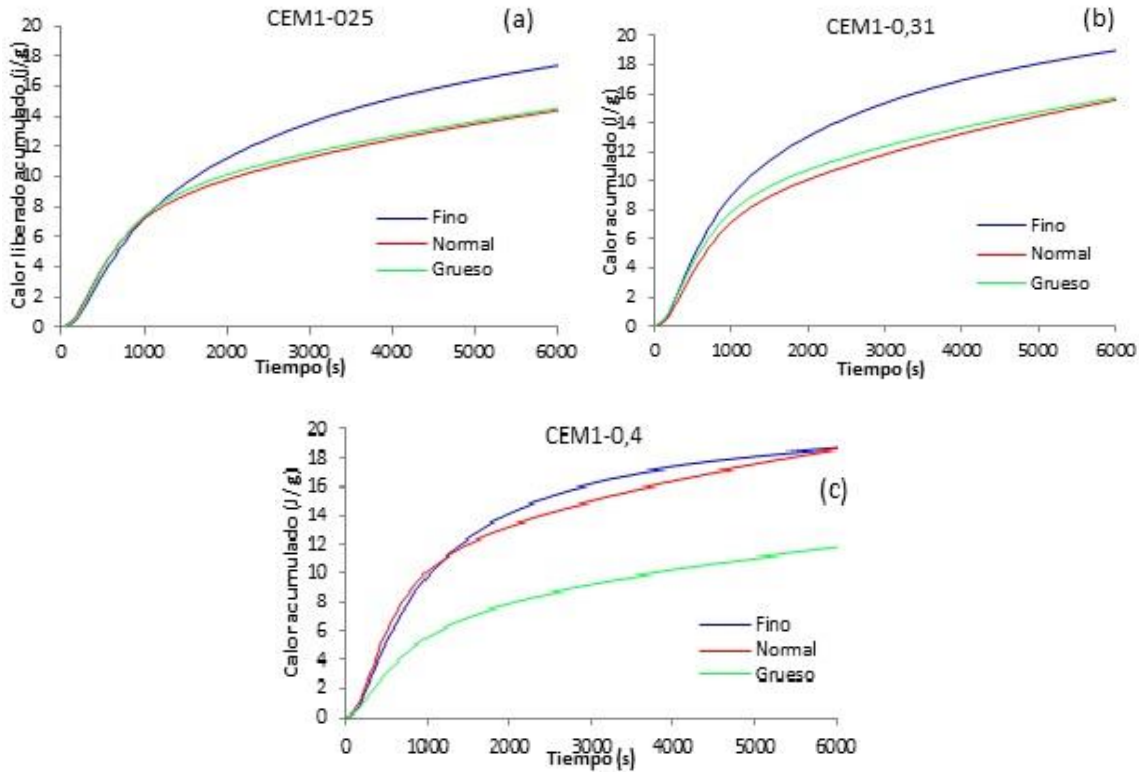
Al comparar los segundos picos de calorimetría del CEM 1 con los del CEM 2, se observa que para casi todos los casos, el CEM 2 tiene picos de mayor área que el CEM 1. Esto se da para todas las relaciones a/c de las granulometrías fina y normal. En el caso de la granulometría gruesa, la situación es un poco diferente. En este caso, para las relaciones a/c menores, es decir, 0,25 y 0,31, el CEM 1 grueso tiene mayor área bajo la curva. Esto se debe a que este material, además de tener en composición mineralógica un alto contenido de C<sub>3</sub>S (61,9%), tiene también un alto contenido de C<sub>3</sub>A (21%), generando una importante diferencia respecto al CEM 2 grueso. Como se había mencionado anteriormente, cuando la relación a/c incrementa a 0,4, esto genera una disminución en la reacción de hidratación, al tener agua en exceso.

Revisando las áreas de picos del CEM 1 y del CEM 2 presentadas en la **Tabla 4-8** y en la **Tabla 4-9**, respectivamente, puede notarse que para todas las relaciones a/c empleadas en este estudio no se observa una gran variación en el calor liberado para cada composición mineralógica de cemento, hasta 24 horas de hidratación. Este mismo efecto fue encontrado y reportado por Hu *et al* (2014). De acuerdo con lo descrito en dicho trabajo, la disminución de la velocidad de hidratación se afecta por la reducción en el tamaño de las partículas de

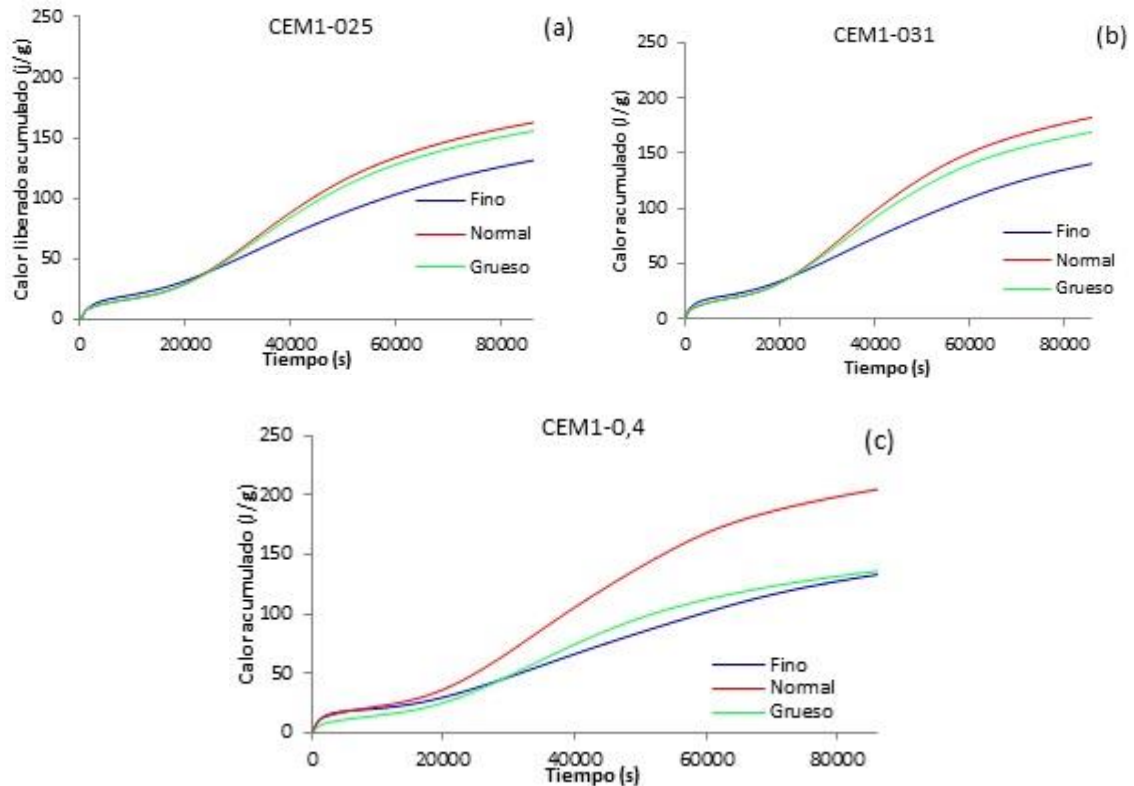


cemento y, por lo tanto, el cambio de periodo de aceleración a periodo de desaceleración, depende del tamaño de partículas presentes en el material. Como la hidratación del cemento comienza en la superficie de las partículas, los tamaños más finos tienen mayor área superficial específica, implicando que tiene mayor área para empezar a reaccionar con el agua presente en la suspensión, incrementando la velocidad de hidratación (Hu *et al* 2014). Esto se puede observar claramente en la **Figura 4-28**, para el CEM 2, en la que para las tres relaciones a/c, se tiene un cambio menos pronunciado de pendiente para la granulometría gruesa que para las otras dos. Esto no se observa en el CEM 1, en el cual se tiene menor cambio de pendiente en las curvas del material fino. Esto quiere decir que no solo es la granulometría la que afecta este tipo de curvas, sino también la composición mineralógica. Este pico es dominado por la hidratación de la fase  $C_3S$ , que se encuentra en menor porcentaje en el CEM 1 fino. En las primeras horas de hidratación sí puede decirse que, en general, el cemento más grueso genera menor calor de hidratación. En este caso, el CEM 1 también muestra alguna excepción, que se puede explicar a partir del contenido tan elevado de  $C_3A$  que presenta este material en su granulometría gruesa. El calorímetro utilizado en este trabajo entrega también el calor acumulado por muestra analizada. En la **Figura 4-29** se presentan las curvas del calor acumulado hasta 6000 s para las diferentes granulometrías a una relación a/c determinada para el CEM 1. La **Figura 4-29a** presenta estas curvas para la relación a/c de 0,25, la **Figura 4-29b** corresponde a la a/c de 0,31 y la **Figura 4-29c** para a/c de 0,4. Puede notarse que para la granulometría fina se tiene mayor calor acumulado, para las tres relaciones a/c analizadas. Se observa que las curvas de CEM 1 normal y grueso son similares para las relaciones a/c más bajas, mientras que para la relación a/c de 0,4 se tiene un comportamiento semejante entre la granulometría fina y la normal del CEM 1. Al comparar estas curvas con las obtenidas para el primer pico de calorimetría de estos cementos, puede notarse que el comportamiento es semejante, hay una correlación clara en estas curvas y las presentadas en la **Figura 4-23**.

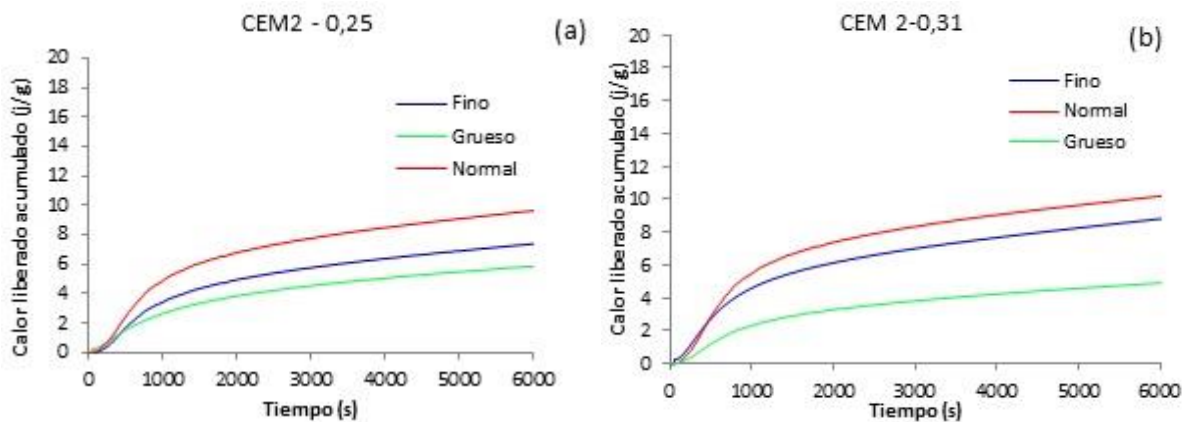
Figura 4-29. Calor acumulado para el CEM 1 para todas las granulometrías hasta 6000 s



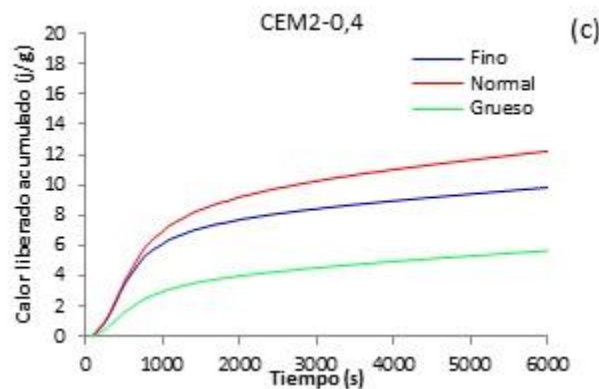
En la **Figura 4-30** se presentan las curvas de calor acumulado para el CEM 1 comprendidas desde el comienzo del ensayo hasta un día de hidratación (86400 s). En la **Figura 4-30a** se muestran las curvas para todas las granulometrías y una relación a/c fija de 0,25, mientras la **Figura 4-30b** presenta las curvas para diferentes granulometrías y una relación a/c de 0,31 y la **Figura 4-30c** para una relación a/c de 0,4. La necesidad de separar estas curvas por tiempos de hidratación queda clara al comparar esta figura con la anterior. Se observa cómo a partir de un tiempo determinado cambia el comportamiento de los cementos y se nota que hacia 24 horas de hidratación, la curva del CEM 1 fino es la que menos calor libera durante el ensayo. Se evidencia en esta figura el mismo comportamiento que se presenta en la **Figura 4-25** y se corrobora con los valores presentados en la **Tabla 4-8**.

**Figura 4-30.** Calor acumulado para el CEM 1 para todas las granulometrías hasta 1 día.

En la **Figura 4-31** se observa el calor acumulado durante el ensayo de microcalorimetría para el CEM 2 hasta 6000 s de hidratación. Los resultados para el CEM 2 a una relación a/c de 0,25 y las tres granulometrías estudiadas se presentan en la **Figura 4-31a**, para la relación a/c de 0,31 y diferentes granulometrías los resultados se muestran en la **Figura 4-31b**, mientras que para la relación a/c de 0,4 se muestran en la **Figura 4-31c**.

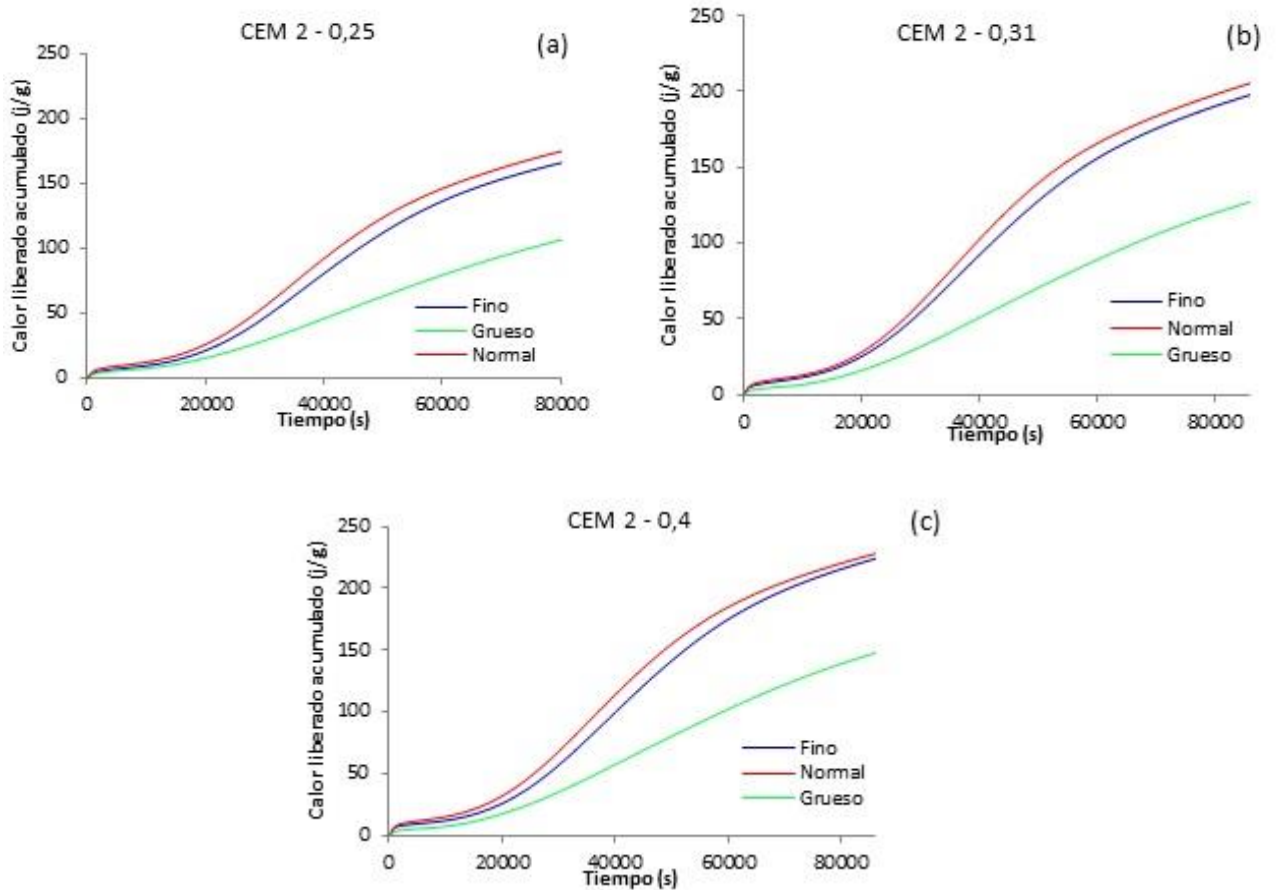
**Figura 4-31.** Calor acumulado para el CEM 2 para todas las granulometrías hasta 6000 s.

**Figura 4-32.** Calor acumulado para el CEM 2 para todas las granulometrías hasta 6000 s.



Puede notarse, a partir de la figura anterior, que hasta la primera hora y media de hidratación para el CEM 2, la granulometría denominada normal tiene siempre el mayor calor acumulado, seguida de la granulometría fina y, finalmente, la granulometría gruesa es la que menos calor acumulado presenta después de un tiempo de hidratación de 6000 s. Este fenómeno se puede observar independiente de la relación a/c utilizada, en el intervalo comprendido entre 0,25 y 0,4. Estos resultados corresponden con el primer pico de hidratación para el CEM 2 en sus tres granulometrías y las tres relaciones a/c, que se muestran en la Figura 4-24.

En la **Figura 4-33** se presentan los resultados de calor acumulado hasta un día de hidratación para el CEM 2. Así como la figura anterior se muestran las curvas para las diferentes a una relación a/c fija; de esta manera, la **Figura 4-33a** corresponde a las tres granulometrías del CEM 2 para a/c de 0,25, en la **Figura 4-33b** se observan las curvas para el CEM 2 con relación a/c de 0,31 y la **Figura 4-33c** presenta los resultados de calor acumulado para las tres granulometrías del CEM 2 y una relación a/c de 0,4.

**Figura 4-33.** Calor acumulado para el CEM 2 para todas las granulometrías hasta 1 día.

En las **Figura 4-33** a, b y c puede observarse que hasta un día de hidratación las pastas de CEM 2 conservan el comportamiento evidenciado hasta una hora y media de hidratación. El CEM 2 de granulometría en estado de entrega o normal presenta, para las tres relaciones a/c analizadas, un mayor calor acumulado que el de las otras dos granulometrías. En este intervalo de tiempo, desde el comienzo del proceso de hidratación hasta 24 horas se nota un poco de diferencia entre el calor total acumulado por el CEM 2 fino y el CEM 2 normal, corroborando las curvas de calor liberado para el CEM 2, que se muestran en la **Figura 4-28**. Este resultado es lógico porque son cementos con composición mineralógica diferente y además su diferencia en granulometría no es tan pronunciada como en los otros casos, dado que el CEM 2 en estado de entrega es el más fino de los materiales originales. En las curvas anteriores se muestra también que para un día de hidratación, el CEM 2 grueso tiene menor calor acumulado para el intervalo de relaciones a/c entre 0,25 y 0,4, por una diferencia notoria, respecto a las otras dos granulometrías.

Al comparar los resultados obtenidos por medio de los ensayos de microcalorimetría con los de TGA y la cuantificación por Rietveld, puede notarse que hay relación entre la cantidad de fases hidratadas y el calor liberado por las reacciones de hidratación. También se observa que hay una relación directa con la cantidad de fases anhidras consumidas y, para el presente estudio, este es un dato interesante para determinar cómo es la hidratación de un cemento.

El calor acumulado obtenido mediante los ensayos de microcalorimetría se puede considerar como una herramienta interesante para evaluar el proceso de hidratación. A partir del acumulado total de un cemento y del calor acumulado a un tiempo determinado, se puede hallar el grado de hidratación de una pasta de este material. A continuación se presenta el método para calcular el grado de hidratación y los resultados obtenidos.

#### Grado de hidratación obtenido a partir de microcalorimetrías

Para la determinación del grado de hidratación de los dos cementos utilizados en este estudio se emplearon los resultados de calor acumulado obtenidos mediante microcalorimetría isotérmica para cada hora de interés y el calor acumulado para hidratación total del cemento, considerando los coeficientes presentados por Pang *et al* (2013) Y Taylor (1997).

Para cada hora de estudio se halló el grado de hidratación utilizando la Ecuación 4.4, que se presenta a continuación

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H^0} \quad (4.4)$$

$\alpha(t)$ : es el grado de hidratación para un cemento a un tiempo determinado,

$H(t)$ : es el calor acumulado en un tiempo determinado,

$H^0$ : es el calor acumulado debido a la hidratación total del cemento.

$H(t)$  se obtuvo a partir de los resultados experimentales de calor acumulado presentados en la **Figura 4-29**, **Figura 4-30**, **Figura 4-31** y **Figura 4-33**. El valor de  $H^0$  se calculó usando la Ecuación 4.5, que se presenta a continuación y los coeficientes presentados en la **Tabla 4-10**

$$H^0 = \sum a_i f_i \quad (4.5)$$

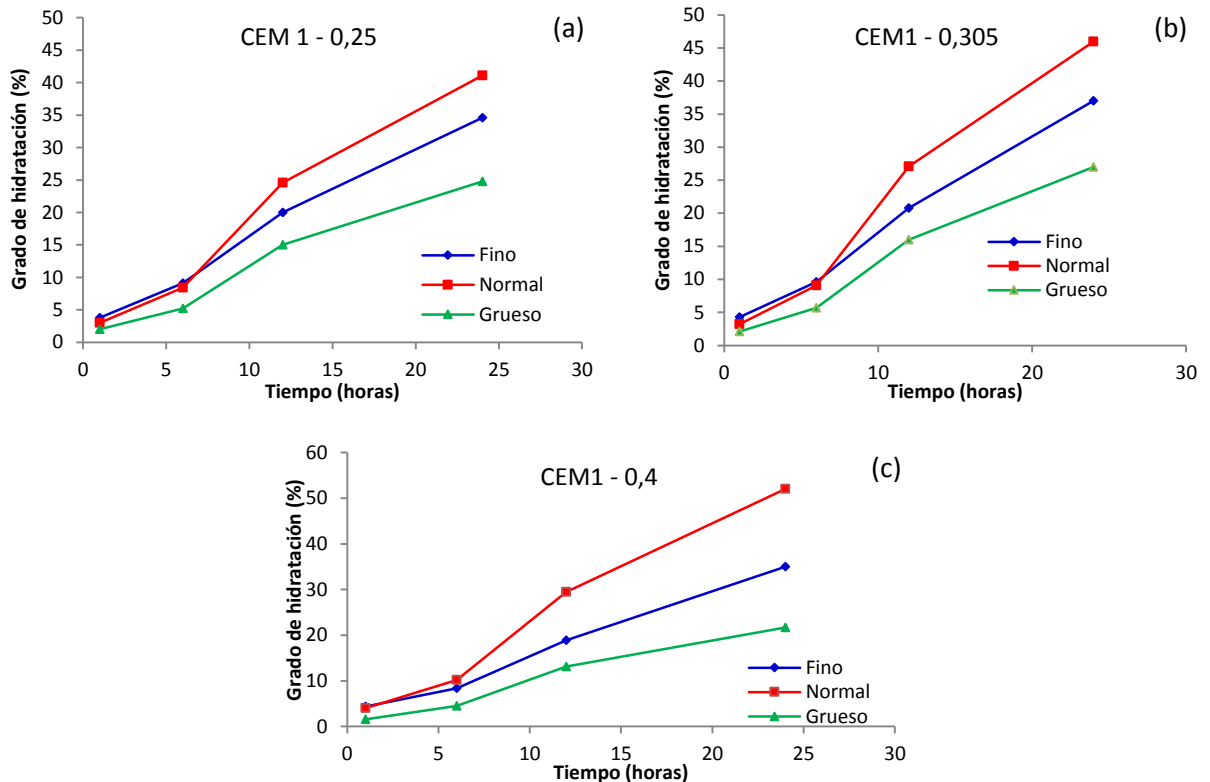
Siendo  $a_i$  los coeficientes presentados en la **Tabla 4-10** y  $f_i$  la fracción volumétrica de cada una de las fases presentes en los cementos, obtenidas mediante el método de Rietveld.

