



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO E INVESTIGACIÓN

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS CEMENTANTES CON
REEMPLAZO DE ESCORIA DEL ALTO HORNO PARA LA INDUSTRIA PETROLERA**

Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias en
Metalurgia y Materiales

Presenta:

M. en C. Reyna Sánchez Ramírez

Directores de Tesis:

Dra. Manuela Díaz Cruz

Dr. Sebastián Díaz de la Torre



Septiembre 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 14 del mes de Septiembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS CEMENTANTES CON REEMPLAZO DE ESCORIA DE ALTO HORNO PARA LA INDUSTRIA PETROLERA”

Presentada por el alumno:

SÁNCHEZ
Apellido paterno

RAMÍREZ
Apellido materno

REYNA
Nombre(s)

Con registro:

B	0	5	1	7	0	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. SEBASTIAN DÍAZ DE LA TORRE

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ



DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DR. ENRIQUE ROCHA RANGEL

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. HEBERTO BALMORI RAMÍREZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 19 del mes Septiembre del año 2011 ,
el (la) que suscribe M. en C. Reyna Sánchez Ramírez alumno (a) del Programa de
Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro B051707 ,
adscrito a Sección de Estudios de Postgrado e Investigación de la Escuela Superior de
Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente
trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. Manuela Díaz Cruz y cede los derechos del trabajo
intitulado Desarrollo y Caracterización de Compósitos Cementantes con Reemplazo de
Escoria de Alto Horno para la Industria Petrolera , al Instituto Politécnico Nacional para su
difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del
trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido
escribiendo a la siguiente dirección rsanchez00@gmail.com . Si el permiso se
otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


M. en C. Reyna Sánchez Ramírez

Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por haberme permitido formarme en sus aulas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico (Reg 176411) con la beca de doctorado y extensión a beca de movilidad durante los años 2005 a 2009.

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores por la beca otorgada durante los años 2005 a 2008.

Al Grupo de Análisis de Integridad de Ductos, por el apoyo económico brindado durante 2005 a 2008.

Al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, en especial al grupo de Síntesis, Caracterización y Reciclado de Materiales, en el cual se realizó la primera parte de este trabajo, bajo la dirección y apoyo de las Doctoras Fracisca Puertas Maroto y Marta Palacios Arevalo, así como por su apoyo para que tomara el Diplomado en Química del Cemento en sus instalaciones; muchas gracias aprendí mucho de ustedes.

A Pemex – PEP Activo Samaria de Reforma, Chis., especialmente al Ing. Juan Angel Andrade Jefe del Laboratorio de Cementaciones y a todo su equipo humano, en el cual se realizó la segunda parte de esta investigación. Gracias por confiar en mí y en esta propuesta de material cementante.

A las compañías Altos Hornos de Mexico y Cementos Holcim Apasco, por proporcionar el material con el cual se realizó este trabajo. Especialmente al laboratorio de calidad de la planta de Holcim Apasco de Macuspana Tabasco por

permitirme además realizar las pruebas de resistencia a la compresión durante la segunda parte de este trabajo.

A la Dra. Guillermina González Mancera del Laboratorio de Microscopia de Barrido de la Facultad de Química Anexo D de la UNAM por enseñarme los rudimentos de la microscopia y permitirme obtener las imágenes presentadas durante la segunda parte de esta tesis.

A mis asesores Dra. Manuela Díaz Cruz y Dr. Sebastian Díaz de la Torre, por su labor invaluable, sin el cual este trabajo no hubiera tocado a su fin.

A mis sinodales los Doctores, Carlos Gómez Yáñez, Enrique Rocha Rangel Heberto Balmori Ramírez y especialmente a la Dra. Lucia Tellez por medio de quién pude establecer el contacto para que me aceptaran en el Instituto Torroja. Gracias por todo su apoyo, comentarios y correcciones los cuales enriquecieron este trabajo de investigación.

INDICE GENERAL

Abstract	1
Resumen	3
Introducción	5
Objetivos	7
Objetivo General	7
Objetivos Específicos	7
Capítulo 1 Antecedentes	8
1.1 Hidratación del cemento portland	8
1.1.1 Silicato tricálcico	9
1.1.2 Silicato dicálcico	11
1.1.3 Aluminato tricálcico	13
1.1.4 Aluminoferrito de calcio	14
1.1.5 Hidratación del cemento Pórtland	14
1.1.5.1 El primer período de hidratación	14
1.1.5.2 Período medio de hidratación	16
1.1.5.3 Último periodo de hidratación	16
1.1.6 Estructura del gel CSH	17
1.2 Cementos alcalinos	18
1.3 Activación alcalina de materiales ricos en SiO ₂ y CaO: Escorias de alto horno	18
1.3.1 Composición química y mineralógica	20
1.3.2 Estructura de la escoria granulada de alto horno	21
1.3.3 Reactividad hidráulica	22
1.3.4 Hidratación de la EAHG	24
1.4 Cementación de pozos petroleros	28
1.4.1. Cementación primaria	28
1.4.2. Tubería conductora	30
1.4.3. Tubería Superficial	31
1.4.4 Tubería intermedia	32
1.4.5 Tubería de Explotación	32
1.5 Causas de las fallas de la cementación primaria	33
1.6 Efectos de los fluidos de perforación y de contaminación en los cementos	33
1.7 Espaciadores y/o cemento no densificados	34
1.8 Empleo de la escoria de alto horno en la cementación de pozos petroleros	36
1.8.1 Cementación a presión	36
1.8.2 Cementación en zonas salinas	37
1.8.2 Cemento resistentes al CO ₂	37
1.8.4 Pozos de gas de alta presión y alta temperatura	38
1.8.5 Cementos espumados	38

1.8.6 Inyección de vapor	38
1.8.7 Tratamiento de los cementos de construcción	39
1.9 Aditivos para la cementación	39
1.9.1 Aceleradores	39
1.9.2 Retardadores	40
1.9.3 Extensores	42
1.9.4 Tierras diatomáceas	42
1.9.5 Sílice	42
1.9.6 Agentes espesantes	43
1.9.7 Dispersantes	43
1.9.8 Agentes de controladores de pérdida de fluido	44
1.10 Modelación del comportamiento reológico	46
1.10.1 Factores que afectan la reología	46
1.10.2 Fluidos newtonianos	46
1.10.3 Fluidos no Newtonianos	47
1.10.3.1 Ley de potencias	47
1.10.3.2 Fluidos de Plástico de Bingham	48
1.10.3.3 Fluidos de Hershel–Buckley	49
Capítulo 2 Desarrollo Experimental	50
2.1 Primera parte	50
2.1.1. Caracterización de materiales de partida	50
2.1.1.1. Determinación de la composición química	50
2.1.1.2 Determinación del peso específico.	51
2.1.1.3 Determinación superficie específica	51
2.1.1.4 Análisis de espectroscopia infrarroja	51
2.1.1.5 Análisis de difracción de rayos X	51
2.1.2 Composiciones propuestas	51
2.1.3 Estudio de la hidratación	52
2.1.3.1 Estudios de calorimetría de conducción isotérmica	52
2.1.3.2. Análisis fase solida	53
2.1.3.2. Análisis fase líquida	53
2.1.4 Ensayos mecánicos	54
2.1.4.1 Resistencia a la flexión y compresión	54
2.1.4.2. Determinación modulo elástico	54
2.2 Segunda parte	55
2.2.1 Estudio del efecto de la adición de aditivos en las propiedades de la lechada.	55
2.2.1.1. Preparación y acondicionamiento de las lechadas.	55
2.2.1.2. Parámetros reológicos: Viscosidad plástica y punto de cedencia	56
2.2.1.3 Agua libre	56
2.2.1.4. Valor de filtrado	56

2.2.1.5 Tiempo bombeable	57
2.2.2 Aditivos para la cementación	58
2.2.3 Diseño de Gabinete para profundidades de 1000m, 2000 y 4000m	59
2.2.3.1 Condiciones de pozo petrolero	59
2.2.3.2 Resistencia a la compresión	59
2.2.4 Caracterización de lechadas fraguadas	60
2.2.4.1 Análisis de espectroscopia infrarroja	60
2.2.4.2 Análisis de difracción de rayos X	60
2.2.4.3 Análisis de microscopia electrónica de barrido	61
Capítulo 3 Análisis de Resultados	62
3.1 Primera parte	62
3.1.1. Caracterización de materiales de partida	62
3.1.1.1 Cemento H	62
3.1.1.2 Escoria Granulada de Alto Horno	65
3.1.2 Estudio de la hidratación	68
3.1.2.1 Estudios de calorimetría de conducción isotérmica	68
3.1.2.2 Extracción de la fase acuosa	69
3.1.2.2.1 Análisis fase acuosa	69
3.1.2.2.2 Análisis fase sólida	71
Análisis de Difracción de Rayos X	71
Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier	74
Análisis SEM/EDX	78
3.1.3.3 Ensayos mecánicos	79
Resistencia a la flexión y compresión	79
Determinación modulo elástico	81
3.2 Segunda parte	82
3.2.1 Efecto de la adición de aditivos en las propiedades de la lechada.	82
3.2.2. Diseño de lechadas.	84
3.2.3 Ensayos de Resistencia a la compresión	89
3.2.4 Caracterización de los productos de hidratación	91
3.2.4.1 Análisis de difracción de rayos X	91
3.2.4.2 Análisis de espectroscopia infrarroja	94
3.2.4.3 Análisis de microscopia electrónica de barrido	96
4. Discusión de Resultados	102
4.1 Primera parte	102
4.1.1 Hidratación del cemento H	102
4.1.2 Hidratación de la escoria granulada de alto horno activada por silicato sódico	105
4.1.3 Hidratación de las mezclas Cemento H/Escoria granulada de alto horno con y sin activación.	105
4.1.4 Morfología y composición del gel C-S-H formado	106

4.1.5 Desarrollo de resistencias mecánicas	107
4.2 Segunda parte	108
4.2.1 Reología	108
4.2.1.1 Viscosidad y punto de cedencia	109
4.2.1.2 Agua libre y sedimentación	111
4.2.2 Hidratación (tiempo bombeable)	112
4.2.2.1 Cloruro de calcio	112
4.2.2.2 Lignosulfonatos	113
4.2.3 Microestructura y productos de hidratación	114
Conclusiones	115
Bibliografía	118

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Progreso de la hidratación del Silicato tricálcico a temperatura ambiente</i>	10
<i>Figura 2. Cinética de hidratación típica de los minerales del clínquer puro.</i>	12
<i>Figura 3. Desarrollo de la microestructura durante la hidratación del cemento Pórtland.</i>	15
<i>Figura 4. Evolución de la velocidad de calor a 20°C para un cemento Pórtland típico.</i>	17
<i>Figura 5 Representación esquemática de la estructura del CSH.</i>	26
<i>Figura 6 Cementación primaria</i>	30
<i>Figura 7 Estructura química del lignosulfonato de Calcio</i>	41
<i>Figura 8 Estructura química de la hidroxietilcelulosa</i>	45
<i>Figura 9. Ubicación de los compósitos propuestos en el Diagrama $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.</i>	52
<i>Figura 10. (a) Calorímetro de conducción en un Thermometric TAM Air, (b) vial con la muestra mezclada.</i>	52
<i>Figura 11. Equipo para la extracción de fase acuosa (a) Representación esquemática (b) Fotografía.</i>	53
<i>Figura 12. Determinación de las propiedades mecánicas (a) máquina para los ensayos de flexión (lado izquierdo) y para ensayos de compresión (lado derecho), (b) probetas de 4x4x16 cm</i>	54
<i>Figura 13 Mezcladora Modelo 3060 Marca Chandler para preparación de la pulpa</i>	55
<i>Figura 14. Consistómetro atmosférico Marca Chandler Modelo 1200 para acondicionamiento de pulpa</i>	55
<i>Figura 15 Viscosímetro Modelo 3500 Marca Fann</i>	56
<i>Figura 16. Filtro prensa Marca NL Baroid</i>	57
<i>Figura 17 Consistómetro a presión Modelo 8240 Marca Chandler</i>	57
<i>Figura 18. Equipo para la medición de la resistencia a la compresión (a) Baño con control de temperatura Julaba Controls, (b) Molde de latón de 2"x2"x2" (c) Prensa Toni Technick</i>	59
<i>Figura 19. Distribución de tamaño de partícula del cemento H (a) distribución modal, (b) distribución acumulativa.</i>	63
<i>Figura 20 Difractograma del cemento H anhidro</i>	64
<i>Figura 21 Espectro IR del cemento H anhidro</i>	64
<i>Figura 22. Distribución de tamaño de partícula de la escoria (a) distribución modal, (b) distribución acumulativa.</i>	66
<i>Figura 23 Difractograma escoria granulada anhidra</i>	67
<i>Figura 24 Espectro IR escoria granulada</i>	67
<i>Figura 25. Velocidad de evolución de calor (a) lechadas mezcladas con agua descarbonatada (b) lechadas mezcladas con $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 3.5%</i>	68
<i>Figura 26. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100C-A</i>	72
<i>Figura 27. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 80C20E-DA</i>	73
<i>Figura 28. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 70C30E-DA</i>	73
<i>Figura 29. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100E-DA.</i>	74
<i>Figura 30. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100C-A</i>	75
<i>Figura 31. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 80C20E-DA</i>	76
<i>Figura 32. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 70C30E-DA</i>	77
<i>Figura 33. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100E-DA</i>	78
<i>Figura 34. Micrografías obtenidas por SEM de las lechadas curadas a 20°C durante 28 días (a) 100C-A a x3500, (b) 80C20E-DA x2000, (c) 70C30E-DA x2000 y (d) 100E-DA x1000.</i>	79
<i>Figura 35 Evolución de las resistencias mecánicas de probetas curadas a 20°C durante 2 y 28 día (a) Resistencia a la compresión (b) Resistencia a la Flexión.</i>	81
<i>Figura 36 Reología de lechadas de 1.6g/cm^3 a 38°C</i>	82

<i>Figura 37 Reología de lechadadas de 1.95 g/cm³ a 38°C</i>	83
<i>Figura 38 Reología de lechadadas de 2.00 g/cm³ a 60°C</i>	83
<i>Figura 39 Reología de lechadadas de 1.75 g/cm³ a 80°C</i>	84
<i>Figura 40 Reología de lechadas de 1.87 g/cm³ a 80°C</i>	84
<i>Figura 41. Ejemplo de grafica obtenida en la determinación del tiempo bombeable</i>	89
<i>Figura 42. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.60g/cm³</i>	91
<i>Figura 43. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.95g/cm³</i>	92
<i>Figura 44. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 2.00g/cm³</i>	92
<i>Figura 45. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.75g/cm³</i>	93
<i>Figura 46. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.87g/cm³</i>	93
<i>Figura 47. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.60 g/cm³</i>	94
<i>Figura 48. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.95 g/cm³</i>	94
<i>Figura 49. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechadas de 2.0g/cm³</i>	95
<i>Figura 50. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.75 g/cm³</i>	96
<i>Figura 51. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.87 g/cm³</i>	96
<i>Figura 52. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Samaria 844 1.60g/cm³ (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E</i>	97
<i>Figura 53. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Samaria 844 1.95g/cm³ (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E</i>	98
<i>Figura 54. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Oxiacaque 101 2.00g/cm³ (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E</i>	99
<i>Figura 55. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Iride 5108 1.75g/cm³ (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E</i>	100
<i>Figura 56. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Iride 5108 1.87g/cm³ (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E</i>	101
<i>Figura 57. Espectros FTIR de los precipitados encontrados en la fase acuosa de 100E – DA a 6 y 24hr comparado con el del Na₂SiO₃·9H₂O</i>	104
<i>Figura 58. Cuentas obtenidas de DRX de las lechadas 100C-A, 80C20E-DA y 70C30-DA a 7 días de curado a 20°C, con respecto al porcentaje de Na₂SiO₃·9H₂O adicionado</i>	106
<i>Figura 59. Relación atómica Ca/Al vs Ca/Si de los análisis EDX del gel C-S-H después de 28 días de hidratación</i>	107
<i>Figura 60. Variación de la viscosidad plástica con respecto a la densidad de la lechada.</i>	109

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Composición típica de las EAHG ^[5]</i>	20
<i>Tabla 2. Composición mineralógica de las escorias ^[1]</i>	21
<i>Tabla 3. Aditivos comunes usados en lodos petroleros y sus efectos sobre la lechada de cemento</i>	34
<i>Tabla 4. Composición de los compósitos EAHG – CP</i>	51
<i>Tabla 5. Dispersante</i>	58
<i>Tabla 6. Viscosificante</i>	58
<i>Tabla 7. Controlador de filtrado</i>	58
<i>Tabla 8. Retardadores</i>	58
<i>Tabla 9. Antiespumante</i>	58
<i>Tabla 10. Condiciones de operación de los pozos seleccionados</i>	59
<i>Tabla 11 Composición química del cemento H</i>	62
<i>Tabla 12. Asignación de bandas del espectro infrarrojo del cemento H anhidro</i>	65
<i>Tabla 13. Composición química de la escoria de alto horno granulada</i>	65
<i>Tabla 14 Asignación de bandas del espectro de infrarrojo de la escoria granulada</i>	67
<i>Tabla 15. Datos calorimétricos</i>	69
<i>Tabla 16. Análisis químico de la fase acuosa extraía</i>	71
<i>Tabla 17. Asignación de las bandas de FTIR para el 100C</i>	75
<i>Tabla 18. Asignación de las bandas de FTIR para el 80C20E-DA</i>	76
<i>Tabla 19. Asignación de las bandas de FTIR para el 70C30E-DA</i>	77
<i>Tabla 20. Asignación de las bandas de FTIR para el 100 E–DA</i>	78
<i>Tabla 21. Relaciones atómicas</i>	80
<i>Tabla 22. Resistencia a la compresión a 2 días de curado y 38 y 60°C.</i>	80
<i>Tabla 23. Módulo de Young obtenido a 28 días de curado</i>	82
<i>Tabla 24. Variables reológicas de lechadas de 1.6g/cm³</i>	82
<i>Tabla 25. Variables reológicas de lechadas de 1.95g/cm³</i>	83
<i>Tabla 26. Variables reológicas de lechadas de 2.00 g/cm³</i>	83
<i>Tabla 27. Variables reológicas de lechadas de 1.75 g/cm³</i>	84
<i>Tabla 28. Variables reológicas de lechadas de 1.87 g/cm³</i>	84
<i>Tabla 29 Diseño para lechada 1.6 g/cm³</i>	85
<i>Tabla 30 Diseño para lechada 1.95 g/cm³</i>	86
<i>Tabla 31 Diseño para lechada 2.0 g/cm³</i>	86
<i>Tabla 32 Diseño para lechada 1.75 g/cm³</i>	87
<i>Tabla 33 Diseño para lechada 1.87 g/cm³</i>	87
<i>Tabla 34. Propiedades observadas en los diferentes diseños ajustados</i>	88
<i>Tabla 35. Resistencia a la compresión para los diseños ajustados curados a la TEF del pozo durante 1 y 7 días</i>	90

ABSTRACT

In this work, cementitious composites were developed by adding granulated blast furnace slag (ggbs) as a replacement for portland cement type H used in the isolation zonal of oil wells, to provide mechanical integrity to the well, as well as prevent the transfer of fluids from the well and surrounding formation.

This study started with the evolution of hydration and mechanical strength of the composites. For this purpose, were prepared composites with H cement–ggbs (20 and 30%) using sodium silicate at 5% by weight of slag. The performance of these composites were compared at the same time, without replacement H cement slag composites without activation and activated with sodium silicate. From these results, it was determined that the addition of sodium silicate, not only did not contribute to the development of strength, but there was a delay in the processes of hydration of all the composites that were hydrated in presence. This is due to saturation of the mixing water with ions $[\text{SiO}_4]^{-4}$. In terms of hydration products, in all cases was found gel C-S-H with varying amounts of portlandite (CH) and in some cases the presence of calcite due to carbonation of the samples. In the case of activated slag hydration of alkali, the hydration products found were gel C-S-H and calcite.

In the second part of this work, just were consider composites without activation. The rheology of the blends was studied varying the fineness of cement and the proportion of the slag. It was found that, at low slurry densities (1.60 and 1.75 g/cm^3) the addition of slag, allowing better control of the rheology of the same, but were delayed while the hydration process, this means that, thickness time were lengthened up to 150 % despite doubling the initial requirement of the accelerator (CaCl_2).

When high-density slurries (1.87, 1.90 and 2.0 g/cm³) were worked, the addition of slag did not influence both the rheology of the slurry and the particle size reduction of the cement. However, it accelerated the hydration process and the requirement tripled retarder.

Regarding the development of mechanical strength of the composites was found that the addition of ggbs in all cases, promoted the development of mechanical strength. However, the hydration products of these slurries were again gel C-S-H, portlandite and calcite.

These results confirm that the addition of ggbs as a replacement of cement by up to 20 % for slurries designed for high and low temperatures as well as high and low densities, allows good control of the rheology of the slurry and the time without increasing bumbleable the demand for additives. On the other hand, when cement is used more finesse, replacement allowed for high temperatures may be up to 30% allowing the economy in the addition of additives.

RESUMEN

En este trabajo, se desarrollaron compósitos cementantes adicionando escoria granulada de alto horno (eahg) como reemplazo del cemento portland tipo H utilizado en el aislamiento zonal de pozos petroleros, con el fin de brindar integridad mecánica al pozo, así como, evitar la transferencia de fluidos entre el pozo y la formación circundante.

Se inició, estudiando la hidratación y evolución de la resistencia mecánica de los compósitos. Para lo cual, se prepararon mezclas cemento H – eahg (20 y 30%) utilizando silicato de sodio al 5% en peso de escoria. El desempeño de estos compósitos se comparó al mismo tiempo, con el cemento H sin reemplazo de escoria, compósitos sin activación y escoria activada con silicato sódico. A partir de estos resultados, se determinó que la adición del silicato sódico, no solo no contribuyó al desarrollo de resistencia mecánica, sino que se observó un retraso en los procesos de hidratación de todos los compósitos que se hidrataron en presencia del mismo. Esto debido a la saturación del agua de mezclado con iones $[\text{SiO}_4]^{-4}$. En cuanto a los productos de hidratación, en todos los casos se encontró gel C–S–H con cantidades variables de portlandita (CH) y en algunos casos la presencia de calcita debido a la carbonatación de las muestras. En el caso de la hidratación de la escoria activada alcalinamente, los productos de hidratación encontrados fueron el gel C–S–H y la calcita.

En la segunda parte del trabajo, únicamente se consideraron los compósitos sin activación. Se estudió la reología de las mezclas variando la finura del cemento y la proporción de la escoria. Se encontró que a bajas densidades de lechada (1.60 y 1.75 g/cm^3) la adición de escoria, permitió un mejor control de la reología de la misma; aunque al mismo tiempo se retrasaron los procesos de hidratación; es

decir, los tiempos bombeables se alargaron hasta en un 150% a pesar de que se duplicó el requerimiento inicial del acelerador (CaCl_2).

Cuando se trabajó con lechadas de alta densidad (1.87, 1.90 y 2.0 g/cm^3) la adición de escoria no influyó tanto en la reología de la lechada como la reducción del tamaño de partícula del cemento. Sin embargo, sí aceleró los procesos de hidratación y triplicó el requerimiento de retardador.

En cuanto al desarrollo de resistencia mecánica de los compósitos, se encontró que la adición de egah en todos los casos, promovió el desarrollo de resistencia mecánica. Por otra parte, los productos de hidratación de estas lechadas fueron nuevamente, el gel C-S-H, la portlandita y calcita.

Estos resultados, confirman que la adición de egah como reemplazo del cemento hasta en un 20 % para lechadas diseñadas para altas y bajas temperaturas así como, altas y bajas densidades; permite un buen control de la reología de la lechada y del tiempo bombeable sin incrementar la demanda de aditivos. Por otra parte, cuando se utiliza un cemento con mayor finura, el reemplazo permitido para altas temperaturas puede ser hasta de un 30% permitiendo así la economía en la adición de aditivos.

INTRODUCCIÓN

La fabricación de cemento Portland es un proceso energéticamente muy costoso y en el que se emiten elevadas concentraciones de CO₂ y otros gases causantes del efecto invernadero en la atmósfera. La industria cementera contribuye aproximadamente en un 5% a la emisión de CO₂ mundial, concretamente, la producción de una tonelada de cemento genera alrededor de 0.815 toneladas de CO₂, de los cuales 0.425 ton provienen de la materia prima utilizada y 0.390 ton corresponden al combustible empleado ^[1]. De acuerdo a cifras reportadas por la CANACEM^[2] tan solo en México, se produjeron 38.8 millones de toneladas de cemento en 2007, es decir aproximadamente 32.98 millones de ton de CO₂.

Si bien en la actualidad no existe ningún material de bajo coste capaz de sustituir al cemento portland en construcciones de gran volumen; en las últimas décadas, numerosos investigadores han estudiado el empleo de subproductos industriales como las escorias de alto horno, para desarrollar materiales cementantes alternativos al cemento Portland tradicional. El desarrollo de estos cementos alternativos supone el aprovechamiento de un subproducto industrial cuya producción mundial es de millones de toneladas al año. Estos cementos se forman por la mezcla de escorias de alto horno (subproducto industrial) con disoluciones alcalinas. ^[3]

Dentro de las numerosas ventajas que presentan estos cementos de escorias de alto horno se encuentran: no implican la emisión de CO₂ a la atmosfera, requieren de un menor consumo de energía (ahorro del 70%) y además se le da utilización a subproducto industrial cuyo almacenamiento contamina el entorno donde se sitúa,

evitando así el deterioro de otras zonas al reducir la explotación de canteras naturales.^[4]

Los procesos de activación alcalina de escorias granuladas de alto horno se ven afectados por numerosos factores tales como: la naturaleza y concentración del activador alcalino, la temperatura de reacción, la naturaleza y superficie específica de la escoria, la relación disolución alcalina/escoria, etc. Sin embargo, hasta el momento no hay un conocimiento suficiente sobre la influencia de estos factores en aspectos tan básicos como, la naturaleza y estructura de los productos de reacción formados o los mecanismos que controlan los procesos de activación de la escoria. Tampoco hay un conocimiento respecto a la interacción de estos cementos con diversos aditivos como dispersantes, viscosificantes, reductores de fricción, aceleradores y retardantes, tan usuales en la preparación de lechadas para la cementación de pozos petroleros.

OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar compósitos cementantes a partir de escoria granulada obtenida del alto horno (EAHG); que sirvan como un sello efectivo para la tubería de revestimiento durante la perforación y explotación de un pozo petrolero.

Objetivos Específicos

- Caracterización química, mineralógica y física del cemento Pórtland tipo H y la escoria de alto horno granulada (EAHG).
- Estudio del efecto de la composición del compósito con respecto a la resistencia mecánica y módulo de elasticidad.
- Estudio de la relación entre la composición de la solución porosa de las pastas activadas y la composición y estructura de los principales productos de reacción a edades tempranas.
- Caracterizar el comportamiento reológico de los compósitos desarrollados así como su desarrollo de resistencia mecánica.
- Determinar la interacción de los compósitos con aditivos tales como dispersantes, agentes de control de filtrado, retardantes y aceleradores.
- A partir de un compósitos, diseñar una lechada para 2000m y 4000m y comparar su desempeño con el cemento H.

Capítulo 1

Antecedentes

El cemento portland se fabrica por la calcinación de caliza y arcilla hasta una temperatura alrededor de 1450 °C. La fusión parcial de estos materiales produce nódulos de clínquer los cuales deben enfriarse rápidamente para conservar las fases cristalográficas más reactivas. La composición típica del clínquer es 67 %CaO, 22 %SiO₂, 5 %Al₂O₃, 3 %Fe₂O₃ y 3 % de otros componentes; su composición mineralógica contiene fases como alita, belita, aluminato y ferrito. El endurecimiento del cemento procede de las reacciones de hidratación al encontrarse en contacto con el agua ^[5].

1.1 Hidratación del cemento portland

El término hidratación denota la totalidad de los cambios que ocurren cuando un cemento anhidro, o una de sus fases constituyentes, se mezclan con agua. Las reacciones químicas que toman lugar son generalmente más complejas que la simple conversión de los compuestos anhidros a sus correspondientes hidratos. La hidratación del cemento no es lineal a través del tiempo; esta procede muy lentamente al principio. Debido a la naturaleza compleja de las numerosas reacciones que se llevan a cabo y la interdependencia entre ellas, el estudio de la hidratación del cemento es muy complejo.

El progreso de la hidratación y su cinética se ve influenciado por una variedad de factores:

- Por la composición de fases del cemento y la presencia de iones impureza dentro de la red cristalina de las fases individuales del clínquer.
- La finura del cemento, en particular su distribución de tamaño de partícula y su superficie específica.

- La relación agua – cemento.
- La temperatura de curado.
- La presencia de mezclas químicas, empleadas para modificar la velocidad de hidratación y las propiedades de la pasta de cemento.
- La presencia de aditivos, material mezclado con el cemento en grandes cantidades tales como las adiciones de escoria granulada de alto horno o ceniza volante pulverizada.

En un intento por comprender la química de la hidratación del cemento, se han realizado estudios sobre sus fases constituyentes de manera independiente.

1.1.1 Silicato tricálcico

La hidratación del silicato tricálcico es bastante compleja y aún no se ha comprendido completamente. La reacción química se presenta a continuación.



A temperatura ambiente como producto de hidratación se ha encontrado un silicato de calcio hidratado amorfo con relación molar de $CaO/SiO_2 \approx 3.0$ y un hidróxido de calcio.

Cinética de Hidratación

Debido al carácter amorfo de la fase CSH y su estequiometría variable, la cinética del proceso de hidratación se ha estudiado, a partir de la determinación directa de la cantidad que no reaccionó de C_3S , como una función del tiempo de hidratación; o mediante algunos métodos indirectos tales como la estimación del contenido de agua no evaporable, o el desarrollo del calor de hidratación.

La Figura 1 muestra una curva típica del grado de hidratación en función del tiempo, para el silicato tricálcico con un área específica de $\sim 300 - 500 \text{ m}^2/\text{Kg}$ con una relación de agua-sólido de $\sim 0.5-0.7$ a temperatura ambiente. A partir de esta gráfica, se pueden distinguir varias etapas en la hidratación del C_3S bajo esas condiciones.

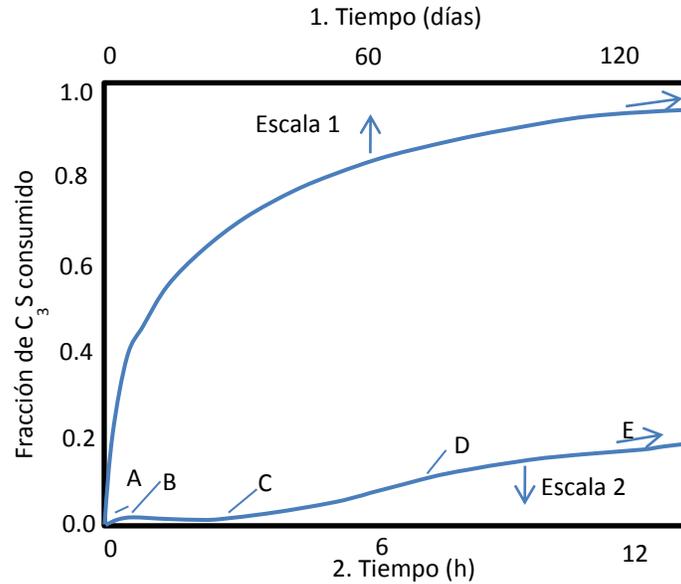


Figura 1. Progreso de la hidratación del Silicato tricálcico a temperatura ambiente ^[19].

Período de pre – inducción. Inmediatamente después del contacto con agua se observa una intensa liberación de calor la cual no dura más allá de algunos minutos.

Período de inducción. En esta etapa la velocidad de reacción baja significativamente, así como la liberación de calor. Este período dura unas cuantas horas.

Período de aceleración. Después de varias horas la velocidad de hidratación se acelera alcanzando un máximo entre 5 – 10 h. En esta etapa la cinética de hidratación puede seguirse mediante la ecuación de Avrami ^[20]:

$$-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_N t \quad \text{Ec. 1}$$

Donde α es el grado de hidratación, t es el tiempo y k_N es la velocidad de reacción constante para un proceso controlado por nucleación.

El inicio del período de aceleración coincide con el inicio del segundo pico de evolución de calor. La concentración de Ca(OH)_2 , en la fase líquida se logra un

máximo en este tiempo y empieza a declinar, cuando inicia la precipitación de cristales de hidróxido de calcio.

Período de desaceleración. En éste, la velocidad de hidratación empieza a decrecer gradualmente, una media de la reacción aún persiste inclusive después de meses de curado. La velocidad de reacción disminuye y eventualmente cesa cuando la cantidad de C_3S se consume gradualmente. Este proceso se sigue mediante la ecuación de Jander ^[20]:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = k_D t \quad \text{Ec. 2}$$

Donde k_D , es la velocidad de reacción para un proceso controlado por difusión,

Diversos estudios han demostrado que cerca del 70% de C_3S reacciona en los primeros 28 días y que el resto tarda aproximadamente un año en terminar de reaccionar, y que sus productos de hidratación son el hidróxido de calcio (CH) y un silicato de calcio casi amorfo, llamado CSH, que tiene propiedades de un gel rígido.

1.1.2 Silicato dicálcico

El β - C_2S se comporta de manera similar al C_3S , pero la reacción de formación del gel CSH es muy lenta, alrededor del 30 % se ha formado al cabo de 28 días y el 90 % a un año.

La velocidad de hidratación se incrementa al incrementar la temperatura de clínquerizado, y disminuirá con un clínquerizado repetido, mientras que las variables del enfriamiento tienen poco efecto en su reactividad. También puede incrementarse con la finura del material o con un incremento en la temperatura de hidratación, o en la relación agua/sólido.

La Figura 2 muestra las curvas de cinética de hidratación típicas del β - C_2S hidratado a 20°C comparado con los otros minerales del clínquer. La reacción se caracteriza por un largo período de inducción, en el cual la velocidad de hidratación es muy lenta. Este período se distingue por un incremento gradual de la velocidad de

hidratación y su subsiguiente reducción de velocidad, posteriormente se alcanza un máximo después de varios días o semanas.

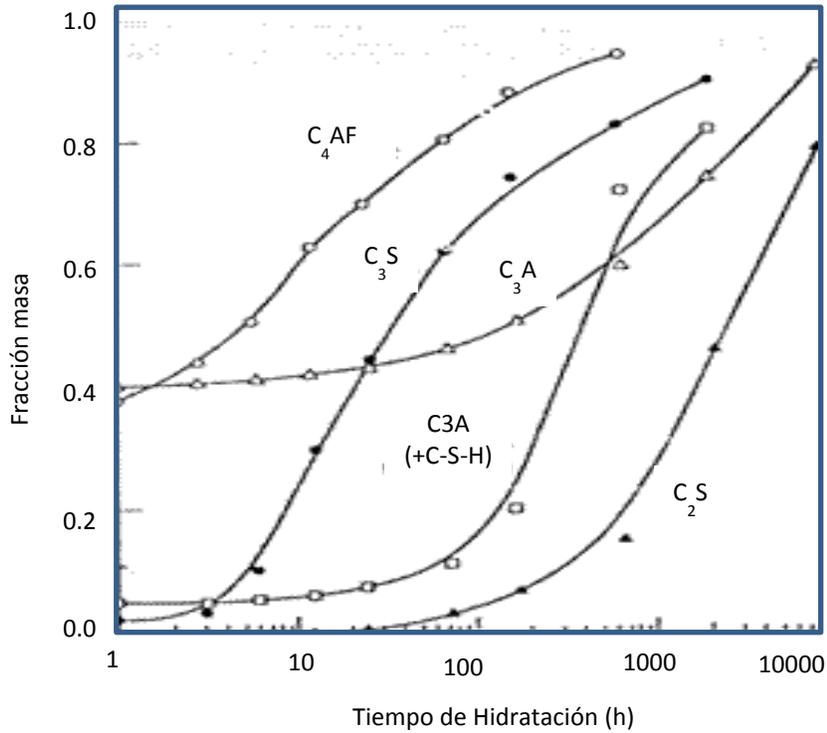


Figura 2. Cinética de hidratación típica de los minerales del clínquer puro [20].

La hidratación del β - C_2S se asocia con la liberación de iones Calcio y silicato dentro de la fase líquida. La concentración de iones Ca^{2+} incrementa hasta alcanzar un máximo dentro de pocas horas. En este punto el nivel de saturación del $Ca(OH)_2$ puede excederse. La concentración del ión silicato en la fase líquida disminuye de un máximo el cual se alcanza dentro de los primeros minutos de la hidratación.

El inicio de la hidratación se asocia con un máximo exotérmico cuya intensidad es similar a la existente en la hidratación del C_3S . Un segundo pico es muy débil y apenas se detecta.

Para el C_3S y el β - C_2S , las velocidades de reacción dependen de la distribución de tamaños de partícula y otros factores. El desarrollo de la resistencia a la compresión es paralelo al desarrollo de las reacciones químicas.

El silicato de calcio hidratado formado en la hidratación de una pasta de C_3S o β - C_2S es una variedad particular del CSH, el cual es un nombre genérico para cualquier

amorfo o silicato de calcio hidratado pobremente cristalino. Los guiones indican que no corresponde a alguna composición particular.

1.1.3 Aluminato tricálcico

El aluminato tricálcico existe en el sistema cúbico, ortorrómbico y monoclinico, de éstos, las dos últimas solo al doparse con iones como el Na^+ son estables. En los tres sistemas hidrata de manera similar, sin embargo, su reactividad varía dependiendo de la cantidad y calidad del dopante empleado.

En ausencia del sulfato de calcio, el primer producto de la hidratación del C_3A es un material parecido al gel que no puede detectarse mediante DRX, el cual crece en la superficie del C_3A . Posteriormente este gel, se transforma en cristales hexagonales que corresponden a las fases C_2AH_8 y C_4AH_{19} . Además, desde la fase acusa precipitan cantidades adicionales de C_2AH_8 y C_4AH_{19} . Las cuales, se convierten al sistema cúbico C_3AH_6 , el único aluminato de calcio hidratado que es termodinámicamente estable a temperatura ambiente. Esta transformación, se acelera con el incremento de la temperatura y depende de la relación agua/sólido, el tamaño de grano de C_3A y la presencia o ausencia del CO_2 . A temperaturas arriba de 80°C , la hidratación del C_3A produce directamente C_3AH .

En presencia del hidróxido de calcio la velocidad de reacción disminuye y como producto primario únicamente se forma C_4AH_{19} .

La cinética de hidratación del C_3A disminuye después del mezclado con agua, debido a la formación de una capa de hidratos hexagonales (C_2AH_8 y C_4AH_{19}) en la superficie del C_3A que actúa como una barrera protectora. Después de la conversión de los hidratos formados inicialmente a C_3AH_6 cúbico, la barrera se rompe y la hidratación sigue a una mayor velocidad.

En la presencia del sulfato de calcio, la cantidad de C_3A hidratada en la etapa inicial de hidratación, forma etringita (trisulfato) $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ como principal producto de hidratación.



Cuando no hay un balance entre la reactividad del C_3A y la velocidad de disolución del sulfato de calcio, es posible encontrarse en menor cantidad, monosulfato $C_4A\bar{S}H_{12}$ o inclusive de C_4AH_{19} , disminuyendo la cantidad de etringita formada debido al suministro insuficiente de iones SO_4^{2-} . El proceso se acompaña por una linearización significativa del calor. Después de una rápida reacción inicial, la velocidad de hidratación disminuye.

Esta hidratación acelerada, se asocia con un segundo pico liberación de calor máximo, que se obtiene, después de que la cantidad disponible de sulfato de calcio se consume. Bajo esas condiciones la etringita formada inicialmente reacciona con cantidades adicionales de aluminato tricálcico, produciendo monosulfato aluminato de calcio hidratado, $C_4A\bar{S}H_{12}$, como producto de la reacción:



Debido a que la etringita se consume gradualmente, mientras se forma el aluminato de calcio hidratado hexagonal, éste puede presentarse en la forma de una solución sólida con $C_4A\bar{S}H_{12}$ o como cristales separados.

1.1.4 Aluminoferrito de calcio

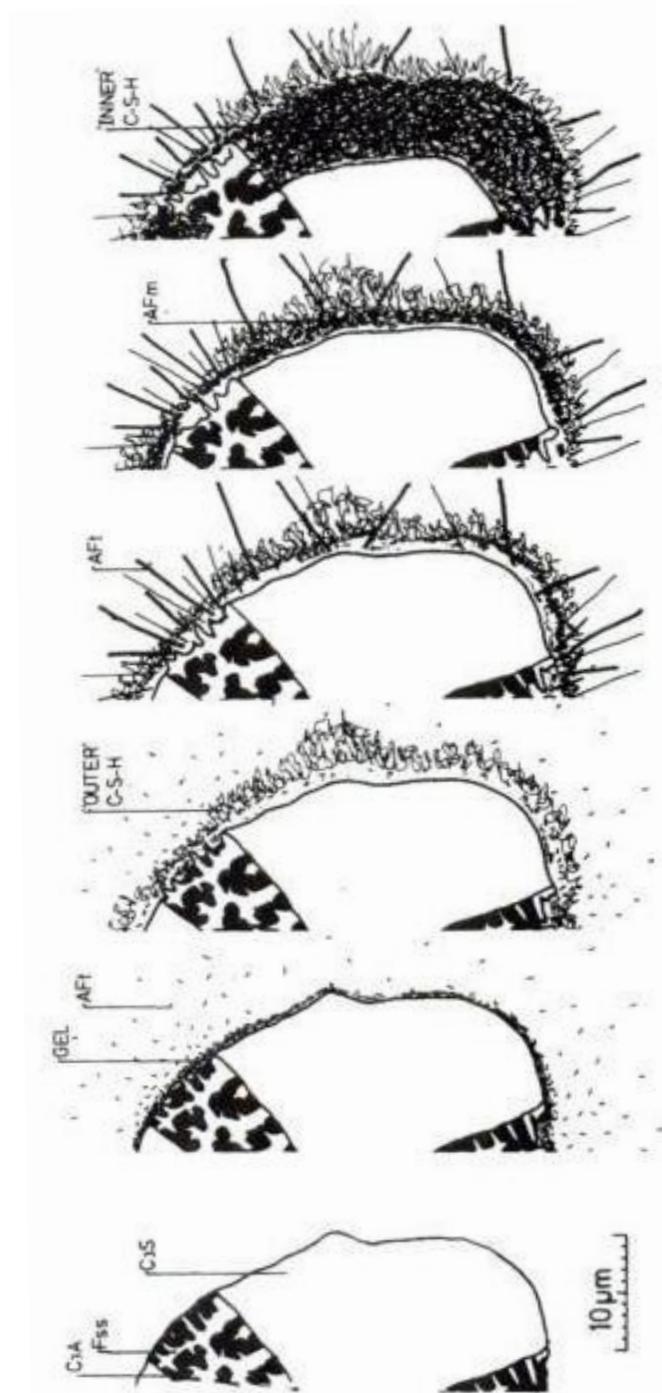
La composición de éste, varía entre $C_2(A_{0.7}F_{0.3})$ y $C_2(A_{0.3}F_{0.7})$. La reactividad de la fase ferrito depende de la relación Al/Fe. En general, ésta disminuye con un incremento en el contenido de Hierro.

El progreso de la hidratación se ralentiza en la presencia del CH y se acelera en presencia del yeso, siendo efectiva una combinación de ambos. El retardo ocasionado por la presencia del CH parece ser una consecuencia de la formación de la capa de AFt en la superficie del $C_2(A,F)$. Esta reacción se acelera al incrementar la finura del material y la temperatura de hidratación.

1.1.5 Hidratación del cemento Pórtland

1.1.5.1 El primer período de hidratación

Muchas de las características observadas durante el desarrollo de la microestructura del cemento se presentan en la hidratación del C_3S , sin embargo hay algunas diferencias importantes. La Figura 3, muestra un diagrama de la secuencia de cambios que sufridos por grano de cemento típico.



vi) A los 14 días, se ha formado suficiente producto interno y se llena el espacio entre las partículas y la capa hidratada. El gel CSH externo es más fibroso y el gel CSH interno es más compacto.

v) Entre los 1er y 3er días después de iniciada la hidratación, la cantidad restante de C_3A reacciona, debajo de la capa formando placas hexagonales de AFm. Continúa la formación del producto interno.

iv) Después de 18h, la hidratación secundaria del C_3A produce Aft en agujas grandes. Comienza la formación de los productos de hidratación interno dentro de la capa primaria, para continuar la hidratación del C_3S .

iii) A las 10h, la reacción del C_3S produce gel CSH sobre la red de hilos de Aft dejando aproximadamente $1\mu m$ entre la superficie de la partícula y la capa hidratada.

ii) 10 min después del contacto con el agua, el C_3A reacciona con el Na_2SO_4 en solución. En la superficie de la partícula, se forma un gel amorfo rico en aluminato y en frontera entre el gel y la solución se nuclean pequeñas barras de Aft.

i) Partícula polimineral anhidra

Figura 3. Desarrollo de la microestructura durante la hidratación del cemento Portland.^[5]

Diversos estudios, muestran que una capa de gel o membrana se forma sobre la superficie de las partículas de cemento tan pronto como son mezcladas con agua. Este gel, es amorfo, coloidal y rico en alumina y sílice, pero también contiene cantidades significativas de calcio y sulfato, su composición varía con cada capa. En 10 min, aparecen unas hebras de fase Aft, sin embargo éstas se encuentran a distancia de la superficie de la partícula. Lo que indicaría que nuclean en la solución y sobre la superficie de la capa de gel. De esta manera, los primeros productos de hidratación difieren en morfología y composición de las estructuras observadas en el gel CSH de las pastas de C_3S .

1.1.5.2 Período medio de hidratación

Durante este período, el cual empieza en aproximadamente 3 h y termina alrededor de las 24 h, cerca del 30 % del cemento reacciona. Este período coincide una fuerte liberación de calor y se caracteriza por la formación rápida de CH y CSH, el cual es de morfología membranosa, y que durante los cambios posteriores se transforma en fibras (Tipo I CSH), cuando hay espacio libre disponible, o retículas de tipo panal (Tipo II CSH), en donde el espacio es más restringido. Todas esas características del proceso de hidratación son similares a las observadas en pastas de C_3S .

El gel CSH forma una capa delgada alrededor de los granos de cemento, la cual nuclea sobre las hebras de Aft. Las capas crecen hacia fuera; por alrededor de 12 h alcanzando un espesor de 0.5 – 1.0 μm , y coalescen con las partículas circundantes. Esto coincide con la máxima velocidad de evolución de calor y corresponde aproximadamente al terminado del fraguado.

El espacio desarrollado entre las capas y el matearla anhidro a 12 h, llega a ser de 0.5 μm y se llena con una solución de alta concentración o coloidal. Los iones migran a través de la capa porosa. La existencia de espacios demuestra que la reacción procede por disolución y precipitación.

Al finalizar este periodo, se reinicia el crecimiento de cristales de Aft marcadamente aciculares; con longitudes de 1 – 2 μm . Su formación se asocia con un leve incremento en la curva de evolución de calor. Su formación implica un incremento en la velocidad de reacción de la alumina (ver Figura 3).

1.1.5.3 Último periodo de hidratación

Cuando disminuye la permeabilidad de las capas, el CSH empieza a depositarse en los interiores del grano, y su superficie avanza hacia dentro. Los granos menores de $5\ \mu\text{m}$ parecen reaccionar completamente antes de que termine el período medio, después del cual se ha depositado gran cantidad dentro de las capas. El producto externo de tales granos frecuentemente se absorbe en las capas circundantes. En esta etapa, las capas alcanzan $8\ \mu\text{m}$ de espesor y consisten principalmente de material que se ha depositado en las superficies interiores.

La concentración de SO_4^{2-} decae rápidamente. La fase aluminato reacciona, y la fase AFm se forma principalmente dentro de las capas, cualquier fase AFt formada inicialmente empieza ser remplazada por AFm como resultado de la reacción continuada de la fase aluminato.

Después de que los espacios entre capas y núcleos se han llenado, la reacción es lenta y en contraste a lo que ocurrió en principio, parece suceder por un mecanismo topoquímico.

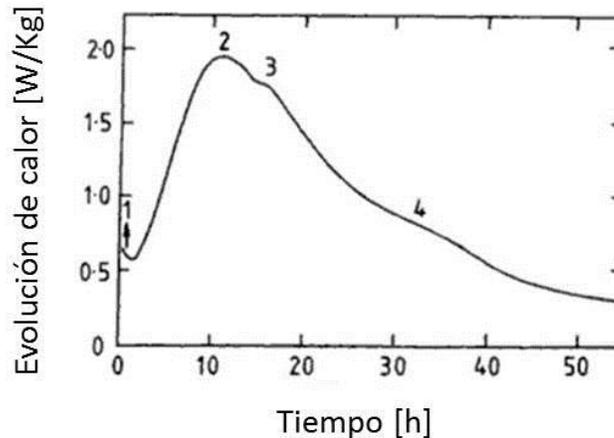


Figura 4. Evolución de la velocidad de calor a 20°C para un cemento Portland típico ^[5]

En pastas envejecidas se pueden distinguir tres regiones en la fase CSH (a) una capa externa de alrededor de $1\ \mu\text{m}$ de espesor que se ha formado a través de la solución que se encontraba en el espacio lleno de agua originalmente, (b) una capa intermedia de $8\ \mu\text{m}$ de espesor que se ha depositado, a través de la solución, en el interior de la capa en el espacio originalmente ocupado por los granos de cemento, y (c) un núcleo central, que se ha formado topoquímicamente.

1.1.6 Estructura del gel CSH

El gel CSH confiere al cemento sus propiedades resistentes y durables. El gel CSH es un compuesto amorfo y con una relación Ca/Si entre 1.5 y 2.0. Su composición varía con el tiempo de hidratación y por eso se le da la fórmula genérica $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Taylor^[5] sugiere que el gel CSH presenta una estructura laminar desordenada, en donde las diferentes capas tienen estructuras derivadas de la jennita y de la 1.4 nm tobermorita. En dicha estructura, las cadenas de silicatos son “dreierketten”, es decir, se repiten a intervalos de tres tetraedros. En la estructura de 1.4 nm tobermorita en cada intervalo dos de los tetraedros comparten dos átomos de oxígeno con la lámina central de Ca – O mientras que el tercer tetraedro no está unido a esta lámina central. Cada cadena de silicatos está constituida por $(3n-1)$ tetraedros. Los espacios interlaminares están ocupados por cationes Ca^{2+} adicionales y por moléculas de agua. La diferencia entre la estructura 1.4 nm tobermorita y la jennita está en que en esta última se sustituye un “dreierkette” por una fila de grupos OH. Esta sustitución origina una ondulación de las capas Ca-O, donde algunos de los átomos de oxígeno son compartidos con los tetraedros.^[5]

Por otro lado, Richardson et al.^[21] propusieron un modelo de gel CSH similar al de Taylor pero estos autores por su parte asumieron que el aluminio u otros cationes trivalentes podían sustituir al silicio en los tetraedros puente y que el balance de las cargas era posible por la incorporación de cationes alcalinos o de iones Ca^{2+} entre las capas. Richardson^[22] mediante ^{29}Si RMN concluyó que las unidades Q^1 y Q^2 constituyen el gel CSH formado en las pastas de cemento portland.

1.2 Cementos alcalinos

La activación alcalina de materiales es un proceso químico que consiste en la rápida transformación de estructuras específicas, parcial o totalmente amorfas y/o metaestables, en estructuras cementantes compactas.

El principio en el que se basa dicha activación alcalina fue propuesto en 1940 por Purdon^[23], pero fue en los años 60 cuando Glukhovsky y col.^[3] desarrollaron los primeros cementos y hormigones de este tipo. Los mecanismos que controlan dicho proceso son una serie de pasos que incluyen la disolución inicial de los materiales y la posterior condensación–precipitación de los productos de reacción.

En general existen dos tipos de materiales susceptibles de ser activados alcalinamente:

- Materiales ricos en SiO_2 y CaO como las escorias vítreas de alto horno
- Materiales ricos en SiO_2 y Al_2O_3 como el metacaolín y las cenizas volantes

Las características entre ambos modelos de activación alcalina son:

- a) Composición química y mineralógica del material de partida susceptible de ser activado. Con respecto a la composición química, las escorias de alto horno se basan esencialmente en SiO_2 y CaO mientras que las cenizas volantes y metacaolín presentan una composición química basada principalmente en SiO_2 y Al_2O_3 .
- b) Concentración del activador de baja a media en el primer modelo y alta para el segundo.
- c) La temperatura a la que se produce dicha activación. La activación de escorias se produce de forma rápida a temperatura ambiente mientras que la activación de metacaolín y cenizas volantes requiere una mayor temperatura para acelerar el proceso.

Las sustancias activadoras son compuestos alcalinos o alcalinotérreos como NaOH , Na_2CO_3 y silicatos sódicos, siendo este último el más efectivo desde el punto de vista mecánico.

1.3 Activación alcalina de materiales ricos en SiO_2 y CaO : Escorias de alto horno

La escoria granulada de alto horno es el resultado de la combinación de la ganga ácida “arcillosa” del material de hierro y de las cenizas de azufre del coque (igualmente de carácter ácido), con la cal y la magnesia (ambos compuestos básicos) de las calizas mas o menos dolomíticas utilizadas como fundentes. La combinación de los óxidos ácidos (CaO y MgO) y la formación de los constituyentes de la escoria tiene lugar por fusión a alta temperatura ($\approx 1600^\circ\text{C}$), y enfriamiento del magma fluido desde 1400°C hasta temperatura ambiente ^[5,21]

Este enfriamiento tiene una importancia decisiva en las propiedades físicas y químicas, la naturaleza y comportamiento de las escorias y de los cementos fabricados con ellas.

Al enfriar bruscamente la escoria líquida en los procesos de granulación y peletización, se obtiene un vidrio de forma irregular y gran energía interna (aproximadamente el calor de cristalización es de 200 J/g), lo que hace que sea un material altamente inestable y de gran reactividad. El enfriamiento al aire origina escorias muy cristalinas y sin propiedades hidráulicas.

Las escorias vítreas de alto horno se incorporan al cemento con el objeto de ahorrar energía en su fabricación, aprovechar y contribuir a la conservación del medio ambiente. Los cementos que contienen escorias presentan algunas propiedades mejoradas con respecto a los cementos Pórtland, tales como menor calor de hidratación, alta resistencia a los sulfatos y al agua de mar, así como una menor posibilidad de reacción árido-álcali.

1.3.1 Composición química y mineralógica

La composición de la escoria debe controlarse dentro de límites relativamente estrechos, sus composiciones típicas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición típica de las EAHG ^[5]

Compuesto	Medio	Mínimo	Máximo
Na ₂ O	0.39	0.25	0.50
MgO	5.99	3.63	8.66
Al ₂ O ₃	13.29	10.26	16.01
SiO ₂	33.48	31.96	37.29
P ₂ O ₅	0.13	0.00	0.34
SO ₃	0.04	0.0	0.19
K ₂ O	0.70	0.44	0.98
CaO	42.24	37.92	44.38
TiO ₂	0.55	0.49	0.65
MnO	0.64	0.34	1.31
FeO	1.24	0.29	9.32
S ²⁻	0.94	0.68	1.25
F ⁻	0.16	0.06	0.31
Cl ⁻	0.019	0.003	0.050
P x C	0.42	0.0	1.04

Mineralógicamente, las escorias cristalizadas presentan más comúnmente la melilita (disolución sólida de gelenita, C_2AS y akermanita C_2MS_2). En la Tabla 2 se muestra la composición mineralógica de las escorias de alto horno.

Tabla 2. Composición mineralógica de las escorias^[1]

Minerales principales		Minerales minoritarios		Minerales minoritarios raramente observados	
Solución sólida	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (gelenita)	Silicato bicalcico (α , α' , β)	$2CaO \cdot SiO_2$	Anortita	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Melilita	$2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ (akermanita)	Monticellita	$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	Forstierita	$2MgO \cdot SiO_2$
Merwinita	$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 2	Rankinita	$3CaO \cdot 2SiO_2$	Enstatita	$MgO \cdot SiO_2$
Diópsido	$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Pseudo-wollastonita	$CaO \cdot SiO_2$	Perowskita	$CaO \cdot TiO_2$
Otros pyroenos		Oldhamita	CaS	Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$

1.3.2 Estructura de la escoria granulada de alto horno

Runzhang et al ^[24], demostraron que la capacidad hidráulica de las escorias de alto horno depende de su estructura; y que la estructura de las escorias de alto horno depende de su composición e historia térmica.

Zachariasen ^[25] estableció que un vidrio es una red tridimensional, mas o menos deformada, de átomos formadores de red que están rodeados por cuatro átomos de oxígeno formando tetraedros, de manera que cada átomo de oxígeno forma parte de dos tetraedros.

Los átomos formadores de red son generalmente, Si, Al, B y P. En el caso de las escorias de alto horno, el principal formador de red es el Si y en ellas se encuentra formando tetraedros SiO_4^{4-} , grupos $Si_2O_7^{6-}$ o cadenas como $Si_3O_9^{6-}$, α - wollastonita o β - wollastonita $(SiO_3)_n$, por estar octaédricamente coordinados al oxígeno mientras que el Al_2O_3 y MgO son óxidos anfóteros, es decir, se pueden encontrar como AlO_4^{5-} y MgO_4^{6-} y actuar como formadores de red, o como Al^{3+} y Mg^{2+} (octaédricamente coordinados) y actuar como modificadores de red. Como el ion

Al tener menor radio que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y una mayor habilidad para capturar oxígeno, pueden pasar de una coordinación octaédrica inicial a una tetraédrica uniéndose a los tetraedros de silicatos y originar aluminosilicatos ^[25].

Dron y Brivot's ^[26] propusieron un modelo en el cual los átomos formadores de red están presentes en las cadenas rectas o ramificadas de varias longitudes. Otros estudios han demostrado que las especies de silicato predominantes son en todos los casos monómeros o dímeros; sin embargo, aún no se ha concluido los números de coordinación con los que trabajan el aluminio y magnesio en los vidrios de escoria. Chopra y Taneja ^[27] encontraron que el aluminio y el magnesio se coordinan tetraédricamente. Estudios de DRX para el aluminio apoyan esta teoría o de una mezcla de coordinación tetraédrica y octaédrica. Mientras que para Royak y Chkolnik ^[28] el magnesio, aluminio y titanio pueden estar en coordinación tetraédrica y octaédrica y que un incremento en la proporción de la octaédrica mejora la actividad hidráulica.

1.3.3 Reactividad hidráulica

Con respecto a la llamada calidad hidráulica de la escoria, es decir su reactividad, se han mencionado varios parámetros que la influyen, entre los más importantes se encuentran:

- Composición química
- Contenido de fase vítrea
- Finura
- Índice hidráulico

Estos parámetros se relacionan entre sí de una manera compleja, por lo que diversos investigadores han tratado de establecer relaciones entre ellos que permitan predecir el comportamiento hidráulico de este material. Con respecto a la composición de la escoria, se ha planteado un índice de basicidad. Para Samet ^[29], el índice de basicidad se define por cinco factores y la relación entre ellos establece la actividad de la escoria:

$$F_1 = \text{CaO}/\text{SiO}_2 \text{ si } F_1 \leq \text{ácida} \Rightarrow \text{actividad baja} \quad \text{Ec. (3)}$$

$$F_1 \geq \text{básica} \Rightarrow \text{actividad alta} \quad \text{Ec. (4)}$$

$$F_2 = CaO + MgO + Al_2O_3/SiO_2 \geq 1 \quad \text{Ec. (5)}$$

$$F_3 = (CaO + CaS + \frac{1}{2}MgO + Al_2O_3)/SiO_2 + MnO > 1.5 \quad \text{Ec. (6)}$$

$$F_4 = CaO + MgO/SiO_2 \geq 1 \quad \text{Ec. (7)}$$

$$F_5 = CaO + MgO + SiO_2 \geq 2/3 \text{ del peso de escoria} \quad \text{Ec. (8)}$$

Por el contrario para Pal^[30] el índice de basicidad se define de la siguiente manera:

$$CaO/SiO_2 \Rightarrow 1.3 - 1.4 \quad \text{Ec. (9)}$$

$$(CaO+MgO)/SiO_2 \Rightarrow 1.4 \quad \text{Ec. (10)}$$

$$(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3) \Rightarrow 1.0 - 1.3 \quad \text{Ec. (11)}$$

$$(CaO + 0.56Al_2O_3 + 1.4MgO)/SiO_2 \Rightarrow \geq 1.65 \quad \text{Ec. (12)}$$

$$(CaO + MgO + Al_2O_3)/SiO_2 \Rightarrow \geq 1.0 \quad \text{Ec. (13)}$$

En cuanto a la relación de la composición de la escoria con su cantidad de fase vítrea, Daugherty y col^[31], encontraron que la fracción vítrea de la escoria es más fácil de producir cuando su acidez se incrementa, es decir, una escoria que se enfría al aire con un módulo de Basicidad 1.2 contiene aproximadamente del 50 – 70% de masa cristalina. Una escoria de alta basicidad es principalmente cristalina.

Por su parte, Mostafa y col^[32] compararon la actividad de la escoria templada con agua contra la escoria enfriada al aire. Encontraron que la actividad de la escoria templada en agua es mayor que la enfriada al aire, sin embargo demostraron que esta última si posee actividad hidráulica aunque menor y que por lo tanto puede emplearse en cementos con bajos contenidos de escoria.

Así mismo Pathak^[33] reportó que aunque la estructura vítrea es importante para la reactividad de la escoria, no se ha demostrado que exista una correlación exacta entre la cantidad de fase vítrea y la hidraulicidad, dado que hasta el momento no se ha determinado un contenido de fase vítrea mínimo aunque admite que comúnmente se reportan contenidos de fase vítrea de alrededor de 90%.