**Tabla 4-10.** Coeficientes para estimar la hidratación total (Pang *et al*, 2013 y Taylor, 1997)

| Fase        | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
|-------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $a_i$ (J/g) | 510              | 247              | 1356             | 427               |

Puede notarse a partir de la Ecuación 4.5 y la **Tabla 4-10** que el grado de hidratación total de un cemento depende de su composición mineralógica. Los valores presentados en la **Tabla 4-10** son tomados de los valores presentados por Taylor (1997) para una hidratación de 13 años de cementos y estos valores coinciden con los revisados y reportados nuevamente por Pang *et al* (2013), después de analizar múltiples cementos.

En la **Figura 4-34** se presentan los resultados para el grado de hidratación del CEM 1 en todas sus distribuciones granulométricas y para las diferentes relaciones a/c empleadas. La **Figura 4-34a** presenta los resultados de grado de hidratación para las tres granulometrías del CEM1 cuando se utiliza una relación a/c de 0,25; la **Figura 4-34b** muestra el grado de hidratación utilizando una relación a/c de 0,31 para las tres granulometrías del CEM 1 y la **Figura 4-34c** representa el grado de hidratación para los tres CEM1 usando una relación a/c de 0,4.

**Figura 4-34.** Grado de hidratación del CEM 1 en un día

Para las tres relaciones a/c utilizadas en este trabajo puede observarse que el grado de hidratación es menor para el cemento con granulometría gruesa en todas las horas de estudio. Esto puede explicarse a partir del tamaño de partícula promedio de dicho cemento, haciendo que, como lo explica Taylor (1997), un tamaño más grande de partícula tiene menor área superficial, y por lo tanto, demora más tiempo en empezar a reaccionar con el agua.

En las **Figuras 4-31a** y **b**, que corresponden a los grados de hidratación para  $a/c=0,25$  y  $a/c=0,31$ , respectivamente, puede observarse que para 1 y 6 horas de hidratación, el cemento de granulometría fina tiene un grado de hidratación ligeramente superior al del cemento en estado de entrega para dichas horas. A partir de 6 horas de hidratación el cemento de granulometría en estado de entrega incrementa su grado de hidratación, por encima del de granulometría fina. Al comparar la composición mineralógica de estos dos cementos en la **Tabla 4-2**, puede observarse que son similares. Esto quiere decir que su mayor diferencia radica en el tamaño de partícula. Esto muestra que para la granulometría fina, el agua comienza a actuar como un refrigerante, haciendo que las reacciones se desaceleren después de la etapa inicial de hidratación, y por lo tanto se obtenga un grado de hidratación más bajo desde 6 horas en adelante, al compararlo con el cemento normal. En la **Figura 4-31c** se observa que desde el comienzo de la reacción entre el agua y el cemento, el grado de hidratación es mayor para el cemento de granulometría normal, que para las otras dos granulometrías del mismo tipo de cemento. Esta cantidad de agua es muy alta para el CEM 1 de granulometría fina, lo que hace que desde el comienzo su reacción sea más lenta que para el CEM 1 de granulometría normal.

Para el CEM 1 normal puede observarse que el grado de hidratación incrementa en la medida en la que aumenta la relación a/c. A 24 horas de hidratación y para una relación a/c de 0,25 este cemento alcanza un grado de hidratación de 41%, que aumenta a 46% para una relación a/c de 0,31 y alcanza un valor de 52% para una relación a/c de 0,4. El cemento fino pasa de un grado de hidratación de 35% cuando la relación a/c es de 0,25 y de 0,4 a un grado de hidratación de 37% para una relación a/c de 0,31. Para este cemento puede decirse que, independiente de la relación a/c utilizada ente 0,25 y 0,4, el grado de hidratación no varía significativamente. Esto indica que en el proceso de hidratación del cemento durante las primeras 24 horas, la composición mineralógica juega un papel fundamental.

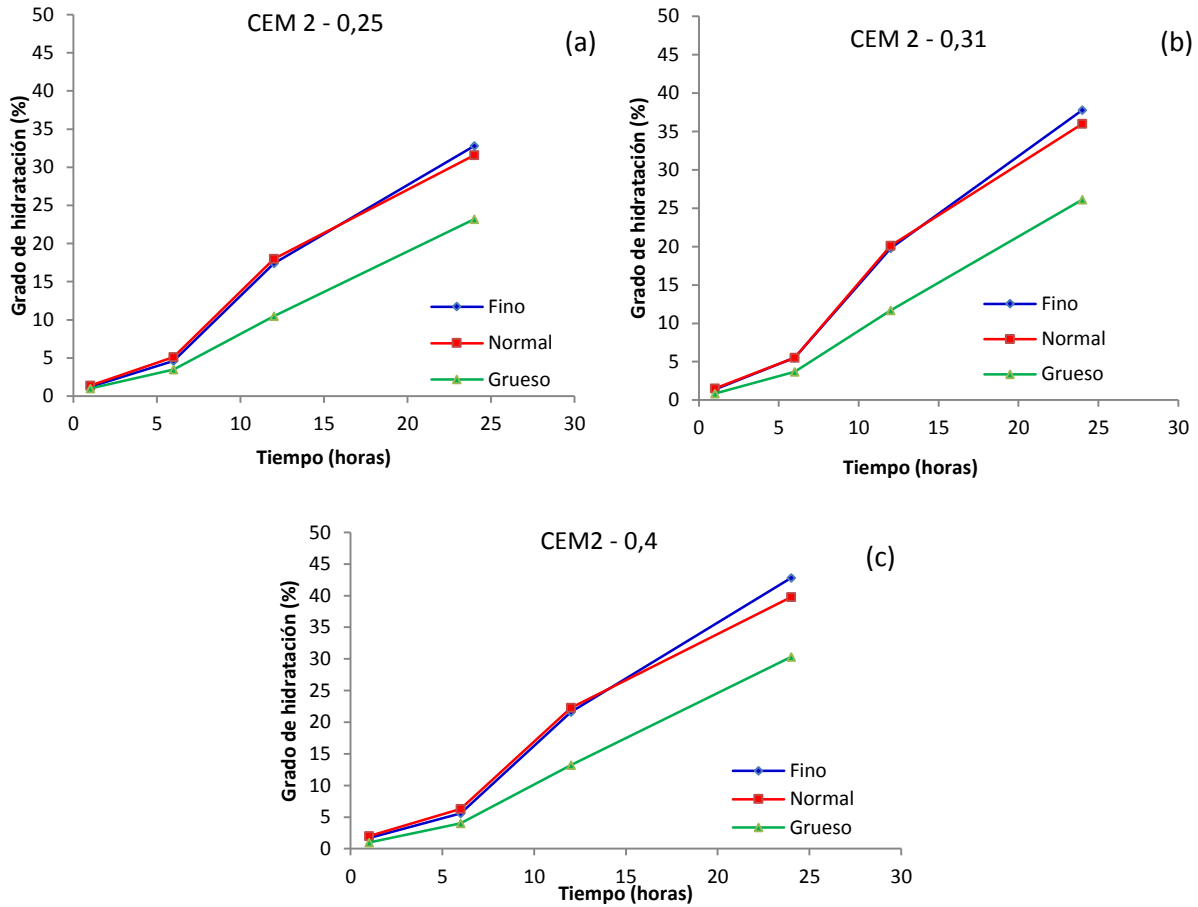
Para el CEM 1 de granulometría gruesa se obtiene a 24 horas un grado de hidratación de 22% para una relación a/c de 0,4, de 25% para una a/c de 0,25 y de 27% para una relación



a/c de 0,31. En este caso se observa mayor variación de grado de hidratación que para el CEM 1 fino, al modificar la relación a/c, pero dicho cambio no es superior al 5%. Esto corrobora la importancia de la composición mineralógica en el grado de hidratación de un cemento. De la misma manera, al comparar las tres granulometrías utilizadas en el CEM 1, se observa que el tamaño de partícula también tiene un efecto importante en el proceso de hidratación del cemento. Al tener un cemento con mayoría de partículas más gruesas, se hace más lento el proceso de hidratación durante las primeras 24 horas de reacción entre el agua y el cemento. Cuando las partículas son muy finas también puede ocurrir que ante determinadas cantidad de agua el proceso se desacelere, debido al efecto de refrigerante que tiene el exceso de agua en las partículas de cemento. Aquí es preciso tener en cuenta que el 100% de las partículas del CEM 1 fino tienen un tamaño máximo de 38  $\mu\text{m}$ , mientras que en el normal, el 90% de las partículas tiene un tamaño de 43  $\mu\text{m}$  o inferior.

En la **Figura 4-35** se presenta el grado de hidratación para el CEM 2 en sus diferentes granulometrías y para las relaciones a/c analizadas. En la **Figura 4-35a** se observa el grado de hidratación para 1, 6, 12 y 24 de hidratación para el CEM 2 fino, normal y grueso, utilizando una relación a/c de 0,25. La **Figura 4-35b** muestra el grado de hidratación para las tres granulometrías del CEM 2 y una relación a/c de 0,31, mientras la **Figura 4-35c** presenta los resultados obtenidos de grado de hidratación para el CEM 2 en sus tres granulometrías y una relación a/c de 0,4.

Figura 4-35. Grado de hidratación del CEM 2 en un día



Puede observarse que para el CEM 2 en su granulometría fina y normal presentan un grado de hidratación similar para todos los tiempos analizados. De acuerdo con los resultados de la composición mineralógica de la **Tabla 4-3** y de los resultados de distribución de tamaño de partícula presentados en la **Figura 3-1** y en la **Tabla 3-2**, se observa que estos dos cementos no solo cuentan con una composición mineralógica similar, sino también un tamaño de partícula semejante. En el CEM 2 denominado normal el 90% de las partículas tiene un tamaño máximo de 35  $\mu\text{m}$ , y en el CEM 2 fino se garantiza que el 100% de las partículas tiene un tamaño máximo de 38  $\mu\text{m}$ . Es decir, estos dos cementos se diferencian solamente por un tamaño ligeramente más pequeño en la totalidad de las partículas del CEM 2 fino.

Para todas las relaciones a/c utilizadas se observa que el grado de hidratación del CEM 2 grueso es menor en todas las horas de estudio. Puede observarse para todas las granulometrías del CEM 2 que el grado de hidratación incrementa con el aumento de la relación a/c. El grado de hidratación para los cementos fino y normal alcanza un valor de

alrededor de de 32% para 24 horas de hidratación, cuando se tiene una relación a/c de 0,25, este valor aumenta a 37% a 24 horas si la relación a/c es de 0,31 y llega alrededor de 40% cuando se utiliza una relación a/c de 0,4. Para el caso del CEM 2 grueso los grados de hidratación para un día llegan a 23%, 26% y 30% al usar una relación a/c de 0,25, 0,31 y 0,4, respectivamente.

Analizando el CEM 2 se observa el efecto que tiene el tamaño de partícula en el proceso de hidratación durante el primer día. Al tener un cemento con partículas más gruesas, se observa un proceso de hidratación más lento que cuando se tienen partículas más finas en el material.

Al comparar los dos cementos estudiados, se observa un alto grado de hidratación alcanzado para el CEM 1 normal en las diferentes relaciones a/c utilizadas, mostrando el efecto que tiene la adición de calcita fina en el cemento.

Los altos grados de hidratación que pueden alcanzar los cementos estudiados para un día de hidratación muestran la importancia de estudiar estas primeras 24 horas. Gran parte del agua enlazada químicamente se da en estas primeras horas del proceso y posteriormente se da la evolución y desarrollo de las fases formadas en estas 24 horas.

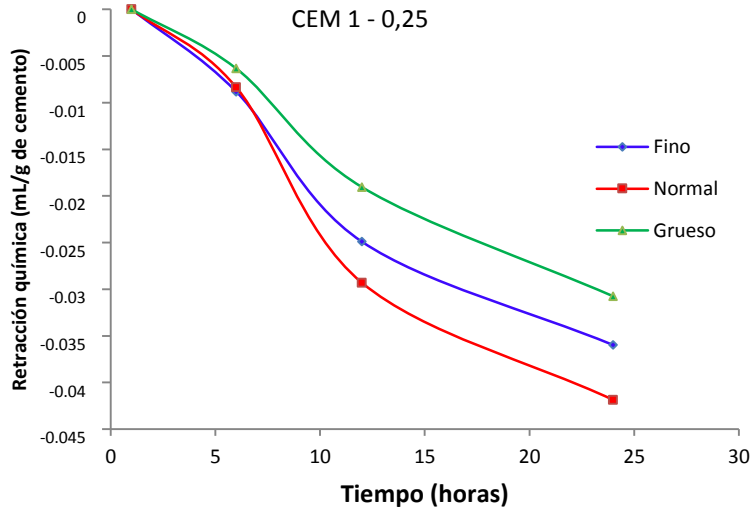
En general, puede observarse que el grado de hidratación para 24 horas es relativamente constante para los cementos analizados, independiente de la relación a/c empleada en el intervalo ente 0,25 y 0,4. El cemento que presenta mayor variación es el CEM 1 normal entre a/c de 0,25 y a/c de 0,4, cuya diferencia es de 10%, teniendo un grado de hidratación de 42% cuando se tiene la menor relación a/c y un porcentaje de 51 si la relación a/c es de 0,4. Esto indica que la composición mineralógica del cemento tiene una alta relevancia en el momento de determinar el grado de hidratación, cuando se tiene un intervalo de relación a/c entre 0,25 y 0,4.

## 4.7 Retracción química

### 4.7.1 Retracción química para el CEM 1

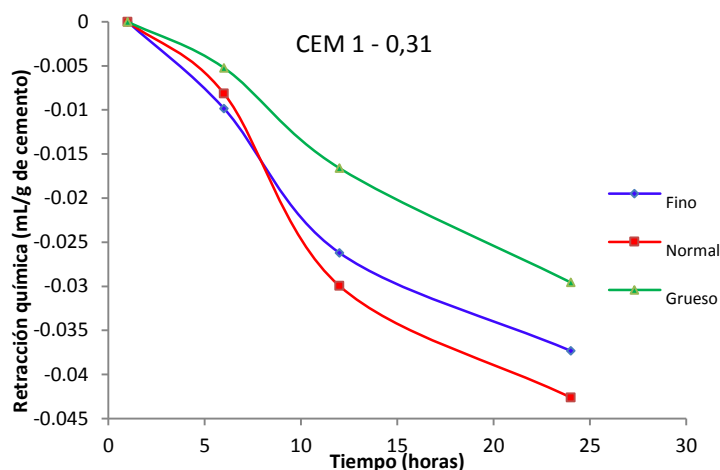
En la **Figura 4-36** se presentan las curvas de retracción química obtenidas para el CEM 1 en las tres granulometrías analizadas para la relación a/c de 0,25.

Figura 4-36. Retracción química de las tres granulometrías del CEM 1 para a/c de 0,25



En la figura anterior puede observarse que desde 6 horas de hidratación el CEM 1 grueso tiene una retracción química inferior a la encontrada para el CEM 1 fino y para el CEM 1 normal. Este comportamiento se conserva hasta llegar a las 24 horas del proceso de hidratación. Observando las curvas correspondientes a las granulometrías normal y fina se tienen prácticamente los mismos valores para una y 6 horas de hidratación, siendo ligeramente mayor la contracción para el CEM 1 fino hasta este tiempo del proceso. A partir de 6 horas de hidratación, el CEM 1 normal incrementa su retracción y a las 24 horas, es evidente que este material ha sufrido mayor pérdida de volumen que los CEM 1 de granulometría fina y gruesa. Para 24 horas de hidratación el CEM 1 grueso tiene una retracción de 0,031 mL/g de cemento, mientras el fino tiene una contracción de 0,036 mL/g de cemento y el normal de 0,042 mL/g de cemento. En las tres curvas presentadas en la Figura 4-36 puede observarse que entre 6 y 12 horas de hidratación, la tasa de retracción es más alta y que esta disminuye entre 12 y 24 horas de hidratación.

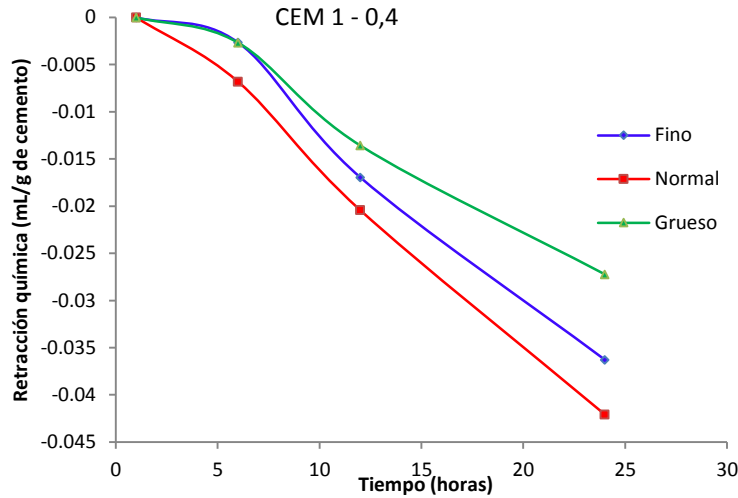
En la **Figura 4-37** se observan los resultados de retracción química para el CEM 1 en las tres granulometrías empleadas para una relación a/c de 0,31.

**Figura 4-37.** Retracción química las tres granulometrías del CEM 1 para a/c de 0,31

Puede notarse en la figura anterior que el comportamiento que presentan las curvas es similar al encontrado para las tres granulometrías del CEM 1 y una relación a/c de 0,25. Desde 6 horas de hidratación puede notarse una separación clara del CEM 1 grueso, respecto a las otras dos granulometrías en estudio. Para la relación a/c de 0,31, es más evidente la mayor contracción del material de granulometría fina a 6 horas, al compararlo con el CEM 1 en estado de entrega. Como en la relación a/c de 0,25, en este caso puede observarse un cambio en la velocidad de retracción química hasta 12 horas y entre 12 y 24 horas. Este cambio es más evidente para las granulometrías fina y normal, que para la gruesa en el caso del CEM 1. Comparando los valores de contracción para 24 horas de hidratación en las tres granulometrías del CEM 1 a una a/c de 0,31 y a/c de 0,25, se tiene que el resultado es similar, obteniendo una reducción de volumen de 0,03 para el CEM 1 grueso, 0,037 para el CEM 1 fino y 0,043 para el normal. Es decir, no se tiene variación de la retracción química en las tres granulometrías del CEM 1 cuando se pasa de una relación a/c de 0,25 a una relación a/c de 0,31.

En la **Figura 4-38** se observan los resultados de retracción química para las tres granulometrías del CEM 1 y una relación a/c de 0,4.

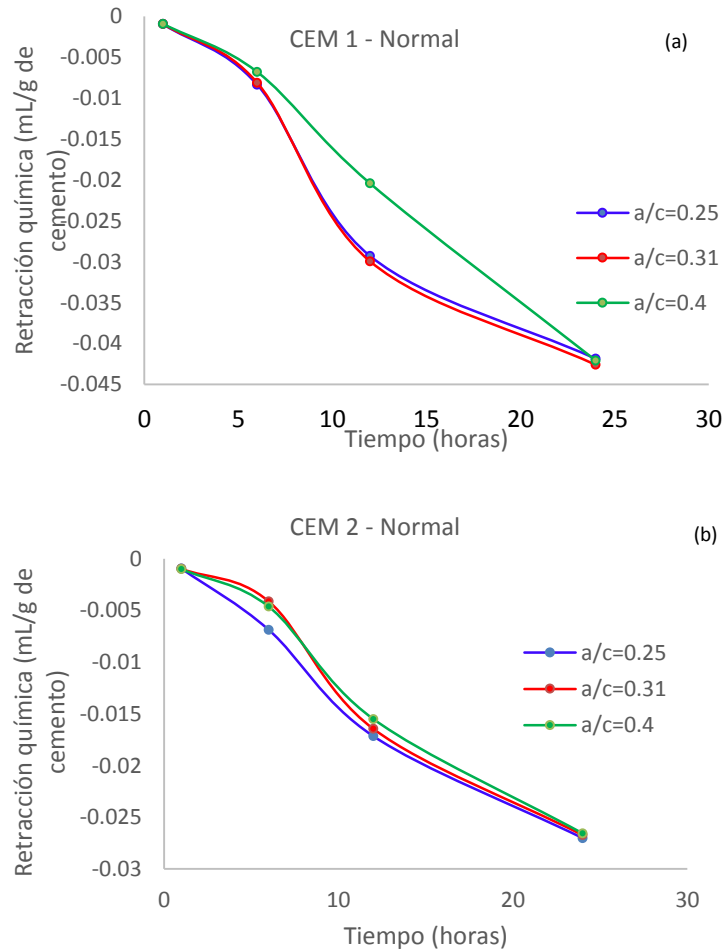
Figura 4-38. Retracción química las tres granulometrías del CEM 1 para a/c de 0,4



Cuando se incrementa la relación a/c hasta 0,4 para estudiar el comportamiento de retracción química de las tres granulometrías del CEM1, se observa que el comportamiento se conserva respecto a las otras dos relaciones a/c. El CEM 1 grueso presenta menor retracción química que las otras dos granulometrías del CEM 1, siendo esto evidente para la relación a/c de 0,4 después de 6 horas de hidratación. Hasta 6 horas de hidratación puede notarse que la retracción del CEM 1 fino y el grueso son similares. La contracción del CEM 1 normal es mayor a la de las otras dos granulometrías después de la primera hora del proceso de hidratación. Para esta relación a/c, es menos notoria la variación en la tasa de pérdida de volumen en el intervalo comprendido entre 12 y 24 horas, respecto a las primeras 12 horas de hidratación. Es importante considerar que el valor de retracción hallado para 24 horas es igual para cada granulometría en las diferentes relaciones a/c estudiadas. Para el caso de una relación a/c de 0,4, se tiene una retracción química de 0,027 mL/g de cemento para el CEM 1 grueso, de 0,036 mL/g de cemento para la granulometría fina y de 0,042 mL/g de cemento para el CEM 1 normal. El CEM 1 grueso presenta siempre menor retracción química y menor grado de hidratación, lo que probablemente se debe a la ausencia de calcita en este cemento y esta adición mineral acelera el proceso de hidratación, principalmente en las primeras 24 horas. Puede afirmarse que para las tres relaciones a/c analizadas en este trabajo se tiene el mismo de valor de retracción química a 24 horas de hidratación para cada una de las granulometrías del CEM 1, mostrando que la retracción química a un día depende de la composición mineralógica del cemento y no de la relación a/c, como se evidencia en la **Figura 4-39**. En

la **Figura 4-39** se observa la comparación de las tres relaciones  $a/c$  para el CEM 1 en la granulometría normal, mientras la **Figura 4-39** muestra las curvas de retracción para las diferentes  $a/c$  en el CEM 2 normal.