Con respecto a la finura del material, Öner ^[34] explica que debido a los diferentes índices de trabajo de la escoria y el cemento, es un error molerlos en conjunto ya que hay un mayor consumo de energía y de esta manera la escoria no se reduce en tamaño lo suficiente por lo que su reactividad disminuye. Observó que a una finura por debajo de 3500 cm²/g la reactividad del cemento es mayor, en tanto que elevando la finura por arriba de los 4000 cm²/gm la reactividad de la escoria es equiparable a la del cemento. En este sentido los estudios de Samet ^[32] y Pathak ^[33], indican que al incrementar la finura de la escoria se incrementa el requerimiento de agua, así como su resistencia a la compresión, su estabilidad a la expansión y la plasticidad de las pastas.

1.3.4 Hidratación de la EAHG

Si a la escoria granulada se le adiciona solo agua reacciona una pequeña cantidad formando una capa protectora deficiente de Ca²⁺, que inhibe el resto de la reacción, sin embargo la reacción continúa si el pH se mantiene suficientemente alto. La solución de cemento Pórtland, la cual es esencialmente de hidróxidos alcalinos, es un medio adecuado. El suministro de iones K⁺ y Na⁺ es limitado, pero esos iones se consumen parcialmente por los productos de hidratación, y la presencia del CH asegura el suministro de OH⁻. La escoria también puede activarse suministrándole iones OH⁻ por medio de hidróxido de sodio o silicatos. Aunque se han propuesto varias hipótesis, no se sabe con exactitud el mecanismo de ataque de los álcalis a la escoria.

Los productos de hidratación formados en mezclas de cemento, agua y escoria son esencialmente los mismos que los principales productos de hidratación del cemento Portland. El cemento Portland y la EAHG caen en el mismo campo general, aunque esencialmente el cemento Portland está en el campo C₃S, mientras que la eahg se encuentra esencialmente en el campo del C₂S del diagrama. Esto permite que la hidratación de la eahg produzca mayor cantidad de gel, densificando la pasta de cemento.

Los mecanismos de hidratación de la escoria son diferentes de los del cemento. Cuando la escoria se mezcla con agua la hidratación inicial es más lenta que la del

cemento, ya que la hidratación de la escoria depende del rompimiento y disolución de la estructura vítrea por los iones hidroxilo liberados durante la hidratación del cemento así como del contenido de álcalis en el cemento. La hidratación de la escoria consume hidróxido de calcio y lo usa para la formación adicional de gel CSH. Investigaciones realizadas por Regourd ^[35] y Roy ^[36] sugieren la hidratación de la escoria ocurre en dos etapas. Inicialmente y durante la hidratación primaria, la reacción predominante es con el hidróxido alcalino, y subsecuentemente reacciona principalmente con el hidróxido de calcio.

Según Murgier ^[37] los activadores básicos destruyen la estructura vítrea de la escoria y libera en la solución agua/escoria los diferentes elementos necesarios para la constitución de los productos de hidratación (gel CSH y productos secundarios de la hidratación de los aluminatos). Cuando se sustituye parcialmente el cemento portland con escoria, los álcalis presentes sirven como activadores de la escoria. Los iones hidroxilo OH^- rompen los enlaces Al-O y Si-O . Sus combinaciones con el ion Ca^{2+} en solución forman el silicato de calcio hidratado (gel CSH) $[(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z]$, hidrogranate $(\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2)$, fases hidratadas de sulfaluminatos como la etringita $[(\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$, y fases Afm $[(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono})]$.

El gel CSH puede representarse por cadenas cortas de silicatos con un orden microestructural a escala nanométrica. El modelo microestructural de la tobermorita se usa como una aproximación a la estructura del gel CSH. Una representación esquemática se muestra en la Figura 5. Su estequiometría no está establecida, ya que depende de muchos parámetros y alguno de ellos no se han identificado. Sin embargo Nonat ^[63] identificó estructuras tipo α , β y γ para relaciones de para relaciones de $\text{Ca/Si} < 1.0$, $1.0 < \text{Ca/Si} < 1.5$ y $1.5 < \text{Ca/Si}$ respectivamente en el gel CSH. Para otras relaciones, hay evidencia de la formación otras cadenas pero no se ha precisado su fórmula química.

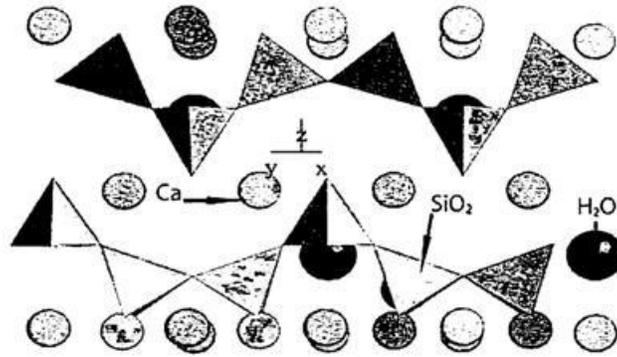


Figura 5 Representación esquemática de la estructura del CSH.^[37]

Los resultados de los estudios del espectro ^{29}Si RMN obtenidos después de 28 días revelan, escoria anhidra, cuya descomposición no permite determinar la geometría de los hidratos; la superposición de los picos impide el cálculo de la longitud de la cadena elemental. Al variar el tiempo de hidratación se ha observado que las especies presentan un crecimiento o acortamiento de sus cadenas. El decremento de especies más importante ocurre para la activación con Na_2CO_3 , la cual corresponde a la mayor resistencia mecánica medida. El papel de los cationes alcalinos parece ser importante en el proceso activación/hidratación. Una comparación entre los diferentes espectros de una misma familia de activadores para diferentes relaciones de activación, indica que la cinética de disminución de unidades de escoria sin reaccionar disminuye con el incremento en la relación del activador.

Los análisis del ^{27}Al RMN para todos los activadores demostraron que en la escoria no hidratada el aluminio ocupa sitios tetraédricos, en tanto que para los productos de hidratación ocupa sitios octaédricos formando diferentes fases, en el cemento Pórtland y con el yeso se forma Aft y monosulfoaluminato. Con Na_2CO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se presenta la fase Afm, pero la etringita y el monosulfoaluminato desaparecen. Dentro del gel CSH hay evidencia de que sustituye al silicio por lo que se podría incluir un nuevo producto de hidratación para la escoria el gel C–Al–S–H en vez del gel CSH.

De acuerdo a Mostafa y col^[32] el contenido de hidróxido de calcio libre disminuye rápidamente durante el primer día de la hidratación. En los siguientes seis días el consumo de hidróxido de calcio es más lento, esto se asocia con un incremento del contenido del agua de combinación. Análisis de DRX revelan los productos principales de hidratación presentes son el gel CSH y fases de hidrogranate. Al

primer día de hidratación se presenta la fase hidróxido silicato de calcio y aluminio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$), que es parte de las fases sólidas del granate hidratado. Después de 28 días de hidratación se forma la fase katoita que también es parte de la serie de hidrogranates. También se identifica el pico característico del gel de CSH.

Escalante ^[38] encontró que para la activación con hidróxido de sodio, el magnesio se encuentra presente en los productos de hidratación formado dentro de los granos (productos internos) así como aquellos depositados dentro de los espacios ocupados inicialmente por la solución alcalina.

Considerando que la cantidad de magnesio presente en los productos de hidratación es una relación directa de la resistencia del ataque alcalino a la escoria, los mayores grados de hidratación de escoria presentarían relativamente grandes cantidades de productos de hidratación ricos en magnesio. Él concluyo que parece ser que el silicato de sodio presenta el ataque más benigno a la escoria, basado en las siguientes observaciones, solo parecen picos débiles en el DRX de la fase tipo hidrotalcita; los productos de hidratación muestran el contenido de magnesio más bajo; y los más bajos porcentajes de reacción de escoria. La distribución del magnesio se encuentra en el interior y el exterior de los productos (relativamente bajos en el exterior), sugieren que el magnesio se disuelve de la escoria y precipita en los productos externos.

Brouwers ^[39] propuso tres modelos de reacción para la escoria activada con álcalis basado en los estudios reportados en literatura. El parte de dos suposiciones que (i) el grano de escoria es una mezcla homogénea de todos los óxidos y solo los óxidos contenidos en la fase vítrea reaccionan y (ii) la reacción de los óxidos de la fase vítrea es congruente con cierto número de productos de hidratación los cuales se seleccionó basados en la información reportada en literatura: gel CSH, M_5AH_{13} , $\text{C}_6\text{AFS}_2\text{H}_8$, $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_6\text{H}_{32}$, C_4AH_{13} , C_2ASH_8 , todo el magnesio reacciona en la hidrotalcita y esta es la única fase que lo contiene; el óxido de hierro solo esta contenido en la fase hidrogranate y los sulfatos en la etringita.

Modelo 1. en que cual considera que no existe sustitución de Al por Silicio en el gel CSH, por lo que la cantidad de fase AFm (C_4AH_{13} o C_2ASH_8) es igual a la cantidad disponible de A de la escoria ya que todo el disponible se consume en su formación AFm, habiendo un mayor consumo de C que reducirá la relación de C/S en el CSH.

En este caso, la relación de C/S predecida es mas baja que los valores medidos experimentalmente.

Modelo II. El Al sustituye a S en CSH. En este caso el Al entra en el puente tetraédrico de la estructura dreierkette de cadena del CSH. Aquí se observa que la cantidad de Al que sustituye al Si se ve limitada dependiendo de la composición de la escoria, o más precisamente, por el Al, disponible y el Si de la escoria en la forma del gel CSH y en la fase AFm. Wang y Scriver^[64] concluyeron que el contenido de aluminio de la escoria se combina primeramente con el Mg en la hidrotalcita o potencialmente con el Ca de la fase AFm en vez de entrar a la fase CSH e incrementar la relación A/C.

Modelo III. Éste considera los casos en lo que no existe la fase AFm y hay una libre sustitución del Aluminio por el Silicio. En ese caso la sustitución no se restringe por el acoplamiento de las relaciones C/S y A/S.

1.4 Cementación de pozos petroleros

Los cementos se utilizan en las operaciones de terminación para llenar el espacio anular entre la tubería de revestimiento y el pozo descubierto. Las principales funciones de los procesos de cementación primaria son:

- Unir y soportar la tubería de revestimiento
- Restringir el movimiento de fluido entre formaciones
- Proteger la tubería de revestimiento en contra de la corrosión
- Proteger la tubería de revestimiento en caso de cargas de choque al perforar a mayor profundidad
- Obturar con lodo zonas de perdida de circulación

1.4.1. Cementación primaria

Es la operación de cementación realizada inmediatamente después de que la tubería de revestimiento se ha colocado al fondo del pozo. Se realiza bombeando la lechada de cemento a todo lo largo de la tubería de revestimiento para que salga

por el tramo inferior y hacia arriba hacia en el espacio anular. Una vez colocado, se permite que el cemento fragüe antes de continuar con la perforación o de terminar el pozo.

El proceso de cementación primaria une la tubería con la pared del pozo y evita la comunicación de fluidos en el pozo de una zona a otra. Esto es crítico en la parte superior del pozo en donde pueden encontrarse zonas de agua dulce.

- La cementación primaria aísla zonas de manera que impide la migración de fluidos.
- La cementación primaria genera un sello y protege a la tubería de revestimiento en contra de:
 - Formación de fluidos que podrían causar la corrosión de la tubería
 - Presión externa, que podría colapsar la tubería de revestimiento.
 - Derrumbes mientras se lleve a cabo perforaciones a mayor profundidad.
- La cementación primaria soporta la tubería de revestimiento y protege la sarta de ésta en contra de:
 - El peso excesivo de las otras sartas.
 - La posibilidad de que los tramos inferiores puedan desatornillarse.

En la cementación primaria, se pueden utilizar cuatro sartas básicas de tuberías de revestimiento dependiendo de la profundidad del pozo, formaciones de fondo de pozo, presiones, temperatura, zonas de agua dulce y fluido que se vaya a recuperar (petróleo, gas, vapor)

- Conductora
- Superficial
- Intermedia
- De explotación

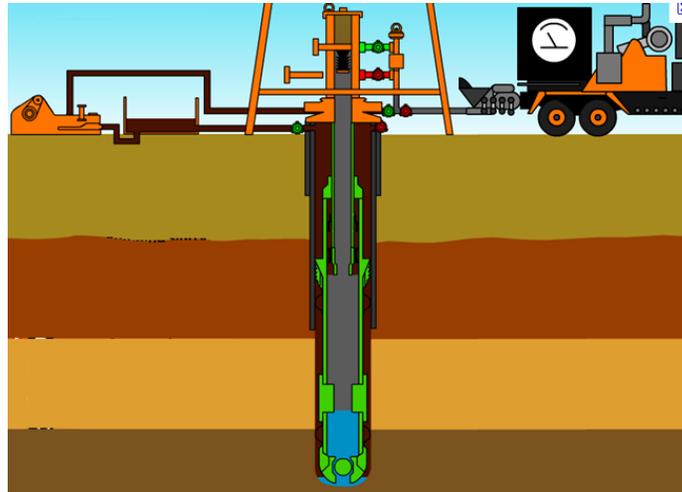


Figura 6 Cementación primaria

1.4.2. Tubería conductora

Si se utiliza una tubería conductora, primero se instala la sarta en un pozo. La profundidad de la tubería conductora de revestimiento puede variar de los 10 a los 300 pies, esto depende de que tan profundo se deba ir para llegar al material sólido. El tamaño de la tubería conductora fluctúa de 16 a 36 pulgadas de diámetro externo, dependiendo de cuantas sargas se instalen.

En formaciones suaves, la tubería conductora de revestimiento puede simplemente instalarse en el suelo. De lo contrario, se perfora un pozo. Solo la tubería que se coloca en el pozo se cementa. El cemento utilizado para conductores usualmente se acelera para reducir el tiempo de fraguado. También puede incluir aditivos de pérdida de circulación para evitar pérdida de cemento en la formación.

La tubería puede cementarse en la forma convencional o en etapas. Se debe tener precaución para asegurar que la tubería no colapse durante la cementación. Si se ha realizado una perforación para la tubería conductora, podría haberse utilizado lodo. Por lo tanto, se deberá correr un espaciador para que se tenga una buena remoción de lodo, y después se debe aplicar un tapón superior para evitar la canalización cuando se utilice el método convencional de cementación.

Para reducir la cantidad de cemento que se encuentra dentro de la tubería de revestimiento en cualquier punto durante el trabajo, se puede utilizar la cementación de sarga técnica, se corre la tubería de producción o tubería de perforación (lo suficientemente pequeña como para ajustarse dentro de la tubería

de revestimiento) en una zapata guía o de cople flotador en una sarta interna especialmente diseñada. Las tuberías se instalan en el cople o zapata y se bombea cemento. Si el tamaño del pozo ha sido estimado para el trabajo de la lechada de cemento se diseña para que pueda levantarse de la superficie, parte del cemento excedente podrá eliminarse y retornarse en forma de granel seco debido a que se cuenta con una cantidad mínima dentro de la tubería de producción tubería de perforación en cualquier momento. Típicamente se instala un tapón de conexión dentro de la sarta de trabajo después del cemento para sellar en el cople o zapata.

1.4.3. Tubería Superficial

La tubería superficial usualmente es la segunda sarta que se instala en el pozo. Los requisitos de profundidad para la tubería superficial de revestimiento varían de muy cerca del suelo a varios miles de pies, dependiendo de qué tan profundo se necesite llegar para cubrir todas las zonas de agua dulce. El tamaño de las tuberías superficiales fluctúa entre 7 5/8" a 20" de diámetro externo. Nuevamente, el tamaño depende de cuanta tubería de revestimiento adicional se colocara por debajo de la tubería superficial. Conforme incrementa la profundidad, también lo hace la temperatura, presión y cantidad de fluidos corrosivos. Por lo tanto, son necesarios diferentes grados de tubería para resistir las diferentes condiciones del pozo. El pozo se perfora a la profundidad deseada para la tubería superficial.

Antes de cementar, el pozo debe circularse para romper el esfuerzo de gel de lodo. También, se debe correr un espaciador para remover el lodo.

En un trabajo convencional, se debe correr un tapón superior y uno inferior, a menos que esté utilizando un aditivo de pérdida de circulación en el cemento. Un punto importante que debe considerarse es que la presión para la aplicación del tapón, cuando se libera, no debe ser lo suficiente como para colapsar la tubería de revestimiento.

Si la pérdida de circulación es un problema, el cemento puede bombearse hacia abajo hacia el área anular a través de una tubería de 1 pulgada para que el cemento llegue a la superficie. Si el colapso de la tubería de revestimiento o las fallas de formaciones pueden ser un problema, el cemento debe bombearse en etapas, utilizando una herramienta de etapas múltiples.

Usualmente se corre un material de relleno o cemento primario para llenar el espacio anular nuevamente a nivel del suelo. Después se bombea cemento de mayor resistencia (denominado cemento secundario) para que fragüe en torno de la parte inferior de la tubería superficial de revestimiento. Antes de perforar el cemento debe contar con una resistencia a la compresión de 500 psi.

1.4.4 Tubería intermedia

Se instala después de la tubería superficial. Una sarta se puede extenderse desde el nivel del suelo hasta 25,000 pies. El tamaño y tipo de la tubería intermedia de revestimiento nuevamente depende del número de otras sartas que se vayan a correr por debajo de ella, y el grado requerido para soportar las condiciones del pozo. Los tamaños fluctúan de 6 5/8" a 20", siendo los tamaños más comunes 9 5/8", 10 3/4" y 13 3/8". El pozo se perfora a la profundidad deseada para la tubería intermedia de revestimiento.

Como sucede en la mayoría de los trabajos de tuberías se debe romper el esfuerzo de gel del lodo y correr un espaciador para limpiar el lodo antes de iniciar la cementación. Debido a que se realiza una perforación prolongada para la sarta intermedia, los daños a esta tubería de revestimiento son relativamente comunes. En suma, pueden utilizarse canastas de cemento. En suma, pueden utilizarse canastas de cemento para ayudar a proteger formaciones débiles.

El primer cemento bombeado (lechada principal) de la tubería intermedia de revestimiento es de tipo de relleno. Es seguida por un cemento secundario de mayor densidad. A diferencia del cemento utilizado en trabajos de tuberías de revestimiento superficiales o conductoras, usualmente se contienen retardadores que permiten que se cuente con un buen tiempo de bombeo a alta temperatura. También pueden contener aditivos de reducción de fricción, de pérdida de circulación o de pérdida de fluidos. Si la tubería de revestimiento se está corriendo a través de zonas saladas o de lutita, se requerirá un aditivo para sal. En resumen, pueden requerirse diferentes mezclas de lechadas debido a las características de las formaciones que se encuentran.

1.4.5 Tubería de Explotación

Es la última sarta de tubería que se instala en el pozo. En algunas ocasiones se utilizan camisas en vez de tubería de explotación. La sarta de explotación se

extiende desde la superficie hasta la formación de explotación más profunda. Debe ser lo suficientemente pequeña como ajustarse a todas las tuberías de revestimiento anteriores. Las tuberías de este tipo de tamaños más comunes son de 4 1/2, 5 ½ y 7 pulgadas. Primero se cementa y después se perfora en la zona de explotación. Por lo tanto, un buen trabajo de cementación aquí afecta el éxito del pozo en mayor medida.

El pozo se perfora a la formación de explotación más baja. Después se circula y se corre un espaciador. Dependiendo de las condiciones del pozo, pueden utilizarse todos los tipos de equipo (centradores, zapatas o coples empacadores, herramientas de etapas múltiples, etc, para asegurar el éxito del trabajo.

La mezcla adecuada de cemento depende de las condiciones del pozo. Las pruebas del cemento son especialmente esenciales para la producción de un trabajo de cementación de la tubería de revestimiento.

1.5 Causas de las fallas de la cementación primaria

Algunos de los siguientes factores influyen en el éxito del trabajo de cementación

- Mezclado incompleto de lechada,
 - Fallas mecánicas
 - Fallas del sistema a granel
 - Agua o presión incorrectas
- El cemento fragua demasiado rápido o demasiado lento,
 - Agua de mezcla contaminada
 - Demasiada o muy poca agua de mezcla
 - Estimación incorrecta de la temperatura de fondo de pozo
 - Zapata o cople tapados
 - Intervalo de operación de la bomba inadecuado
 - Falla mecánica
- Canalizaciones de la lechada
 - Omisión de centrar la tubería
 - Omisión de mover la tubería
 - Omisión de circular el sistema de lodo y de correr el espaciador del lodo/cemento.

1.6 Efectos de los fluidos de perforación y de contaminación en los cementos

Las lechadas de cemento y los fluidos de perforación (lodo de perforación) casi siempre son incompatibles. El principal problema de incompatibilidad es cuando una mezcla de dos es más espesa que cuando se encuentran los fluidos separados. Este incremento de espesor (o viscosidad) incrementa también la dificultad de desplazar el lodo de perforación delante de la lechada de cemento, en el espacio anular, mientras se bombea. A menudo, la lechada de cemento no contaminada se introduce en una mezcla contaminada dando como resultado un canal y una cobertura limitada del exterior de la tubería de cemento adecuado. Puede darse una incompatibilidad severa a la conclusión del trabajo debido a la imposibilidad de mover una masa extremadamente viscosa de una mezcla de lodo/cemento.

El intermezclado del lodo y cemento también afecta de forma adversa el tiempo de espesamiento de la lechada (tiempo diseñado para que la mezcla se torne no bombeable) y el cemento de alta resistencia a la compresión. Los lodos tienden a extender drásticamente el tiempo de bombeo del cemento y evitan que la mezcla de cemento obtenga resistencia mínima a la compresión que se requiere.

Normalmente se requiere de un trabajo correctivo o “forzado” precisamente para corregir los malos resultados del trabajo primario. Los retrasos en las operaciones, los costos de los trabajos de cementación adicional, y la disminución de la probabilidad de aislar las zonas críticas pueden incrementar de forma drástica los costos o incluso forzar el abandono del pozo.

El intermezclado del lodo y el cemento dentro de la tubería de revestimiento es eliminado utilizando tapones limpiadores especiales en momento críticos durante el trabajo.

Los contaminantes incluyen fertilizantes, vida animal en descomposición, productos agrícolas, sustancias químicas de los suelos, y efluentes de desperdicios. La Tabla 3 menciona algunos de los aditivos comunes en la preparación de los lodos y sus efectos sobre el cemento.

Tabla 3. Aditivos comunes usados en lodos petroleros y sus efectos sobre la lechada de cemento

Aditivos	Efecto en el lodo	Efecto en el cemento
Sulfato de Bario	Agente densificante	Incremento de la densidad Reducción de la resistencia
Cáusticos	Ajuste de pH	Aceleración
Compuestos de calcio	Acondicionamiento y control de	Aceleración

	pH	
Hidrocarburos (diesel, petróleo crudo)	Control de pérdida de fluidos, lubricación	Disminución de densidad
Sellantes (scrap, celulosa, hule, etc.)	Dispersión del lodo	Retardación
Solventes (taninos, lignosulfonatos, quebracho, ligninas, etc.)	Dispersión de sólidos en lodo	Retardación
Emulsificantes (lignosulfonatos, sulfonatos de hidrocarburo)	Formación de petróleo en agua o petróleo en lodos de aceite	Retardación
Bactericidas (fenoles sustituidos, formaldeídos, etc.)	Protección de aditivos orgánicos en contra de descomposición bacteriana	Retardación
Aditivos de control de pérdida de fluidos (C. M. C., almidón, poliacrilamidas, lignosulfonato)	Reducción de pérdida de fluidos del lodo a formaciones	Retardación

1.7 Espaciadores y/o cemento no densificados

Uno de los factores clave para la obtención de un trabajo de cementación primaria efectivo, es minimizar la contaminación de la lechada de cemento con el fluido de perforación. El fluido de perforación debe desplazarse completamente desde el espacio anular de manera que la capa de un cemento adecuado pueda formarse y producir un sello hidráulico efectivo.

La remoción inadecuada de los fluidos anulares puede dar como resultados malas uniones de cemento en la tubería y en las formaciones, comunicaciones intrazonas, corrosión en la tubería, colapso de ésta. En pozos de alta presión/alta temperatura (HPHT), esos factores se tornan aún más críticos. El sistema adecuado de espaciadores lograra un trabajo de cementación de alta calidad.

Los espaciadores pueden ser base agua o aceite. Los actuales espaciadores basados en aceites a menudo utilizan aceites sintéticos para evitar los problemas ambientales del aceite base hidrocarburos, como el caso del diesel. Los

espaciadores base agua tienden a dejar acero en una condición de humedecimiento con agua que ayuda a la unión del cemento.

Los espaciadores no densificados a menudo se conocen como cementos no densificados. El agua es un densificado común. Estos son los más efectivos y económicos, los lodos de baja densidad del cemento. Son los más fáciles de colocar en un flujo turbulento. A menudo, se utilizan aditivos que adelgazan el lodo de perforación o que atacan químicamente el enjarre de lodo.

Para lodos densificados, los espaciadores deben diseñarse con materiales densificantes y que hagan que el espaciador sea igual a o de mayor densidad que el lodo. Un espaciador de menor densidad dará como resultado una baja eficiencia de desplazamiento del lodo. La viscosidad de los espaciadores densificados pueden modificarse para incrementar aún más el desplazamiento del lodo.

1.8 Empleo de la escoria de alto horno en la cementación de pozos petroleros

El uso de los sistemas de la cementación de pozos no es un concepto nuevo; las primeras patentes aparecieron alrededor de 1958 ^[40]. La escoria de alto horno puede emplearse sola como un material cementoso o mezclado con el cemento Portland. La escoria también se emplea para la conversión de fluidos de perforación a un material cementante. En este caso, se requieren activadores químicos para acelerar la cinética de la hidratación de la escoria. El empleo de la escoria se ha incrementado significativamente desde principios de 1990.

La tecnología de lodos a cementos, escorias y cementos de escoria se utiliza en las siguientes aplicaciones:

- Cementos microfinos usado en la cementación a presión
- Pulpas de cemento saturadas de sales
- Cementos resistentes al CO₂
- Cementos espumados
- Mejora de los cementos de grado construcción en la cementación del pozo.

1.8.1 Cementación a presión

Estos sistemas para cementar a presión ^[41-43], llamados microfinos incluyen cementos portland puros, escoria de alto horno y frecuentemente mezclas de cemento – escoria. La finura Blaine de los cementos microfinos es de 6000 cm²/g y 16000 cm²/g. El diámetro promedio de las partículas de cemento es de 2 a 3 μm. El diámetro medio de las partículas de cemento más grandes debe de ser menor de 30 μm. Para los pozos de alta temperatura, en los cuales la temperatura estática de fondo(BHST) es mayor que 110°C, el humo de sílice o silica muy fina se adiciona para prevenir la retrogresión de resistencia. Un retardante efectivo desarrollado para estas condiciones es un derivado del metileno de fosfonato.

1.8.2 Cementación en zonas salinas

El uso de escoria en la cementación de formaciones salinas fue patentado por Cowan^[44] en 1994. Cuando se usan lechadas de cemento portland, se adiciona al agua de mezcla grandes cantidades de cloruro de sodio, con lo que se previene la disolución de las sales de la formación lo que podría producir una adherencia débil entre el cemento y la formación. La adición de altas cantidades de sales afecta negativamente la reología, tiempo de espesamiento, control de pérdida de fluido, y resistencia compresiva. Sin embargo en sistemas que contienen escoria de alto horno, el cloruro de sodio incrementa considerablemente la resistencia compresiva del cemento fraguado resultante. Cowan ^[44] recomendó la perforación de pozos con fluidos saturados de sal conteniendo escoria y convirtiendo los fluidos de perforación a pulpas de cemento fraguables adicionando activadores, escoria adicional o ambos. En este caso, los cementos base escoria, se enlazan particularmente bien a la tubería de revestimiento debido a la ausencia de retracción del curado así como la compatibilidad con los fluidos de perforación remanentes en la superficie de la tubería de revestimiento. La resistencia y ductilidad de los cementos con escoria también se mejora por la inclusión de polímeros entrelazados tales como poliacrilamidas en la pulpa de cemento.

1.8.2 Cemento resistentes al CO₂

Los cementos de escoria son más resistentes al dióxido de carbono y al ácido carbónico ^[45]. Los cementos portland gradualmente se degradan con la exposición al bióxido de carbono debido a la transformación de los silicatos cálcicos hidratados a calcita y silica gel. Además el ácido carbónico puede interferir con el fraguado de

las pulpas de cemento portland, la mejora en la resistencia se debe principalmente a la baja permeabilidad de la matriz.

1.8.4 Pozos de gas de alta presión y alta temperatura

Se han usado con éxito cementos de escoria de alto horno en pozos de alta presión y temperatura en pozos de gas en el sur de Texas ^[46]. Se obtienen tiempos de espera más cortos para el fraguado del cemento en la cima del pozo, en donde la temperatura del pozo es menor que la temperatura circulante (BHCT). Los sistemas de escoria tienen una excelente resistencia de enlace bajo condiciones simuladas del pozo, y rupturas previas parecen regenerarse o curarse con el tiempo. El esfuerzo de corte de la escoria mejora con el tiempo y a temperaturas elevadas y tiene una propiedad de recuperación de enlace mucho mejor que la del cemento portland H; esta cualidad puede explicarse debido al desarrollo de esfuerzos internos causada por la densificación de la microestructura y otros mecanismos y que aún no se ha comprendido bien. Los sistemas de escoria también han mantenido el aislamiento zonal después de exponerse a altas presiones durante el tratamiento de fractura hidráulica.

1.8.5 Cementos espumados

Chatteriji ^[47] demostró que la escoria podría usarse en los cementos espumados. La escoria tiene una finura Blaine de 5900 cm²/g y esta activada con carbonato de sodio. La densidad de lechada varía de 6 a 16 lb/gal, dependiendo de la calidad del espumante. Las composiciones del cemento son particularmente adecuadas para operaciones de cementación primaria debido a que son mas ligeros y compresibles y tienen excelentes control de las pérdidas de fluido, tiempos cortos de transición, y buenas propiedades de aislamiento térmico.

1.8.6 Inyección de vapor

Blanco y col. ^[48] realizaron un estudio comparativo de cementos de escoria y cementos portland para pozos de inyección de vapor. Después de un choque térmico duradero para simular el proceso de inyección de vapor, los sistemas de escoria exhiben mejor estabilidad térmica y resistencia compresiva y más baja permeabilidad que la correspondiente a los sistemas de cemento portland. Los sistemas de escoria se expanden después del choque térmico, dando como resultado, el enlace de cemento indica un mejor aislamiento zonal comparado a

aquellos con cemento portland. Los autores concluyeron que los sistemas de escoria son más adecuados para la cementación de pozos de inyección de vapor.

1.8.7 Tratamiento de los cementos de construcción

Muller ^[49] demostró que la mezcla de escoria con cemento portland de grado construcción puede producir cementos de alta calidad. Las mezclas tienen pérdidas de fluido, agua libre y resistencia compresiva comparables, y a veces mejores que las del cemento portland. Con cementos de grado construcción, una mezcla de escoria/cemento portland produce una respuesta más lineal a los retardadores de lignosulfonatos. La concentración de la escoria puede variar de un 10 a un 200% en peso de cemento. La escoria afecta las propiedades físicas y químicas de los cementos grado construcción tales como la resistencia compresiva y el tiempo de espesamiento encontrados en los estándares API e ISO. El menor costo de los cementos grado construcción disminuye el costo de las operaciones de cementación, especialmente en áreas remotas a las cuales los cementos petroleros API/ISO deben importarse.

1.9 Aditivos para la cementación

Hoy en día existen más de 100 aditivos disponibles para la cementación de pozos. Sin embargo, se pueden dividir en 8 categorías. En la siguiente sección se desarrolla el comportamiento de varios de los aditivos usados en la cementación de cementos petroleros.

1.9.1 Aceleradores

Se adicionan para acortar el tiempo de fraguado (etapa I y II) o acelerar el proceso de endurecimiento (etapa III y IV) o ambos. Ellos frecuentemente se usan para contraatacar el retraso en el fraguado provocado por el uso de otros aditivos, tales como dispersantes y agentes controladores de la pérdida de fluido.

Los aceleradores más frecuentes son las sales de cloruros, entre otras como los silicatos, aluminatos, tiosulfatos y bases alcalinas. Entre los cloruros, el efecto acelerante llega a ser más fuerte cuando la valencia y el radio iónico del catión acompañante se incrementa.

Aunque el cloruro de calcio es un acelerador muy eficiente y económico, solo actúa como tal en hasta una concentración máxima del 6%.

Los mecanismos por los cuales opera el cloruro de calcio son complejos y aun no se han comprendido del todo.

Se ha propuesto que el cloruro de calcio incrementa la velocidad de hidratación del sistema de yeso – aluminato ^[66], Los iones cloruros aumentan la formación de etringita hasta que se consuma el yeso. Si aún queda C_3A se forma monocloroaluminato ($C_3ACaCl_{210}H_2O$). El fraguado más rápido de la pulpa de cemento se atribuye a la forma cristalina de la etringita. ^[66, 67]

Por contraste, Stein ^[67 y 68] y Edwards ^[66] concluyeron que aceleradores no promueven la hidratación del C_3A pero en vez de eso aceleran la hidratación del C_3S . Esta acción acelerante se ha confirmado estudiando la hidratación del C_3S puro.

Por otra parte, muchos investigadores han propuesto que la hidratación del cemento portland se controla por la difusión del agua y especies iónicas a través de la capa protectora de la fase CSH. Por lo tanto, la velocidad de hidratación debe influenciarse por la permeabilidad del recubrimiento. Un cambio morfológico de la fase CSH a una más abierta, estructura floculada mejoraría la difusión y acelera la hidratación. La fase CSH tiene una alta relación C/S y una morfología de hojas arrugadas en vez de una apariencia especular o de aguja. En presencia del cloruro de calcio, la fase CSH tiene un área superficial mayor y un mayor grado de polimerización del anión silicato. Así mismo, se ha reportado un cambio en la distribución del tamaño de poro del C_3S y C_2S . En presencia de cloruro de calcio la portlandita se presenta en cristales mas alargados.

1.9.2 Retardadores

Los retardadores más comúnmente usados son las sales de lignosulfonatos de sodio o calcio. Los lignosulfonatos son polímeros derivados de la pulpa de madera; por lo tanto, estos no se refinan usualmente y contienen varias cantidades de compuestos sacáridos. Su peso molecular promedio varia de entre 20000 a 30000. La acción retardante se atribuye frecuentemente a las impurezas del material. Tales impurezas incluyen carbohidratos de bajo peso molecular tale como la pentosa (xilosa y arabinosa), hexosa (manosa, glucosa, fructuosa, ramnosa y galactosa) y ácidos aldonicos.

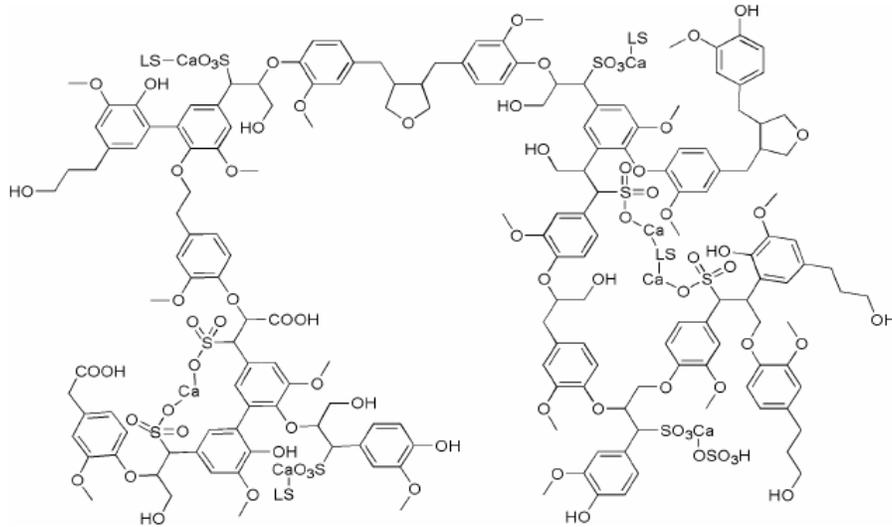


Figura 7 Estructura química del lignosulfonato de Calcio

Generalmente se adicionan en concentraciones de 0.1% a 1.5%. Dependiendo del contenido de carbohidratos y su estructura química, así como la naturaleza del cemento, son efectivos hasta 122°C de temperatura circulante de fondo.

Los lignosulfonatos afectan la hidratación del C_3S ; sin embargo, sus efectos sobre la hidratación del C_3A no son insignificantes. Generalmente se piensa que, los mecanismos de retardo de los lignosulfonatos son una combinación de las teorías de absorción y nucleación.

Ramachandran ^[69] demostró que los grupos sulfonato e hidroxilo se adsorben sobre la capa de la fase CSH, como resultado la permeabilidad de la fase CSH se reduce. Un mecanismo de impermeabilidad, previene una hidratación mayor.

Algunos de los lignosulfonatos permanecen en fase acuosa. Pueden estar en estado libre o enlazarse a los iones de calcio a través de interacciones electrostáticas. A bajas concentraciones de lignosulfonatos, el crecimiento de cristales (y probablemente la nucleación) de hidróxido se inhibe. Se ha observado un cambio significativo en el tamaño y la morfología de los cristales de hidróxido de calcio se observa cuando se hidrata C_3S se hidrata en la presencia de lignosulfonatos. Estos resultados sugieren que, si la nucleación y crecimiento de los cristales de los productos de hidratación son obstaculizados por los lignosulfonatos, la velocidad de hidratación del C_3S se afectará de manera similar.

1.9.3 Extensores

Dos de las funciones principales de los extensores son las siguientes

- Reducir la densidad de la pulpa; para reducir la presión hidrostática durante la cementación. Este ayuda para prevenir la pérdida de circulación debido al rompimiento de las formaciones débiles. Además, el número de etapas requeridas para la cementación se reduce.
- Incrementa la cedencia de la pulpa; los extensores reducen la cantidad de cemento requerido para producir un volumen dado de productos.

Los extensores se clasifican en tres categorías, dependiendo del mecanismo de reducción de densidad y/o incremento de cedencia.

- Extensores de agua: Arcillas y agentes viscosificantes de agua, permite la adición de más agua para lograr la extensión de la pulpa. Tales extensores mantienen una pulpa homogénea y previene el desarrollo de exceso de agua libre.
- Agregados de baja densidad: Esta categoría consiste de materiales con densidades más bajas que el cemento portland. La densidad de la pulpa se reduce cuando cantidades significativas de tales extensores están presentes.
- Extensores gaseosos: Nitrógeno o aire puede usarse para preparar cementos espumados con excepcionalmente baja densidad y suficiente resistencia a la compresión.

1.9.4 Tierras diatomáceas

Estas se componen de esqueletos de silíceos de diatomeas depositados de agua fresca o agua de mar. Los principales constituyentes de tierras diatomáceas es el ópalo, una forma amorfa de sílica hidratada contiendo arriba de un 10% de agua. Estas tierras diatomáceas se muelen a una finura aproximada al cemento portland; consecuentemente, se tiene un gran área superficial y un alta demanda de agua. La adición de ésta a la lechada de cemento incrementa la resistencia de éste.

1.9.5 Sílice

La sílice como cuarzo alfa, se usa frecuentemente para prevenir la retrogresión de resistencia cuando los sistemas de cemento portland se colocan en pozos térmicos. Normalmente se utilizan dos tamaños de partículas, arena silica (tamaño de partícula promedio de 100 μm , y harina silica (tamaño promedio de partícula de 15 μm).

1.9.6 Agentes espesantes

Cuando se trabaja con altas presiones de poro, pozos inestables, formaciones deformables o plásticas, se controlan por altas presiones hidrostáticas. Por lo que se requieren lodos con altas densidades ($\sim 2.16\text{g/cm}^3$) y por lo tanto la densidad de la lechada de cemento debe ser de la misma magnitud o más alta.

Un método para reducir la densidad de la pulpa es simplemente reducir la cantidad de agua de mezcla. Sin embargo para mantener su bombeabilidad se deben adicionar dispersantes. Cuando se requieren pulpas de altas densidades, se requieren materiales de gravedad específica alta, tales materiales deben cumplir varios criterios de aceptabilidad como agentes espesantes.

La distribución del tamaño de partícula debe ser compatible con el cemento. Partículas grandes tienden a asentarse en la pulpa mientras que partículas pequeñas tienen a incrementar la viscosidad de la pulpa.

- Sus requerimientos de agua deben ser bajos.
- El material debe ser inerte con respecto a la hidratación de la pulpa de cemento y compatible con los otros aditivos.
- Los agentes más comunes son la ilmenita, hematita, barita, y tetra óxido de magnesio.

1.9.7 Dispersantes

Las pulpas de cemento son en esencia suspensiones con una concentración de partículas sólidas alta. Sus propiedades reológicas se relacionan a la reología del líquido que lo soporta, la fracción de volumen de sólidos, y las interacciones entre partículas. La fase acuosa de una pulpa de cemento contiene especies iónicas y aditivos orgánicos. Por lo tanto, las propiedades de reológicas de la fase acuosa pueden diferir grandemente de aquellas del agua, cuando se tienen polímeros del

alto peso molecular solubles en agua. La viscosidad del fluido intersticial varía también con la temperatura.

La interacción entre partículas depende en primer lugar de la distribución de cargas superficiales y los efectos esteéricos que obstaculizan causados por moléculas orgánicas adsorbidas en las superficies de partículas sólidas.

Algunos lignosulfonatos, contienen grandes cantidades de azúcares, es muy sensible a la calidad del cemento y por lo tanto pueden presentarse problemas de gelación. Esto puede atribuirse a la aceleración dramática de la hidratación de la fase intersticial (C_3A y C_4AF)

El efecto de los superplastificantes se debe a la adsorción de sus moléculas sobre las superficies de granos de cemento desde el inicio hasta el final de la hidratación. Dependiendo de la estructura química de los dispersantes, el efecto se atribuye a las repulsiones electrostáticas, repulsiones estéricas entre los granos de cementos o ambas.

En presencia de un dispersante polielectrolítico, cationes polielectrolíticos podrían usarse para este propósito; sin embargo, ellos podrían reaccionar con los aditivos aniónicos del cemento y causar dificultades en su desempeño. Además, es posible que la competición entre los polielectrolitos y los iones calcio en la superficie del cemento pudiera perjudicar el proceso de hidratación del cemento.

La dispersión de la pulpa se logra por la adsorción de las moléculas de dispersantes sobre las partículas de cemento y los grupos aniónicos del dispersante. La porción hidrofóbica de la molécula del dispersante también puede adsorberse sobre la superficie de los granos de cemento.

1.9.8 Agentes de controladores de pérdida de fluido

Cuando el cemento se coloca a través de una formación permeable bajo presión, ocurre un proceso de filtración. La fase acuosa de la pulpa escapa dentro de la formación, dejando las partículas de cemento atrás. Tal proceso se conoce como pérdida de fluido. Aún no se comprende del todo cómo funcionan los agentes reductores de pérdida de fluido. Sin embargo, se sabe que suceden varios procesos. Una vez que la pérdida de fluido inicia a través de la formación, una

retorta de cemento solido se deposita sobre la superficie de la formación. Los agentes controladores de la perdida de fluido reducen la velocidad de la filtración reduciendo la permeabilidad de la retorta, incrementando la viscosidad de la fase acuosa o ambas. Hay dos principales clases aditivos de control de pérdida de fluido: materiales finamente divididos y polímeros de agua soluble.

Los polímeros de agua soluble incrementan la viscosidad de la fase acuosa y disminuyen la permeabilidad de la retorta.

La reducción de la permeabilidad de la retorta es el parámetro más importante de los controladores de pérdida de fluido. Los polímeros solubles pueden formar agregados coloidales débilmente enlazados en solución que son suficientemente estables que llegan a ser una cuña en las constricciones de la retorta. Tales polímeros pueden adsorberse sobre los granos de cemento y reducir el tamaño de poro. La superposición de estos dos fenómenos adsorción más agregación, es el verdadero mecanismo de acción de los polímeros solubles.

1.9.9 Derivados de la celulosa

El agente controlador de fluido más común es la hidroxietil celulosa (HEC). Su estructura básica se muestra en la Figura 8. Son efectivos viscosificantes de agua; como resultado, puede incrementar la dificultad del mezclado y causa efectos indeseables viscosificación de la pulpa. A temperaturas menores de 65°C, estos aditivos son eficientes retardadores, por este motivo debe cuidarse que la pulpa no tenga un retardo excesivo, la eficiencia de los polímeros de celulosa disminuye con el incremento de temperatura.

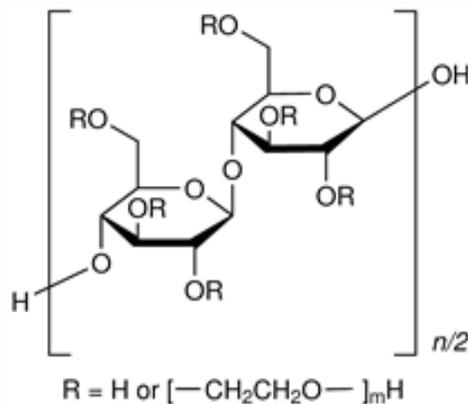


Figura 8 Estructura química de la hidroxietilcelulosa

1.10 Modelación del comportamiento reológico

Para caracterizar el comportamiento de un fluido (fricción, presiones, régimen de flujo, etc.) de la pulpa de cemento es una geometría (tubo, anillo, etc.), debe seleccionarse, un modelo reológico que represente mejor los datos. El modelo reológico para el fluido puede seleccionarse por un análisis de regresión o graficando datos de velocidad de corte vs. esfuerzo de corte.

1.10.1 Factores que afectan la reología

Algunos factores importantes que afectan el comportamiento reológico de la lechada son:

- Relación Agua – Sólido.
- Composición química del cemento.
- Distribución de tamaño de partícula, gravedad específica, textura superficial y forma geométrica del polvo.
- Propiedades químicas de los aditivos.
- Tiempo de Hidratación
- Temperatura y humedad del lugar de preparación de la pasta
- Condiciones iniciales de mezclado, procedimiento, velocidad de mezclado, duración y capacidad.
- Procedimiento de prueba tales como duración de la prueba, elemento de medición, exentos de agitación durante el periodo de hidratación, geometría de los accesorios de prueba

Se ha visto que el factor más importante es la relación agua/cemento y la superficie específica. Estudios en pastas de cementos con diferentes composiciones químicas indicaron que este factor tiene un menor efecto en la reología que la relación w/c y/o la finura del cemento. El tipo de plastificante, sin embargo, también influye en las propiedades del flujo de las lechadas de cemento debido a su dependencia con la química del cemento, diferentes mecanismos de dispersión y efectos retardadores en la lechada.

1.10.2 Fluidos newtonianos

Fluidos newtonianos cumple con el modelo de Newton, en el cual el esfuerzo de corte, τ , es directamente proporcional a la velocidad de corte, γ , La ecuación es:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde, μ es la viscosidad del fluido y representa la pendiente de la curva. Esta es una constante que no depende de las condiciones de flujo, simplemente de la temperatura y la presión. Los fluidos Newtonianos comunes incluyen el agua, la gasolina, y los aceites ligeros.

En el caso de los fluidos newtonianos, cuando se aplica un gradiente de presión comienzan a fluir. Siempre y cuando el fluido se encuentre en régimen laminar, las relaciones del gradiente de presión – fricción vs velocidad de flujo es lineal, así como la relación entre el esfuerzo de corte/velocidad de corte. Sin embargo, cuando la velocidad de flujo se incrementa y el flujo comienza a hacerse turbulento, las relaciones ya no son lineales, y la presión de fricción incrementa más rápido que en el flujo laminar.

1.10.3 Fluidos no Newtonianos

Estos incluyen todos aquellos que no se rigen por el modelo Newtoniano. Además, siendo dependientes de la presión y la temperatura, las viscosidades de estos fluidos pueden disminuir con el esfuerzo de corte (adelgazados por corte) o incrementar con el esfuerzo de corte (engrosados por corte). La mayoría de los lodos y lechadas pertenecen a los llamados adelgazados por corte. Hay tres modelos matemáticos que se utilizan comúnmente en la industria de la cementación para describir el comportamiento de estos fluidos.

- Ley de potencias
- Modelo de Binham
- Modelo de Herschel-Buckley

1.10.3.1 Ley de potencias

Son parte de los llamados pseudoplásticos. Así como los fluidos Newtonianos, los fluidos de ley de potencias inmediatamente cuando un gradiente de presión se aplica. Sin embargo, a diferencia de los fluidos Newtonianos, las relaciones entre la velocidad de corte y el esfuerzo de corte no es lineal.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad \text{Ec (15)}$$

$$\mu = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Ec (16)}$$

Cuando n es mayor que 1, los fluidos de ley de potencia son adelgazados por esfuerzo. Cuando n es menor que 1, son engrosados por esfuerzo, cuando n es igual a 1, el módulo de la ley de potencias se reduce al modelo Newtoniano. La viscosidad de fluidos de leyes de potencias adelgazados por corte (el más común) varía del infinito a 0 la velocidad de corte a 0 a infinito el esfuerzo de corte.

Siempre y cuando un fluido de ley de potencias que este en un flujo laminar, la relación entre el gradiente de presión de fricción vs la velocidad de flujo sigue la ley de potencias. Sin embargo, cuando la velocidad del flujo se incrementa y el flujo comienza a hacerse turbulento, la relación y presión de fricción se incrementa más rápidamente de lo que se predice en el flujo laminar.

1.10.3.2 Fluidos de Plástico de Bingham

La característica distintiva de un fluido de plástico de Bingham es que éste permanecerá sin corte hasta que se aplica un esfuerzo que alcanza un valor mínimo.

Dos parámetros definen el modelo de plástico de Bingham:

El valor de τ para $\dot{\gamma} = 0$, τ_y

La pendiente de la línea recta, μ_p .

μ_p es una constante y se llama viscosidad plástica. τ_y se llama esfuerzo de cedencia de Bingham.

Los fluidos de Bingham se comportan de la manera descrita por las siguientes ecuaciones:

$$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma} \text{ donde } \tau > \tau_y \quad \text{Ec (17)}$$

$$\dot{\gamma} = 0 \text{ donde } \tau \leq \tau_y \quad \text{Ec (18)}$$

$$\mu = \mu_p + \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} \quad \text{Ec (19)}$$

Por lo tanto, los fluidos de plástico de Bingham son adelgazados por corte cuyas viscosidades varían de infinito a velocidad de corte 0 a sus viscosidades plásticas a velocidades de corte infinitas.

Los fluidos de plástico de Bingham requieren un gradiente de presión mínima para iniciar el flujo. Siempre un cuando es flujo este en régimen laminar la relación del gradiente de fricción de presión vs la velocidad de flujo incrementa de manera no lineal y entonces tiende a un comportamiento lineal. De esta manera, difiere del comportamiento esfuerzo de corte vs velocidad de corte, estrictamente hablando, la velocidad de flujo no puede considerarse proporcional a la velocidad de corte. Como en otros modelos de fluido, así como la velocidad de flujo incrementa y el flujo comienza a hacerse turbulento, los cambios en la relación y presión de fricción se incrementan mucho más rápido y se predice por la relación laminar.

1.10.3.3 Fluidos de Hershel–Buckley

Estos fluidos combinan los comportamientos de la ley de potencias y el plástico de Bingham. Así como los fluidos de plástico de Bingham, hay un esfuerzo de cedencia que deben excederse después de que comienza el fluido. Arriba del esfuerzo de cedencia, como con los fluidos de la ley de potencias, las relaciones de velocidad de corte/esfuerzo de corte siguen las relaciones de la ley de potencias.

Los fluidos de Herschel – Bulkley se describen abajo

$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma} \text{ Cuando } \tau > \tau_y \quad \text{Ec (20)}$$

$$\mu = \frac{\tau_y + k\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} \quad \text{Ec (21)}$$

En el caso más común, en el cual n es menor que 1, los fluidos Herschel – Bulkley son adelgazado por corte. Sus viscosidades varían desde el infinito en velocidades de corte a 0 a velocidades de corte infinita.

Siempre y cuando el fluido sea laminar, la relación entre el gradiente de presión de fricción vs la velocidad del flujo empieza con un valor desplazamiento en velocidad de corte 0 y entonces se incrementa no linealmente. Cuando la velocidad de flujo se incrementa y el flujo comienza a hacerse turbulento mucho más rápido que lo que predice la relación laminar.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

El trabajo experimental se desarrolló en dos partes. La primera parte se realizó en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja Madrid España y consistió en el estudio de la hidratación de mezclas cemento – escoria y se comparó con los procesos de hidratación del cemento y escoria solos. Al mismo tiempo se seleccionó una mezcla que desarrollara la mejor resistencia a la compresión. La segunda parte del trabajo se desarrolló en las instalaciones del Laboratorio de Cementaciones de PEMEX PEP, Activo Samaria, Reforma Chis. México, en esta etapa se estudió el desempeño de la composición de la mezcla seleccionada, con los aditivos de cementación y se diseñaron lechadas para las condiciones de pozo petrolero temperatura, presión y tiempo bombeable requerido.

PRIMERA PARTE

➤ **Caracterización de materiales de partida**

La escoria de alto horno granulada (eahg) y el cemento Portland tipo H (cph) se caracterizaron química y mineralógicamente mediante análisis químico vía húmeda, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo. También se determinó el peso específico y la superficie específica de ambos materiales.

Determinación de la composición química

El análisis químico de las muestras se realizó por vía húmeda en base a la norma UNE EN 196 para determinar los contenidos de óxido de silicio, óxido de calcio

combinado, óxido de magnesio, óxido férrico, óxido de aluminio, óxido de sodio, óxido de potasio y trióxido de azufre.

Determinación del peso específico.

El método para la determinación de la densidad específica, se basa en la norma ASTM C 188. Para esto se utilizó un matraz de Le Chatelier, queroseno libre de agua y un baño de agua con control de temperatura.

Determinación superficie específica

Esta se determinó mediante el método Blaine que expresa el área total de superficie en centímetros cuadrados por gramo de cemento, este procedimiento se realizó en base a la norma ASTM C 204.

Análisis de espectroscopia infrarroja

Para la primera parte de la experimentación, el análisis se realizó mediante un espectrómetro infrarrojo marca Nicolet 6700, Thermo Scientific en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} de longitud de onda utilizando el método de comprimido de KBr.

Análisis de difracción de rayos X

El análisis se realizó en un equipo D8 Advanced de Bruker AXS, en el intervalo 2θ de 5° a 60°.

➤ **Composiciones propuestas**

Las composiciones propuestas para la realización del presente trabajo se eligieron en base a literatura y se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición de los compósitos EAHG - CP

Compósito	% Cemento	% Escoria
1	100	0
2	80	20
3	70	30
4	0	100

De acuerdo al diagrama de fases ternario $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, los compósitos se sitúan como se observa en la Figura 9.

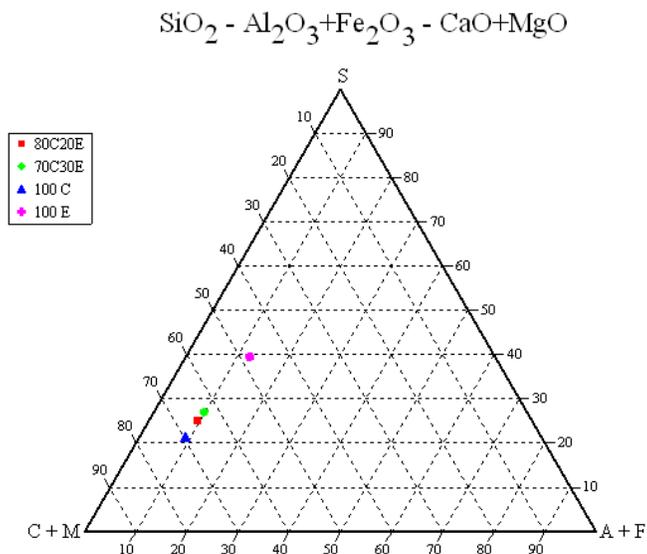


Figura 9. Ubicación de los compósitos propuestos en el Diagrama $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

➤ **Estudio de la hidratación**

Estudios de calorimetría de conducción isotérmica

Se determinó la velocidad de evolución de calor y calor total liberado en el proceso de hidratación de los cementos mediante calorimetría de conducción en un Thermometric TAM Air. Se pesaron 5g de cada cemento y se mezclaron con agua decarbonatada y/o disolución activadora según fue el caso manteniendo la relación líquido/sólido de 0.42. Las lechadas se mezclaron a mano durante 3 minutos en un bial. El ensayo se efectuó a 25°C con una duración de 12 días (Ver Figura 10).

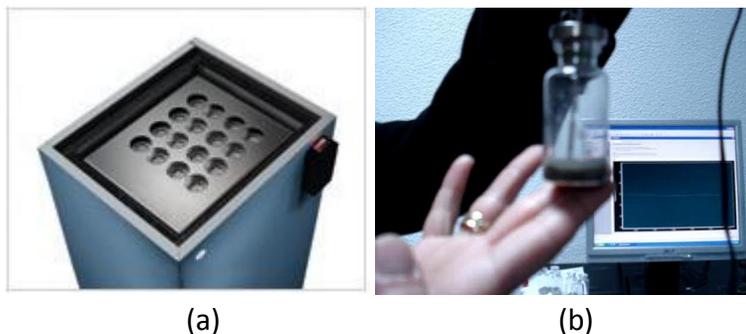


Figura 10. (a) Calorímetro de conducción en un Thermometric TAM Air, (b) vial con la muestra mezclada.

Extracción de la fase líquida

Se realizó la extracción de la fase líquida de lechadas con una relación líquido/sólido de 0.42. Aquellas lechadas que contenían escoria fueron preparadas con una disolución activadora de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 3.5% en masa de Na_2O respecto del contenido de escoria. La extracción se realizó a 3, 6, 24 hr y 7 días de curado mediante un equipo no comercializado diseñado por Diamond y fabricado en la Universidad de Aston, Birmingham. El acero es de una aleación especial (SAE – 4340) capaz de resistir presiones mecánicas de hasta 550 MPa (ver Figura 11). De la fase líquida extraída se determinó el contenido de Si mediante colorimetría en un 662 Photometer, el Ca se analizó por cromatografía iónica en un equipo DIONEX HPLC System. Por otra parte la concentración de Na, Mg y Al se midió mediante ICP – OES.

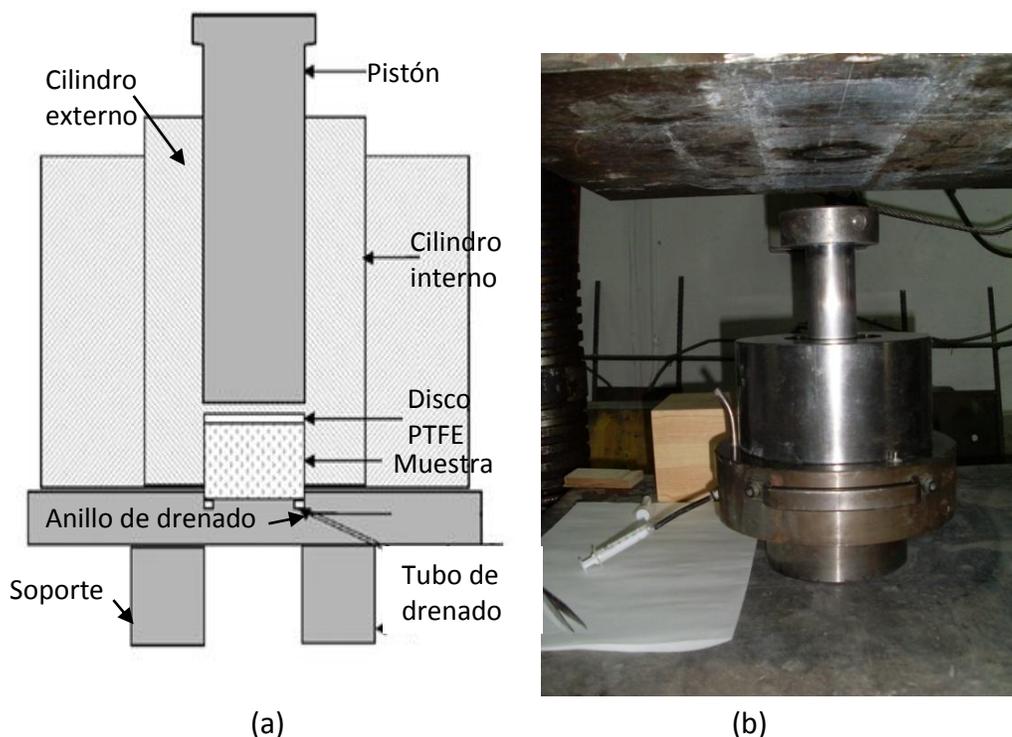


Figura 11. Equipo para la extracción de fase acuosa (a) Representación esquemática (b) Fotografía.

Análisis fase sólida

Mediante un tratamiento con acetona/etanol se detuvo el proceso de hidratación en la fase sólida resultante y se analizó por difracción de rayos X (DRX) en un equipo D8 Advanced de Bruker AXS, en el intervalo 2θ de 5° a 60° . Así mismo, se

analizó por espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo NICOLET 6700 de Thermo Scientific en el intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ utilizando el método del comprimido en KBr. Así como por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si y ^{27}Al en un espectrómetro modelo BRUKER MSL 400.

Por otra parte se realizó un análisis microestructural por microscopia electrónica de barrido y microanálisis de rayos X (SEM/EDX), en un microscopio JEOL 5400, en las probetas que fueron ensayadas mecánicamente a 28 días de curado.