**Figura 4-39.** Efecto de la relación  $a/c$  en la retracción química para una misma granulometría, (a) CEM1 normal; (b) CEM 2 normal

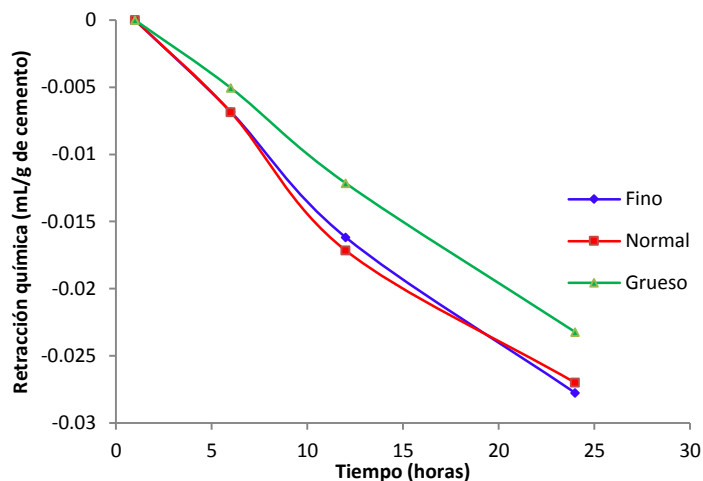


Es importante notar la clara relación que hay entre las curvas obtenidas para el grado de hidratación del CEM 1 presentadas en la **Figura 4-34** y las gráficas mostradas en las **Figura 4-36**, **Figura 4-37** y **Figura 4-38** que corresponden a la retracción química del CEM 1 en sus tres granulometrías y las tres relaciones  $a/c$ . Puede observarse un comportamiento igual tanto para el grado de hidratación, como para la retracción química. Esto evidencia que la retracción química tiene una dependencia con el grado de hidratación y cuando este incrementa, lo hace también la pérdida de volumen del cemento debido a su composición mineralógica.

## 4.7.2 Retracción química del CEM 2

La **Figura 4-40** presenta los resultados de retracción química para las tres granulometrías del CEM 2 con una relación a/c de 0,25.

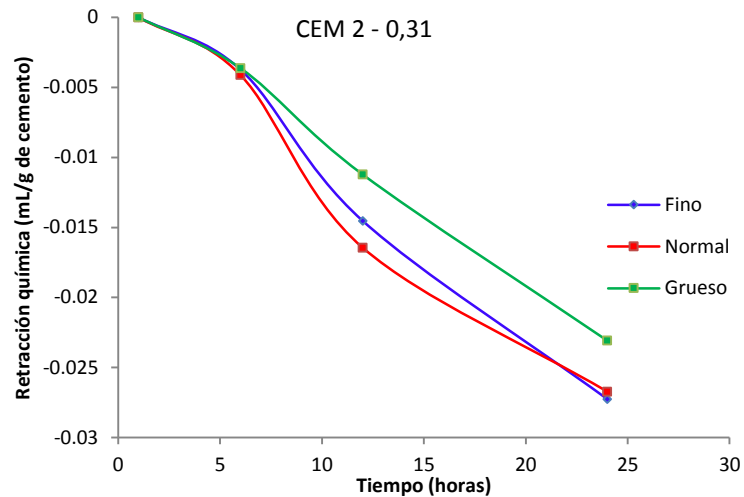
**Figura 4-40.** Retracción química de las tres granulometrías del CEM 2 para a/c de 0,25



Se observa en la figura anterior que la retracción química de las granulometrías normal y fina del CEM 2 son casi iguales para las diferentes horas estudiadas cuando se utiliza una relación a/c de 0,25. Estas dos granulometrías presentan mayor retracción química que el CEM 2 grueso durante el tiempo de análisis. Para 24 horas de hidratación se tiene una retracción química de 0,023 mL/g de cemento cuando se tiene la granulometría gruesa, 0,27 mL/g de cemento para el CEM 2 normal y de 0,028 mL/g de cemento en el caso del CEM 2 fino. Así como en el CEM 1, en este material también se evidencia un cambio en la velocidad de retracción, para casi todos los casos, al comparar el fenómeno hasta 12 horas de hidratación y en la zona entre 12 y 24 horas de estudio. Se observa que la velocidad de retracción química decrece en este último intervalo.

Los resultados de retracción química del CEM 2 en sus tres granulometrías y una relación a/c de 0,31 se muestran en la **Figura 4-41**.

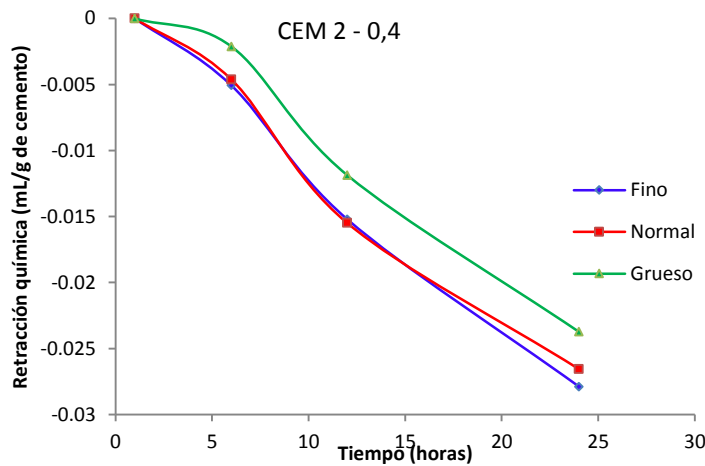


**Figura 4-41.** Retracción química de las tres granulometrías del CEM 2 para a/c de 0,31

A diferencia de la relación a/c de 0,25, cuando se analiza una relación a/c de 0,31 para las tres granulometrías del CEM 2 se tiene para 6 horas un valor semejante de retracción química en las tres granulometrías. Después de este tiempo de estudio, el CEM 2 grueso presenta claramente menor pérdida de volumen que los cementos de las otras dos granulometrías. Como en la relación a/c de 0,25, el comportamiento de la granulometría fina es similar al del CEM 2 normal. Estos dos materiales tienen mayor divergencia para una edad de 12 horas, en la que corresponde a 0,002 mL/g de cemento (correspondiente a 0,016 mL/g de cemento para la granulometría normal y 0,014 mL/g de cemento para el cemento fino) lo que no es una diferencia relevante. Para 24 horas de hidratación se tienen valores de retracción química iguales a los encontrados para las tres granulometrías utilizando una relación a/c de 0,25. El CEM 2 grueso obtiene una retracción química de 0,023 mL/g de cemento para 24 horas, mientras el normal y el fino alcanzan un valor de 0,026 mL/g de cemento.

En la **Figura 4-42** se observan los resultados de retracción química para una relación a/c de 0,4 en las tres granulometrías empleadas del CEM 2. En esta figura se presenta un comportamiento similar al encontrado para las relaciones a/c de 0,25 y de 0,31 que corresponden a la **Figura 4-40** y la **Figura 4-41**, respectivamente. El cemento de granulometría gruesa presenta menos retracción que los otros dos materiales. Este fenómeno se manifiesta después de 1 hora de hidratación. Así como en las otras dos relaciones a/c, para una relación de 0,4, el CEM 2 normal y fino no presentan grandes diferencias al evaluarles la retracción química.

**Figura 4-42.** Retracción química de las tres granulometrías del CEM 2 para a/c de 0,4



Al comparar los valores de retracción química calculados para 24 horas de hidratación en las diferentes relaciones a/c, se corrobora que no hay variación para cada granulometría. Para una relación a/c de 0,4 se alcanza una pérdida de volumen de 0,024 mL/g de cemento para la granulometría gruesa, de 0,027 mL/g de cemento para el CEM 2 normal y de 0,028 mL/g de cemento en la granulometría fina.

En las tres figuras anteriores se corrobora lo evidenciado en el CEM 1, es decir, la relación directa que existe entre el grado de hidratación del cemento y su retracción química.

Como en el caso de las tres granulometrías del CEM 1, se evidencia que la retracción química hasta un día de hidratación no es función de la relación a/c. La composición mineralógica del cemento tiene gran influencia en la retracción química en edad temprana. Puede observarse que para los cementos que no tienen adición mineral de calcita, tales como el CEM 1 grueso y el CEM 2 en sus tres granulometrías, la retracción química a 24 horas está entre 0,023 y 0,027 mL/g de cemento. Esto indica que la adición de calcita fina tiene un efecto tanto en la velocidad de hidratación, al incrementar el grado de hidratación del cemento, como en la retracción química.

## 4.8 Retracción autógena

En la **Figura 4-43** se presentan los resultados obtenidos a partir de la medición de retracción autógena en el CEM 1. En la **Figura 4-43a** pueden observarse las curvas correspondientes a las tres granulometrías del CEM 1 (fina, normal y gruesa) cuando se someten a un ensayo de retracción autógena dejando fija la relación a/c en un valor de 0,25, la **Figura 4-43b** muestra las curvas de retracción autógena para una relación a/c de 0,31 en las tres

granulometrías del CEM1 y las gráficas correspondientes a la retracción autógena del CEM 1 en sus tres granulometrías y una relación a/c de 0,4 se presentan en la **Figura 4-43c**. En general, para todos los casos de distribución de tamaño de partícula y relación a/c, puede decirse que las curvas conservan la misma tendencia que las curvas de retracción química hasta 12 horas de hidratación. Hasta este punto las pendientes de las zonas de las curvas y los valores de retracción autógena son similares a los obtenidos en los ensayos de retracción química. A partir de esta edad, 12 horas, el comportamiento de la curva cambia, haciéndose casi constante el valor de retracción después de este tiempo hasta completar las 24 horas de hidratación. Esto evidencia y corrobora que la retracción autógena en las primeras horas de hidratación de una pasta de cemento, es equivalente a la retracción química que sufre el material. La forma que se obtiene de estas curvas es semejante a la presentada en el trabajo de Mounanga *et al* (2006).

**Figura 4-43.** Curvas de retracción autógena para el CEM 1

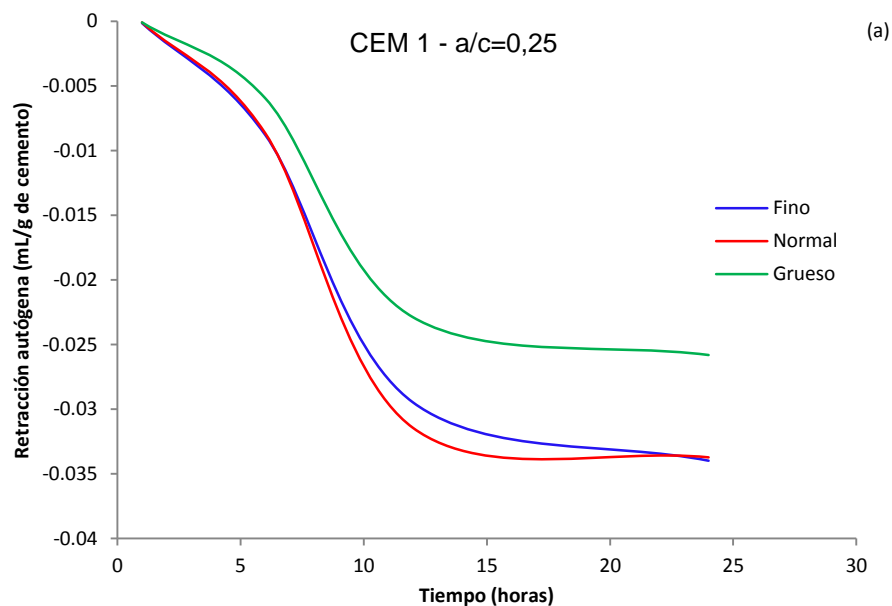
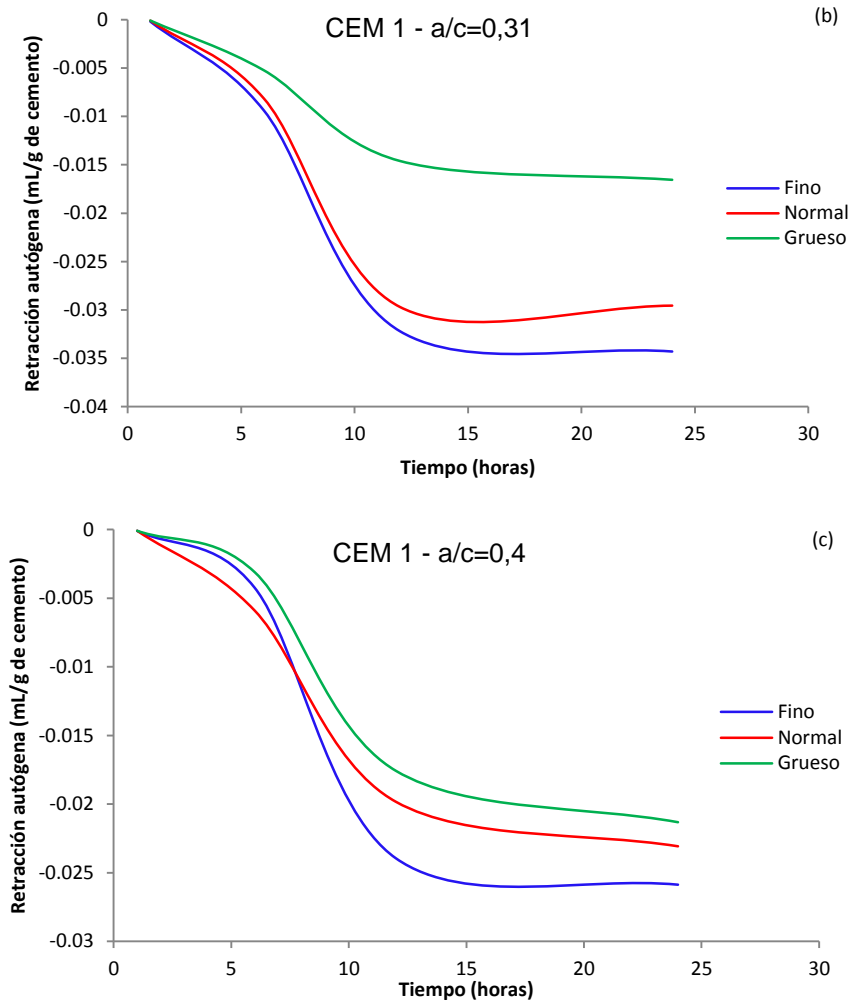


Figura 4-43. Curvas de retracción autógena para el CEM 1

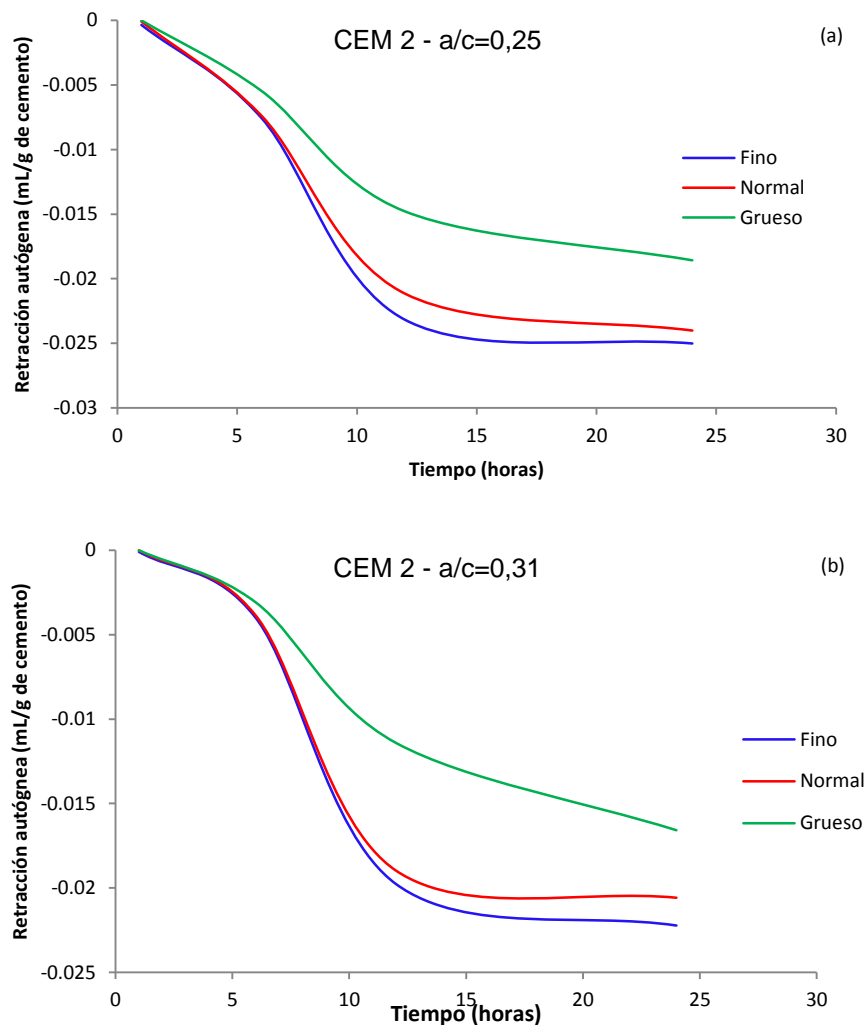


Puede notarse en todas las relaciones  $a/c$  que se presentan en la **Figura 4-43** que el material con partículas de mayor tamaño es el que presenta siempre la menor retracción autógena, mientras que el cemento con partículas más finas es el que presenta mayor retracción autógena. Esto va de acuerdo con lo presentado en la teoría de autosecado, como lo evidencian los trabajos de Barcelo *et al* (2005), Pichler *et al* (2007) Merzouki *et al* (2013). A diferencia de la retracción química se observa que hay un cambio notorio en la magnitud del valor de retracción química cuando se varía la relación  $a/c$  para una granulometría determinada del CEM 1. Puede notarse que a medida que disminuye la relación,  $a/c$  utilizada en la preparación de la pasta, incrementa la deformación autógena en el material. Esto es evidente en todos los casos, menos en el CEM 1 de granulometría gruesa cuando se tiene una relación  $a/c$  de 0,4. Al parecer este contenido de agua ayudó a incrementar el proceso de hidratación en la muestra analizada a 24 horas y de esta

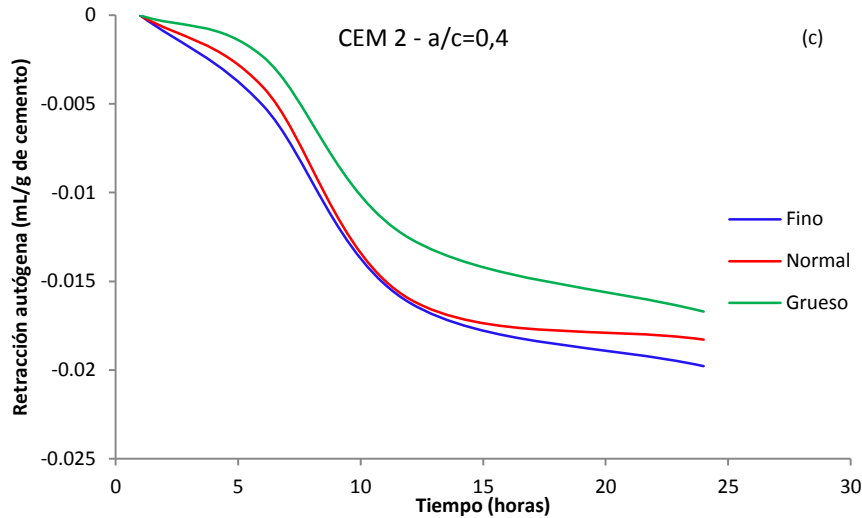
forma, se aumentó la retracción autógena de este material cuando se tiene un día de hidratación.

En la **Figura 4-44** se presentan los resultados de retracción autógena para el CEM2. Las curvas de retracción autógena para el CEM 2 en sus tres granulometrías y una relación a/c de 0,25 se muestran en la **Figura 4-44a**, las mismas distribuciones de tamaño de partícula para este cemento hidratadas con una relación a/c de 0,31 se observan en la **Figura 4-44b**, mientras los resultados de deformación autógena para el CEM 2 en sus tres granulometrías y una relación a/c de 0,4 se presentan en la **Figura 4-44c**.

**Figura 4-44.** Curvas de retracción autógena para el CEM 2



**Figura 4-44.** Curvas de retracción autógena para el CEM 2



Al observar las tres gráficas que conforman la **Figura 4-44** se nota que la tendencia de las curvas es la misma a la evidenciada para el CEM 1. Durante las primeras 12 horas de hidratación el cemento tiene un comportamiento semejante al presentado en las curvas de retracción química. Este comportamiento se evidencia en los cambios de pendientes observados en las curvas y en los valores obtenidos de retracción autógena y química para 1, 6 y 12 horas de hidratación. Una vez pasada dicha edad, las curvas adquieren una tendencia asintótica, mostrando que desde el punto de vista de la deformación autógena no se tiene un incremento significativo entre 12 y 24 horas de hidratación, mostrando que desde las 12 horas de hidratación, la retracción autógena es gobernada por el fenómeno de autosecado y no por las reacciones químicas.