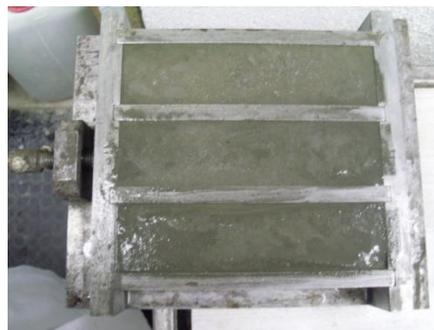
➤ **Ensayos mecánicos**

Resistencia a la flexión y compresión

Para cada lechada se prepararon probetas prismáticas de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$, las cuales fueron curadas a 38 y a 60°C durante 2 días. Por otra parte se prepararon otras probetas que fueron curadas a 20°C durante 2 y 28 días. En todos los casos la humedad relativa (H. R.) durante el curado fue superior al 95%. Los valores de resistencia a la compresión y a la flexión fueron el promedio de tres lecturas y se obtuvieron empleando una prensa IBERTEXT MOD Autotest 200 - 10 - W, de acuerdo a la norma UNE EN196 - 1. (Ver Figura 12)



(a)



(b)

Figura 12. Determinación de las propiedades mecánicas (a) máquina para los ensayos de flexión (lado izquierdo) y para ensayos de compresión (lado derecho), (b) probetas de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$

➤ *Determinación modulo elástico*

Se determinó el modulo elástico en compresión sobre probetas de 4x4x16cm a 28 días de curado para los cemento activados, así como para la lechada de cemento H. El ensayo se realizó en una máquina INSTRON 5582.

SEGUNDA PARTE

➤ **Estudio del efecto de la adición de aditivos en las propiedades de la lechada.**

Preparación y acondicionamiento de las lechadas.

Se pesó el agua requerida en el vaso de la mezcladora marca Chandler Modelo 3060 (ver Figura 13): Posteriormente, se pesaron el cemento y la escoria en una bolsa y se mezclaron dentro de ella. La mezcladora se encendió a una velocidad de 4000 rpm para el vaciado del cemento y la escoria, el cual se debió de realizar en 15s; después de lo cual la velocidad de la mezcladora se incrementó a 12000 rpm durante 35 s.

Para el acondicionamiento, la pulpa se vació en la celda del consistómetro atmosférico marca Chandler modelo 1200 (Ver Figura 14) el cual consiste de un contenedor cilíndrico rotatorio, equipado con un agitador y con temperatura controlada del baño. El contenedor gira a 150 rpm a la temperatura circulante del pozo durante 20 minutos.



*Figura 13 Mezcladora Modelo 3060
Marca Chandler para preparación de la
pulpa*



*Figura 14. Consistómetro atmosférico
Marca Chandler Modelo 1200 para
acondicionamiento de pulpa*

Parámetros reológicos: Viscosidad plástica y punto de cedencia

Una vez que la pulpa fue preparada y acondicionada, se vertieron 400 ml al contenedor del viscosímetro Marca Fann Modelo 3500 de la Figura 15.

La pulpa se mezcló a 300 rpm durante 60 seg, al cabo del cual se tomó la primera lectura. Se disminuyó la velocidad a 200 rpm durante 20 s y se tomó la segunda lectura. Nuevamente se disminuyó la velocidad a 100 rpm y se tomó la tercera lectura al cabo de 20 s.



Figura 15 Viscosímetro Modelo 3500 Marca Fann

Agua libre

Se transfirieron 400 ml de la pulpa a un matraz Erlen Meyer de 500 ml, el cual se cerró mediante una película plástica para prevenir la evaporación. El matraz se colocó en una superficie libre de vibraciones a temperatura ambiente.

Al término de un período de 2 horas, el fluido libre sobre la superficie se removió mediante una jeringa. La cantidad de fluido libre medido se convirtió a porcentaje considerando un volumen total de 400 ml.

Valor de filtrado

La pulpa preparada se vacía en la celda del filtro prensa marca NL Baroid (ver Figura 16), se cierra la celda. La válvula superior se conecta abierta al compresor de aire. Se coloca un matraz Erlenmeyer en la válvula inferior abierta. Se abre la válvula que regula el paso del aire hasta 1000 psi en el mismo instante se inicia el conteo de tiempo. La prueba termina cuando ya no sale fluido del filtro prensa o al pasar 20 minutos. El valor de filtrado se calcula de la siguiente manera.



Figura 16. Filtro prensa Marca NL Baroid

$$Filtrado = \frac{2 \times 5.477 \times Vol_{filtrado}}{\sqrt{\frac{t_{filtrado}}{60}}}$$

Dónde: $Vol_{filtrado}$ volumen de fluido [ml]
 $t_{filtrado}$ tiempo [s]

Tiempo bombeable

Una vez preparada la pulpa, se vació a la celda del consistómetro presurizado Marca Chandler Modelo 8240 (ver Figura 17). El periodo de prueba se ajusta de acuerdo a las condiciones del pozo.

El tiempo bombeable se registra a partir de la aplicación de presión y hasta que la pulpa alcanza 100 Bc de consistencia.



Figura 17 Consistómetro a presión Modelo 8240 Marca Chandler

Aditivos para la cementación

Las características físicas de los principales aditivos empleados se muestran en las Tablas 5 a 9.

Tabla 5. Dispersante

Especie Química	Organosulfuro
Gravedad específica	1.3
Densidad volumétrica	0.689 g/cm ³
Temperatura de trabajo	> 16°C
pH	9.4

Tabla 6. Viscosificante

Especie Química	Derivado de celulosa
Gravedad específica	1.390
Densidad volumétrica	0.512 g/cm ³
pH	6.5

Tabla 7. Controlador de filtrado

Especie Química	Hidroxietil celulosa
Gravedad específica	1.04
pH	9.4

Tabla 8. Retardadores

Especie Química	Lignosulfonato
Gravedad específica	1.22 – 1.41
Densidad volumétrica	0.371 – 0.609 g/cm ³

Tabla 9. Antiespumante

Especie Química	Diatomácea
Gravedad específica	1.35
Densidad volumétrica	0.403 g/cm ³

➤ **Diseño de Gabinete para profundidades de 1000m, 2000 y 4000m**

Condiciones de pozo petrolero

Para el presente estudio se seleccionaron tres pozos de la zona de Tabasco con diferentes condiciones de operación, las cuales se muestran en la Tabla 10. Para cada pozo se ajustaron los diseños de las lechadas para cada una de las composiciones prevalecientes.

Tabla 10. Condiciones de operación de los pozos seleccionados

Pozo	Profundidad [m]	Operación	Temp. Circulante [°C]	Temp. Estática de Fondo [°C]	Presión en el pozo (psi)	Densidad de lechada (g/cm ³)
Samaria 844	1337	TR 7"	38.5	60	2300	1.60
Samaria 844	1337	TR 7"	38.5	60	2300	1.95
Oxiacaque 101	2488	Comp 9 5/8"	59.6	90	8033	2.00
Iride 5108	4025	Linner 9 5/8"	99.6	132	8917	1.75
Iride 5108	4025	Linner 9 5/8"	99.6	132	8917	1.87

TR Tubería de revestimiento, COMP Complemento, LINNER Camisa de perforación

El diseño de lechadas es un proceso iterativo, la primera formulación de éste se basa tanto en la experiencia, como en los criterios de desempeño solicitados. Una vez que se ha decidido que formulación utilizar, se prepara la lechada y se miden sus propiedades, densidad, viscosidad plástica, punto de cedencia, valor de filtrado, y agua libre. En caso de que no se haya cumplido con los requerimientos, se modifica la formulación y se vuelven a medir sus propiedades. Una vez que se cumplen con estos requerimientos se mide su tiempo bombeable, si este no logra el tiempo requerido se modifica la cantidad de acelerador o retardador necesario y se vuelve a medir. Este proceso se repite hasta que se logra el diseño adecuado.

Resistencia a la compresión

La lechada preparada se vacía en un molde para una probeta cúbica de 2 plg de lado. El molde de la probeta se sumerge por completo en un baño de agua con temperatura controlada.

La temperatura del baño se ajusta a la temperatura circulante del pozo. La probeta se retira del baño 45 minutos antes de la prueba, se remueve del molde en un baño de agua a temperatura ambiente. Se remueve las pérdidas de material de las caras que estarán en contacto con las placas de la máquina de prueba.

La resistencia a la compresión se midió con un equipo Toni Technik, el cual se muestra en la Figura 18. Se aplicó la carga a una velocidad de 72 kN/min hasta la fractura, obteniéndose el valor de resistencia a la compresión en MPa.

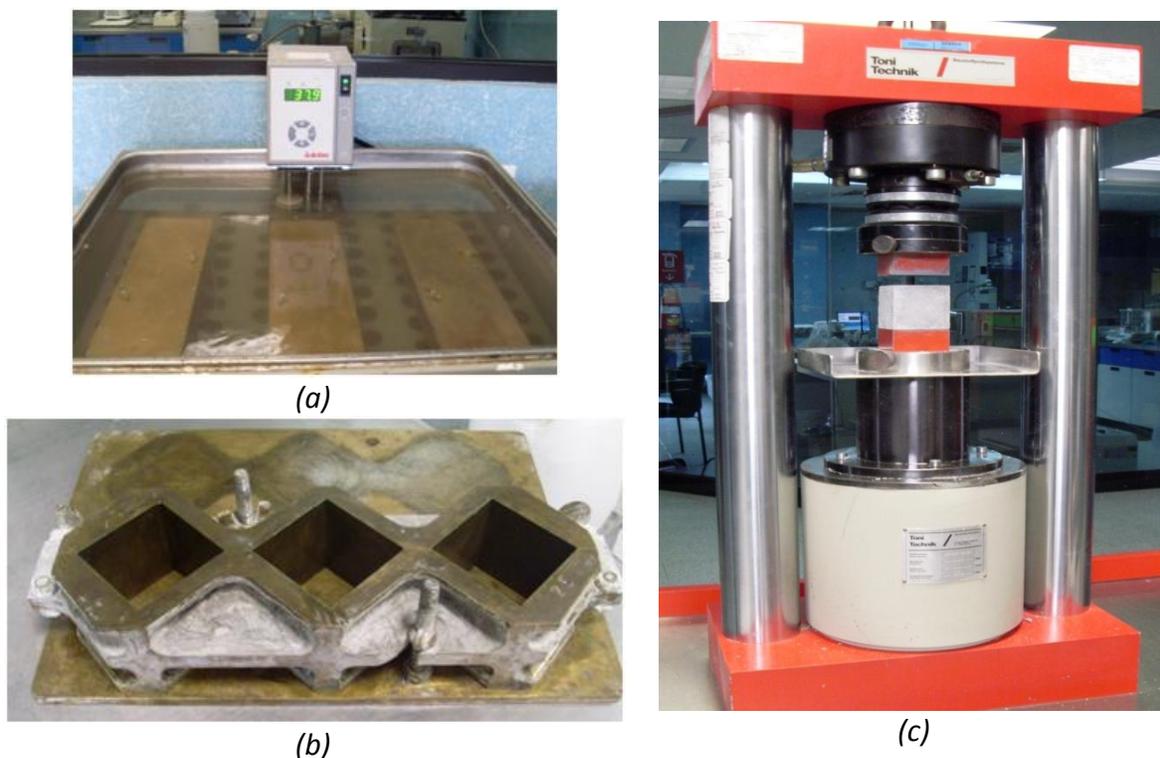


Figura 18. Equipo para la medición de la resistencia a la compresión (a) Baño con control de temperatura Julaba Controls, (b) Molde de latón de 2"x2"x2" (c) Prensa Toni Technik

➤ Caracterización de lechadas fraguadas

Análisis de espectroscopia infrarroja

Para la primera parte de la experimentación, el análisis se realizó mediante un espectrómetro infrarrojo marca Perkin Elmer Limited System 2000 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} de longitud de onda utilizando el método de comprimido de KBr.

Análisis de difracción de rayos X

El análisis se realizó en un equipo D8 Advanced de Bruker AXS, en el intervalo 2θ de 5° a 60°.

Análisis de microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis microestructural de los materiales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido usando un microscopio JEOL JMS 5200, en las probetas ensayadas a compresión a 7 días de curado a la temperatura circulante del pozo.

Capítulo 3

Análisis de Resultados

3.1 PRIMERA PARTE

3.1.1 Caracterización de los materiales de partida

Los materiales de partida fueron el Cemento H especificado para su empleo en la cementación de pozos petroleros de acuerdo a la norma API SPEC 10A y NRF – 069 – PEMEX, el cual fue donado por Holcim Apasco, S. A. También se empleó escoria granulada de alto horno, la cual fue donada por Altos Hornos de México, S. A. La caracterización de los materiales empleados se presenta a continuación.

3.1.1.1 Cemento H

- Caracterización química

La composición química de los materiales se determinó de acuerdo a la norma UNE EN 196, los resultados del análisis se presentan en la Tabla 11. El cemento H se caracteriza por su alto contenido de CaO y una baja relación A/F la cual en este caso es de 0.61.

Tabla 11 Composición química del cemento H

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	R. I.	P.F.
64.8	20.61	3.27	5.31	1.95	2.36	0.51	0.21	0.21	1.22

Según la norma API SPEC 10A, su contenido de fases es el siguiente:

$$C_3S = (4.07 \times CaO) - (7.60 \times SiO_2) - (4.48 \times Al_2O_3) - (2.88 \times Fe_2O_3) - (2.85 \times SO_3) = 69.66\%$$

$$C_2S = (2.87 \times SiO_2) - (0.755C_3S) = 6.93\%$$

$$C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3 = 15.86\%$$

$$Na_2O_{equivalente} = (0.658 \times K_2O) + (Na_2O) = 1.12$$

La norma API considera que cuando la relación A/F < 0.64 la cantidad de C₃S es cero.

- Caracterización física

Se determinó la distribución de tamaño de partícula mediante granulometría láser, las distribuciones obtenidas se muestran en la Figura 19(a) y (b)

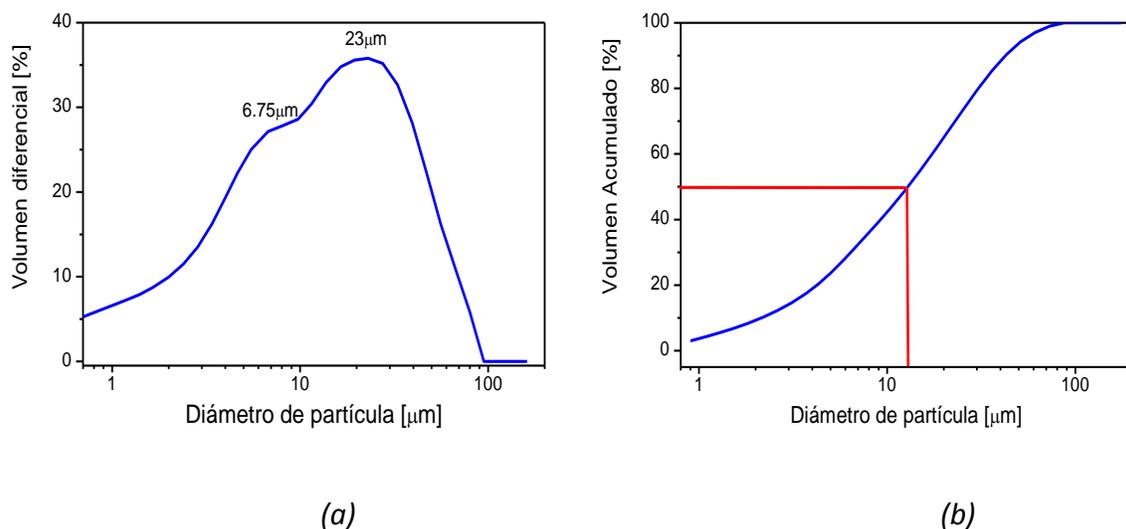


Figura 19. Distribución de tamaño de partícula del cemento H (a) distribución modal, (b) distribución acumulativa.

La distribución indica que el cemento tiene dos modas una a 6.75 y otra de 23 μm y el 50% del material tiene un diámetro de partícula menor de 12 μm.

Además de esto se determinó su superficie específica mediante el método de Blaine la cual fue de 2800 cm²/g.

- DRX y FTIR

Los resultados del análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR) se muestran en las Figuras 20 y 21. La asignación de las bandas del espectro de infrarrojo se muestran en la Tabla 12.

Los resultados indican que las fases principales presentes en el cemento son, el silicato tricálcico (C₃S), Brownmillerita (C₄AF) yeso (C \bar{S} H₂) y silicato bicálcico (C₂S), la

fase silicato tricálcico no se detecta muy probablemente porque se encuentre por debajo de su límite de detección. En el caso de la singenita, esta se detectó por espectroscopia infrarroja pero no fue posible identificarla por difracción de rayos X.

1 - Yeso ($C\bar{S}H_2$) 2 - Brownmillerita (C_4AF) 3 - Alita (C_3S) 4 - Belita (C_2S)

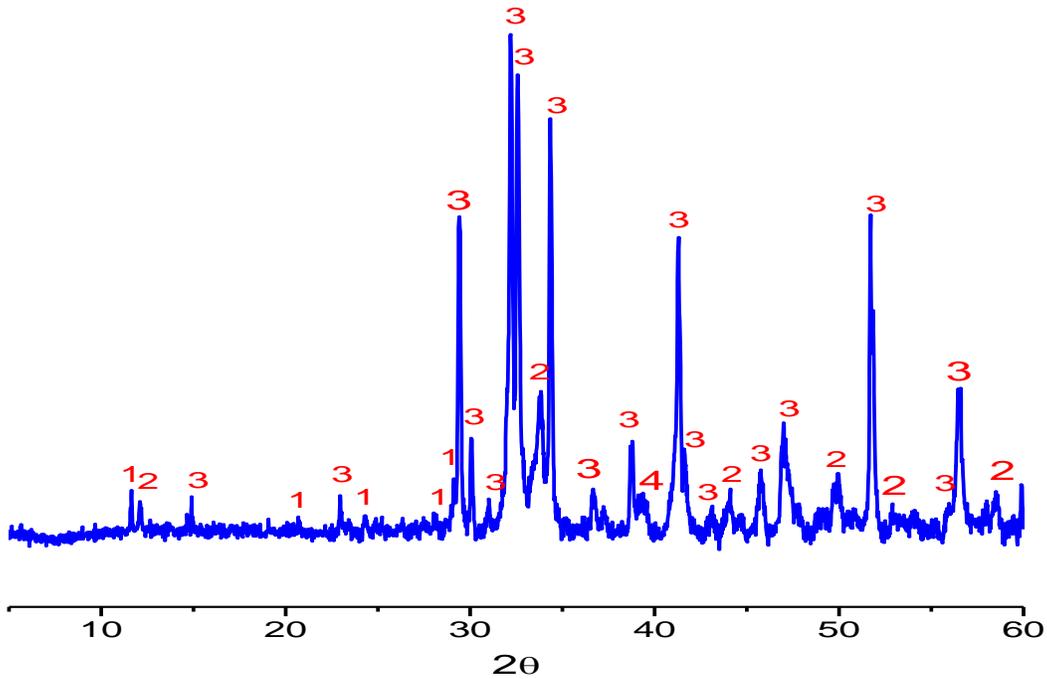


Figura 20 Difractograma del cemento H anhidro

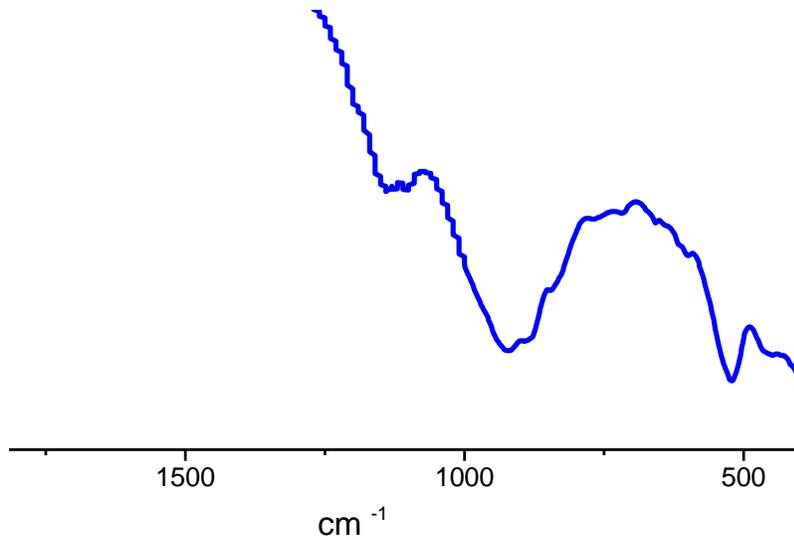


Figura 21 Espectro IR del cemento H anhidro

Tabla 12. Asignación de bandas del espectro infrarrojo del cemento H anhidro

Especie	Asignación	cm ⁻¹
Calcita	v ₃ CO ₃	1425
Singenita	v ₃ SO ₄	1192
Singenita	v ₃ SO ₄	1137
Singenita	v ₃ SO ₄	1124
Singenita	v ₃ SO ₄	1100
Alita	v ₃ SiO ₄	920
Alita	v ₁ SiO ₄	888
Alita	v ₁ SiO ₄	840
Brownmillerita	v ₂ AlO ₄	770
Calcita	v ₄ CO ₃	716
Alita	v ₄ SiO ₄	656
Singenita	v ₄ SO ₄	643
Brownmillerita	FeO ₄	617
Singenita	v ₄ SO ₄	596
Alita	v ₁ SiO ₄	520
Alita	v ₂ SiO ₄	444

3.1.1.2 Escoria granulada de alto horno

- Caracterización química

La composición química de los materiales se determinó de acuerdo a la norma UNE EN 196, los resultados del análisis se presentan en la Tabla 13. Esta escoria, presenta un contenido similar entre el SiO₂ y el CaO, altos contenidos de MgO y bajo contenido de Fe₂O₃.

Tabla 13. Composición química de la escoria de alto horno granulada

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	S ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	R. I.	P.F.
35.7	36.9	9.41	2.28	9.03	0.06	1.6	1.1	1.2	0.19	2.49

$$\text{Índice de Basicidad} = \frac{(CaO + MgO)}{(SiO_2 + Al_2O_3)} = 0.976$$

$$\text{Modulo de hidratación} = \frac{(CaO + MgO + Al_2O_3)}{SiO_2} = 1.46$$

El índice de basicidad indica que esta escoria es ligeramente ácida y su módulo de hidratación es también es ligeramente bajo.

- Caracterización física

Se determinó la distribución de tamaño de partícula mediante granulometría láser, las distribuciones obtenidas se muestran en la Figura 22(a) y (b)

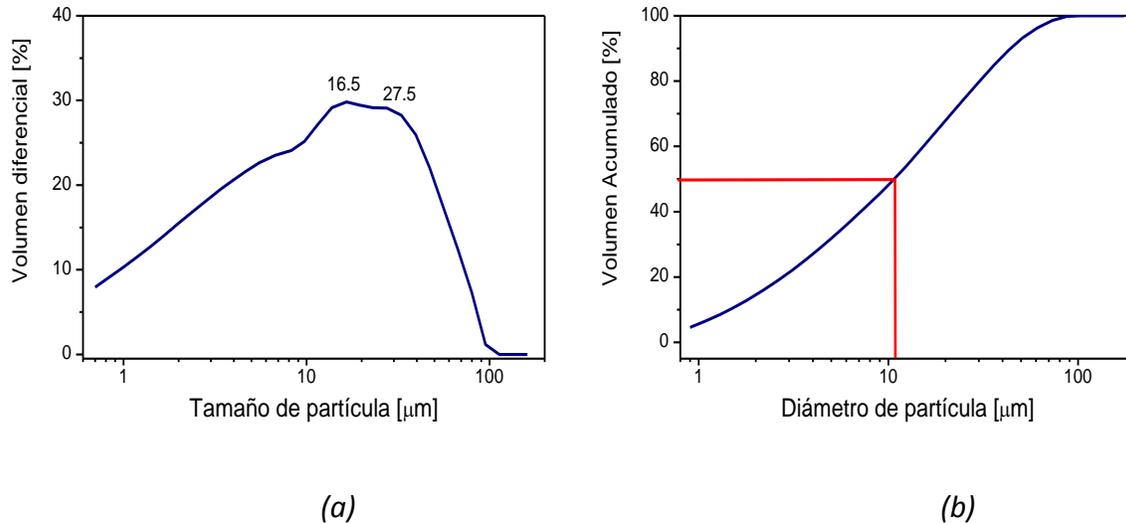


Figura 22. Distribución de tamaño de partícula de la escoria (a) distribución modal, (b) distribución acumulativa.

La distribución indica que el cemento tiene dos modas una a 16.5 y otra de 27.5 μm y el 50% del material tiene un diámetro de partícula menor de 10 μm.

Además de esto se determinó su superficie específica mediante el método de Blaine la cual fue de 3200 cm²/g.

- DRX y FTIR

Los resultados del análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR) se muestran en las Figuras 23 y 24 respectivamente.

El análisis de difracción presenta un halo amorfo entre 30 – 32 ° de 2θ, indicativo de la presencia de la disolución sólida de melilita. En cuanto al análisis de espectroscopia infrarroja, se observa una banda ancha e intensa hacia 970 cm⁻¹ y otra menor hacia 500 cm⁻¹ asociadas a la vibración ν₃ del enlace Si – O. Entre 650 y

800 cm^{-1} se localizan las bandas de tensión correspondientes a los enlaces Al – O de los grupos AlO_4 de la escoria

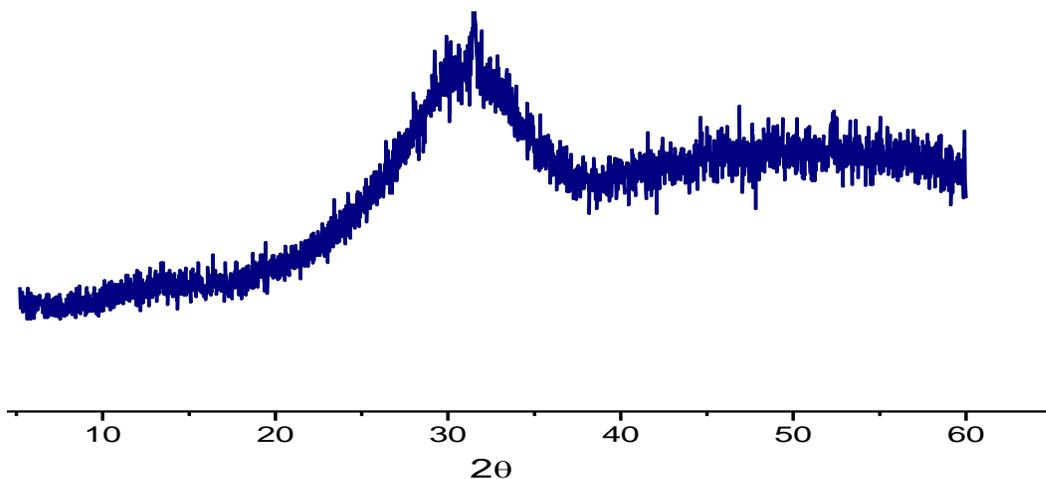


Figura 23 Difractograma escoria granulada anhidra

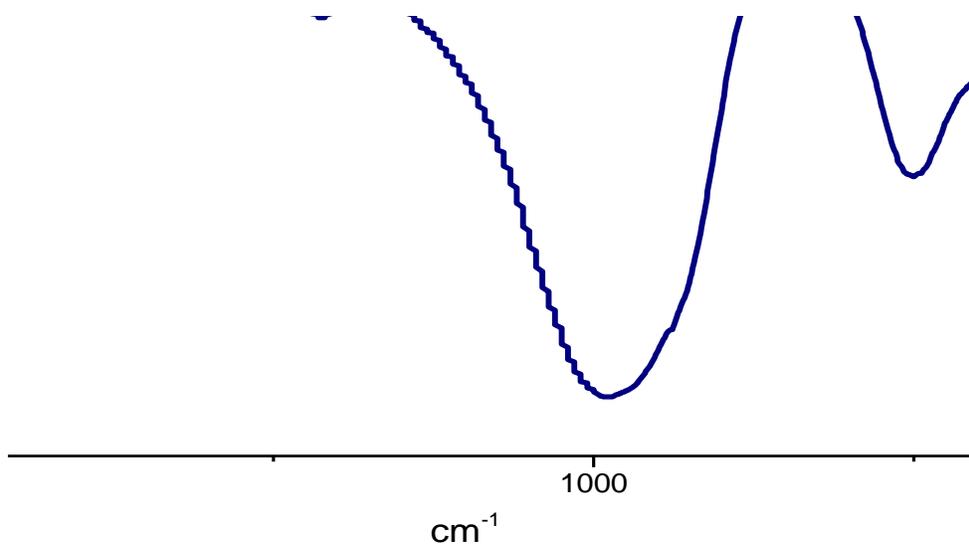


Figura 24 Espectro IR escoria granulada

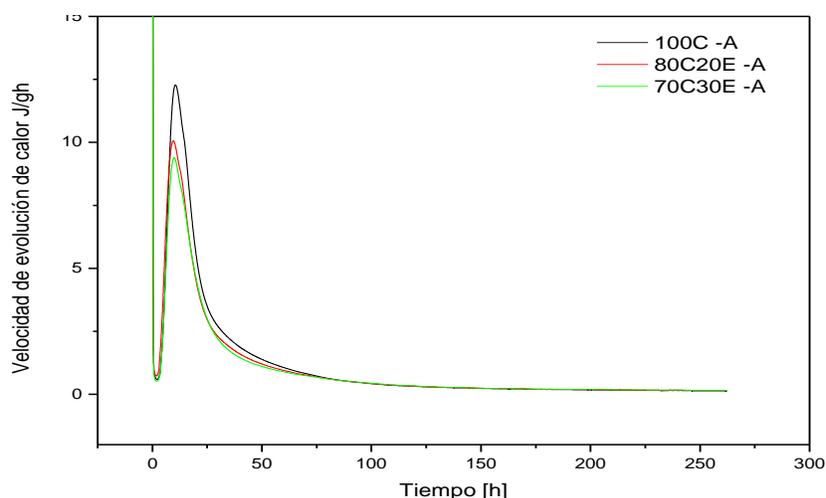
Tabla 14 Asignación de bandas del espectro de infrarrojo de la escoria granulada

Asignación	cm^{-1}
$\nu_3 \text{CO}_3$	1466
$\nu_3 \text{CO}_3$	1424
$\nu_3 \text{SiO}_4$	978
$\nu_2 \text{CO}_3$	878
AlO_4	707
$\nu_4 \text{SiO}_4$	500

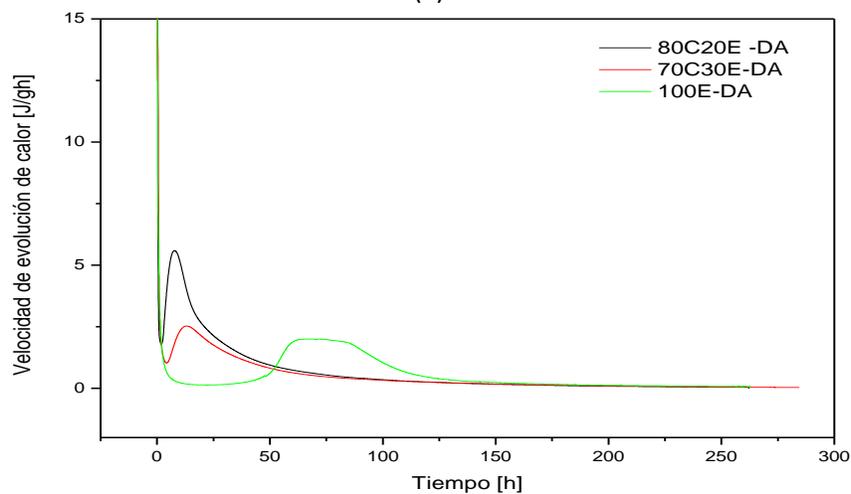
3.1.2 Estudio de la hidratación

3.1.2.1 Calorimetría de Conducción isotérmica

Las curvas de velocidad de evolución de calor obtenidas para las lechadas preparadas se muestran en la Figura 25. Los valores de tiempo y velocidad máxima de evolución de calor, así como el calor de hidratación medidos para la señal asociados a la máxima precipitación de productos de reacción ^[38] se resumen en la Tabla 15. El pico correspondiente a la etapa de pre-inducción no se observa debido a que durante el mezclado manual inicial de tres minutos no se registró la liberación de su calor.