Puede notarse para el caso de las diferentes granulometrías del CEM 2, que para las diferentes relaciones a/c analizadas se presenta menor retracción autógena en el material correspondiente a la granulometría gruesa. A diferencia del CEM 1, en este cemento la diferencia de valores de contracción para la granulometría normal y fina no es tan evidente. Esto se debe a que estos dos cementos tienen tamaños de partículas similares y además sus composiciones mineralógicas son semejantes. A pesar de esto, a 24 horas se evidencia una menor retracción autógena a 24 horas del cemento de granulometría normal, respecto al fino. Esto indica que el tamaño de partícula presente en un material cementante tiene una influencia importante en las deformaciones de tipo autógeno que este pueda presentar.

Para todos los casos del CEM 2 es evidente que a medida que incrementa la cantidad de agua disponible en la mezcla, disminuye la retracción autógena a 24 horas en el material, corroborando lo presentando en los trabajos de Holt (2005), Slowik *et al* (2009), Li y Li, (2014).

De acuerdo con lo observado en este trabajo relacionado con los fenómenos de retracción química y autógena a un día de hidratación, puede decirse que durante las primeras 24 horas de hidratación de una pasta de cemento, la retracción química tiene efectos más evidentes que la autógena, convirtiendo a la primera en la que gobierna las deformaciones en el material durante el primer día y siendo una responsable importante en la formación de microgrietas. Se tiene claro, que a diferencia de la retracción química, en la retracción autógena juegan un papel importante la relación a/c y la granulometría del cemento y de ellas depende, en gran medida, la deformación que se pueda obtener en el primer día de hidratación del material. Por otra parte, en la retracción química, es la composición mineralógica del cemento la que determina la pérdida volumétrica que se puede tener durante el primer día.





## 5 Modelamiento de la hidratación y la retracción química del cemento Pórtland

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente y de los análisis realizados a dichos resultados, se presenta en esta sección la obtención de un modelo para la retracción química de pastas de cemento en edad temprana con tres granulometrías diferentes y para  $a/c$  entre 0,25 y 0,4. Para el modelado de la retracción química es necesario hallar inicialmente un modelo para determinar el grado de hidratación de pastas de cemento en el primer día de hidratación y para las mismas condiciones de granulometría y  $a/c$  utilizadas en el modelo de retracción química.

La hidratación del cemento es un proceso complejo (Pang *et al*, 2013). Aunque sobre este tema se han desarrollado múltiples investigaciones, no se ha detallado completamente el fenómeno, debido a la influencia complicada de las diferentes fases del clínter y sus interacciones (Pang *et al*, 2013). Una forma de representar la cinética de hidratación del cemento es a partir de la velocidad de cambio del grado de hidratación total ( $\alpha$ ). El grado de hidratación se define como la fracción en peso de cemento que ha reaccionado en un momento determinado. De acuerdo con las cuatro fases principales del cemento, el grado de hidratación total para un tiempo dado se puede escribir como lo indica la Ecuación 5.1

$$\alpha(t) = f_{C_3S}\alpha_{C_3S}(t) + f_{C_2S}\alpha_{C_2S}(t) + f_{C_3A}\alpha_{C_3A}(t) + f_{C_4AF}\alpha_{C_4AF}(t) \quad (5.1)$$

$f_i$ : es la fracción de la fase  $i$  en el cemento anhidro y  $\alpha_i(t)$  es el grado de hidratación de la fase  $i$  en el tiempo  $t$ .

Diferentes tipos de ensayos, como la determinación del agua no evaporable obtenida mediante TGA, la evolución del calor acumulado y la retracción química total tienen una relación aproximadamente lineal con el grado de hidratación (Pang *et al*, 2013). Por esta razón, alguno de estos ensayos puede emplearse para determinar, de manera indirecta el grado de hidratación de un cemento. Es importante tener en cuenta que estos métodos indirectos para determinar el grado de hidratación, dan solo una aproximación general de la velocidad de hidratación, debido a que la hidratación de cada de una de las fases que compone el cemento se da a una velocidad determinada.

La ventaja de utilizar el método de calor acumulado de hidratación, obtenido a partir del ensayo de calorimetría, es que es la única técnica que permite realizar una medición

continúa durante el tiempo de estudio. La relación que existe entre el grado de hidratación total y el calor acumulado se presenta en la Ecuación 4.4 (Pang *et al*, 2013), que se había presentado anteriormente, pero se retoma en este análisis.

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H^0} \quad (4.4)$$

$H(t)$  y  $H^0$  corresponden respectivamente al calor acumulado en el tiempo  $t$  y para hidratación completa del cemento en unidades de J/g de cemento.  $H^0$  depende del cambio de entalpía de las reacciones químicas y permanece invariante para un amplio intervalo de temperaturas y presiones de reacción (Pang *et al*, 2013).

El valor de  $H^0$  puede calcularse a partir de la Ecuación 4.5 y la **Tabla 4-10**, que presenta los valores de los coeficientes para estimar la hidratación total del cemento por medio de calor acumulado para cada una de las fases ( $a_i$ ).

La retracción química puede relacionarse con el grado de hidratación a partir de la Ecuación 5.2 (Monunaga *et al*, 2004, Pang *et al*, 2013) que se presenta a continuación

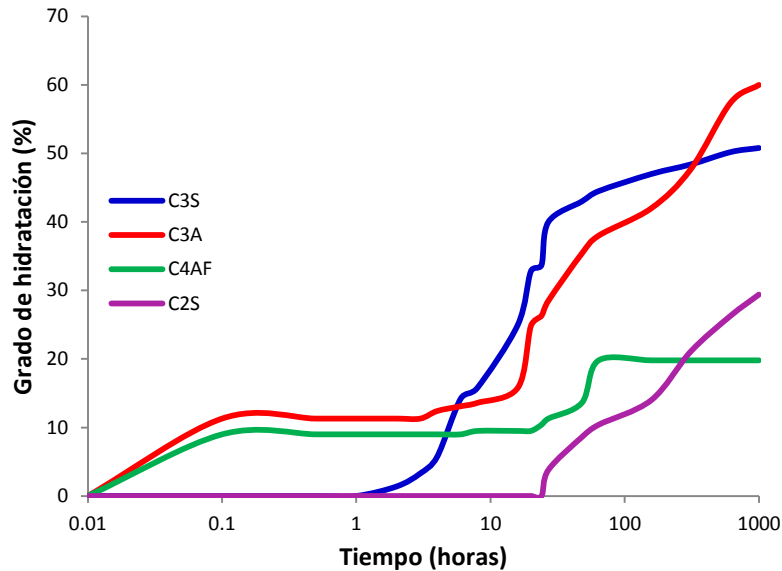
$$\alpha(t) = f_{C_3S}\Delta V_{C_3S}(t) + f_{C_2S}\Delta V_{C_2S}(t) + f_{C_3A}\Delta V_{C_3A}(t) + f_{C_4AF}\Delta V_{C_4AF}(t) \quad (5.2)$$

Entre la **Figura 4-34** y **Figura 4-42** puede observarse una clara relación entre el grado de hidratación y la retracción química de las pastas del cemento en el primer día de hidratación. Esto corrobora la ecuación planteada por Monunaga *et al* (2004) y por Pang *et al* (2013) en la que se relaciona el cambio de volumen total de cemento a partir del grado de hidratación y el cambio de volumen para cada fase constituyente del cemento a un tiempo determinado, de esta manera:

$$\Delta V_{Total}(t) = f_{C_3S}\alpha_{C_3S}(t)\Delta V_{C_3S} + f_{C_2S}\alpha_{C_2S}(t)\Delta V_{C_2S} + f_{C_3A}\alpha_{C_3A}(t)\Delta V_{C_3A} + f_{C_4AF}\alpha_{C_4AF}(t)\Delta V_{C_4AF} \quad (5.3)$$

En la Ecuación 5.3,  $f_i$  corresponde a la fracción volumétrica de la fase  $i$ ,  $\alpha_i(t)$  es el grado de hidratación para la fase  $i$  en el tiempo  $t$  y  $\Delta V_i$  es el cambio de volumen para la fase  $i$ .

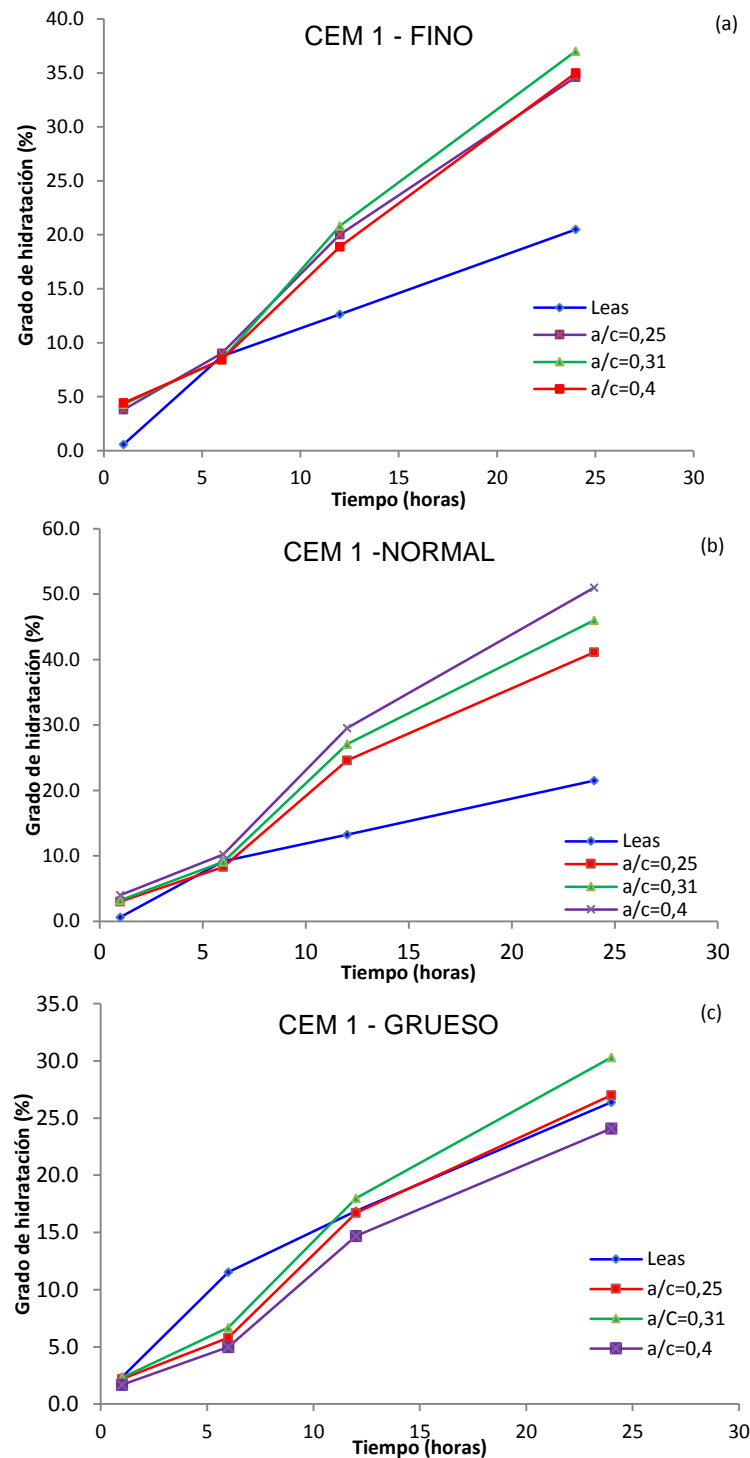
En el trabajo de Mounanga *et al* (2004) y en Lea's (2004) se presenta la evolución de los coeficientes de grado de hidratación para cada una de las fases principales del clínker en las primeras 1000 horas de hidratación. Una adaptación de la gráfica presentada por Lea's (2004) se observa en la **Figura 5-1**.

**Figura 5-1.** Grado de hidratación para las fases principales del cemento. Adaptada de Lea's (2004)

Al usar los valores presentados en la **Figura 5-1** para calcular el grado de hidratación del cemento, se observa una diferencia con los resultados obtenidos experimentalmente. Los coeficientes presentados por Lea's se obtuvieron a partir de un estudio de cada fase independiente y cada una de esas fases fue obtenida en laboratorio, de tal manera que corresponden a fases puras. Es decir, no tiene en cuenta la interacción que se puede presentar entre las fases del cemento y las impurezas normales que se presentan en un cemento comercial.

En la **Figura 5-2** se observa la comparación de los grados de hidratación calculados y medidos a partir de los resultados de calorimetría. En la **Figura 5-2a** se presentan las gráficas obtenidas a partir de los coeficientes presentados por Lea's (2004) y Mounanga *et al* (2004) y los obtenidos experimentalmente para el CEM 1 en todas las relaciones a/c estudiadas para la granulometría fina; **Figura 5-2b** presenta la comparación del grado de hidratación calculado a partir de los datos de la **Figura 5-1** y los obtenidos a partir del ensayo de calorimetría para el CEM 1 en la granulometría normal, para las relaciones a/c analizadas; la **Figura 5-2c** muestra el grado de hidratación obtenido a partir de los datos suministrados por Lea's (2004) y Mounanga *et al* (2004) y los valores determinados a partir de los experimentalmente para el CEM 1 grueso las diferentes relaciones a/c estudiadas.

**Figura 5-2.** Comparación del grado de hidratación calculado y determinado experimentalmente para el CEM 1



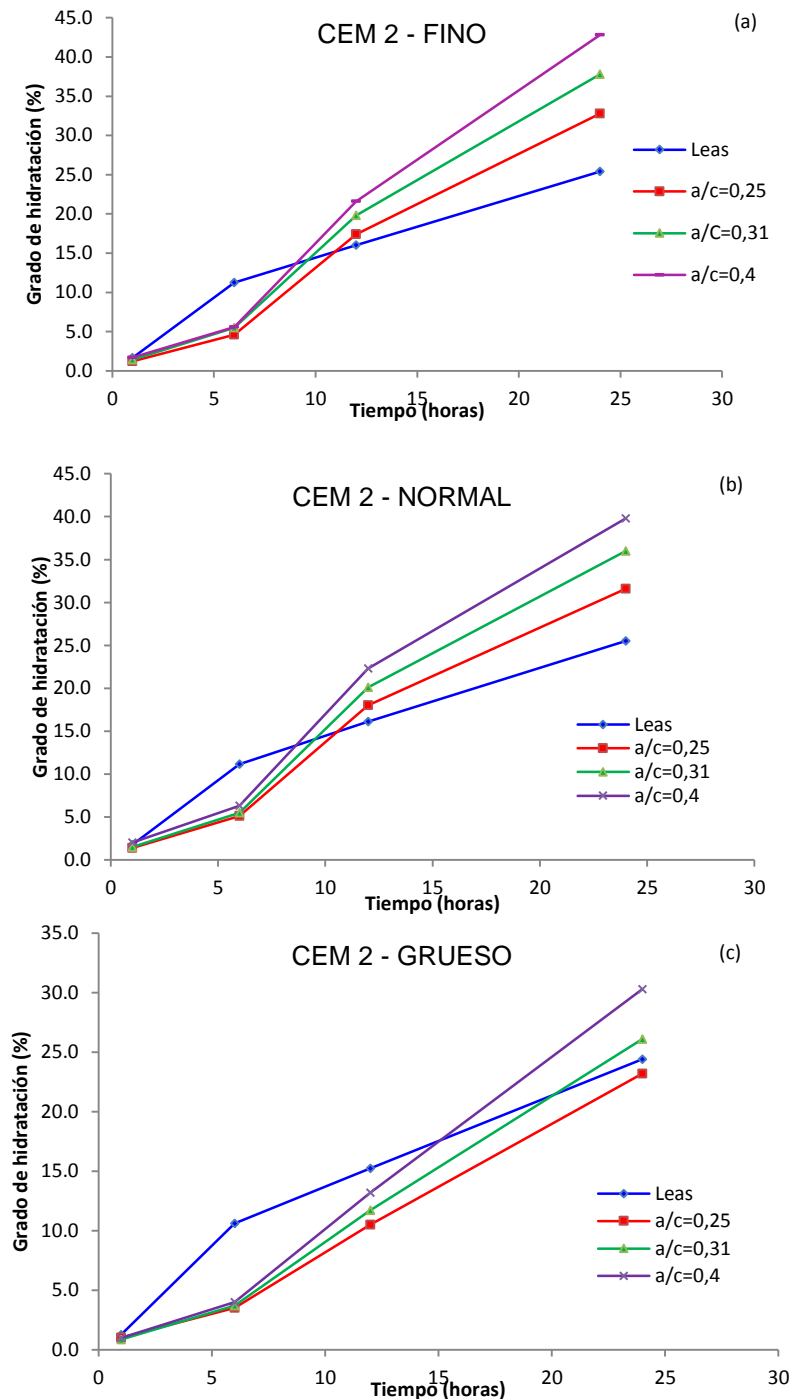
En la **Figura 5-2** puede notarse que hay una diferencia significativa entre los valores de grado de hidratación calculados y los medidos, para el CEM 1 fino y el CEM 1 normal en todas las relaciones  $a/c$ . Para todas las horas estudiadas en los cementos 1 fino y normal

se tiene un resultado menor de grado de hidratación cuando se consideran los valores presentados en la **Figura 5-1**. En estas dos granulometrías se encuentra solo coincidencia para la edad de 6 horas entre el modelo teórico y el resultado experimental. En las demás edades se observa una diferencia considerable entre las curvas experimentales y las teóricas. Esta gran diferencia es la que lleva a pensar que es necesario construir un modelo nuevo para determinar el grado de hidratación durante el primer día del proceso de hidratación en pastas de cemento. Es importante recordar que el CEM 1 en sus granulometrías fina y normal tiene una cantidad alrededor de 15% de calcita. Este aditivo mineral, según lo que se ha reportado en la literatura, tiene un efecto en la hidratación del cemento, principalmente, en las primeras horas del proceso (Nademann *et al*, 2015, Thongsanitgarn *et al*, 2014). La calcita no se tiene en cuenta al considerar los coeficientes de grado de hidratación en el modelo planteado por Mounanga *et al* (2004) y por Lea's (2004). Por esta razón, es importante considerar en el nuevo modelo el efecto de la calcita sobre el proceso de hidratación en el primer día.

Al comparar la gráfica del grado de hidratación calculado y medido para el CEM 1 grueso, puede observarse que los valores de grado de hidratación para 1, 12 y 24 horas son similares en las curvas experimentales y la calculada. La diferencia se evidencia en la edad de 6 horas, para la cual en las condiciones experimentales se tiene un grado de hidratación máximo de 6% y para el calculado se obtiene un grado de hidratación de 12%.

En la **Figura 5-3** se presentan las curvas para el grado de hidratación del CEM 2, comparando los resultados experimentales con los calculados a partir de la **Figura 5-1**. En la **Figura 5-3a** se observa la comparación de grado de hidratación para el CEM 2 fino, en la **Figura 5-3b**, para el CEM 2 normal y en la **Figura 5-3c** para el CEM 2 grueso con los valores calculados de grado de hidratación, utilizando los datos presentados por Lea's (2004). Puede observarse en dicha gráfica que el comportamiento de las tres granulometrías del CEM 2 es muy parecido, obteniéndose los mismos grados de hidratación para el fino y el normal en todas las horas analizadas, y unos valores ligeramente inferiores para el CEM 2 grueso.

**Figura 5-3.** Comparación del grado de hidratación calculado y determinado experimentalmente para el CEM 2



Al observar las **Figura 5-3** a y b en 6 horas de hidratación, es más alto el grado de hidratación calculado, que el obtenido mediante los ensayos de calorimetría, mientras que para 24 horas se tiene un valor calculado inferior que el obtenido experimentalmente. Para 12 horas de hidratación se observa también un valor siempre inferior para la curva

calculada, respecto a las medidas, pero dicha diferencia no es tan pronunciada como en el caso de las 24 horas. La mayor diferencia que se tiene en estos cementos es para el CEM 2 fino y a/c de 0,4, que cuenta con grado de hidratación de 42%, mientras que en el calculado este valor corresponde a 25,4%. En este grupo de cementos, solo para 24 horas de hidratación del CEM 2 grueso se tiene un grado de hidratación similar mediante el cálculo y a partir de datos experimentales, como se puede evidenciar en la **Figura 5-3c**.

Esto muestra que para la obtención de un modelo de retracción química durante las primeras 24 horas de hidratación, es preciso obtener nuevos coeficientes de grado de hidratación para los cementos utilizados en este estudio.

Para la obtención de nuevos coeficientes de grado de hidratación para las fases se realizó un análisis de regresión múltiple con el método *Cochrane Orcutt* utilizando el programa *Statgraphics XVII*. En dicho programa se utilizó como variable respuesta los valores de grado de hidratación obtenidos a partir de los ensayos de calorimetría isotérmica y como parámetros significativos las fracciones volumétricas de cada uno de los cementos estudiados (CEM 1 y CEM 2 con sus tres diferentes granulometrías cada uno).

Después de realizar diversas pruebas en el *Statgraphics XVII*, se encontró que el mejor ajuste para el modelo de grado de hidratación se obtiene para el intervalo de relaciones a/c utilizado; es decir  $0,25 \leq a/c \leq 0,4$  y considerando todas las granulometrías simultáneamente. En los resultados obtenidos se muestra la importancia de la calcita en el modelo. Esta fase, así no genere nuevos productos de hidratación, modifica el proceso y la cinética de hidratación cuando se encuentra presente y esto hace que sea indispensable considerarla en el nuevo modelo para hallar el grado de hidratación. Es también importante resaltar, que se corroboró lo planteado por Lea's (2004), en cuanto a que la belita no influye en el proceso de hidratación durante las primeras 24 horas y se obtuvo la Ecuación 5.4.

$$\alpha(t) = f_{C_3S}\alpha_{C_3S}(t) + f_{C_3A}\alpha_{C_3A}(t) + f_{C_4AF}\alpha_{C_4AF}(t) + f_{CaCO_3}\alpha_{CaCO_3}(t) \quad (5.4)$$

En la **Tabla 5-1**. Coeficientes de grado de hidratación para cada fase en 1, 6, 12 y 24 horas se presentan los valores de los coeficientes de grado de hidratación hallados para cada fase en las horas estudiadas.