(a)



(b)

Figura 25. Velocidad de evolución de calor (a) lechadas mezcladas con agua descarbonatada (b) lechadas mezcladas con $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ al 3.5%

En el caso de las lechadas preparadas con agua descarbonatada, el tiempo al cual se inicia la señal de precipitación es muy semejante entre sí, siendo más corto el de la lechada 80C20E. La velocidad máxima de liberación de calor disminuye a media que aumenta el contenido de escoria. El tiempo total de la reacción se incrementa con el incremento en el contenido de escoria.

Por otra parte cuando las lechadas son amasadas con la disolución alcalina, (ver Figura 25(b)), su periodo de inducción se incrementa. El valor máximo de velocidad de evolución de calor es de casi la mitad para 80C20E y un 73% menor para 70C30E. En el caso de la lechada 100E su periodo de inducción es muy largo, con un máximo en la velocidad de evolución de calor a 70 hrs después de iniciado el ensayo, presentando una meseta que indica un largo periodo de precipitación de los productos de hidratación.

El calor del segundo pico se obtuvo integrando la curva de velocidad de hidratación, el final de la curva se consideró como el 5% de la altura del pico máximo. Se observa que las lechadas amasadas con disolución alcalina desarrollan casi la mitad del calor que las lechadas amasadas con agua descarbonatada.

Tabla 15. Datos calorimétricos

Lechada	t inicial [h]	t max [h]	t final [h]	T total [h]	V max [J/gh]	Q pico [J/g]	Q total [J/g]
100C-A	2.129	12.282	88.950	86.820	10.531	247.963	249.145
80C20E-A	1.826	9.549	91.297	89.471	10.061	216.695	217.812
70C30E-A	2.012	9.906	96.808	94.796	9.389	204.535	205.516
80C20E-DA	1.936	7.794	113.801	111.865	5.593	152.788	155.961
70C30E-DA	4.305	13.153	177.638	173.334	2.528	114.241	122.533
100E-DA	22.339	71.487	221.690	199.350	2.003	124.538	136.445

3.1.2.2 Extracción de la fase acuosa

3.1.2.2.1 Análisis de la fase acuosa

Los resultados del análisis químico de la fase acuosa extraída a 3, 6, 24 hr y 7 días de curado se muestran en la Tabla 16.

Para la lechada de 100C, a 3hrs de hidratación, la fase acuosa es más rica en Ca^{2+} (82.71 mmol/l) y Na^+ (79.39 mmol/l) y la concentración silicio es de 0.04 mmol/l. En las horas sucesivas va disminuyendo el contenido en calcio (5.24 mmol/l) e incrementando su contenido en sodio (135 mmol/l) y silicio (2.65 mmol/l). Las

concentraciones de aluminio y magnesio se mantuvieron en un intervalo muy estrecho entre 0.04 – 0.36 mmol/l y 0.01 – 0.24 mmol/l respectivamente.

En el caso de la lechada 80C20E, a 3 hrs de hidratación, la disolución contiene una muy alta concentración de iones sodio debido a la adición del silicato sódico como activador; mientras que la concentración de silicio es de 0.33 mmol/l. La concentración de calcio es de un 40% menor que la esperada proporcionalmente a la obtenida para el cemento a este mismo tiempo. Entre 3 y 24 hrs de hidratación las concentraciones de calcio y sodio disminuyen. A 24 hrs de hidratación, la solución tiene aproximadamente las mismas concentraciones de calcio y silicio (2.50 y 2.82 mmol/l respectivamente). Posteriormente, a 7 días la solución incrementa su contenido en calcio (6.99mmol/l) y disminuye su concentración de sodio (715.5 mmol/l) y de silicio (0.95 mmol/l). Durante este tiempo las concentraciones de aluminio y magnesio oscilaron entre 0.04 – 0.14 mmol/l y 0.04 – 0.07 mmol/l respectivamente.

Para la lechada 70C30E, nuevamente la concentración de sodio es muy elevada a 3hrs de curado debido a la adición del silicato sódico, en tanto que la concentración de silicio es de 0.08 mmol/l. En este caso, la concentración de calcio es 56% menor de la esperada proporcionalmente a la obtenida para el cemento a este mismo tiempo de hidratación. Con 24 hrs de curado, la fase acuosa ha disminuido el 65% del contenido de calcio que se encontraba a 3hrs, sin embargo a 7 días la concentración de calcio vuelve a incrementarse hasta casi obtener la misma que se tenía a 3hrs. Por otra parte el contenido de silicio se ha incrementado gradualmente hasta llegar a 0.68 mmol/l. La concentración de sodio disminuye progresivamente, siendo a 7 días 22% menor de la encontrada a 3hr. Las concentraciones de aluminio y magnesio han variado entre un 0.04 – 0.12 mmol/l y 0.01 – 0.11 mmol/l respectivamente.

En la lechada de 100E, a 3hrs de curado la solución tiene un elevado contenido de sodio debido a la adición de silicato sódico, sin embargo la concentración de silicio es de 7.13 mmol/l. En este caso se aprecia un mayor contenido en solución de aluminio y magnesio. A medida que avanza la hidratación, los contenidos de sodio, aluminio, calcio y magnesio disminuyen y se incrementa la concentración de silicio.

Tabla 16. Análisis químico de la fase acuosa extraída

	Tiempo [h]	Na [mmol/l]	Ca [mmol/l]	Si [mmol/l]	Mg [mmol/l]	Al [mmol/l]	pH
100C-A	3	79.39	82.71	0.04	0.01	0.04	12.86
	6	90.26	25.01	0.03	0.24	0.01	12.85
	24	102.22	13.10	0.07	0.11	0.14	13.36
	168	135.93	5.24	2.65	0.08	0.36	13.50
80C20E-DA	3	887.38	39.55	0.33	0.04	0.05	13.00
	6	893.91	21.64	0.09	0.03	0.05	12.88
	24	802.56	2.50	2.82	0.04	0.14	13.54
	168	715.56	6.99	0.95	0.07	0.14	13.57
70C30E-DA	3	1057.03	25.39	0.08	0.10	0.04	13.54
	6	1035.28	11.23	0.20	0.11	0.12	13.59
	24	1050.50	8.73	0.57	0.01		13.47
	168	815.61	23.39	0.68	0.01	0.08	13.56
100E-DA	3	3558.22	18.90	7.13	7.66	32.07	13.80
	6	2977.51	15.91	11.44	3.30	24.07	13.78
	24	2992.74	2.56	11.99	0.45	16.63	13.81
	168	1565.97	1.93	14.64	0.01	2.82	13.49

3.1.2.2.2 Análisis de la fase sólida

Difracción de Rayos X

Una vez extraída la fase líquida, la fase sólida se analizó mediante DRX. La identificación de las fases anhidras e hidratadas por difracción de rayos X de las lechadas curadas a 3, 6, 24hr y 7 días se observa en las Figuras 26 – 29. Todos los difractogramas presentan un cierto desfaseamiento en sus líneas de difracción, así como cierta orientación preferencial. Así mismo, se observa que inclusive a 7 días de curado aún se encuentran fases anhidras.

El cemento anhidro se compone principalmente por C_3S , $\beta - C_2S$, C_4AF y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ principalmente. La identificación del C_3A no fue posible debido a su bajo contenido ya que el límite de detección del equipo de DRX es del 2%.

Como consecuencia del proceso de hidratación se aprecia por una parte, la aparición progresiva de portlandita así como de etringita, y por otra la consumición de C_3S y yeso principalmente. En cuanto a la fase ferroaluminato C_4AF no se aprecia un cambio considerable.

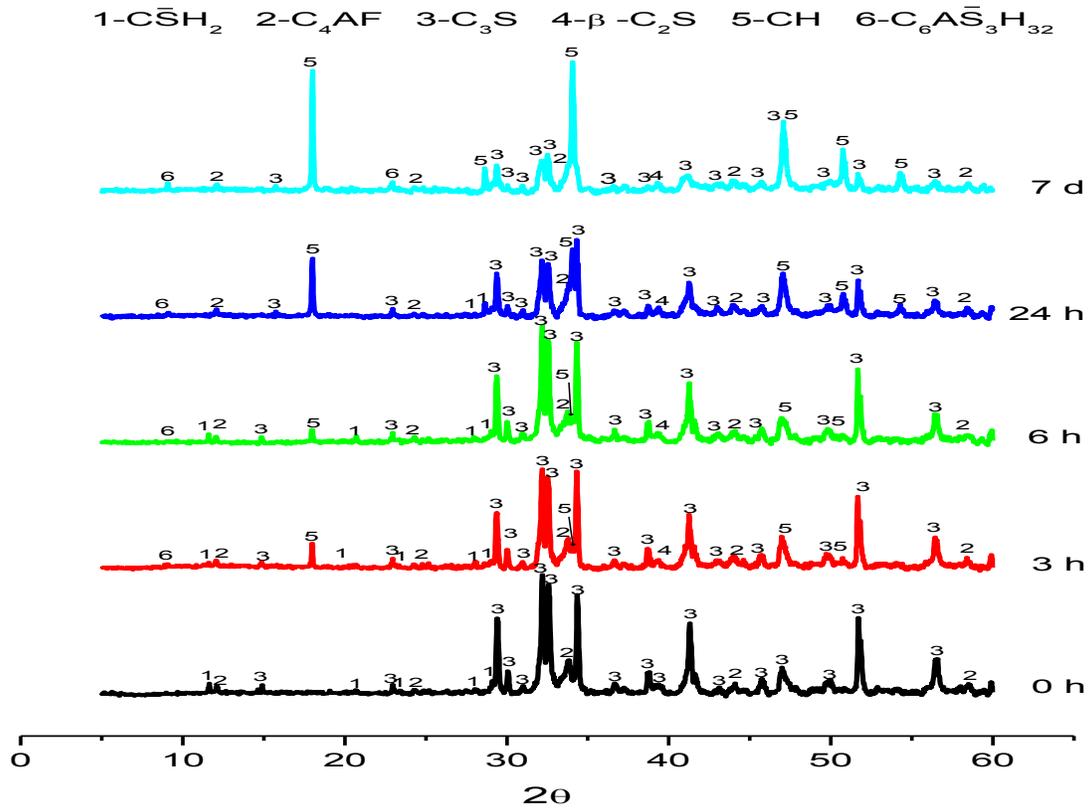


Figura 26. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100C-A

En el caso de 80C20E-DA y 70C30E-DA se observan las fases C_3S , $\beta - C_2S$, C_4AF y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. A 3hr de curado la cantidad de portlandita que se forma es menor que la esperada proporcionalmente de acuerdo a la obtenida a 3hr en 100C, y su crecimiento es más lento. En cuanto a la etringita, en 80C20E-DA se aprecia hasta las 24hrs de curado, y en 70C30E-DA a 7 días de curado no es posible identificarla en el difractograma.

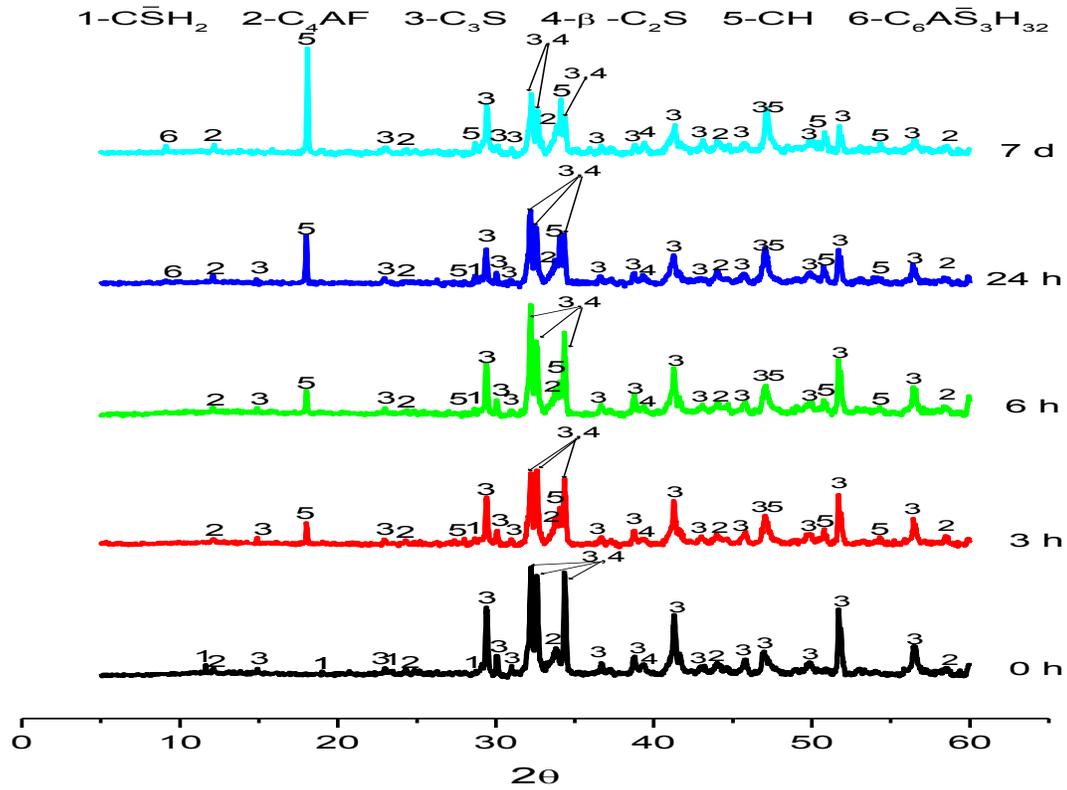


Figura 27. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 80C20E-DA

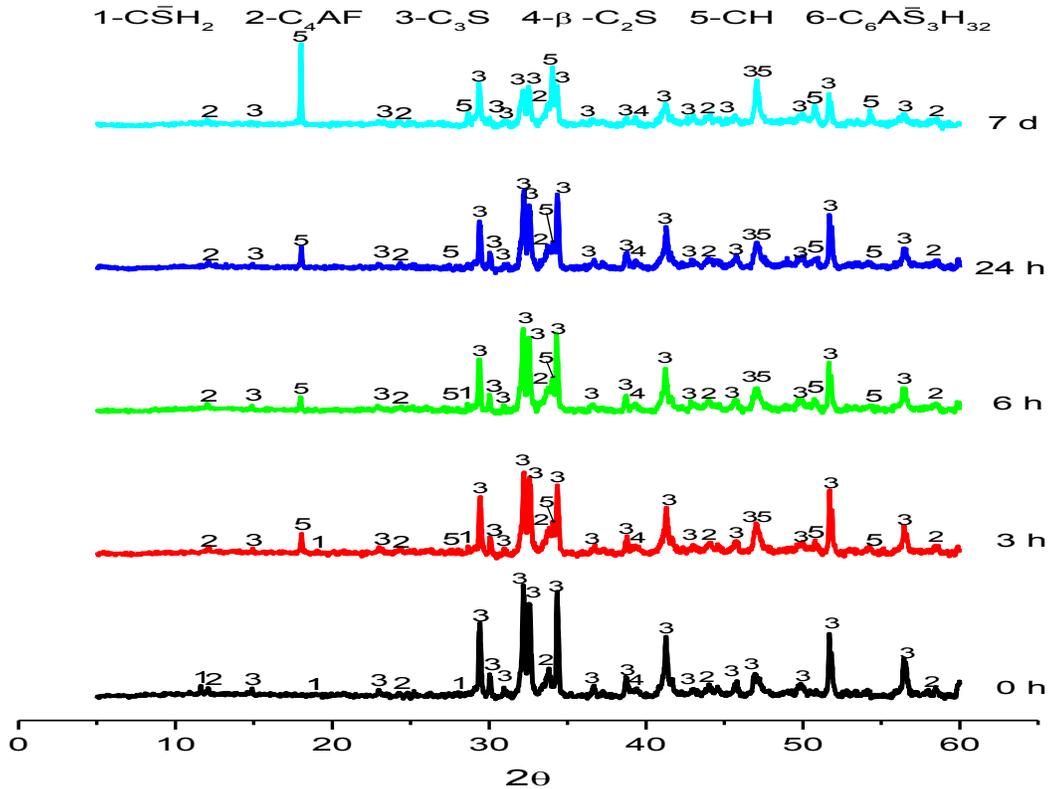


Figura 28. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 70C30E-DA

Para la muestra 100E-DA, debido a su alto contenido de fase vítrea, únicamente se aprecia un halo amorfo entre 30 – 32 ° de 2θ, indicativo de la presencia de la disolución sólida de melilita y una ligera meteorización con formación de calcita a 7 días de curado.

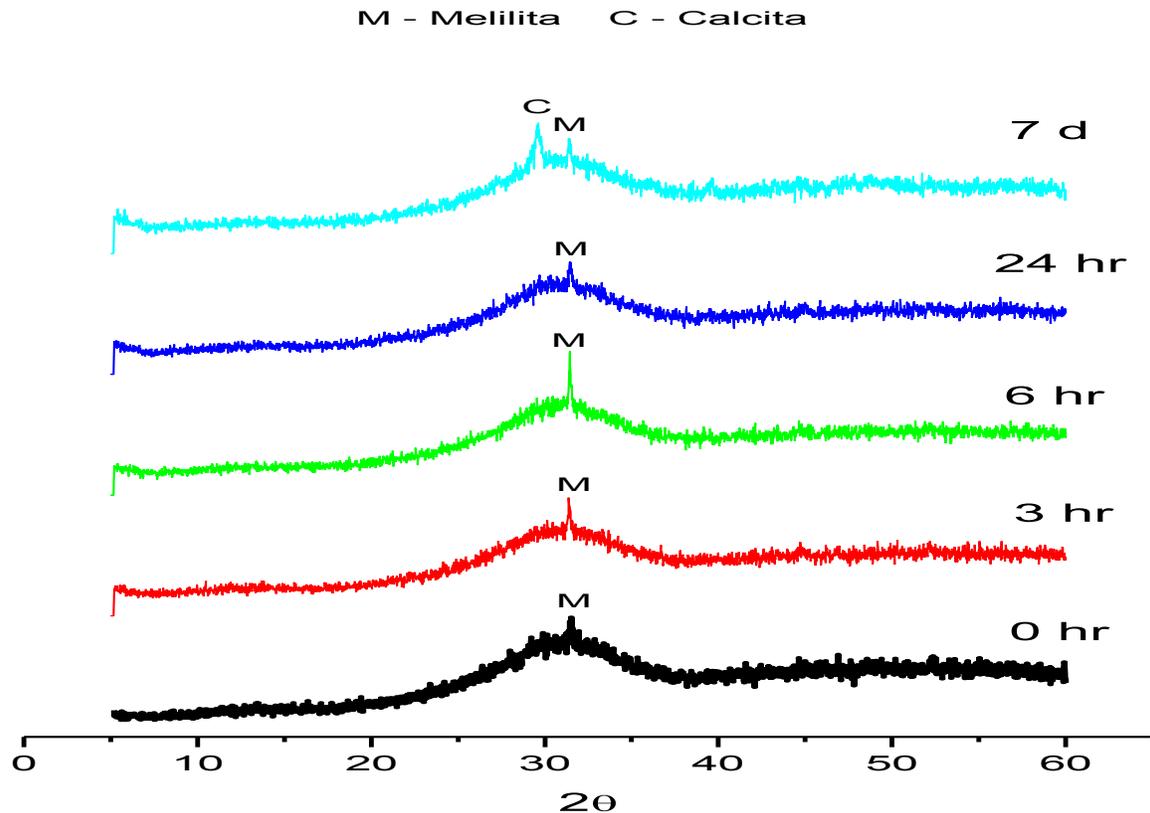


Figura 29. Patrones de DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100E-DA.

Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

En la Figura 30 se observan los espectros obtenidos mediante FTIR de la fase sólida a 3, 6, 24hr y 7 días de curado para 100C. En la Tabla 17 se encuentra la asignación de las bandas. En el cemento anhidro se observan dos bandas a 922 y 886 cm^{-1} correspondientes a la vibración ν_3 (Si-O) del C_3S . A 520 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a la vibración ν_1 (Si-O) del C_3S . La banda presente a 845 cm^{-1} se atribuye a la vibración ν_1 (Si-O) del $\beta\text{-C}_2\text{S}$. [39,40]

Tabla 17. Asignación de las bandas de FTIR para el 100C

Asignación	0h	3h	6h	24h	7d
OH ⁻		3642	3642	3642	3642
v ₃ H ₂ O	3431	3424	3423	3430	3431
v ₂ H ₂ O	1625	1627	1625	1633	1628
v ₃ CO ₃ ⁻²		1480			1470
v ₃ CO ₃ ⁻²	1425	1429	1430	1427	1425
v ₃ SO ₄ ⁻²	1192				
v ₃ SO ₄ ⁻²	1137	1135	1137	1139	1136
v ₃ SO ₄ ⁻²	1124				
v ₃ SO ₄ ⁻²	1100				
v ₃ SiO ₄ ⁻⁴	920	927	928	928	973
v ₁ SiO ₄ ⁻⁴	888	887	890	881	
v ₂ CO ₃ ⁻²					876
v ₁ SiO ₄ ⁻⁴	840	846	846	843	845
v ₂ AlO ₄	770	770	770	768	775
v ₄ CO ₃ ⁻²	716	716	717	715	712
v ₄ SiO ₄ ⁻⁴	656	672	670		
v ₄ SO ₄ ⁻²	643	640	640	636	
FeO ₄	617	615	614	610	620
v ₄ SO ₄ ⁻²	596				
v ₁ SiO ₄ ⁻⁴	520	522	525	520	517
v ₂ SiO ₄ ⁻⁴		460	459	454	
v ₂ SiO ₄ ⁻⁴	444				

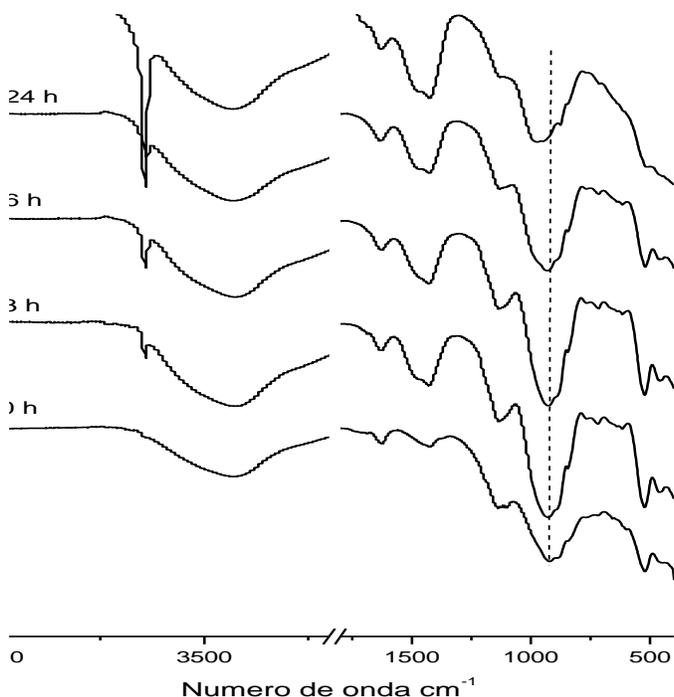


Figura 30. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100C-A

Las bandas encontradas entre 600 y 700 cm⁻¹ corresponden al AlO₄ y FeO₄ del C₄AF. Entre 1100 y 1140 cm⁻¹ se presentan tres bandas de vibración asociadas a v₃ del SO₄²⁻ de una mezcla de yeso y singenita.

Durante el desarrollo de la hidratación se advierte que la banda localizada a 920 cm⁻¹ se desplaza hacia números de onda superiores (970 cm⁻¹) y se hace más intensa debido a la formación del gel C-S-H, así mismo se aprecia la formación de una banda estrecha y aguada a 3640 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del O-H v₁ de la portlandita, por otra parte, la banda ancha a 1430 cm⁻¹ se indica la meteorización de la muestra. Las bandas que se encontraban entre 1100 y 1140 cm⁻¹ se transforman en una sola banda a 1130 cm⁻¹ características de la presencia de etringita.

En el caso de 80C20E-DA y 70C30E-DA (ver Figura 31 y Tabla 18 y Figura 32 y Tabla 19 respectivamente), las bandas que se observan son prácticamente las mismas, sin embargo en este caso la banda de los silicatos (Si-O) es más ancha. La banda de los sulfatos es más difusa, así como las bandas entre 600 y 700 cm^{-1} . Durante la hidratación, el desplazamiento de la banda de los silicatos es menos pronunciado (949 cm^{-1} para 80C20E y 940 cm^{-1} para 70C30E). Se aprecia que la portlandita que se forma es mucho menor y su crecimiento más lento. Estas muestras también presentan meteorización.

Tabla 18. Asignación de las bandas de FTIR para el 80C20E-DA

Asignación	0h	3h	6h	24h	7d
OH^-		3640	3641	3641	3642
$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$	3429	3430	3430	3432	3433
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$	1627	1632	1632	1632	1633
$\nu_3 \text{CO}_3^{-2}$	1485	1476	1474	1476	1475
$\nu_3 \text{CO}_3^{-2}$	1424	1426	1427	1426	1425
$\nu_3 \text{SO}_4^{-2}$	1133	1125	1125	1128	1125
$\nu_3 \text{SiO}_4^{-4}$	922	929	927	935	949
$\nu_3 \text{SiO}_4^{-4}$	880	882	883	884	880
$\nu_1 \text{SiO}_4^{-4}$	844	840	842	840	843
$\nu_2 \text{AlO}_4$	772	770	765	765	
$\nu_4 \text{CO}_3^{-2}$	716	716	718	717	713
$\nu_4 \text{SiO}_4^{-4}$	656				
FeO_4		617	615	616	615
$\nu_4 \text{SO}_4^{-2}$	605				
$\nu_1 \text{SiO}_4^{-4}$	520	520	520	519	517
$\nu_2 \text{SiO}_4^{-4}$	466	463	460	457	457

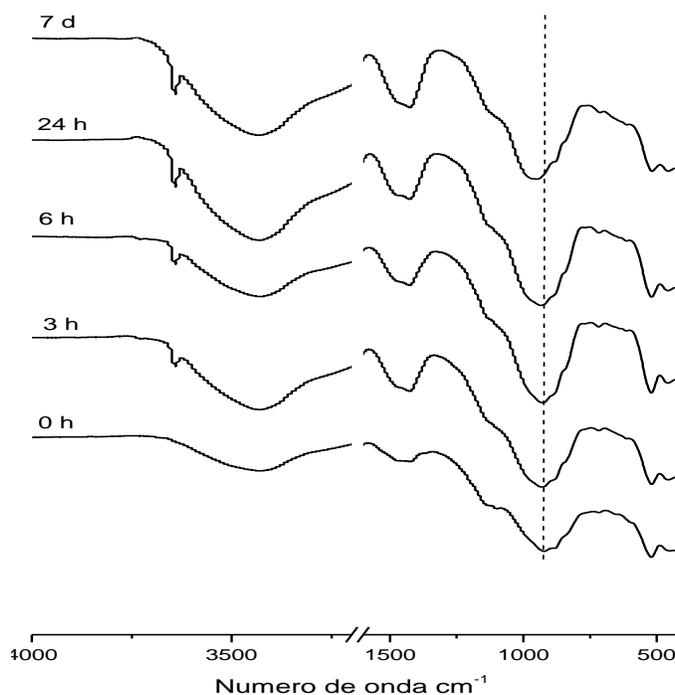


Figura 31. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 80C20E-DA

Tabla 19. Asignación de las bandas de FTIR para el 70C30E-DA

Asignación	0h	3h	6h	24h	7d
OH ⁻		3640	3639	3642	3641
v ₃ H ₂ O	3433	3430	3430	3431	3432
v ₂ H ₂ O	1629	1632	1630	1632	1632
v ₃ CO ₃ ⁻²	1460	1476	1476	1476	1472
v ₃ CO ₃ ⁻²	1416	1428	1428	1428	1427
v ₃ SO ₄ ⁻²	1137	1131	1135	1138	1138
v ₃ SO ₄ ⁻²	1097		1093		
v ₃ SiO ₄ ⁻⁴	923	930	933	932	944
v ₃ SiO ₄ ⁻⁴	880	885	887	884	884
v ₁ SiO ₄ ⁻⁴	842	843	843	843	844
AlO ₄			770	769	
v ₄ CO ₃ ⁻²	714	716	719	717	710
v ₄ SO ₄ ⁻²	658	660	658	665	661
FeO ₄	620	615	612	609	617
v ₄ SO ₄ ⁻²	600				
v ₁ SiO ₄ ⁻⁴	520	521	521	521	519
v ₂ SiO ₄ ⁻⁴	460	460	460	461	459

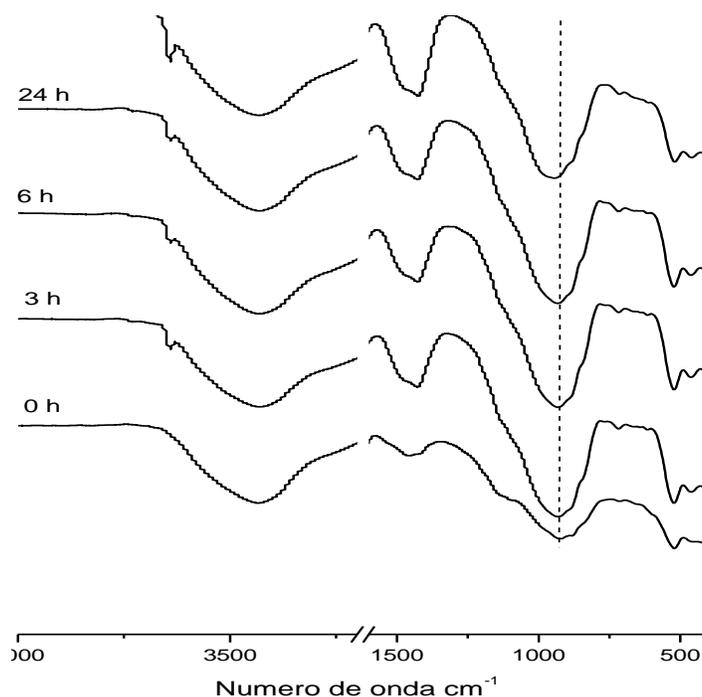


Figura 32. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 70C30E-DA

En cuanto a la escoria anhidra (ver Figura 33. Tabla 20) se observa una banda ancha e intensa hacia 970 cm⁻¹ y otra menor hacia 500 cm⁻¹ asociadas a la vibración v₃ del enlace Si – O. Entre 650 y 800 cm⁻¹ se localizan las bandas de tensión correspondientes a los enlaces Al – O de los grupos AlO₄ de la escoria. La banda de 1440 cm⁻¹ indica una parcial carbonatación de la escoria. A medida que la hidratación avanza la banda correspondiente a los silicatos se hace más estrecha y tiene un ligero desplazamiento hacia 990cm⁻¹ y la banda a 500 cm⁻¹ se desplaza ligeramente hacia 480 cm⁻¹. También se observa la formación de calcita por meteorización de la muestra. ^[1]

Tabla 20. Asignación de las bandas de FTIR para el 100 E-DA

Asignación	0h	3h	6h	24h	7d
$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$	3433	3430	3430	3430	3431
$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$	3230	3252	3250	3233	3230
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$	1633	1633	1634	1635	1635
$\nu_3 \text{CO}_3^{-2}$	1466	1476	1470	1466	1467
$\nu_3 \text{CO}_3^{-2}$	1424	1426	1427	1423	1438
$\nu_3 \text{SiO}_4^{-4}$	978	978	978	991	990
$\nu_2 \text{CO}_3^{-2}$	878	870	870	876	878
AlO_4	707	700	697	684	678
$\nu_4 \text{SiO}_4^{-4}$	500	497	497	484	484

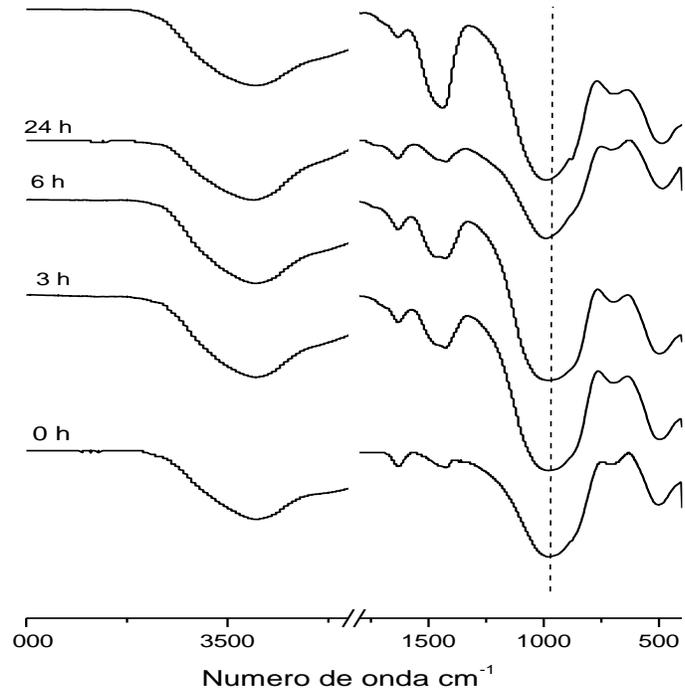


Figura 33. Espectros FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7días de curado a 20°C para 100E-DA

Análisis SEM/EDX

De las probetas ensayadas a compresión después de un curado de 28 días a 20°C, se obtuvieron muestras que fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido. Las probetas que contenían escoria estaban amasadas con disolución alcalina. En la Figura 34 se muestran micrografías obtenidas de cada una de las muestras. A esta edad aun fue posible encontrar tanto granos de cemento como de escoria, anhidros.