**Tabla 5-1.** Coeficientes de grado de hidratación para cada fase en 1, 6, 12 y 24 horas

| Hora | $\alpha_{C_3S}$ (%) | $\alpha_{C_3A}$ (%) | $\alpha_{C_4AF}$ (%) | $\alpha_{CaCO_3}$ (%) |
|------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| 1    | 0,15                | 8,3                 | 8,6                  | 21,9                  |
| 6    | 2,8                 | 15,2                | 20,9                 | 41,8                  |
| 12   | 20                  | 55,2                | No es relevante      | 79,6                  |
| 24   | 42,5                | No es relevante     | No es relevante      | 83,4                  |

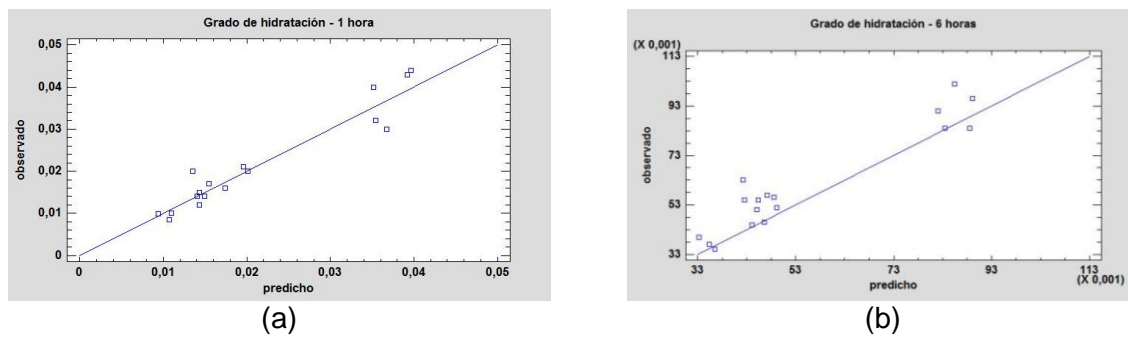
En las casillas que se presenta que no es relevante dicha fase a una hora de hidratación determinada, el programa arroja un dato que no es coherente, bien sea porque lo pone negativo o un valor por encima del 100% y además, de acuerdo con el valor de significancia presentada, puede concluirse que dicha fase deja de tener un efecto en el modelo para ese momento específico, por lo cual desaparece a dicha edad.

Al analizar los datos presentados en la **Tabla 5-1** puede observarse que hay coherencia con la teoría de hidratación del cemento. Puede observarse que a medida que pasa el tiempo, el grado de hidratación de cada una de las fases incrementa, como debería esperarse. También puede notarse que desde las 12 horas de hidratación la fase  $C_4AF$  pierde importancia en el proceso de hidratación. De acuerdo con autores como Taylor (1997) y Lea's (2004), esta fase no es muy significativa en la hidratación de las pastas de cemento. Puede evidenciarse que, según los resultados arrojados por el modelo, el  $C_3A$  deja de tener relevancia en el proceso de hidratación a 24 horas y en este momento el fenómeno es gobernado por la presencia de  $C_3S$  (Taylor, 1997). Esto explica por qué un modelo de hidratación, y por lo tanto, de retracción química no debe construirse solo en términos de esta fase, ni de sus productos de hidratación, como las fases  $AFt$ .

De los datos presentados en la **Tabla 5-1** se corrobora la importancia de tener en cuenta la calcita cuando esta se encuentra presente en un cemento como adición mineral. Es importante tener en cuenta que el modelo obtenido no tiene en cuenta el tamaño de partícula de este adición.

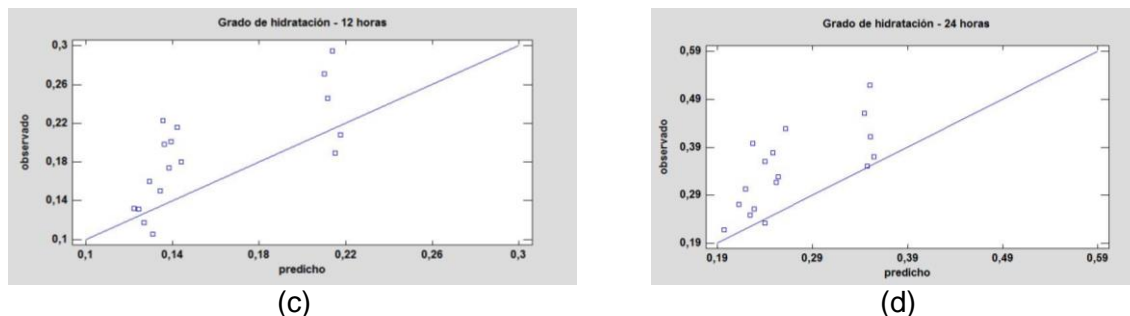
Para todas las edades el modelo de regresión lineal con el método *Cochrane-Orcutt* arrojó el mejor ajuste para determinar los coeficientes de hidratación de cada fase en el tiempo. Las correlaciones de los datos observados y los predichos se presentan en la **Figura 5-4** y fueron tomadas directamente del programa estadístico.

**Figura 5-4.** Correlación de valores predichos y observados para los coeficientes de hidratación de las fases del cemento obtenidos mediante *Statgraphics XVII*





**Figura 5-4.** Correlación de valores predichos y observados para los coeficientes de hidratación de las fases del cemento obtenidos mediante *Statgraphics XVII*

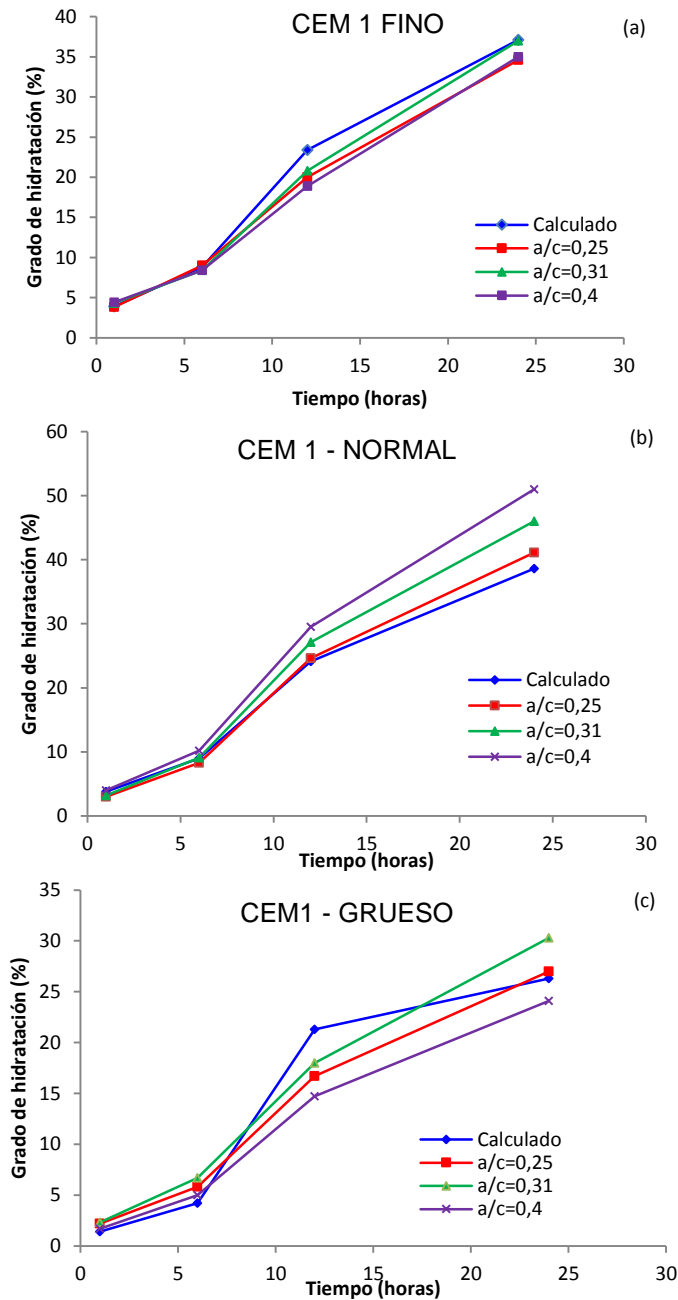


Puede observarse en la **Figura 5-4** que para algunas edades el valor observado es más cercano al predicho. Para una hora de hidratación, como se muestra en la **Figura 5-4a**, los valores experimentales tienen una alta correlación entre los datos experimentales y los obtenidos por el modelo de hidratación. La correlación de los coeficientes de hidratación para 6 horas se pueden observar en la **Figura 5-4b**. Aparentemente, para esta edad la correlación no es tan buena como para una hora, pero es necesario tener en cuenta que los ejes de valor predicho y de valor observado en esta figura se deben multiplicar por 0,001, evidenciando que el ajuste es muy bueno entre los valores predichos por el modelo y los observados experimentalmente. La **Figura 5-4c** presenta la correlación para los valores observados y predichos a 12 horas de hidratación. En esta gráfica la dispersión es mayor que para las otras dos correlaciones de la figura, la diferencia mayor es del orden de 0,07 entre el valor observado y el predicho, pero todavía se puede considerar como datos aceptables para el modelo propuesto en este trabajo. Finalmente, en la **Figura 5-4d** se muestra la correlación entre los datos observados y los predichos para 24 horas de hidratación, según el programa *Statgraphics XVII*. A pesar de que para esta edad se tiene la mayor dispersión de los datos, la diferencia máxima es alrededor del 0,1 y se considera que pueden aceptarse los coeficientes arrojados por el modelo.

Para corroborar la aceptación de los coeficientes hallados, se realizó la comparación de los valores de grado de hidratación calculados a partir de los coeficientes obtenidos en el modelo con los valores presentados anteriormente, determinados con las curvas de acumulación de calor.

En la **Figura 5-5** se presenta la comparación del modelo obtenido con los resultados experimentales para el cemento 1. En la **Figura 5-5a** se observa la comparación entre el modelo construido y los resultados obtenidos para el CEM 1, dicha comparación se presenta para el CEM 1 normal en la **Figura 5-5b** y para el CEM 1 grueso en la **Figura 5-5c**.

**Figura 5-5.** Comparación del modelo de grado de hidratación y las mediciones realizadas para el CEM 1



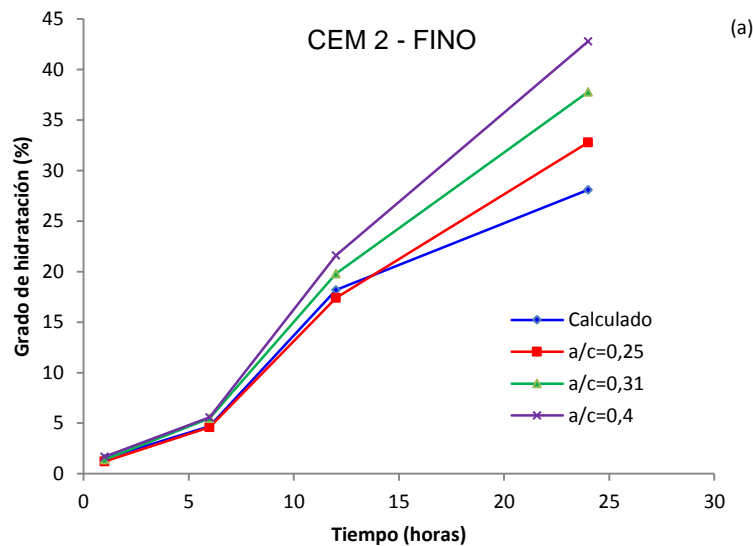
A partir de la figura anterior, puedo observarse una buena correlación entre el modelo y el CEM 1. De hecho, se observa una mejoría clara frente a las comparaciones presentadas en la **Figura 5-2**. Se observa que para el CEM 1 fino en todas las relaciones a/c usadas el modelo corresponde muy bien con los resultados experimentales. En el CEM 1 normal hay muy buena correlación hasta las 12 horas de hidratación, para 24 horas se tiene mayor dispersión de los datos, presentando la mayor divergencia para la relación a/c de 0,4. En

este caso se tiene en el modelo un valor de 40% y en el experimental se alcanza un grado de hidratación de 50%. Para el CEM 1 grueso, a las 12 horas de hidratación es cuando se presenta una mayor distancia entre el modelo y el valor medido. Para este tiempo de hidratación se tiene la mayor diferencia cuando la relación a/c es de 0,4, en cuyo caso, el modelo reporta un grado de hidratación de 21% y el medido es de 15%.

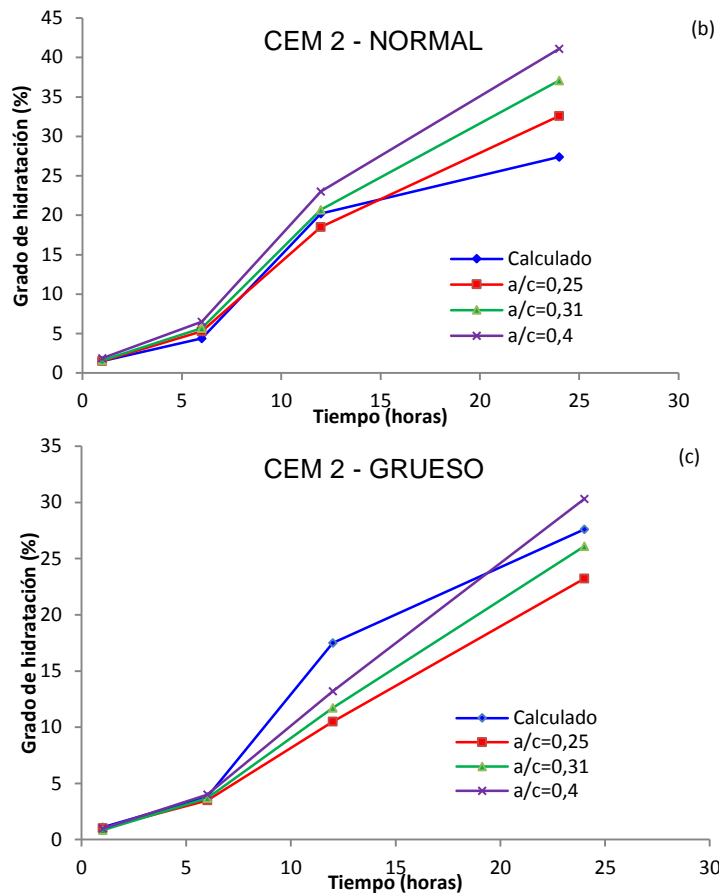
Al observar la **Figura 5-5** y compararla con la **Figura 5-2**, se determina que para el CEM 1 en sus tres granulometrías, las relaciones a/c empleadas y las horas estudiadas, el modelo obtenido se relaciona mejor con los resultados experimentales que el modelo que usa los coeficientes presentados por Mounanga *et al* (2004) y Lea's (2004). El comportamiento del modelo tiene una tendencia similar a la presentada durante la realización de los ensayos experimentales. Es decir, el modelo obtenido solo varía para la composición mineralógica y es una representación válida para cualquier relación a/c y granulometría analizada en este proyecto.

En la **Figura 5-6** se presenta el modelo obtenido comparado con los resultados experimentales de grado de hidratación para el CEM 2 en las diversas granulometrías. En la **Figura 5-6a** se muestra el CEM 2 fino para las diferentes relaciones a/c y las horas de estudio, mientras la **Figura 5-6b**, corresponde a la granulometría normal y la **Figura 5-6c** al CEM 2 de granulometría gruesa.

**Figura 5-6.** Comparación del modelo de grado de hidratación y las mediciones realizadas para el CEM 2



**Figura 5-6.** Comparación del modelo de grado de hidratación y las mediciones realizadas para el CEM 2



En las **Figura 5-6a** y **b** puede observarse que hasta las primeras 12 horas de hidratación el modelo se ajusta bastante bien a los datos determinados experimentalmente. Para 24 horas de hidratación y una relación  $a/c$  de 0,4 para el CEM 2 fino se tiene la mayor diferencia entre el modelo y la medición de grado de hidratación; en el modelo se obtiene un valor de 28% y para el medido se llega a un grado de hidratación de 42%. Esta diferencia es menor que la obtenida entre el modelo con los coeficientes de Lea's. El hecho de que se presente en ambos modelos la mayor diferencia para 24 horas de hidratación del CEM 2 fino y una relación  $a/c$  de 0,4 tiene que ver con la excesiva finura del cemento y una relación de  $a/c$  tal, que garantiza la hidratación total del material. Esto hace que el proceso de hidratación se acelere y que el porcentaje de hidratación para un día sea mayor.

Al analizar la **Figura 5-6c** se puede observar que para 24 horas de hidratación con el modelo se obtiene un valor promedio de los grados de hidratación encontrados experimentalmente para las diferentes relaciones  $a/c$  utilizadas en este estudio. En esta curva la mayor divergencia entre el modelo y los resultados experimentales se encuentra

a 12 horas de hidratación para el CEM 2 grueso con una relación a/c de 0,25. En este caso la diferencia es de 7%.

Puede determinarse que los coeficientes hallados para el modelo de grado de hidratación mejoran los resultados, que se tenían hasta el momento en la literatura. Es importante tener en cuenta que el modelo hallado representa un modelo matemático semi-empírico, lo que quiere decir que es construido a partir de datos experimentales, los cuales cuentan con un margen de error propio de las mediciones, naturales de un trabajo en laboratorio y que son los causantes de que pueda haber dispersión entre los cálculos y las mediciones en un momento determinado.

A partir del modelo de grado de hidratación hallado se construyó el modelo de retracción química para pastas de cemento y hasta un día de hidratación, haciendo uso del programa *Statgraphics XVII*, de acuerdo con la Ecuación 5.5.

$$\Delta V_{\text{TOTAL}}(t) = A_{\text{C}_3\text{S}}\Delta V_{\text{C}_3\text{S}} + A_{\text{C}_3\text{A}}\Delta V_{\text{C}_3\text{A}} + A_{\text{C}_4\text{AF}}\Delta V_{\text{C}_4\text{AF}} + A_{\text{Calcita}}\Delta V_{\text{Calcita}} \quad (5.5)$$

Siendo  $A_i = f_i \alpha_i(t)$

En este caso, el mejor ajuste se encontró haciendo uso de un modelo de regresión lineal múltiple, utilizando también el método de *Cochrane Orcutt* y los coeficientes obtenidos se presentan en la **Tabla 5-2**. Desde el punto de vista físico, el signo negativo antepuesto al valor significa que dichas fases generan retracción y no expansión en el cemento, durante el proceso de hidratación.

**Tabla 5-2.** Coeficientes de retracción química para cada fase

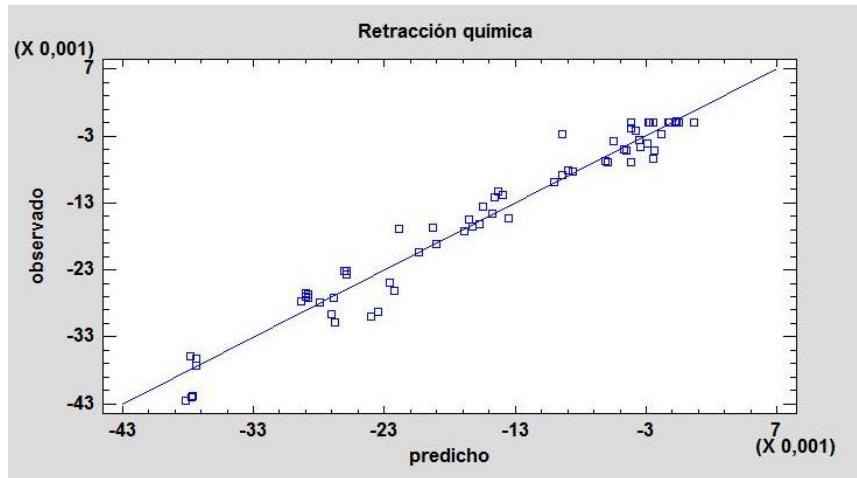
| $\Delta V \text{ C}_3\text{S}$ | $\Delta V \text{ C}_3\text{A}$ | $\Delta V \text{ C}_4\text{AF}$ | $\Delta V \text{ Calcita}$ |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| -0,0985                        | -0,0385                        | -0,1569                         | -0,1190                    |

Nota: la unidad de los coeficientes de retracción es mL/ g de cemento

Como en el modelo de retracción química se obtienen coeficientes de retracción independientes del tiempo de hidratación del material, el modelo se puede construir haciendo uso de todos los datos recopilados para las 4 edades de estudios, los dos cementos (CEM 1 y CEM 2), las tres relaciones a/c empleadas en el trabajo y las tres granulometrías de análisis. Esto hace que se tenga una mayor cantidad de datos, respecto al caso de modelo de grado de hidratación y, por lo tanto, una mayor confiabilidad.

En la **Figura 5-7** se presenta la gráfica de correlación de los datos predichos y observados arrojada por el programa *Statgraphics XVII*.

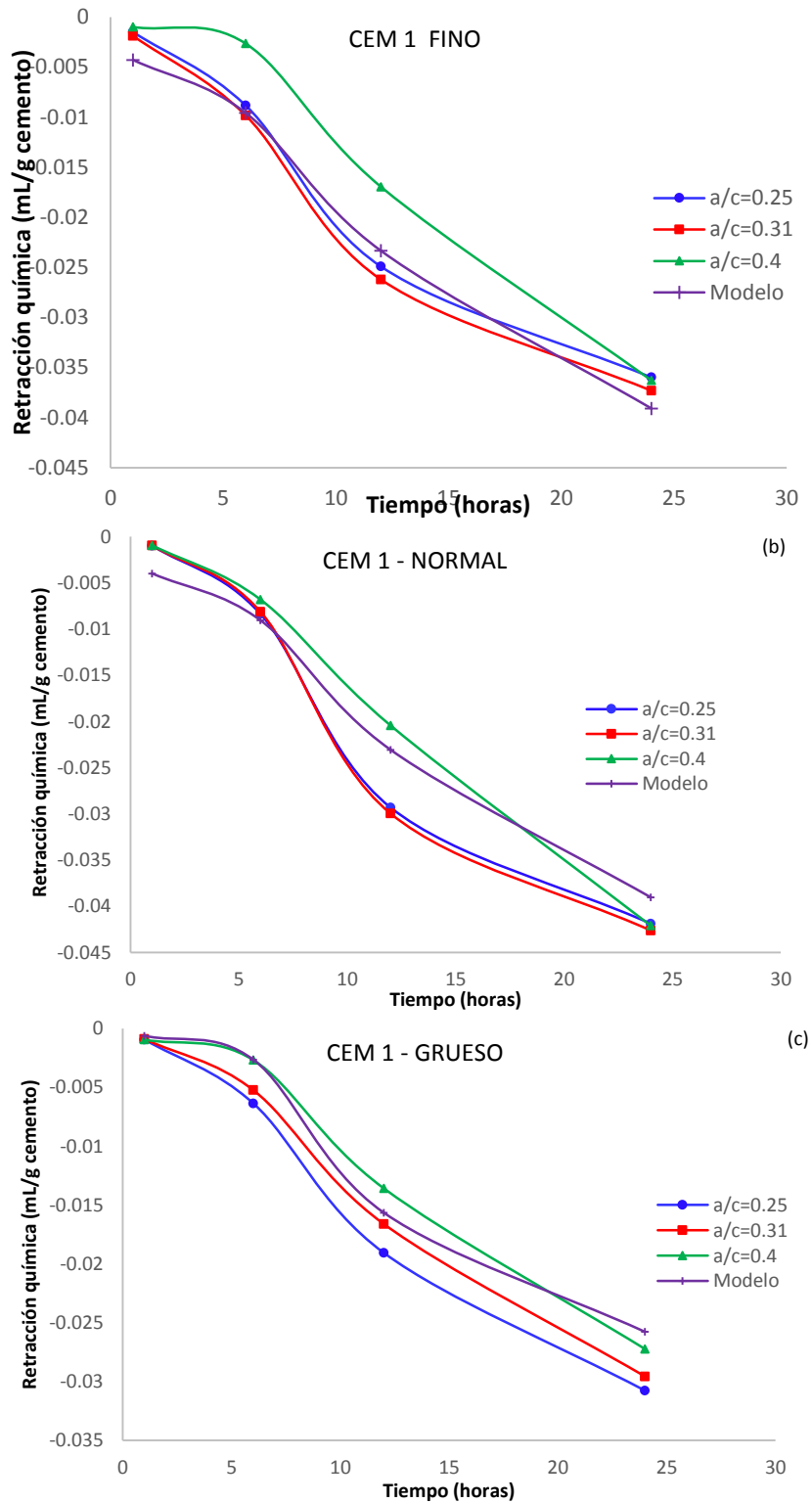
**Figura 5-7.** Correlación de valores predichos y observados para los coeficientes de retracción química en edad temprana de pastas de cemento obtenidos mediante *Statgraphics XVII*



Puede notarse en la figura anterior una alta correlación entre los datos predichos y los observados, según el modelo de regresión lineal múltiple obtenido mediante el programa estadístico. Es preciso tener en cuenta que cada eje, tanto el predicho como el observado, se debe multiplicar por 0,001, lo que evidencia la alta homogeneidad de los resultados obtenidos. De acuerdo con esta gráfica puede considerarse válido el modelo y antes de proceder con su verificación, se realizará la comparación del modelo obtenido con las curvas de retracción química halladas experimentalmente para el CEM 1 y el CEM 2.

En la **Figura 5-8** se observa la comparación de los resultados de retracción química obtenidos mediante el modelo hallado y los resultados experimentales para el CEM 1. En la **Figura 5-8a** se observa dicha comparación para el CEM 1 fino, en la **Figura 5-8b** para el CEM 1 normal y en la **Figura 5-8c** para el grueso.

**Figura 5-8.** Comparación del modelo de retracción química y los resultados experimentales para el CEM 1

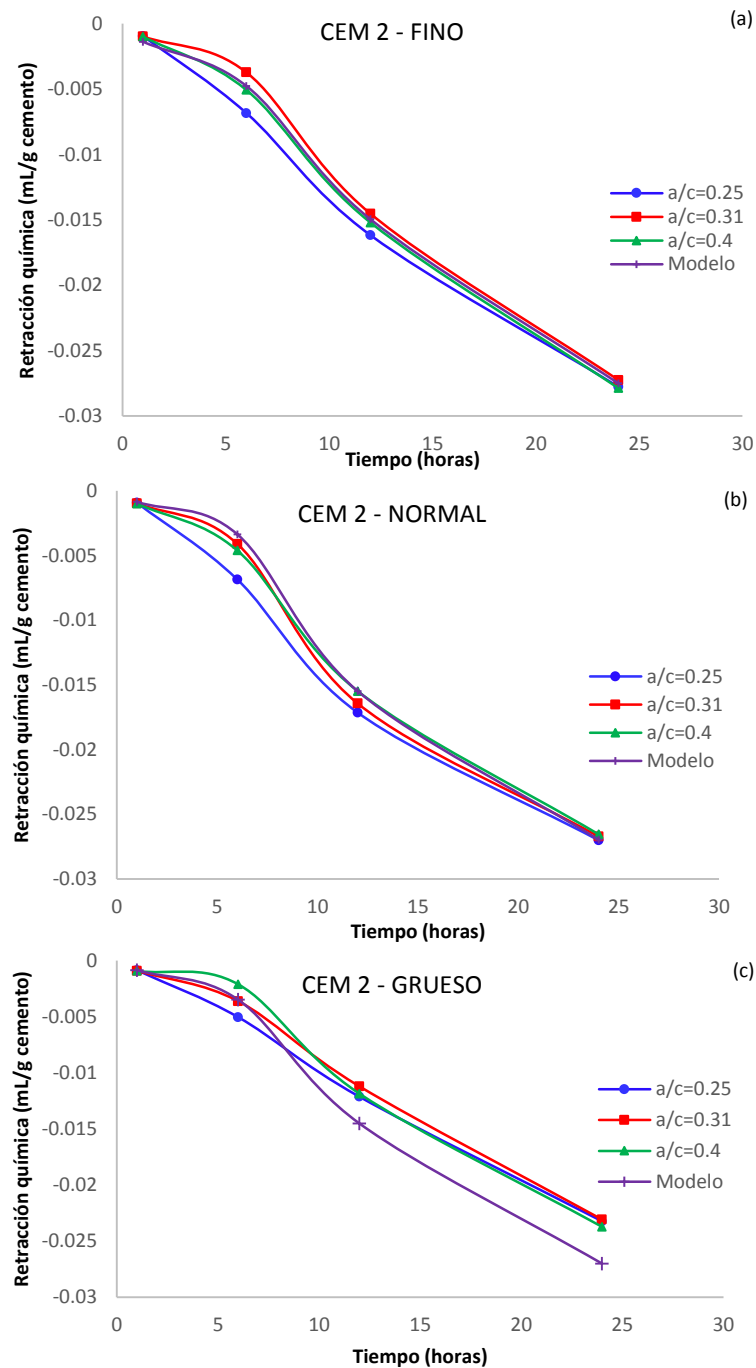


En la **Figura 5-8** puede observarse que el modelo de retracción química planteada tiene una buena aproximación con los resultados obtenidos en el laboratorio para el CEM 1 en todas sus granulometrías y en el intervalo de relaciones  $a/c$  comprendido entre 0,25 y 0,4. De la **Figura 5-8a** puede notarse que para las relaciones  $a/c$  de 0,25 y 0,31, el modelo tiene un ajuste muy bueno. Las diferencias mayores para la granulometría fina se tienen para el caso en que la relación  $a/c$  es de 0,4 a 6 y 12 horas de hidratación. En estas dos edades la diferencia entre el valor predicho por el modelo y los resultados experimentales son del orden de 0,006 mL/g de cemento. La diferencia más notoria entre el modelo y los resultados encontrados experimentalmente para el CEM 1 normal se presentan para 12 horas de hidratación en las relaciones  $a/c$  de 0,25 y 0,31. Dicha diferencia también es cercana al 0,006 mL/g de cemento. En el CEM 1 grueso presentado en la **Figura 5-8c**, se puede observar la mayor divergencia del modelo y de los datos experimentales para la relación  $a/c$  de 0,25 cuando se tiene una edad de hidratación de 24 horas. En este caso, la diferencia más corresponde a 0,004 mL/g cemento. En general se tiene una buena correlación entre el modelo construido y los resultados experimentales para el CEM 1 en sus tres granulometrías y las relaciones  $a/c$  empeladas en este trabajo.

En la **Figura 5-9** se presenta la corroboración del modelo de retracción química obtenido con los resultados experimentales del CEM 2. Así como en las figuras anteriores, la comparación se realiza por granulometría del cemento para cada una de las relaciones  $a/c$ . De acuerdo con esto, la **Figura 5-9a** corresponde a la comparación del modelo con los resultados de retracción química medidos para el CEM 2 fino, la **Figura 5-9b** muestra la corroboración del modelo para el CEM 2 normal y la **Figura 5-9c** representa al CEM 2 grueso.



**Figura 5-9.** Comparación del modelo de retracción química y los resultados experimentales para el CEM 2



En la **Figura 5-9** puede notarse una muy buena correspondencia entre el modelo y los CEM 2 fino y normal para todas las relaciones a/c analizadas y para todas las edades de estudio de este proyecto. En todos los casos de estos dos tipos de cementos el modelo se ajusta de manera muy precisa a los resultados experimentales, indicando un buen

comportamiento del modelo. En estas gráficas se hace difícil reconocer la curva correspondiente al modelo, debido a que se encuentra sobrepuesta a las curvas obtenidas experimentalmente.

Para el CEM 2 grueso, presentado en la **Figura 5-9c**, se tiene una correlación menos buena entre el modelo y los resultados experimentales. Puede observarse en dicha figura que para 12 y 24 horas de hidratación el modelo se aleja un poco de los valores experimentales. Esta diferencia corresponde a una magnitud de 0,003 mL/g de cemento. Puede notarse que esta divergencia es menor que la máxima obtenida para el CEM 1.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede decir que el modelo hallado para retracción química predice adecuadamente el comportamiento de una pasta de cemento en cuanto a retracción química durante las primeras 24 horas de hidratación, para un intervalo de relaciones a/c entre 0,25 y 0,4, cuando el cemento cuenta con adición de calcita o sin ella.

Al analizar los coeficientes obtenidos en el modelo de grado de hidratación y de retracción química, se nota lo simple que es para alguna persona trabajando en la construcción de una obra con material a base de cemento, poder predecir a un día cuánta contracción sufrirá el material debido a las reacciones químicas del material con el agua, y poder realizar los correctivos pertinentes para evitar la formación de fisuras y posteriores grietas que puedan generar una falla catastrófica de la construcción.

A continuación se presenta la verificación del modelo hallado con un cemento diferente a cualquiera de los empleados en la construcción del modelo.

## 6 Verificación del modelo

Este capítulo tiene como objetivo presentar la validación del modelo obtenido para el grado de hidratación y del modelo de retracción químicas de pastas de cementos en edad.

En el proceso de verificación del modelo se utilizó un cemento gris comercial suministrados por Cementos Argos, que será nombrado de aquí en adelante como CEM 3. En la **Tabla 6-1** se presentan los resultados de la composición química obtenidos mediante FRX para el CEM 3 y se comprara con la composición química del CEM 1 y del CEM 2

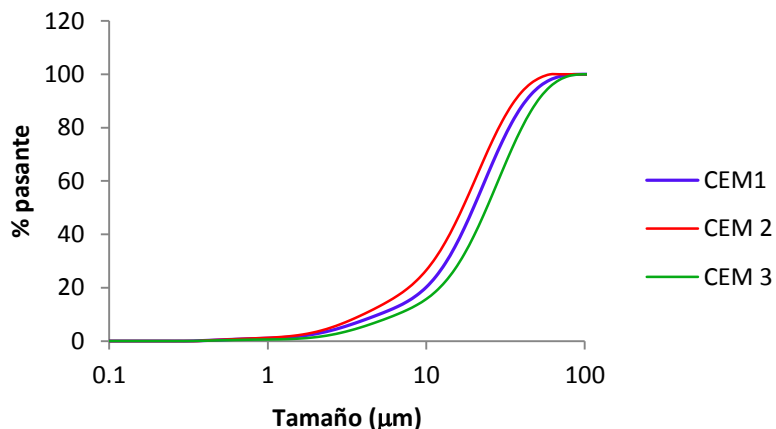
**Tabla 6-1.** Composición química de los cementos obtenida por FRX para los tres cementos

|       | LOI  | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SrO   | BaO   |
|-------|------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------|-------|
| CEM 1 | 8.49 | 18.57            | 0.097            | 3.28                           | 0.342                          | 0.006                          | 0.49 | 65.02 | 0.091             | 0.027            | 0.080                         | 3.46            | 0.004                         | 0.044 | 0.014 |
| CEM 2 | 2.13 | 20.29            | 0.331            | 4.27                           | 3.441                          | 0.038                          | 2.01 | 64.12 | 0.16              | 0.383            | 0.068                         | 2.67            | 0.012                         | 0.058 | 0.033 |
| CEM 3 | 1.41 | 20.59            | 0.179            | 3.80                           | 5.016                          | 0.069                          | 0.78 | 64.66 | 0.138             | 0.416            | 0.267                         | 2.57            | 0.007                         | 0.092 | 0.21  |

De la **Tabla 6-1** puede observarse una composición química de este material semejante a la del CEM 2. Se nota en la tabla anterior que el CEM 3 tiene mayor contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que los otros dos cementos y un valor intermedio entre los tres de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto hace esperar que este cemento presente mayor contenido de C<sub>4</sub>AF que el CEM 2. Los contenidos de SiO<sub>2</sub> y de CaO son prácticamente iguales a los que contiene el CEM 2.

En la **Figura 6-1** se presenta un gráfica en la que se muestra la distribución del tamaño de partícula para los tres cementos empleados en el estudio. Así como para el CEM 1 y el CEM 2, la distribución del tamaño de partícula del CEM 3 se obtuvo a partir de un equipo Mastersizer 2000 de la marca Malvern Instruments.

**Figura 6-1.** Distribución de tamaño de partícula para los tres cementos en estado de entrega



La Tabla 6-2. d90, d50 y d10 para los tres cementos presenta los resultados para d90, d50 y d10 de los tres cementos analizados en el proyecto. Con estos datos se puede corroborar que el CEM 3 es el que tiene un tamaño promedio mayor de partículas.

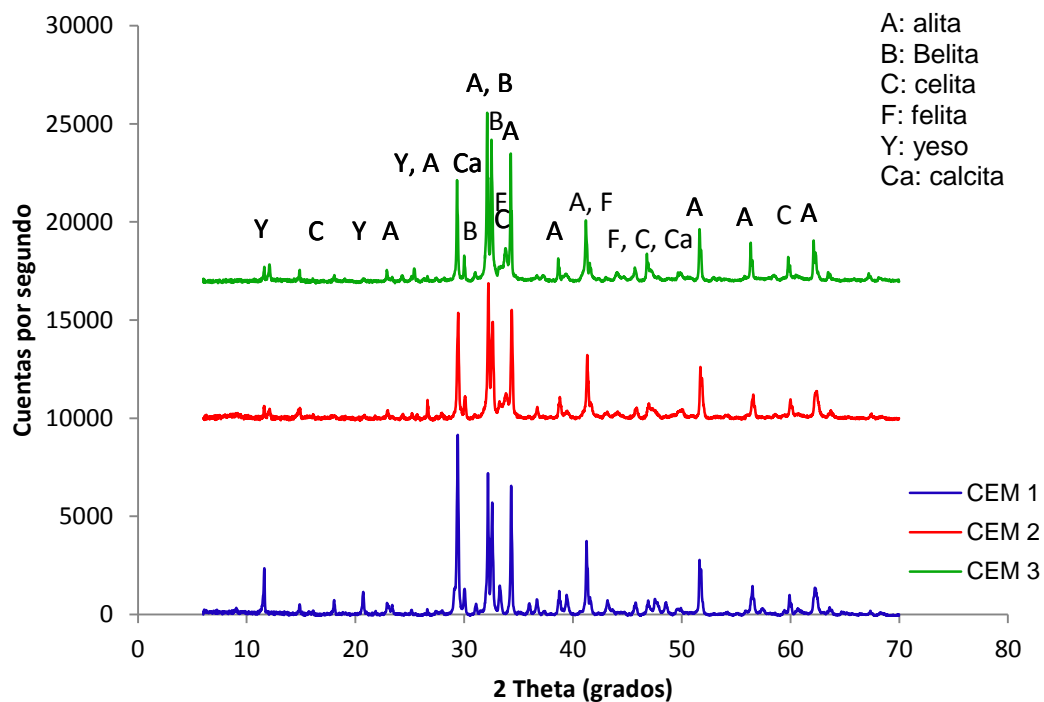
**Tabla 6-2.** d90, d50 y d10 para los tres cementos

|              | d90              | d50              | d10             |
|--------------|------------------|------------------|-----------------|
| <b>CEM 1</b> | 43 $\mu\text{m}$ | 20 $\mu\text{m}$ | 5 $\mu\text{m}$ |
| <b>CEM 2</b> | 35 $\mu\text{m}$ | 17 $\mu\text{m}$ | 4 $\mu\text{m}$ |
| <b>CEM 3</b> | 51 $\mu\text{m}$ | 24 $\mu\text{m}$ | 7 $\mu\text{m}$ |

De acuerdo con los resultados de FRX y de distribución de tamaño de partícula, puede deducirse que la diferencia principal entre el CEM 2 y el CEM 3 corresponde al tamaño promedio de partícula y al contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el cual es 4,44% para el CEM 2 y 5,02% para el CEM 3.

En la **Figura 6-2.** Comparación de difractogramas en estado de entrega de los tres cementos en estudio se presenta una comparación de los difractogramas de los tres cementos anhidros en estado de entrega empleados en este trabajo.

**Figura 6-2.** Comparación de difractogramas en estado de entrega de los tres cementos en estudio



A partir de la figura anterior, puede notarse que en el CEM 3 se encuentran las mismas fases que se tienen en el CEM 2, es decir: alita, belita, celita, felita y yeso. En este cemento no es notorio el pico que corresponde a la fase de calcita, hallada en el CEM 1. Se puede

confirmar la similitud entre el CEM 2 y el CEM 3, de acuerdo con lo presentado en los resultados de FRX.

Para el estado de entrega del CEM 3 se realizó el mismo procedimiento de cuantificación de fases utilizando el método de Rietveld utilizando el programa FullProf. La comparación de la cantidad de fases de los tres cemento anhidros en estado de entrega se presentan en la **Tabla 6-3**.

**Tabla 6-3.** Comparación de la cantidad de fases de los tres cementos

|                                 | CEM 1 (%) | CEM 2 (%) | CEM 3 (%) |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| C <sub>3</sub> S                | 59,56     | 64,4      | 64,62     |
| C <sub>2</sub> S                | 9,28      | 14        | 17,8      |
| C <sub>3</sub> A                | 5,17      | 13,2      | 11,33     |
| C <sub>4</sub> AF               | -         | 3,1       | 4,64      |
| Yeso                            | 11,63     | 2,9       | 1,61      |
| CaCO <sub>3</sub>               | 14,63     | 2,4       | -         |
| R <sub>wp</sub> /R <sub>e</sub> | 2,82      | 2,29      | 2,83      |

A partir de los resultados presentados en la **Tabla 6-3** se corrobora la similitud entre el CEM 3 y el CEM 2. Este último presenta un contenido ligeramente superior de C<sub>3</sub>A y de yeso, mientras el CEM 3 tiene una cantidad un poco superior de C<sub>2</sub>S y C<sub>4</sub>AF. La diferencia sustancial de estos materiales reside en la diferencia de la distribución del tamaño de partículas, tendiendo a ser más grueso el CEM 3.

Con el CEM 3 se realizó el mismo proceso de tamizado utilizado para el CEM 1 y el CEM 2. Una vez se tenían las muestras tamizadas y clasificadas como fina, normal y gruesa, se procedió a realizar un ensayo de DRX para después cuantificar las fases para cada una de las granulometrías del CEM 3. La cuantificación por Rietveld se determinó a partir del programa FullProf.

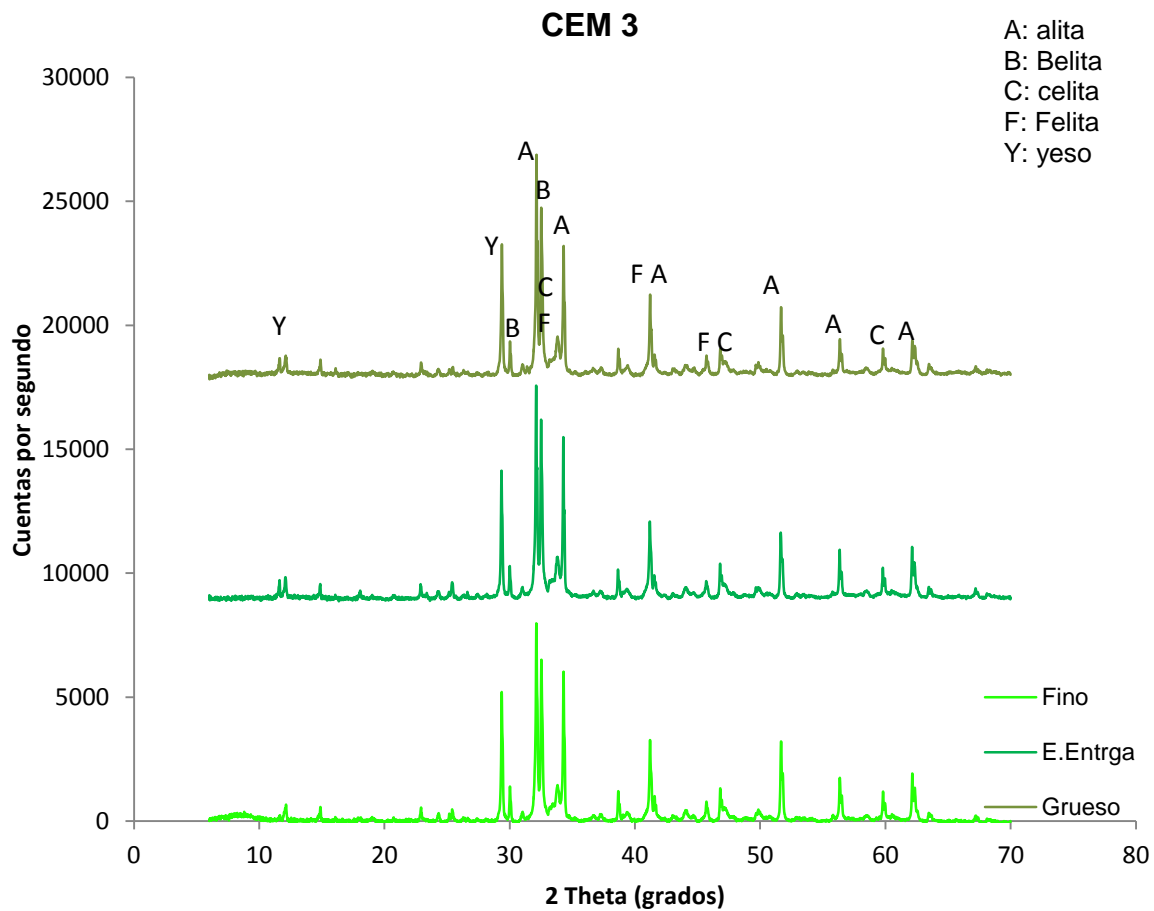
Los resultados de DRX para identificar las fases presentes en el CEM 3 en las tres granulometrías se presentan en la **Figura 6-3** y la cuantificación de las fases se muestra en la **Tabla 6-4**.