En la muestra de cemento se observan grandes cristales de portlandita en forma de placas longitudinales. En el gel se observaron dos zonas una muy compacta generalmente alrededor de los granos anhidros y otra más disgregada alejad de las partículas anhidras. En las lechadas de cemento – escoria la cantidad de portlandita encontrada fue menor, así mismo el gel presentaba una apariencia más fibrosa cuanto mayor fue el contenido de escoria. La lechada de escoria presento un alto grado de fisuración como consecuencia de la retracción y el gel encontrado era muy compacto.

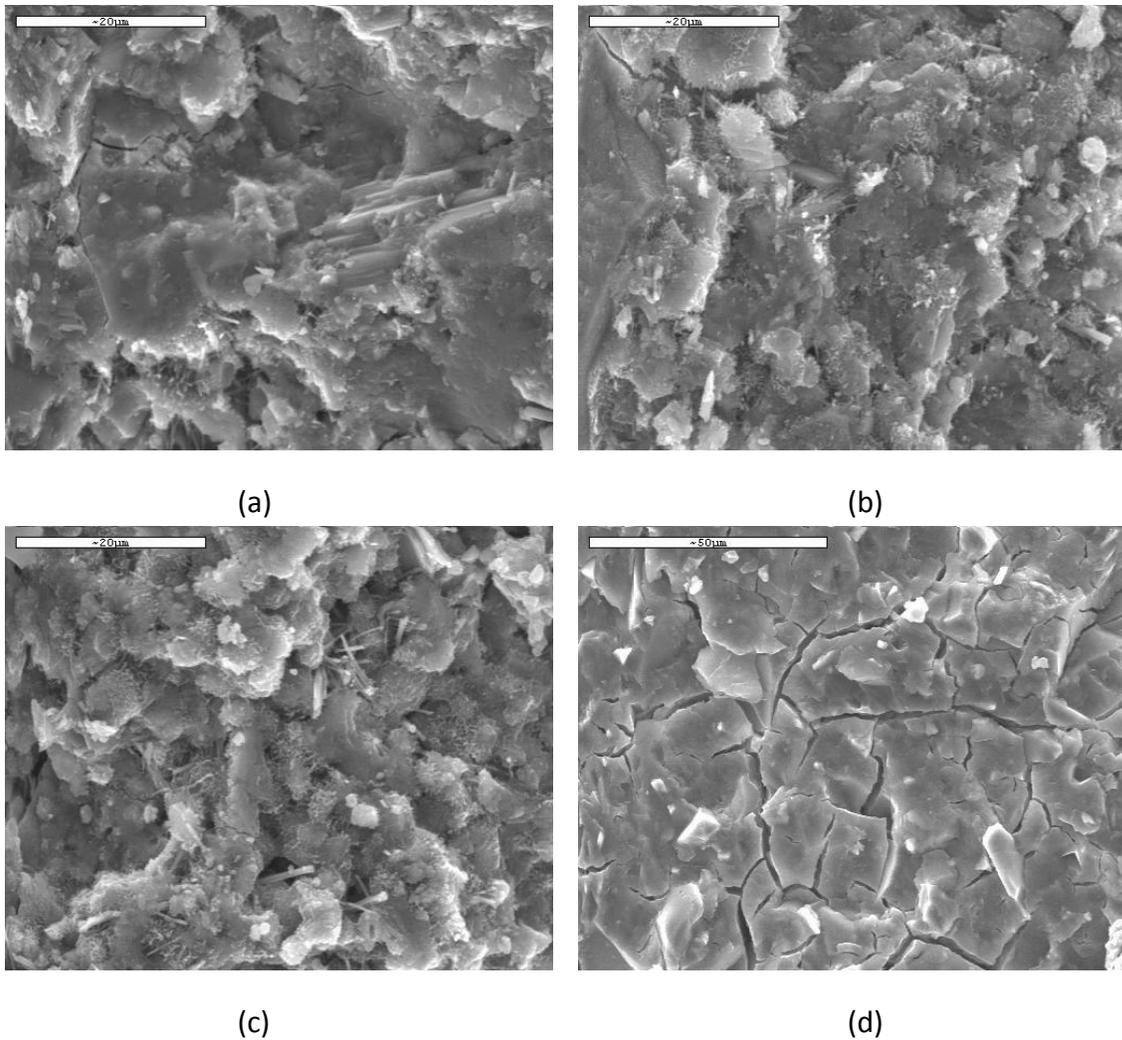


Figura 34. Micrografías obtenidas por SEM de las lechadas curadas a 20°C durante 28 días (a) 100C-A a x3500, (b) 80C20E-DA x2000, (c) 70C30E-DA x2000 y (d) 100E-DA x1000.

Estas mismas muestras fueron montadas en resina epoxi, pulidas y metalizadas con carbono, para hacer un microanálisis por rayos X. A las muestras que contenían cemento se le hicieron 15 análisis en la zona alrededor de los granos donde el gel se mostraba más compacto al que se denominó producto interno (Ip) y se hicieron otros 15 análisis en zonas alejadas de los granos donde el gel se observó más disgregado denominadas producto externo (Op). A medida que se incrementó el contenido de escoria se dificultó la localización de las zonas compactas y en su análisis químico se observan pocas diferencias. En la escoria no se presentaban estas dos zonas por lo que se realizaron 30 análisis aleatoriamente.

Para el análisis estadístico se eliminaron las lecturas mayor y menor y se obtuvo la media. Las relaciones atómicas Ca/Si, Al/Si, Al/Ca y Na/Al calculadas se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Relaciones atómicas

Lechada	Ca/Si		Al/Si		Al/Ca		Na/Al	
	Ip (13)	Op(13)	Ip(13)	Op(13)	Ip(13)	Op(13)	Ip(13)	Op(13)
100C-A	1.63	2.13	0.06	0.12	0.03	0.06	2.12	3.31
80C20E-DA	1.56	1.81	0.07	0.16	0.05	0.09	1.14	1.17
70C30E-DA	1.50	1.52	0.08	0.16	0.06	0.11	1.17	1.72
100E-DA	0.71		0.24		0.35		0.79	

Se observa que la relación Ca/Si es mayor en el producto externo que en el producto interno, sin embargo esta relación disminuye con el incremento del contenido de escoria, hasta que a un 30% de escoria la relación es prácticamente la misma tanto en el producto interno como en el producto externo. Por otra parte las relaciones Al/Si y Al/Ca son mayores en el producto externo y se incrementan con el contenido de escoria tanto en el producto externo como en el producto interno. La relación Na/Al es mayor en el producto externo y disminuye con el contenido de escoria.

3.1.3.3 Ensayos mecánicos

- Resistencia a la compresión y a la flexión

La resistencia a la compresión desarrollada por las probetas curadas a 38 y 60°C durante 2 días se presenta en la Tabla 22. Todas las probetas preparadas cumplen con la resistencia mínima establecida por la API SPEC 10A [48]. En el caso de las probetas de 100E-DA, a pesar de desarrollar una elevada resistencia a la compresión, también presenta un alto grado de fisuración por retracción.

Tabla 22. Resistencia a la compresión a 2 días de curado y 38 y 60°C.

	38 °C [MPa]	60 °C [MPa]
100C-A	29.7	33.9
80C20E-A	31.44	33.7
70C30E-A	24.34	31.8
80C20E-DA	7.7	9.57
70C30E-DA	5.3	9.32
100E-DA	32.5	47.04

En la Figura 35 (a) se muestra el desarrollo de resistencia mecánica de las probetas curadas a 2 y 28 días a 20°C. Se observa que cuando se incrementa el contenido de escoria disminuye la resistencia mecánica de las lechadas, tanto a edades tempranas como a mayores edades. Cuando las lechadas son amasadas con disolución alcalina su resistencia a edades tempranas es muy baja y aunque a mayores edades incrementan su resistencia a la compresión, no alcanzan la resistencia de las lechadas amasadas con agua.

En cuanto a la resistencia a la flexión se aprecia el mismo efecto, la resistencia disminuye cuando se incrementa el contenido de escoria. Las lechadas que fueron amasadas con disolución alcalina, a 28 días de curado presentan una resistencia a la flexión comparable a aquellas que fueron amasadas con agua, como se observa en la Figura 35(b).

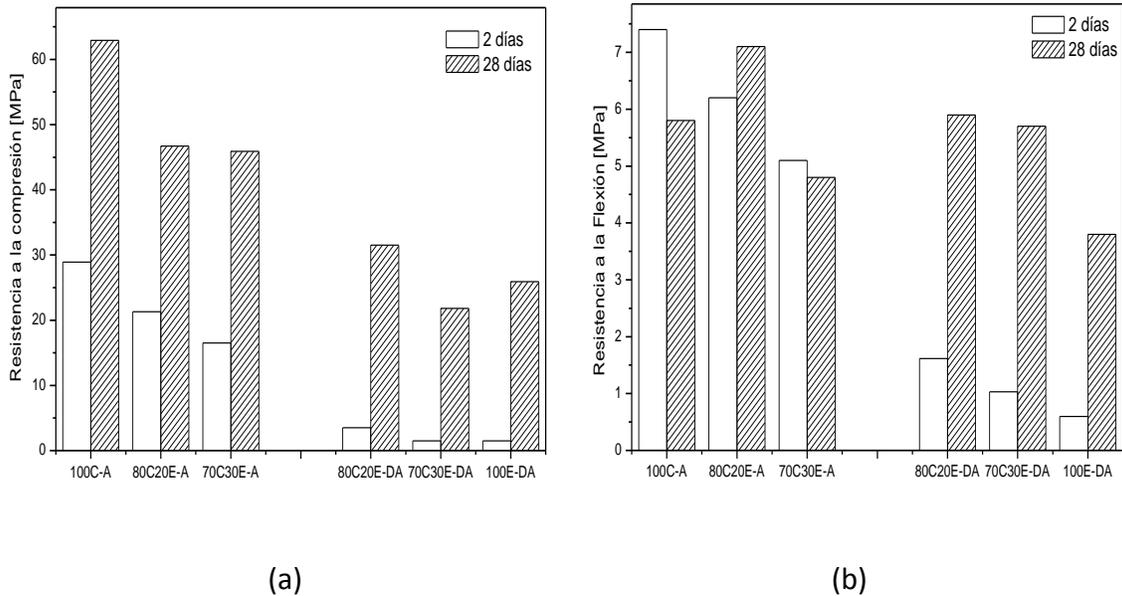


Figura 35 Evolución de las resistencias mecánicas de probetas curadas a 20°C durante 2 y 28 día (a) Resistencia a la compresión (b) Resistencia a la Flexión.

➤ Determinación del módulo elástico

El modulo elástico a compresión desarrollado por los materiales se presenta en la Tabla 23, se hace notar que las lechadas que contenían escoria se prepararon con disolución alcalina. Se observa que el modulo elástico disminuye cuando se incrementa el contenido de escoria en la mezcla haciendo la lechada más deformable.

Tabla 23. Módulo de Young obtenido a 28 días de curado

Lechada	Módulo Elástico [GPa]
100C-A	2.9
80C20E-DA	2.1
70C30E-DA	1.4
100E-DA	1.2

3.2 SEGUNDA PARTE

3.2.1 Efecto de la adición de aditivos en las propiedades reológicas de la lechada.

La Figura 36 muestra el comportamiento reológico de las lechadas preparadas a 38°C con una densidad de 1.6g/cm³. Para los tres diferentes diseños preparados, es decir, esta es la reología obtenida cuando en los tres casos se utilizó la misma cantidad de aditivos en cada uno; aunque no es, en todos los casos el diseño final. La Tabla 24 presenta los valores de viscosidad plástica y punto de cedencia de acuerdo al modelo reológico de Plástico de Bingham (Ecuación 3). Se observa que la viscosidad plástica así como el punto de cedencia disminuyen cuando se trabaja con la mezcla de cemento Pemex y escoria, que tienen partículas más finas.

$$\tau = Y + Vp(\gamma) \tag{Ec. (3)}$$

- τ Esfuerzo de corte [lb/100ft]
- γ Velocidad de corte [rpm]
- Y Punto de cedencia [lb/100ft]
- Vp Viscosidad plástica [cP]

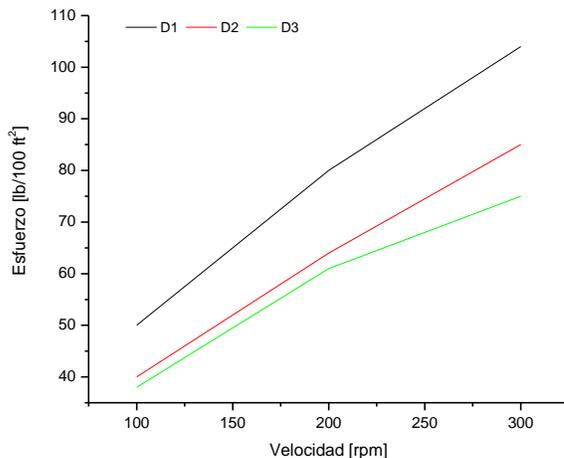


Tabla 24. Variables reológicas de lechadas de 1.6g/cm³

	Vp [cP]	Y [lb/100ft ²]
D1	81.0	23.0
D2	67.5	17.5
D3	55.5	19.5

Figura 36 Reología de lechadas de 1.6g/cm³ a 38°C

La Figura 37 muestra el comportamiento reológico de las lechadas preparadas a 38°C con una densidad de 1.95g/cm³. En este caso la densidad de la lechada controló el comportamiento reológico de la mezcla. Aunque en el caso de la mezcla del 30% de escoria el comportamiento reológico no fue lineal y aunque su viscosidad disminuyo, no fue posible determinar el punto de cedencia con el modelo de Bingham (Tabla 25).

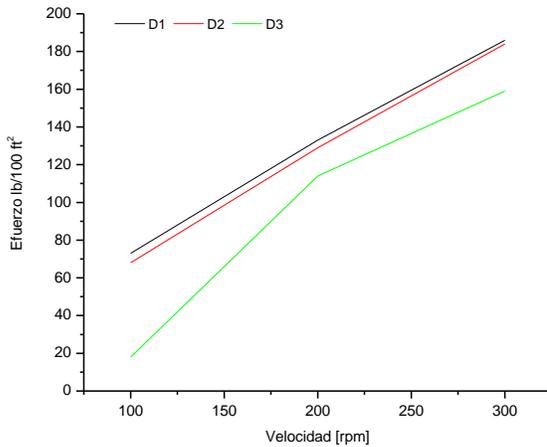


Tabla 25. Variables reológicas de lechadas de 1.95g/cm³

	Vp [cP]	Y [lb/100ft ²]
D1	169.5	16.5
D2	174.0	10.0
D3	211.5	-52.5

Figura 37 Reología de lechadas de 1.95 g/cm³ a 38°C

La Figura 38 muestra el comportamiento reológico de las lechadas preparadas a 60°C con una densidad de 2.0g/cm³. En este caso la densidad de la lechada controló el comportamiento reológico de la mezcla. En la Tabla 26 se resumen las propiedades reológicas de las mezclas. En este caso el comportamiento es completamente lineal y se ajusta al modelo de Bingham y nuevamente se aprecia que al disminuir el tamaño de partícula tanto la viscosidad como la cedencia disminuyen.

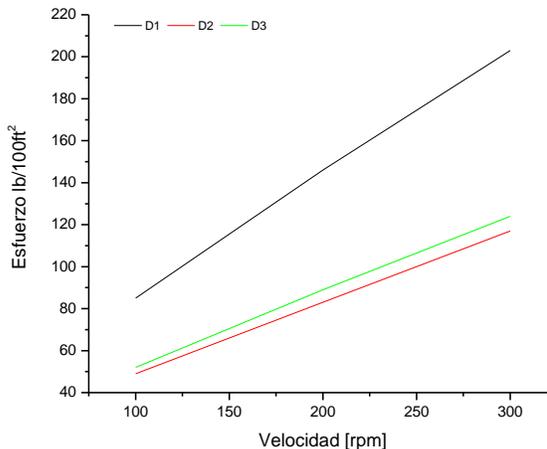


Tabla 26. Variables reológicas de lechadas de 2.00 g/cm³

	Vp [cP]	Y [lb/100ft ²]
D1	177.0	26.0
D2	102.0	15.0
D3	108.0	16.0

Figura 38 Reología de lechadas de 2.00 g/cm³ a 60°C

La Figura 39 muestra el comportamiento reológico de las lechadas preparadas a 80°C con una densidad de 1.75g/cm³. Se observa que tanto la viscosidad como la cedencia disminuyen con el tamaño de partícula, sin embargo, solo la lechada con 30% de escoria se ajusta perfectamente al modelo de Bingham (Tabla 26).

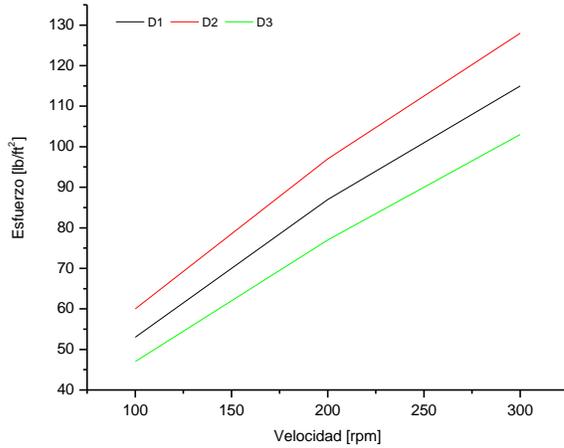


Tabla 27. Variables reológicas de lechadas de 1.75 g/cm³

	Vp [cP]	Y [lb/100ft ²]
D1	93.0	22.0
D2	102.0	26.0
D3	84.0	19.0

Figura 39 Reología de lechadas de 1.75 g/cm³ a 80°C

La Figura 40 muestra el comportamiento reológico de las lechadas preparadas a 80°C con una densidad de 1.87g/cm³. Se aprecia que las lechadas con el 20% de escoria, tienen un comportamiento muy similar y solo disminuye la viscosidad y punto de cedencia al incrementar el contenido de escoria al 30%.

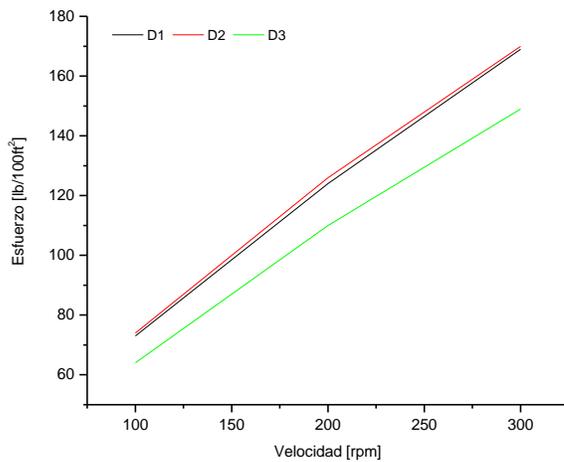


Tabla 28. Variables reológicas de lechadas de 1.87 g/cm³

	Vp [cP]	Y [lb/100ft ²]
D1	144.0	25.0
D2	144.0	26.0
D3	127.5	21.5

Figura 40 Reología de lechadas de 1.87 g/cm³ a 80°C

3.2.2 Diseño de lechadas

Los pozos se seleccionaron en base a características tales como, profundidad, temperatura, presión y densidad de lechada, procurando tener un espectro representativo de las mismas en el comportamiento de los compósitos. Cabe señalar que todos los pozos seleccionados ya se habían cementando previamente por lo que se partió de este diseño inicial para el ajuste de las lechadas de las mezclas.

En las Tablas 29 a 33 se observan el consumo de los aditivos empleados en el diseño de lechadas. El diseño 0, se refiere al diseño con cemento H Apasco empleado como referencia, el diseño 1 (D1) se refiere al de 20% Escoria con Cemento H Apasco, el diseño 2 (D2) se refiere al de 20% de Escoria y Cemento H Pemex, y el diseño 3 (D3) se refiere al de 30% de Escoria y Cemento H Pemex.

Para los diseños preparados para el pozo Samaria 844, los aditivos empleados se resumen en la Tabla 29 para densidad 1.6g/cm³ y en la Tabla 29 para densidad 1.95 g/cm³. De estos resultados, se puede observar que aunque no hay una tendencia clara, para la mayor parte de los aditivos se tiene que emplear un poco más que el caso del diseño de partida, y en el caso del cloruro de calcio hubo de emplear inclusive el doble de la cantidad inicial para alcanzar un tiempo bombeable aceptable. Sin embargo de la Tabla 34 se hace evidente que en el caso de D1 el empleo del doble de cloruro de calcio no es suficiente para lograr un tiempo bombeable aceptable. Así mismo, se aprecia que en este caso a pesar de que se empleó hasta un 0.52% de viscosificante la cedencia de la lechada apenas supero el limite requerido para el diseño. Los tiempos bombeables obtenidos para D2 y D3 son aceptables. La Tabla 33 resume las propiedades alcanzadas para cada diseño.

Tabla 29 Diseño para lechada 1.6 g/cm³

Aditivos	DISEÑO 0	DISEÑO 1	DISEÑO 2	DISEÑO 3
	CEM H APASCO	CEM H APASCO	CEM H PEMEX	CEM H PEMEX
Escoria		20 %	20 %	30 %
Antiespumante	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Controlador de filtrado	0.12 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %
Viscosificante	0.4 %	0.5 %	0.5 %	0.52 %
Acelerador	1 %	2 %	2 %	2 %

Para la lechada de alta densidad, se observó que el empleo de aditivos fue casi el mismo que el diseño de referencia, aunque hubo un mayor filtrado y solo en el caso de D3 no fue posible ajustar el diseño ya que se empleó hasta un 0.52% de Controlador de Filtrado, sin conseguir controlar el filtrado. Por lo que a este diseño no se le determinó el tiempo bombeable.

Tabla 30 Diseño para lechada 1.95 g/cm³

Aditivos	DISEÑO 1	DISEÑO 2	DISEÑO 3	DISEÑO 4
	CEM H APASCO	CEM H APASCO	CEM H PEMEX	CEM H PEMEX
Escoria	%	20 %	20 %	30 %
Antiespumante	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Controlador de filtrado	0.45 %	0.45 %	0.45 %	0.45 %
Viscosificante	0 %	0.02 %	0 %	0 %
Dispersante	0.44 %	0.12 %	0 %	0.12 %
Acelerador	1 %	1 %	0.5 %	1 %

En los diseños realizados para el pozo Oxiacaque 101, de la Tabla 31, se observa un claro aumento en el consumo de Viscosificante con el empleo de escoria, en el caso del Controlador de filtrado por el contrario, su consumo disminuye e inclusive para D3 es posible eliminarlo por completo. El consumo del retardador es variable y en este mismo caso, el fraguado se acelera por la activación con la temperatura y es necesario incrementar su consumo para lograr un tiempo bombeable aceptable. Por otra parte, de la Tabla 34 se observa que con el diseño ajustado la viscosidad plástica disminuye y la cedencia aumenta, el filtrado es variable pero está controlado dentro de los límites permisibles para un complemento.

Tabla 31 Diseño para lechada 2.0 g/cm³

Aditivos	DISEÑO 1	DISEÑO 2	DISEÑO 3	DISEÑO 4
	CEM H APASCO	CEM H APASCO	CEM H PEMEX	CEM H PEMEX
Escoria	%	20 %	20 %	30 %
Antiespumante	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Controlador de filtrado	0.14 %	0.14 %	0.14 %	0 %
Viscosificante	0.1 %	0.1 %	0.15 %	0.17 %
Dispersante	0.1 %	0.11 %	0.11 %	0.11 %
Retardador 1	0.22 %	0.27 %	0.2 %	0.29 %

Para las condiciones del pozo Iride 5108, de la Tabla 32, se observa un claro incremento en el consumo de Controlador de Filtrado tanto para la lechada de baja densidad como para la de alta. El consumo de viscosificante, se incrementa ligeramente para el caso de la lechada de baja densidad y para la de alta densidad se mantiene constante. En el caso del retardador este se consume de manera variable en el caso de la lechada de baja densidad, en tanto que para la lechada de alta densidad su consumo se incrementa ligeramente.

En el caso de las propiedades obtenidas para las lechadas de 1.75 g/cm^3 , se requiere mayor cantidad de controlador de filtrado y de viscosificante para aumentar la cedencia y disminuir el filtrado. En cuanto a la resistencia a la compresión, a un día de curado solo fraguó la lechada de D3.

Tabla 32 Diseño para lechada 1.75 g/cm^3

Aditivos	DISEÑO 1		DISEÑO 2		DISEÑO 3		DISEÑO 4	
	CEM H APASCO		CEM H APASCO		CEM H PEMEX		CEM H PEMEX	
Escoria		%	20	%	20	%	30	%
Antiespumante	0.25	%	0.25	%	0.25	%	0.25	%
Viscosificante	0.33	%	0.33	%	0.33	%	0.4	%
Controlador de filtrado	0.31	%	0.31	%	0.31	%	0.33	%
Dispersante	0.06	%	0.06	%	0.06	%	0.06	%
MICROSILICA	0.8	%	0.8	%	0.8	%	0.8	%
Retardador 2	0.26	%	0.22	%	0.31	%	0.27	%

En el caso de las lechadas de 1.87 g/cm^3 de densidad se controló mejor la viscosidad, la cedencia y el filtrado, así como el tiempo bombeable, ver Tabla 33 y Tabla 34.

Tabla 33 Diseño para lechada 1.87 g/cm^3

Aditivos	DISEÑO 1		DISEÑO 2		DISEÑO 3		DISEÑO 4	
	CEM H APASCO		CEM H APASCO		CEM H PEMEX		CEM H PEMEX	
Escoria		%	20	%	20	%	30	%
Antiespumante	0.2	%	0.25	%	0.2	%	0.2	%
Controlador de Filtrado	0.36	%	0.38	%	0.4	%	0.42	%
Viscosificante	0.21	%	0.21	%	0.21	%	0.21	%
Dispersante	0.12	%	0.14	%	0.15	%	0.1	%
Retardador 2	0.13	%	0.1	%	0.14	%	0.16	%

Tabla 34. Propiedades observadas en los diferentes diseños ajustados

	Características	Intervalo solicitado	80CH20E [D1]	80CHP20E [D2]	70CHP30E [D3]	Unidades
Samaria 844 1.60g/cm ³	Viscosidad plástica	>26	81	67.5	63	cP
	Punto de cedencia	>15	23	17.5	17	cP
	Valor de Filtrado [†]	<200	73.6	70	56	cm ³
	Tiempo bombeable	≥5:00	07:00	05:52	05:07	h
Samaria 844 1.95g/cm ³	Viscosidad plástica	>26	169.5	126	148.5	cP
	Punto de cedencia	>15	16.5	26	18.5	cP
	Valor de Filtrado [†]	<200	173	113.3	508	cm ³
	Tiempo bombeable	≥4:30	04:14	04:08	--	h
Oxiacaque 101 2.0g/cm ³	Viscosidad plástica	>45	190.5	138	132	cP
	Punto de cedencia	>21	29.5	29	29	cP
	Valor de Filtrado [†]	<100	105.6	58	72.7	cm ³
	Tiempo bombeable	≥5:30	06:57	06:15	05:35	Hrs
Iride 5108 1.75g/cm ³	Viscosidad plástica	>29	93	102	102	cP
	Punto de cedencia	>20	22	26	23	cP
	Valor de Filtrado [†]	<50	55.6	49.1	32	cm ³
	Tiempo bombeable	≥6:30	07:32	06:43	07:13	h
Íride 5108 1.87g/cm ³	Viscosidad plástica	>29	144	156	144	cP
	Punto de cedencia	>20	25	26	28	cP
	Valor de Filtrado [†]	<50	51	46.6	34	cm ³
	Tiempo bombeable	≥5:00	05:08	04:55	04:47	h

[†]Valor de filtrado cm³/30 min

El comportamiento reológico de las lechadas se vio influenciado principalmente, por la densidad de la lechada, la finura del material y la temperatura de

acondicionamiento. Es decir, cuando se emplearon materiales más finos (cemento tipo H Pemex y escoria de alto horno) y se acondiciono a baja temperatura la viscosidad de la lechada se incrementó. Cuando la lechada era de baja densidad solo fue necesaria la adición del controlador de filtrado, por el contrario si era de alta densidad además de este fue necesario encontrar un balance entre el agente controlador de filtrado y un dispersante para evitar que el incremento de viscosidad dificultara el mezclado de la lechada. En el caso de la lechada de 1.95g/cm^3 de densidad y con el compuesto D3 esto no fue posible.