Así como en los otros dos cementos, se obtiene un cambio en la composición mineralógica del material al realizar el proceso de tamizado. Se observa principalmente un cambio en el contenido del C<sub>3</sub>A durante el proceso de tamizado, incrementando esta fase en la medida en que aumenta el tamaño de partícula del material. Se puede notar un cambio en el

contenido de  $C_3S$  como resultado del tamizado, variando hasta casi 7 puntos porcentuales entre el material de granulometría fina y el de granulometría gruesa.

Esta diferencia es importante, porque se ha podido identificar que la retracción química está principalmente influenciada por la composición mineralógica del cemento. De esta forma será posible verificar el modelo hallado con tres mineralogías distintas y tres distribuciones diferentes de tamaño de partícula.

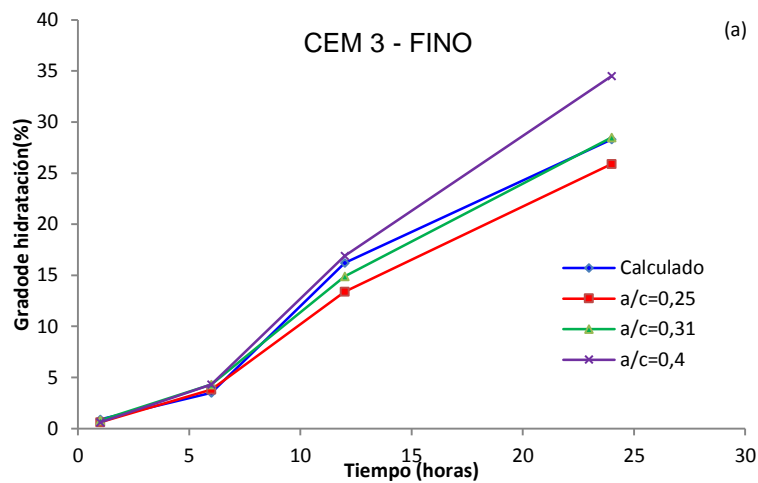
Figura 6-3. DRX para CEM 3 después de ser tamizado

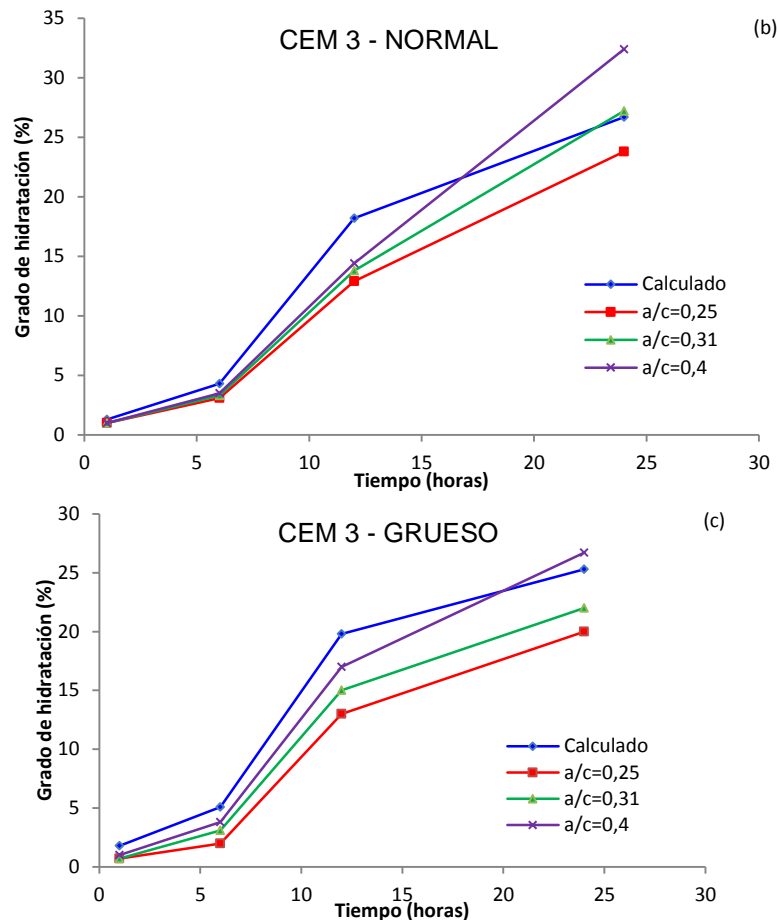


**Tabla 6-4.** Cuantificación por Rietveld para CEM 3

|                                 | Fino (%) | E.Entrega(%) | Grueso(%) |
|---------------------------------|----------|--------------|-----------|
| C <sub>3</sub> S                | 66,57    | 64,62        | 59,64     |
| C <sub>2</sub> S                | 21,54    | 17,8         | 17,5      |
| C <sub>3</sub> A                | 5,13     | 11,33        | 14,26     |
| C <sub>4</sub> AF               | 4,1      | 4,64         | 3,76      |
| Yeso                            | 2,66     | 1,61         | 2,14      |
| R <sub>wp</sub> /R <sub>e</sub> | 2,28     | 2,29         | 2,27      |

Así como se había realizado en los otros dos tipos de cemento, para la granulometría en el estado de entrega del CEM 3 se determinó, siguiendo la norma ASTM C 305, la relación  $a/c$  para consistencia normal, la cual dio un valor de 0,25. En las tres granulometrías del CEM 3 se realizaron ensayos de calorimetría isotérmica utilizando como relaciones  $a/c$  0,2, 0,25 y 0,4. Con los resultados obtenidos del calor acumulado para las mismas horas de estudio analizadas en el CEM 1 y el CEM2, se halló el grado de hidratación para cada condición. Esto permite evaluar el modelo hallado para tres granulometrías diferentes, tres relaciones  $a/c$  distintas en materiales con diferencias en su composición mineralógica. La comparación del grado de hidratación determinado experimentalmente y el obtenido mediante la aplicación del modelo construido en este proyecto se presenta en **Figura 6-4**.

**Figura 6-4.** Verificación del modelo de grado de hidratación con el CEM 3

**Figura 6-4.** Verificación del modelo de grado de hidratación con el CEM 3

En la **Figura 6-4a** se observa el grado de hidratación calculado a partir del modelo obtenido y los resultados experimentales para las tres relaciones  $a/c$  empleadas en el CEM 3 de granulometría fina. De acuerdo con esta figura, puede notarse que para la relación  $a/c$  de consistencia normal (0,25) del CEM 3 en estado de entrega, el modelo corresponde muy bien con los resultados experimentales. Para una relación  $a/c$  inferior, que en este cemento corresponde a un valor de 0,2, se observa un ajuste muy cercano entre el modelo y la gráfica experimental. Para estas dos relaciones  $a/c$  esta buena correlación se presenta para las cuatro horas de estudio seleccionadas. Al analizar los resultados experimentales para una relación  $a/c$  de 0,4 y compararlos con los resultados del modelo, se encuentra que para las tres primeras horas (1, 6 y 12 horas) hay una alta precisión entre la experimentación y el modelo encontrado. Para el CEM 3 con relación  $a/c$  de 0,4 y una edad de 24 horas de hidratación, se tiene la mayor divergencia entre el modelo y la experimentación, obteniéndose en el caso del modelo un valor de 28,5 % de hidratación y



en el caso de la experimentación de 34,5 %, lo que significa una diferencia de 6 puntos, que es aceptable para aprobar el modelo planteado.

En la **Figura 6-4b** se presenta el grado de hidratación obtenido a partir del modelo y los resultados experimentales para el CEM 3 en estado de entrega y las tres relaciones a/c utilizadas. Puede notarse que para las tres primeras edades el modelo presenta valores ligeramente superiores a los obtenidos experimentalmente en todas las relaciones a/c. Para las edades de 1 y 6 horas, dicha diferencia no es apreciable. En la gráfica parece ser que la mayor diferencia se presenta para el CEM 3 en estado de entrega cuando se tiene una relación a/c de 0,25 y una edad de hidratación de 12 horas, que es de 5,3 puntos. La diferencia real más grande el grado de hidratación calculado y medido se presenta para este cemento cuando la relación a/c es de 0,4 y la edad de hidratación es 24 horas. En este caso la divergencia entre el valor calculado y el experimental es de 5,7 puntos, que es inferior a la máxima diferencia encontrada para este modelo respecto a los otros dos cementos. Para esta granulometría del CEM 3 y las relaciones a/c empleadas, puede decirse que el modelo es adecuado para las edades de hidratación estudiadas.

Al observar la **Figura 6-4c** se nota que para todas las relaciones a/c y las edades analizadas en el CEM 3 grueso, excepto para 24 horas cuando se tiene una relación a/c de 0,4, el modelo presenta resultados superiores respecto a los medidos experimentalmente. La separación más notoria entre el modelo y la experimentación se observa para 12 horas de hidratación respecto al CEM 3 grueso con una relación a/c de 0,2, que es de 6,8 puntos. De todos los datos analizados puede observarse que esta última es la mayor diferencia que hay entre el modelo y los resultados experimentales para el grado de hidratación.

De acuerdo con lo anterior, puede concluirse que el modelo obtenido para determinar el grado de hidratación, funciona de manera adecuada para un intervalo de relaciones a/c entre 0,2 y 0,4 durante las primeras 24 horas de hidratación de cementos comerciales, que puedan o no contener hasta un 15% de adición de caliza como adición mineral.

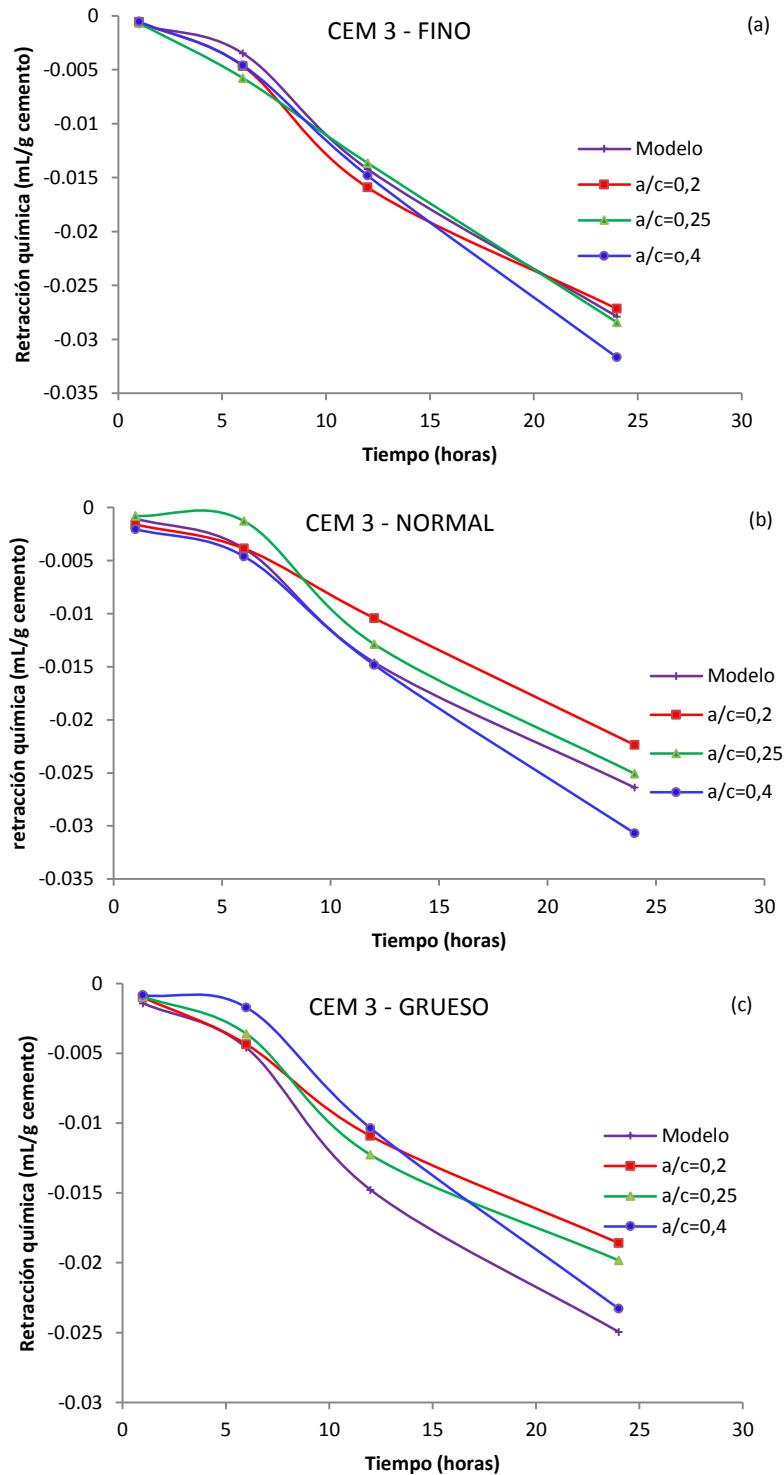
Una vez verificado el modelo de grado de hidratación y aceptado los valores arrojados por las regresiones lineales realizadas, se procede a verificar el modelo para la retracción química obtenido en este estudio.

En la **Figura 6-5** se presentan los resultados de la comparación del modelo de retracción química y los resultados obtenidos para el CEM 3.

Los resultados experimentales del CEM 3 fino para todas las tres relaciones a/c y los valores calculados de retracción química usando el modelo hallado, se muestran en la **Figura 6-5a**. La comparación del modelo con los valores de retracción química obtenidos

para el CEM 3 en estado de entrega en todas las relaciones a/c empleadas, se pueden observar en la **Figura 6-5b**, mientras la **Figura 6-5c** representa la verificación del modelo de retracción química para el CEM 3 grueso.

**Figura 6-5.** Verificación del modelo de retracción química con el CEM 3



En la **Figura 6-5a** puede observarse un ajuste muy estrecho entre el modelo de retracción química obtenido y los valores hallados experimentalmente, siguiendo los parámetros de la norma ASTM C1608, para las relaciones a/c estudiadas (0,2, 0,25 y 0,4) en las cuatro edades empleadas en el análisis. En dicha figura puede notarse que los valores de retracción química son similares para todas las relaciones a/c en cada edad y el modelo representa casi un valor promedio de los valores experimentales encontrados.

En la **Figura 6-5b** se tiene una diferencia mayor entre los valores de retracción medidos, respecto a la **Figura 6-5a**. Puede notarse de la gráfica en que se compara la retracción química calculada y la medida para el CEM 3 en estado de entrega, que hay correlación adecuada entre el modelo y los resultados experimentales. A 24 horas del proceso de hidratación se encuentra la mayor diferencia entre el modelo y el CEM 3 en estado de entrega con relaciones a/c de 0,2 y 0,4. Esta diferencia es de 0,004 mL/g de cemento, que es inferior a algunos determinados en el CEM 1. Analizando los CEM 3 fino y normal, puede decirse que el modelo muestra una tendencia clara de cuál es el comportamiento frente a la retracción química de pastas de cemento fabricadas con relación a/c entre 0,2 y 0,4 durante el primer día del proceso de hidratación.

Al observar la **Figura 6-5c** se nota que la divergencia es mayor entre el modelo y los resultados experimentales para el CEM 3 grueso que para las otras dos granulometrías del CEM 3, obteniéndose casi siempre una mayor retracción con el modelo, que en los datos experimentales. En este caso, la mayor divergencia entre el modelo y la experimentación se encuentra para 24 horas de hidratación y una relación a/c de 0,2, que corresponde a 0,006 mL/g de cemento.

A partir de lo anterior puede decirse que el modelo de retracción química obtenido en este trabajo da una buena aproximación de la contracción que presenta un cemento sin adición y hasta con 15% de adición de calcita, cuando se utilizan relaciones a/c entre 0,2 y 0,4.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, puede decirse que la formación de etringita tiene una importancia considerable en el grado de hidratación y la retracción química de pastas de cemento, durante las primeras 12 horas de hidratación. Esto se evidencia con el incremento de esta fase hasta dicho momento; después de este tiempo la velocidad de formación de esta fase disminuye. Así como la etringita aparece desde una hora de hidratación, lo hace también la portlandita, por esta razón esta fase también se debe tener en cuenta en un modelo de hidratación y de retracción química de materiales cementantes. Se observa además, que la velocidad de formación de esta fase incrementa después de 12 horas de reacción. Desde este momento comienza a aparecer también el

C-S-H y su tendencia es a incrementar de manera notoria notable; los resultados de TGA y cuantificación por Rietveld corroboran este comportamiento. Esto indica que esta fase también es fundamental en la obtención de un modelo de grado de hidratación y en uno de retracción química. Al analizar otras fases presentes, se encontró que la adición de un mineral como la calcita, tiene un efecto que no se puede desconocer, y aunque no se generen diferentes productos de hidratación a partir de esta fase, como lo muestran los ensayos de cuantificación, en los que se observa que el contenido de calcita permanece constante en el tiempo de estudio, este mineral tiene un efecto de acelerar las reacciones, al facilitar la nucleación heterogénea de fases como el  $C_3A$  y el  $C_3S$  en las primeras horas de hidratación. Este fenómeno se refleja en el modelo hallado para grado de hidratación, así como en el obtenido para retracción química.

Teniendo en cuenta lo anterior y los resultados obtenidos en el *software* estadístico *Statgraphics*, las fases anhidras deben ser las consideradas para la construcción de un modelo tanto de grado de hidratación, como de retracción química. Hasta ahora, dentro de la literatura encontrada para la elaboración de este proyecto, no se había considerado en modelos de este tipo, el efecto que tiene la calcita como adición mineral. De esta forma, un aporte de este trabajo radica en tener un modelo para grado de hidratación y un modelo para retracción química de pastas de cemento, que consideren la presencia de la calcita, así como la obtención de nuevos coeficientes para las otras fases importantes en el proceso de hidratación del cemento durante el primer día.

Según esto, se encuentra que en este trabajo se pudo construir un modelo mejorado para grado de hidratación hasta 24 horas de reacción, evidenciando la relevancia que tienen el  $C_3A$ , el  $C_3S$  y la calcita, si esta está presente, para un día de análisis. Se corroboró lo planteado por Lea (2003), en cuanto a la falta de efecto que tiene el  $C_2S$  en este tiempo de estudio. Es así como se pudo hallar un modelo de grado de hidratación y otro de retracción química para pastas de cemento que considere la presencia de dicho mineral. Así mismo, es necesario tener en cuenta que estos modelos tienen validez para una relación *a/c* entre 0,2 y 0,4 y para cementos con partículas entre 38 y 75  $\mu m$ . El modelo planteado también muestra claramente, que para las granulometrías y relaciones *a/c* analizadas, la magnitud de la retracción química no depende de estos parámetros. El parámetro fundamental que se debe tener en cuenta es la composición mineralógica del cemento, incluyendo sus adiciones minerales.

# 7 Conclusiones y recomendaciones

## 7.1 Conclusiones

En este capítulo de la investigación se muestran las conclusiones halladas durante el desarrollo del proyecto y se presentan también unos posibles trabajos futuros, que se podrían realizar a partir de los resultados de este proyecto.

1. Se pudo construir un modelo semi-empírico matemático que correlaciona la retracción química con el proceso de hidratación de pastas de cemento en edad temprana, mostrando que no solo son importantes las fases AFt en el tiempo de análisis, sino toda la evolución de la microestructura que es función de la composición mineralógica del material.
2. Se evidenció que aunque para las primeras 24 horas de hidratación y en el intervalo de relaciones a/c utilizadas (0,2 – 0,4), la relación a/c pueden incrementar el grado de hidratación de una cemento en edad temprana, el factor que domina este fenómeno es la mineralogía del material cementante.
3. El incremento en el tamaño de partícula de una material cementante desacelera el proceso de hidratación, haciendo que el grado de hidratación hacia el final de 24 horas sea menor en cementos más gruesos.
4. La etringita es la fase hidratada que gobierna el proceso de retracción química durante las primeras 12 horas de hidratación, pero cuando el análisis se hace hasta 24 horas, se observa que las fases de hidratación producto de la hidratación del  $C_3S$  tienen un efecto que no se puede despreciar y que, incluso, puede ser superior al de la etringita en las últimas 12 horas.
5. La retracción química es función netamente de la composición mineralógica de un cemento y no de la relación a/c utilizada en la hidratación de este material.
6. La cuantificación de fases en materiales cementantes anhidros utilizando el método de Rietveld arroja resultados coherentes y puede ser una herramienta de alta utilidad, principalmente para determinar el contenido de las fases principales; cuando se evalúan materiales cementante hidratados en edad temprana, los resultados de esta técnica debe considerarse como una tendencia y no como un valor definitivo, por la baja cristalinidad de las fases formadas.

7. El ensayo de nanoindentación es adecuado para evaluar la evolución de propiedades mecánicas de materiales asociados al cemento en edades avanzadas; en edades tempranas este tipo de ensayo presenta errores tan altos que lo invalidan para el estudio de materiales cementantes durante las primeras 24 horas de hidratación.
8. Los ensayos termogravimétricos representan una técnica útil para la caracterización de materiales cementantes en edad temprana, particularmente cuando se tiene el módulo de alta resolución que permite separar los picos solapados entre 100 y 200 °C.
9. La adición de calcita como filler de tamaño fino tienen una gran influencia en el proceso de hidratación y de retracción química del cemento Pórtland a edad temprana y cualquier modelo de hidratación y de retracción química debe considerar esta fase cuando se encuentra presente.
10. De acuerdo con los resultados termogravimétricos se encuentra que la etringita es la única fase que se encuentra presente en el intervalo entre 100 y 200 °C hasta 6 de hidratación y el C-S-H comienza a aparecer cuando el cemento tiene 12 horas de hidratación.
11. El proceso de tamizado afecta tanto el tamaño de partículas de los cementos, como su composición mineralógica. Como algunas fases son más blandas que otras, se vuelven más fáciles de moler. Esto hace que el proceso de tamizado traiga como consecuencia una modificación en la mineralogía del material.
12. La microcalorimetría es una herramienta definitiva para analizar las primeras horas de hidratación de una pasta de cemento, permitiendo tomar datos de manera continua y mediciones desde el instante que comienza la reacción entre el agua y las fases anhidras.
13. Hay una correlación directa entre el proceso de hidratación y la retracción química durante las primeras 24 horas de hidratación de un cemento. El incremento en el grado de hidratación genera un aumento en la retracción química del material. También se evidencia, correlacionando los resultados de Rietveld de cementos hidratados y los de TGA con el grado de hidratación, un aumento en la hidratación del material con la evolución microestructural.
14. Durante las primeras horas de hidratación fases como el  $C_3S$ , el  $C_3A$  y la calcita son las que dominan el proceso de hidratación y, por tanto, de retracción química en pastas de cemento.

15. En el primer día de hidratación tiene mayor efecto sobre un material cementante la retracción química que la retracción autógena, mostrando la importancia de entender cada vez más como se produce el fenómeno de contracción química.

## 7.2 Recomendaciones

1. Se recomienda realizar un estudio similar al de este proyecto, incrementando el tiempo de estudio hasta 72 horas para evidenciar en qué edad la retracción química comienza a tener un comportamiento asintótico.
2. Para determinar con mayor precisión el efecto que tiene la calcita se recomienda realizar estudios de hidratación y de retracción química variando el porcentaje y el tamaño de partículas de la adición mineralógica.
3. Debido a la sensibilidad que se tienen en los ensayos de retracción autógena, sería conveniente realizar un estudio comparativo de los diferentes ensayos que se utilizan hoy en día, buscando normalizar alguno de ellos.
4. Para disminuir los errores que se pueden presentar en la toma de los datos de los ensayos de retracción química, sería recomendable buscar una manera de automatizar el método de medida.





# Bibliografía

Araújo, J.M y Awruch, A. M (1997). Cracking safety evaluation on gravity concrete dams during the construction phase. *Computers & Structures*, Vol. 65, No. 1, 93-104,

ASTM C 305 – 12. Standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency.

ASTM C1608 – 12. Standard test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste.

Afzal, S, Shahzada, K, Fahad, M, Saeed, S, Ashraf, M. (2014) Assessment of early-age autogenous shrinkage strains in concrete using bentonite clay as internal curing technique. *Construction and Building Materials* 66, 403–409

Baquerizo; L.G, Matschei, Scrivener, K.L, Saeidpour, M, Thorell, A,Wadsö, L. (2014) Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates. *Cement and Concrete Research* 65, 85–95

Barcelo, L., Moranville, M., & Clavaud, B. (2005). Autogenous shrinkage of concrete: a balance between autogenous swelling and self-desiccation. *Cement and Concrete Research*, 35(1), 177–183.

Baroghel-Bouny V, Mounanga P, Khelidj A, Loukili, A, Rafai N. Autogenous deformations of cement pastes. Part II. W/C effects, micro–macro correlations, and threshold values. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 123 – 136

Baroghel-Bouny, V. (1996). Texture and moisture properties of ordinary and highperformance cementitious materials, Proceedings of Seminaire RILEM Benton:du Materiau a la Structure, Arles, France

Beltzung, F., & Wittmann, F. H. (2005). Role of disjoining pressure in cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 35(12), 2364–2370.

Benboudjema, F, Meftah and J,M, Torernti, F. (2005). Interaction between drying, shrinkage, creep and cracking phenomena in concrete. *Engineering Structures*, 27, 239 – 250.

Bentz, D. P y Jensen, O. M. (2004). Mitigating strategies for autogenous shrinkage cracking. *Cement & Concrete Composites* 26, 677-685.

Bentz, D. P. (2008). A review of early-age properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 196–204.

Bentz, D.P; Jensen, O.M; Hansen, K.K; Olesen, Stang, H. Haecker, C.J.(2001) Influence of cement particle-size distribution on early age autogenous strain and stresses in cement-based materials. *Journal of American Ceramic Society*, 84, (1), 129-135 (definición de química, autógena y exceso de fuerza de tracción en grietas)

Bergold S.T, Goetz-Neunhoeffler, F, Neubauer, J. (2013) Quantitative analysis of C–S–H in hydrating alite pastes by in-situ XRD. *Cement and Concrete Research* 53, 119–126.

- Bernard, O; Ulm, F-J; Lemarchand, E. (2003) A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 33, 1293–1309.
- Borrachero, M.V. Payá, J. Bonilla, M. and Monzó, J. (2008). The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials. The gypsum case. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol 91 2, 503-509
- Boshoff, W. P. y Combrinck, R (2013). Modelling the severity of plastic shrinkage cracking in concrete. *Cement and Concrete Research*, 48, 34–39
- Bost, P, Regnier, M, Horgnies, M. (2016) Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials* 113, 290–296
- Bouasker, M., Mounanga, P., Turcry, P., Loukili, a., & Khelidj, a. (2008). Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions. *Cement and Concrete Composites*, 30(1), 13–22.
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. a., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1208–1223.
- Chateigner, D (2006). Combined Analysis: structure – texture - microstructure – stresses - reflectivity determination by -ray and neutron scattering. INEL S.A, International Union of Crystallography.
- Choudhary, H.K, Anupama, A.V, Kumar, R, Panzi, M.E, Matteppanavar, S, Sherikar, B.N, Sahoo, B. (2015) Observation of phase transformations in cement during hydration. *Construction and Building Materials* 101, 122–129
- Chu, I, Kwon, S.H, Amin, M.N, Kim,J,K. (2012) Estimation of temperature effects on autogenous shrinkage of concrete by a new prediction model. *Construction and Building Materials*, 35, 171– 182
- Craeye, B, De Shutter, G, Desmet, B, Vantomme, J, Heirman, G, Vandewalle, L, Cizer, Ö, Aggoun, S, Kadri, E.H. *et al* (2010). Effect of mineral type on autogenous shrinkage of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 40, 908-913
- Darquennes, A, Staquet, S, Delplancke-Ogletree, M.P,Espion, B. (2011) Effect of autogenous deformation on the cracking risk of slag cement concretes. *Cement & Concrete Composites*, 33, 368–379.
- Darquennes, A., Espion, B., & Staquet, S. (2013). How to assess the hydration of slag cement concretes? *Construction and Building Materials*, 40, 1012–1020.
- Da Silva, W.R.L; Němeček, J; Štemberk, P. (2013) Application of multiscale elastic homogenization based on nanoindentation for high performance concrete. *Advances in Engineering Software* 62–63, 109–118.
- Davydov, D; Jirásek, M; Kopecký. (2011) Critical aspects of nano-indentation technique in application to hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 41, 20 – 29.
- De la Torre, A. G, Cabeza, A, Calvente, A, Bruque, S and Aranda, M.A.G (2001) Full Phase Analysis of Portland Clinker by Penetrating Synchrotron Powder Diffraction. *Anal. Chem.* 73, 151-156
- De La Torre, A. G, Bruque, S, Campo, J, Aranda, M.A.G. (2002). The superstructure of  $C_3S$  from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. *Cement and Concrete Research* 32, 1347–1356

- De La Torre, A. G. (2003). Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld. Tesis doctoral. Málaga – España
- De Noirfontaine, M-N, Dunstetter, F, Courtial, M, Gasecki, G, Signes-Frehel, M. (2006) Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge. *Cement and Concrete Research* 36, 54– 64
- Elgalhud, A.A, Dhir, R, Ghataora, G (2016). Limestone addition effects on concrete porosity. *Cement and Concrete Composites* 72, 222 - 234
- Esteves, P.L. (2011). On the hydration of water-entrained cement–silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes. *Thermochimica Acta* 518, 27–35
- Evju, C. and Hansen, S. (2001). Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrates. *Cement and Concrete Research*, 31, 257-261.
- Gerstig, M, Wadsö, L. (2010). A method based on isothermal calorimetry to quantify the influence of moisture on the hydration rate of young cement pastes. *Cement and Concrete Research* 40, 867– 874
- Ghabezloo, S. (2010). Association of macroscopic laboratory testing and micromechanics modelling for the evaluation of the poroelastic parameters of a hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1197–1210.
- Gill, P.S, Sauerbrunn S. R, and Crowe, B. S. (1992). High resolution thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis* Vol.38, 255-266
- Goetz-Neunhoeffler, F, Neubauer, J.(1997) Crystal structure refinement of Na-substituted  $C_3A$  by Rietveld analysis and quantification in OPC. Proc. 10th Inter.Congr. Chem of Cem. Vol. 1, 1056 – 1063
- Gualtieri, A.F. (2000). Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld+RIR method. *J. Appl. Cryst.* 33, 267±278
- Gualtieri, A.F, Viani, T, A, Montanari, C. (2006). Quantitative phase analysis of hydraulic limes using the Rietveld method. *Cement and Concrete Research* 36, 401–406
- Guillonneau, G; Kermouche, G; Bec, S; Loubert, J-L. (2014) A Simple method to minimize displacement measurement uncertainties using dynamic nanoindentation testing. *Tribology International* 70, 190–198.
- Hammer, T.A. (1999). Test Methods for Linear Measurement of Autogenous Shrinkage Before Setting. edited by Ei-ichi Tazawa, E & FN Spon, London, pp.143 - 154.
- Han, J; Pan, G; Sun, W. (2012) Elastic modulus change investigation of cement paste before and after carbonation using nanoindentation technique. *Procedia Engineering* 27, 341-347.
- Hansen, L.D. (2000) Calorimetric measurement of the kinetics of slow reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3541-3549
- Hesse, C, Goetz-Neunhoeffler, F, Neubauer, J. (2011) A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cement and Concrete Research* 41, 123–128
- Holt, E. (2001). Early age autogenous shrinkage of concrete. PhD Thesis. *Technical Research Center of Finland*.
- Holt, E. (2005). Contribution of mixture design to chemical and autogenous shrinkage of concrete at early ages. *Cement and Concrete Research*, 35, 464-472.

- Holt, E., & Leivo, M. (2004). Cracking risks associated with early age shrinkage. *Cement and Concrete Composites*, 26(5), 521–530.
- Hua, C; Acker, P; Ehrlacher, A. (1995). Analyses and models of the autogenous hardening cement paste shrinkage I. Modelling at macroscopic scale, *Cement and Concrete Research* , 25(7), 1457–1468.
- Hua, C; Ehrlacher, A; Acker, P. (1997). Analyses and models of the autogenous hardening cement paste shrinkage I. Modelling at scale of hydrating grains, *Cement and Concrete Research* , 75(2), 1457–1468.
- Hua, J, Ge; Z, Wang, K. (2014). Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. *Construction and Building Materials* 50, 657–663
- Igarashi, S., Bentur, A., & Kovler, K. (2000). Autogenous shrinkage and induced restraining stresses in high-strength concretes. *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1701–1707.
- Igarashi, S; Bentur, A; Kovler, K. (1999). Stresses and creep relaxation induced in restrained autogenous shrinkage of high-strength pastes and concrete. *Advances in Cement Research*, Vol. 11, No. 4, 169 – 177
- Jennings, H.M; Thomas, J.J; Gebrenov, J.S; Constantinides, G; Ulm, F-J. (2007) A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research* 37, 329–336
- Jiang, C, Yang, Y, Wang, Y, Zhou, Y, Ma, C (2014). Autogenous shrinkage of high performance concrete containing mineral admixtures under different curing temperatures. *Construction and Building Materials* 61, 260–269
- Jiang, Z., Sun, Z., & Wang, P. (2005). Autogenous relative humidity change and autogenous shrinkage of high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35(8) 1539-1545.
- Jones, R. C, Babcock, C. J, Knowlton, W.B. (2000) Estimation of the Total Amorphous Content of Hawai'i Soils by the Rietveld Method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:1100–1108.
- Justnes, H. (2000). Correlating the deviation point between external and total chemical shrinkage with setting time and other characteristics of hydrating cement paste. *Proceedings of the International RILEM Workshop*. 17 pp. 57 –73.
- Kristiawan, S.A (2013). Performance Criteria to Assess Shrinkage Cracking Tendency in Concrete Overlay. *Procedia Engineering* , 54, 82 – 100
- Knop, Y, Peled, A, Cohen, R. (2014). Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties *Construction and Building Materials* 71, 26–34
- Lea's Chemistry of Cement and Concrete, (2004) 4th Edition, edited by Peter C. Hewlett, Arnold, Great Britain.
- LeBail, A. (1995) Modelling the silica glass structure by the Rietveld method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 183, 39-42.
- Le Saoût, G, Kocaba, V, Scrivener, K. (2011) Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research* 41 133–148
- Li, W, Huang, Z, Hu, G, Duan, W. H, Shah, S.P. (2017). Early-age shrinkage development of ultra-high-performance concrete under heat curing treatment. *Construction and Building Materials* 131, 767–774.
- Li, Y, Li, J. (2014) Capillary tension theory for prediction of early autogenous shrinkage of self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials* 53, 511–516

- Lim, S and Mondal, P. (2014). Micro- and nano-scale characterization to study the thermal degradation of cement-based materials. *Materials Characterization* 92, 15 – 25
- Loukili, A, Chopin, D, Khelidj, A, Le Touzo, J.Y. (2000). A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at an early age considering temperature history. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 915-922
- Lura, P; Jense, O.M; Breugel, K. (2003). Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 33(2), 223–232.
- Lura, P; Trtik, P; Münch, B. (2011) Validity of recent approaches for statistical nanoindentation of cement pastes. *Cement & Concrete Composites* 33, 457–465.
- Maia, L; Azenha, M; Geiker, M; Figueiras, J. (2012) E-modulus evolution and its relation to solids formation of pastes from commercial cements. *Cement and Concrete Research* 42, 928–936.
- McCusker, L. B, Von Dreele, R. B, Cox, D. E, Louër; D, Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* 32, 36-50
- Merzouki, T, Bouasker, M, Khalifa, N, Mounanga, P. (2013) Contribution to the modeling of hydration and chemical shrinkage of slag-blended cement at early age. *Construction and Building Materials* 44, 368–380
- Miller, M; Bobko, C; Vandamme, M; Ulm, F-J. (2008) Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. *Cement and Concrete Research* 38 467–476.
- Mishra, R.K., Tripathi, R.K., Dubey, V. (2016) Early age shrinkage pattern of concrete on replacement of fine aggregate with industrial by-product. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 9, 386-391
- Mohr, B.J y Hood, K:L.(2010) Influence of bleed water reabsorption on cement paste autogenous deformation. *Cement and Concrete Research*, 40, 220-225
- Mokarem, D.W. (2002). Development of concrete shrinkage performance specifications. PhD thesis. *Virginia Polytechnic Institute and State University*.
- Mondal, P; Shah, S.P; Marks, L. (2007) A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 37, 1440–1444.
- Morin, V., Cohentenoudji, F., Feylessoufi, A., Richard, P. (2002). Evolution of the capillary network in a reactive powder concrete during hydration process. *Cement and Concrete Research*, 32(12), 1907–1914
- Mounanga P, Baroghel-Bouny V, Loukili A, Khelid A. (2006) Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature effects at early age and micro-macro correlations *Cement and Concrete Research* 36 110– 122
- Mounanga, P., Khelidj, A., Loukili, A., & Baroghel-Bouny, V. (2004). Predicting  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34(2), 255–265.
- McCusker, L. B, Von Dreele, R. B, Cox, D. E, Louër; D, Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* 32, 36±50
- Nadelman, E.I, Freas, D.J and Kurtis, K.E. (2015). Nano- and microstructural characterization of Portland limestone cement paste. *Nanotechnology in construction. Proceedings of NICOM 5*, 87-92.
- Němeček, J. (2009) Creep effects in nanoindentation of hydrated phases of cement pastes. *Materials Characterization* 60, 1028 – 1034

- Ozawa, T. (2000). Controlled rate thermogravimetry. New usefulness of controlled rate thermogravimetry revealed by decomposition of polyimide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 59, 375-384
- Panea, I and Hansen, W. (2005) Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis *Cement and Concrete Research* 35, 1155– 1164.
- Pang, X , Bentz, D.P, Meyer, C, Funkhouser, G.P, Darbe, R. (2013). A Comparison Study of Portland Cement Hydration Kinetics as Measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry. *Cement and concrete composites* 39, 23-32.
- Pang, X, Meyer, C, Funkhouser, G.P, Darbe, R. (2015) An innovative test apparatus for oil well cement: In-situ measurement of chemical shrinkage and tensile strength. *Construction and Building Materials* 74, 93–101.
- Pannunzio-Minner, E.V, Villegas Sanzana, M. d C, Carbonio, R.E (2003) Análisis cuantitativo en las fases presentes en cemento Pórtland y clínker por medio de análisis Rietveld de patrones de difracción de rayos X de polvos. *Materia* vol. 8, N° 3, 270-276
- Piasta, W, Sikora, H. (2015) Effect of air entrainment on shrinkage of blended cements concretes. *Construction and Building Materials* 99, 298–307
- Pichler, C; Lackner, R; Mang, H.A. (2007). A multiscale micromechanics model for the autogenous-shrinkage deformation of early-age cement-based materials. *Engineering Fracture Mechanics* 74 34–58
- Teresa M. Pique, T.A, Vazquez, A, Dias, R, Filho, T. (2017) Use of simple non-destructive techniques to evaluate the hydration reactions of PVA-modified cement pastes. *Construction and Building Materials* 133, 340–347.
- Ramachandran V.S, Paroli R.M, Beaudoin JJ, Delgado AH. (2003). *Thermal analysis of construction materials*. Building materials series. New York: Noyes Publications; 679p
- Riesen R. (1998) Adjustment of heating rate for maximum resolution in TG and TMA (MaxRes). *Journal of Thermal Analysis*. 53, 365-374
- Ruan, C.D, Ward, C.R (2002). Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Rietveld methods. *Applied clay science* 21, 227 – 240
- Sanahuja, J, Dormieux, L, Chanvillard, G. (2007) Modelling elasticity of a hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research* 37, 1427–1439.
- Sant, G, Lura, P, Weiss, J. (2005). Measurement of Volume Change in Cementitious Materials at Early Ages: Review of Testing Protocols and Interpretation of Results. *Transportation Research Board* 1-19
- Schröfl, C; Mechtcherine, V and Gorges, M. (2012) Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage. *Cement and Concrete Research*, 42, 865–873
- Scrivener, K.L, Füllmann, T, Gallucci, E, Walent, G, Bermejo. E. (2004) Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research* 34, 1541–1547
- Shen, D, Wang, X, Cheng,D, Zhang, J, Jiang, G. (2016) Effect of internal curing with super absorbent polymers on autogenous shrinkage of concrete at early age. *Construction and Building Materials* 106, 512–522

- Slowik, V; Hübner, T; Schmidt, M; Villmann, B. (2009). Simulation of capillary shrinkage cracking in cement-like materials. *Cement and Concrete Composites*, 31(7), 461–469.
- Slowik, V; Schmidt, M; Fritzsche, R. (2008). Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value. *Cement and Concrete Composites*, 30(7), 557–565.
- Šmilauer, V; Bittnar, Z. (2006) Microstructure-based micromechanical prediction of elastic properties in hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research* 36, 1708–1718.
- Snellings, R, Bazzoni, A, Scrivener, K. (2014) The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis *Cement and Concrete Research* 59 139–146
- Tang, S.W, Li, Z.J. Shao, H.Y, Chen, E. (2014). Characterization of early-age hydration process of cement pastes based on impedance measurement. *Construction and Building Materials* 68, 491–500
- Tazawa, E. y Miyazawa, S. (1995). Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(2), 281–287.
- Taylor, H.F.(1997) *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford, New York, pp. 199.
- Thongsanitgarn, P, Wongkeo, Chaipanich, A, Poon, C.S (2014). Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size *Construction and Building Materials* 66, 410–417
- Tobón, J.I, Payá, J, Borrachero, M.V, Restrepo, O.J. (2012) Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. *Construction and Building Materials* 36, 736–742 (a)
- Tobón, J.I, Payá, J, Borrachero, M.V, Soriano, L, Restrepo, O.J (2012). Determination of the optimum parameters in the high resolution thermogravimetric analysis (HRTG) for cementitious materials. *J Therm Anal Calorim* 107, 233–239 (b)
- Trtik, P; W. Münch, B; Lura, P. (2009) A critical examination of statistical nanoindentation on model materials and hardened cement pastes based on virtual experiments. *Cement & Concrete Composites* 31, 705–714.
- Turcry, P y Loukili, A (2002). Autogenous and thermal deformations of low water/cement ratio cement paste at early age. *15th ASCE Engineering Mechanics Conference*. June 2-5 Columbia University, New York, NY
- Turcry, P; Loukili, A; Barcelo, L; Casabonne, J.M. (2002). Can the maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage and thermal deformation of a cement paste at early age? *Cement and Concrete Research*, 32(9), 1443–1450.
- Tydliát, V, Zakoutský, J, Schmieder, M, Černý, R. (2012) Application of large-volume calorimetry for monitoring the early-stage hydration heat development in cement-based composites as a function of w/c. *Thermochemica Acta* 546, 44– 48
- Ulm, F-J; Vandamme, M; Jennings, H.M; Vanzo, J; Bentivenga, M; Krakowiak, K.J; Constantinides, G; Bobko, C.P; Van Vliet, K.J. (2010) Does microstructure matter for statistical nanoindentation techniques? *Cement & Concrete Composites* 32, 92–99.
- Velez, K, Maximilien, S, Damidot, D, Fantozzi, G, Sorrentino, F. (2001) Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* 31, 555-561
- Venkovic, N., Sorelli, L., Sudret, B., Yalamas, T., & Gagné, R. (2013). Uncertainty propagation of a multiscale poromechanics-hydration model for poroelastic properties of cement paste at early-age. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 32, 5–20.

- Wadsö, L, Arndt, M. (2016). An international round robin test on isothermal (conduction) calorimetry for measurement of three-day heat of hydration of cement. *Cement and Concrete Research* 79,316–322
- Wehbe, Y, Ghahremaninezhad, A. (2017) Combined effect of shrinkage reducing admixtures (SRA) and superabsorbent polymers (SAP) on the autogenous shrinkage, hydration and properties of cementitious materials. *Construction and Building Materials* 138, 151–162
- Winburn, R.S.(2003) Rietveld analysis of complex mixtures. What can we do? *Advances in X-ray Analysis*, Volume 46, 210 – 219.
- Wittmann,F.H (2004). Shrinkage mechanisms and durability. *Curso*.
- Xi, Y and Jennings, H.M. (1997). Shrinkage of cement paste and concrete modelled by a multiscale effective homogeneous theory. *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, Vol 30, July 1997. 329-339.
- Xu, Q, Hu, J, Ruiza, M, Wang, K, Ged, Z. (2010). Isothermal calorimetry tests and modeling of cement hydration parameters. *Thermochimica Acta* 499, 91–99
- Ylmén a, R, Wadsö, L, Panas, I. (2010) Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research* 40 1541–1546
- Yodsudjai, W y Wang, K. (2013) Chemical shrinkage behavior of pastes made with different types of cements. *Construction and Building Materials* 40, 854–862.
- Yoo, D.Y, Park, J.J, Kim, S.W, Y, Y.S. (2013). Early age setting, shrinkage and tensile characteristics of ultra high performance fiber reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 41, 427–438.
- Zanier, A. (2001) High-resolution tg for the characterization of diesel fuel additives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 64, 377.384
- Zhang, T, Gao, P, Luo, R, Guo, Y, Wei, J, Yu, Q. (2013) Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method. *Construction and Building Materials* 48, 662–669.
- Zhu, W; Huhges, J; Bicanic, N; Pearce, C.J. (2007) Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. *Materials Characterization* 58, 1189–1198.