Cuando la lechada se acondiciono a alta temperatura, el incremento viscosidad no fue tan marcado y por lo tanto encontrar el balance entre el agente controlador de filtrado y dispersante fue factible.

Para la determinación del tiempo bombeable se debe considerar, la temperatura circulante y la profundidad a partir de las cuales se calcula la presión del pozo y la temperatura estática de fondo. La Figura 41 muestra un ejemplo de la gráfica desarrollada por el consistómetro presurizado.

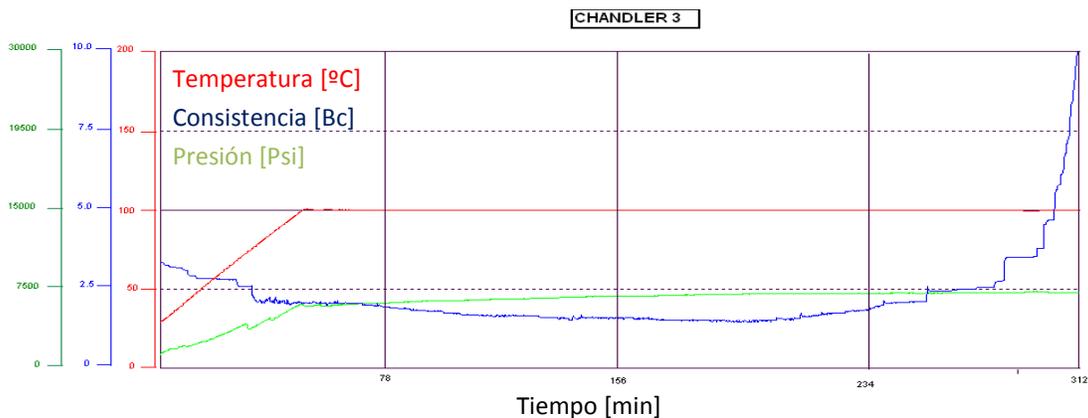


Figura 41. Ejemplo de grafica obtenida en la determinación del tiempo bombeable

De los tiempos bombeables observado en la Tabla 34, se observa que éste en todos los casos fue más largo para las lechadas preparadas con cemento tipo H que con el cemento tipo H - Pemex.

3.2.3 Ensayos de Resistencia a la compresión

En la Tabla 35 se resumen las resistencias a la compresión desarrolladas por las probetas preparadas para cada uno de los diseños ajustados y curados a la TC del pozo durante 1 y 7 días.

En el desarrollo de resistencia mecánica se observa el efecto de la densidad de lechada, así como de la temperatura de curado. Por una parte, las probetas preparadas a partir de los diseños del pozo Samaria 844 curadas a 38°C, a 1.60g/cm³ de densidad el desarrollo de resistencia a la compresión tanto a 1 como a 7 días fue muy bajo (9.43MPa a 7días). Caso contrario de las probetas de 1.95g/cm³ para este mismo pozo, su resistencia a la compresión fue mayor tanto a 1 como a 7 días (15.86 y 45.8MPa respectivamente).

Por otra parte, la resistencia desarrollada por las probetas preparadas para el pozo Oxiacaque 101 de 2.0g/cm³ de densidad y curadas a 60°C, fue de 24.4MPa a un día y 71.95MPa a 7 días; superior a la obtenida por las lechadas de 1.95g/cm³. Además de esto se observa que las probetas preparadas con el diseño 80CH20E no fraguaron a un día de curado.

Las probetas de alta y baja densidad preparadas para el pozo Iride 5108, presentaron un comportamiento similar, es decir, para 1.75g/cm³ los diseños 80CH20E y 80CPH20E, en tanto que para 1.87g/cm³, los tres diseños preparados no fraguaron a un día de curado a pesar de tener una temperatura de 80°C. A siete días de curado, las probetas fraguaron y desarrollaron cierta resistencia sin embargo, para 1.75g/cm³ el diseño 80CPH20E la resistencia fue inclusive inferior que la mostrada por los diseños de 1.60g/cm³ a un día de curado.

Tabla 35. Resistencia a la compresión para los diseños ajustados curados a la TEF del pozo durante 1 y 7 días

	DÍAS	D1		D2		D3	
Samaria 844 1.60g/cm³	1	2.13	MPa	2.63	MPa	2.3	MPa
	7	7.4	MPa	8.8	MPa	9.43	MPa
Samaria 844 1.95g/cm³	1	15.7	MPa	15.1	MPa	15.86	MPa
	7	41.5	MPa	42.06	MPa	45.8	MPa
Oxiacaque 101 2.0 g/cm³	1	----	MPa	24.4	MPa	10.35	MPa
	7	61.2	MPa	71.95	MPa	66.7	MPa
Iride 5108 1.75g/cm³	1	----	MPa	----	MPa	15.85	MPa
	7	21.56	MPa	1.76	MPa	29.29	MPa
Iride 5108 1.87g/cm³	1	----	MPa	----	MPa	----	MPa
	7	35.6	MPa	39.6	MPa	39.6	MPa

3.2.4 Caracterización de productos de hidratación

3.2.4.1 Análisis de difracción de rayos X

Las lechadas endurecidas a siete días, se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Como se sabe, este cemento se compone principalmente por C_3S , $\beta - C_2S$, C_4AF y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. La identificación del C_3A no fue posible debido a su bajo contenido ya que el límite de detección del equipo de DRX es del 2%.

La Figuras 42 y 43 muestran las fases prevaecientes después de siete días de hidratación para cada uno de los diseños obtenidos para las lechadas de 1.6 y 1.95g/cm³ para el pozo Samaria 844. Se aprecia la presencia de portlándita (CH), así como etringita (Ett) y de ferrito aluminato tetracalcico (C_4AF), así mismo se presenta la fase $C_3H_4Cl_2O$, producto de la adición de $CaCl_2$, debido a que estás lechadas fueron diseñadas para el pozo Samaria 844 y a su baja temperatura circulante, fue necesaria la adición un acelerador.

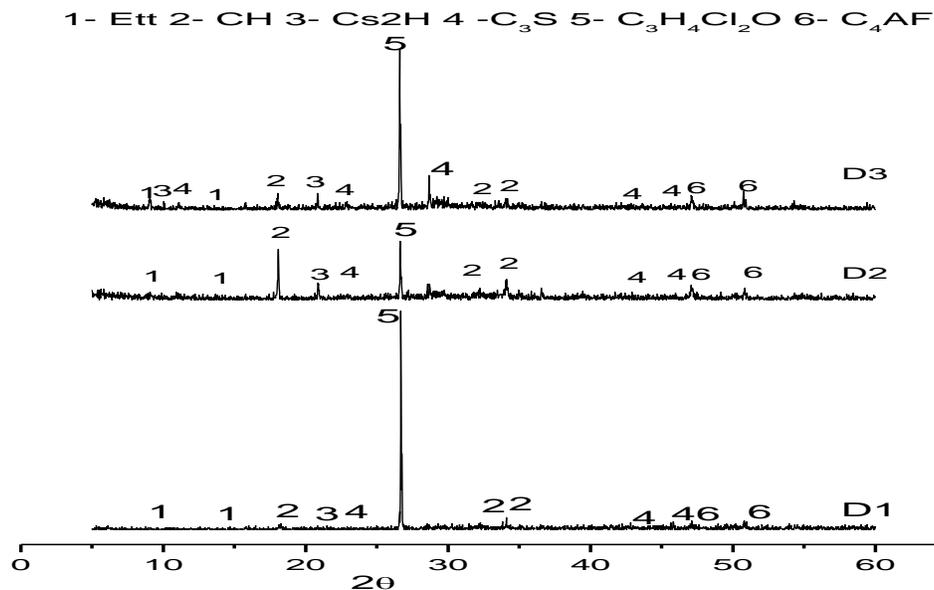


Figura 42. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.60g/cm³

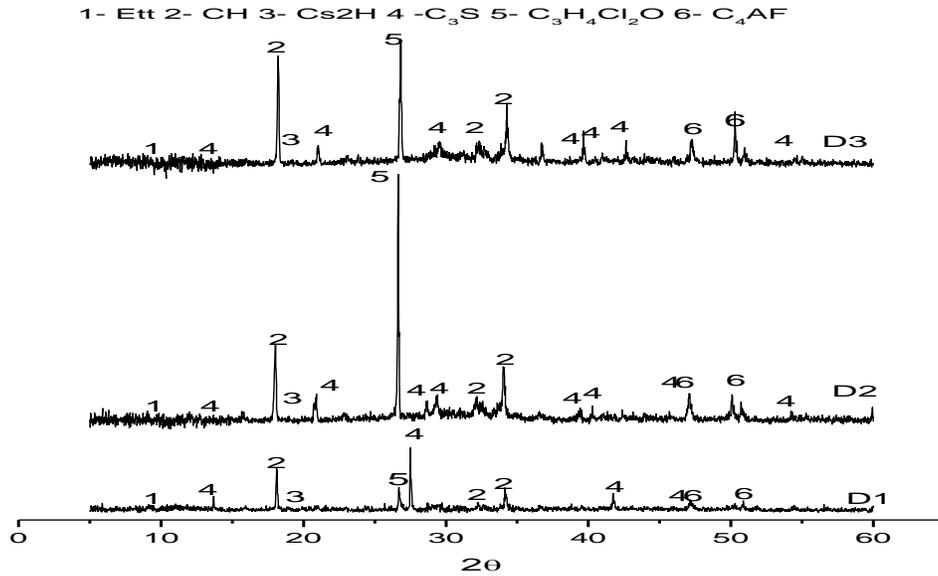


Figura 43. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.95g/cm^3

La Figura 44 muestra los difractogramas para los diseños del pozo Oxiacaque 101. En este caso, se observa una mayor presencia de portlandita, C_3S sin reaccionar y CaAF .

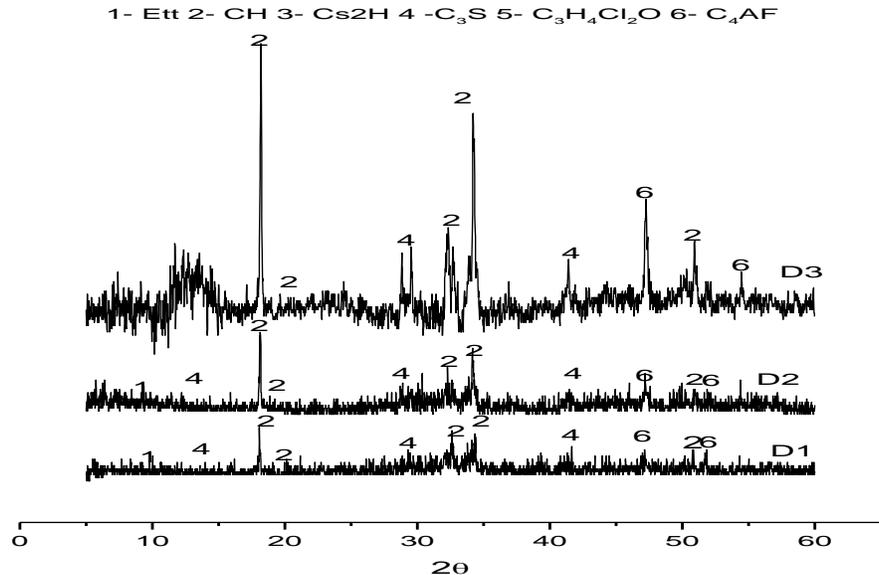


Figura 44. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 2.00g/cm^3

La Figuras 45 y 46 muestran las fases encontradas en las lechadas diseñadas para el pozo Iride 3105, en ambos casos las fases presentes son Portlandita, C_3S sin reaccionar y etringita.

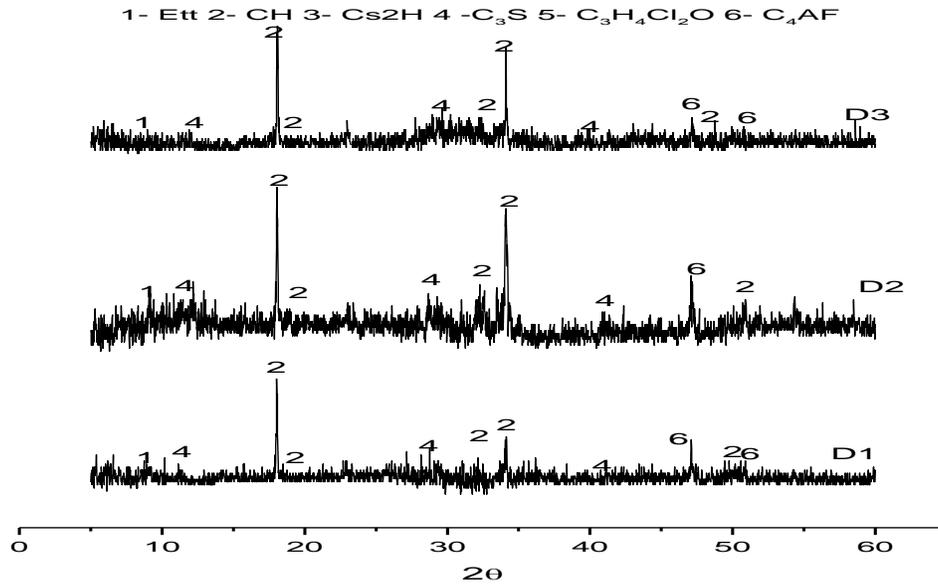


Figura 45. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.75g/cm³

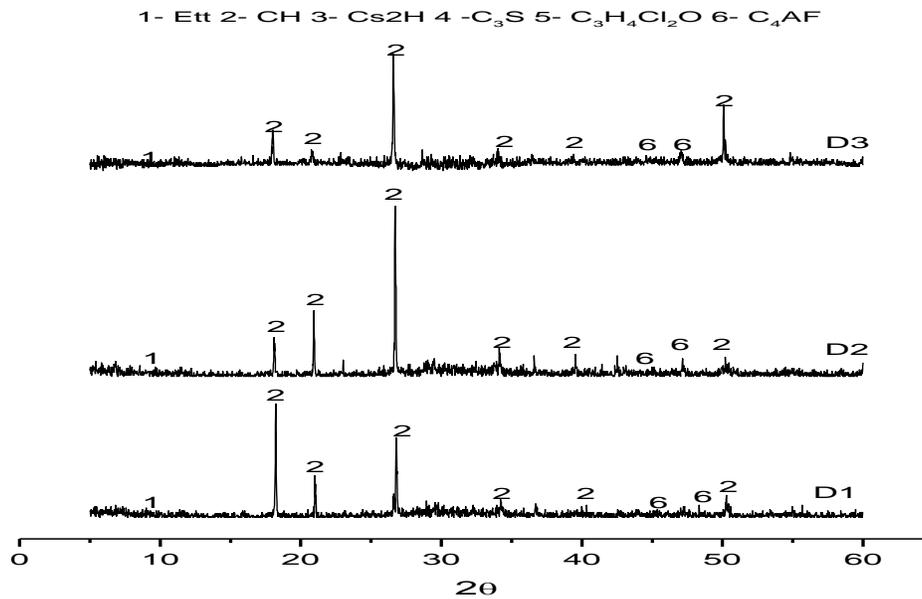


Figura 46. Difracción de Rayos X para los diseños de la lechada de 1.87g/cm³

3.2.4.2 Análisis de espectroscopia infrarroja

De los espectros obtenidos para los diseños de 1.60g/cm³ y 1.95g/cm³ (Figura 47 y Figura 48) se observa, el desplazamiento de la banda de los correspondiente a la vibración ν_3 (Si-O) del C₃S hacia 970cm⁻¹ a causa de la hidratación. Las bandas

presentes entre 800 y 870 cm^{-1} se atribuye al desplazamiento de la vibración ν_1 (Si-O) del $\beta\text{-C}_2\text{S}$ debido a la hidratación. [39,40]

La banda encontrada cercana a 1100 cm^{-1} se asocia a la vibración ν_3 del SO_4^{2-} del yeso presente en el cemento. Las bandas entre 1400 a 1490 cm^{-1} se asocian a la formación de la fase $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ debido a la adición del CaCl_2 . Por otra parte no se aprecian las bandas usualmente encontradas entre 600 y 700 cm^{-1} corresponden al AlO_4 y FeO_4 del C_4AF , así mismo únicamente se aprecia un pequeño hombro alrededor de los 3640 cm^{-1} correspondiente a la vibración del O-H ν_1 de la portlandita, la cual en estas mezclas se formó en muy pequeñas cantidades.

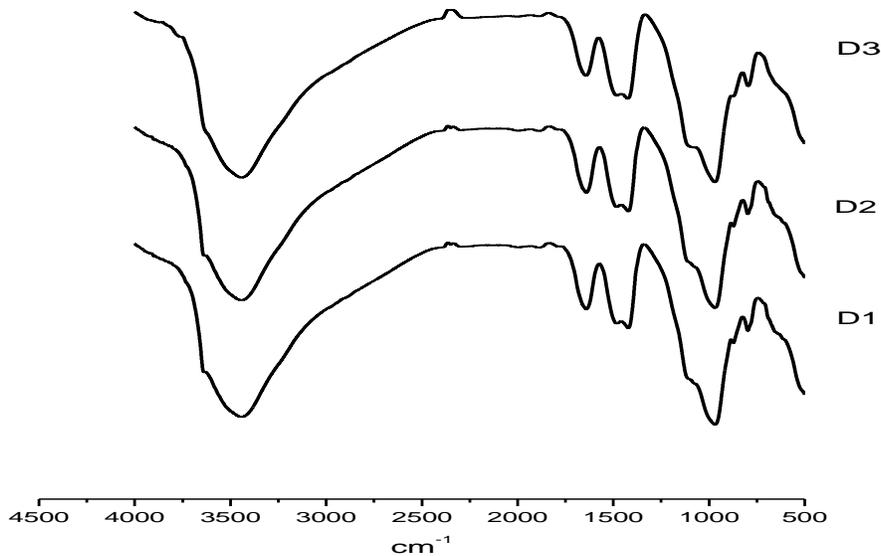


Figura 47. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.60 g/cm^3

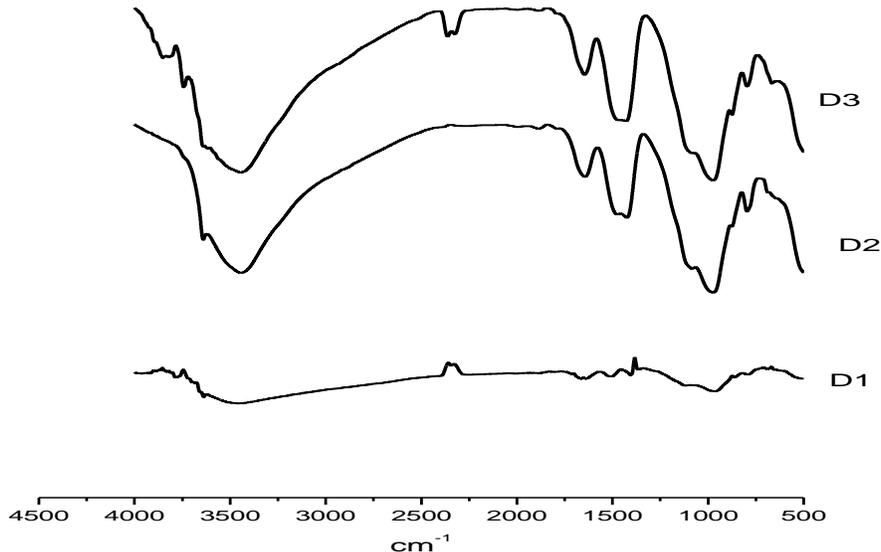


Figura 48. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.95 g/cm^3

En el caso de los diseños obtenidos para la lechada de 2.0 g/cm^3 , las bandas de la vibración ν_3 (Si–O) del C_3S se encuentran hacia los 970 cm^{-1} debido a la hidratación. La banda presente hacia 870 cm^{-1} se atribuye al desplazamiento de la vibración ν_1 (Si–O) del $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a causa de la hidratación. [39,40]

Mientras que, la banda cercana a 1100 cm^{-1} se asocia a la vibración ν_3 del SO_4^{2-} del yeso presente en el cemento. Las bandas entre 1400 a 1490 cm^{-1} se asocian a la carbonatación de la muestra. En este caso se aprecia ligeramente la presencia de hombros a entre 600 y 700 cm^{-1} de los enlaces AlO_4 y FeO_4 del C_4AF . En este caso se aprecia claramente un pico alrededor de los 3640 cm^{-1} correspondiente a la vibración del O–H ν_1 de la portlandita.

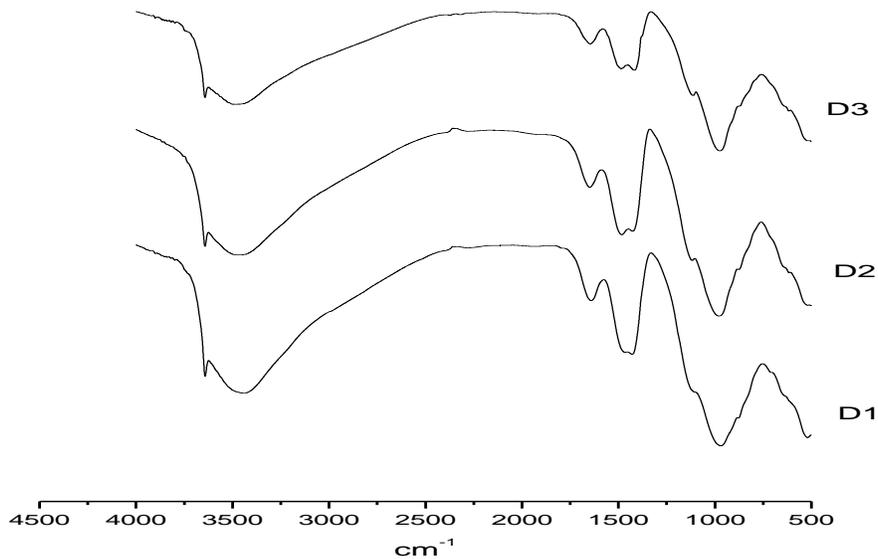


Figura 49. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechadas de 2.0 g/cm^3

Las Figuras 50 y 51 presentan los espectros obtenidos para los diseños de las lechadas de 1.75 g/cm^3 y 1.87 g/cm^3 , como se puede ver el comportamiento es muy similar a los otros casos. La principal diferencia es que en el caso de la lechada de 1.87 g/cm^3 las bandas cercanas a 870 cm^{-1} apenas se aprecian. Por otra parte en el caso de los diseños de 1.75 g/cm^3 nuevamente se aprecia la baja formación de portlandita.

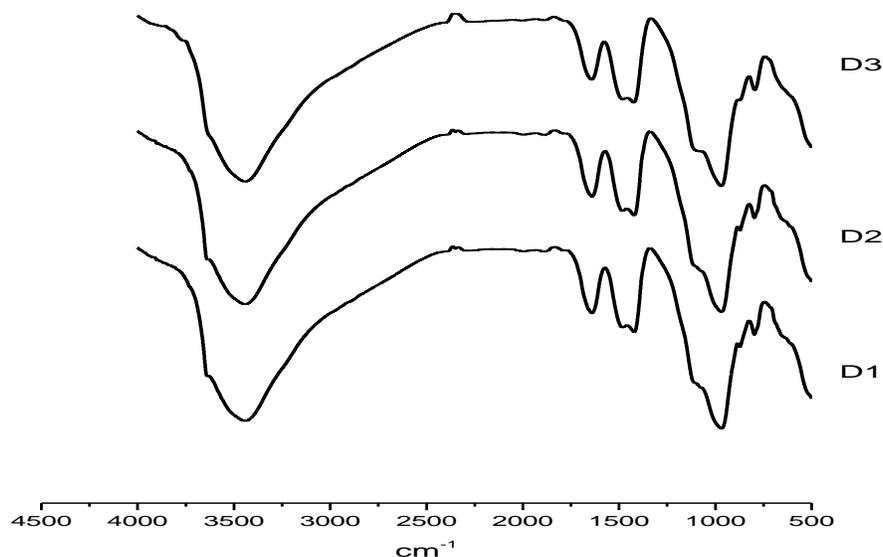


Figura 50. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.75 g/cm³

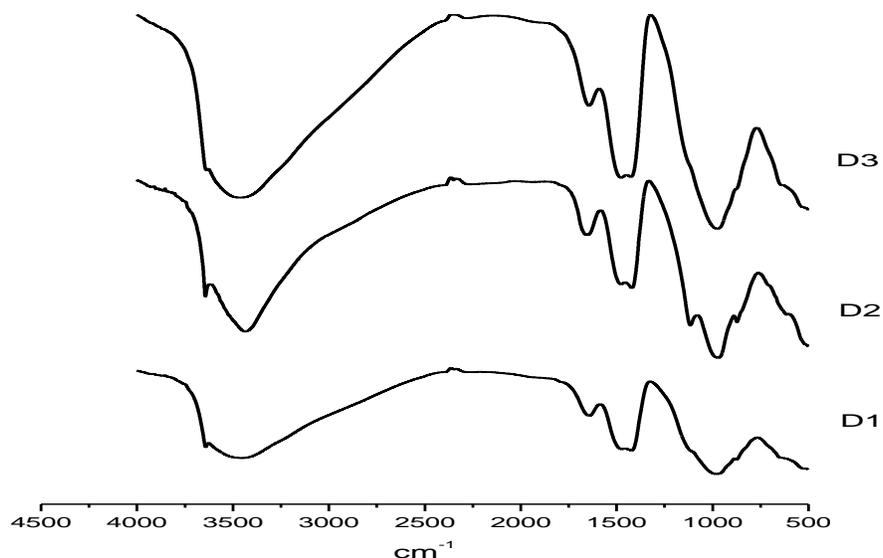


Figura 51. Espectroscopia de Infrarrojo para los diseños de la lechada 1.87 g/cm³

3.2.4.3 Análisis de microscopía electrónica de barrido

De las probetas ensayadas a compresión después de 7 días de curado, se obtuvieron muestras que fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido.

Las microestructuras observadas variaron de acuerdo a la cantidad de escoria utilizada y con de la temperatura de curado. En las Figuras 52 a 57 se observan las micrografías obtenidas. En todos los casos se observa que el principal producto de hidratación es el gel CSH, portlándita y etringita.

Sin embargo en el caso de los diseños para 1.60 y 1.95 g/cm³ y curados a 38°C, se observa un gel más abierto poco compacto y en el caso de las mezclas de 1.60g/cm³, muy poca portlandita formada. Las agujas presentes, se deben a la carbonatación de las muestras.

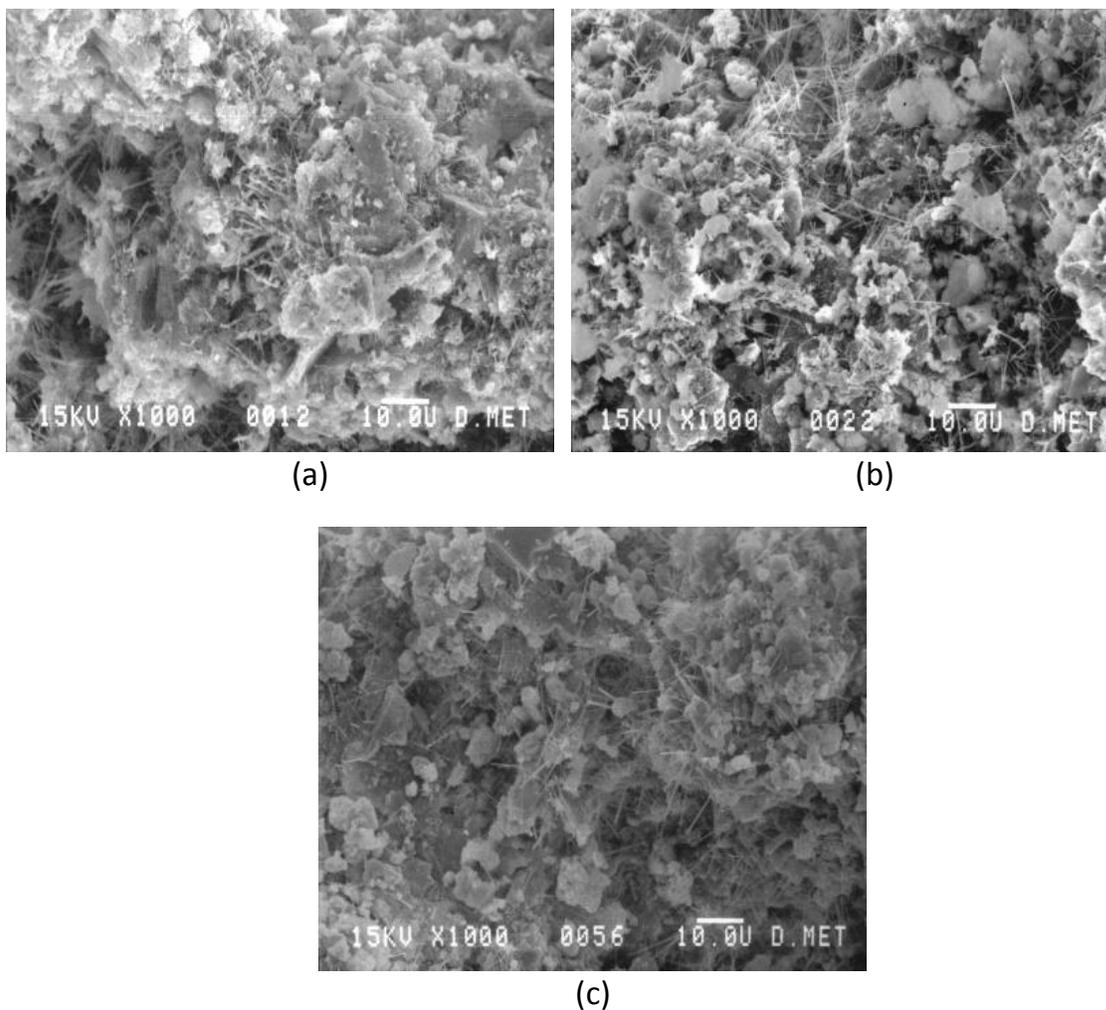


Figura 52. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Samaria 844 1.60g/cm³ (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E

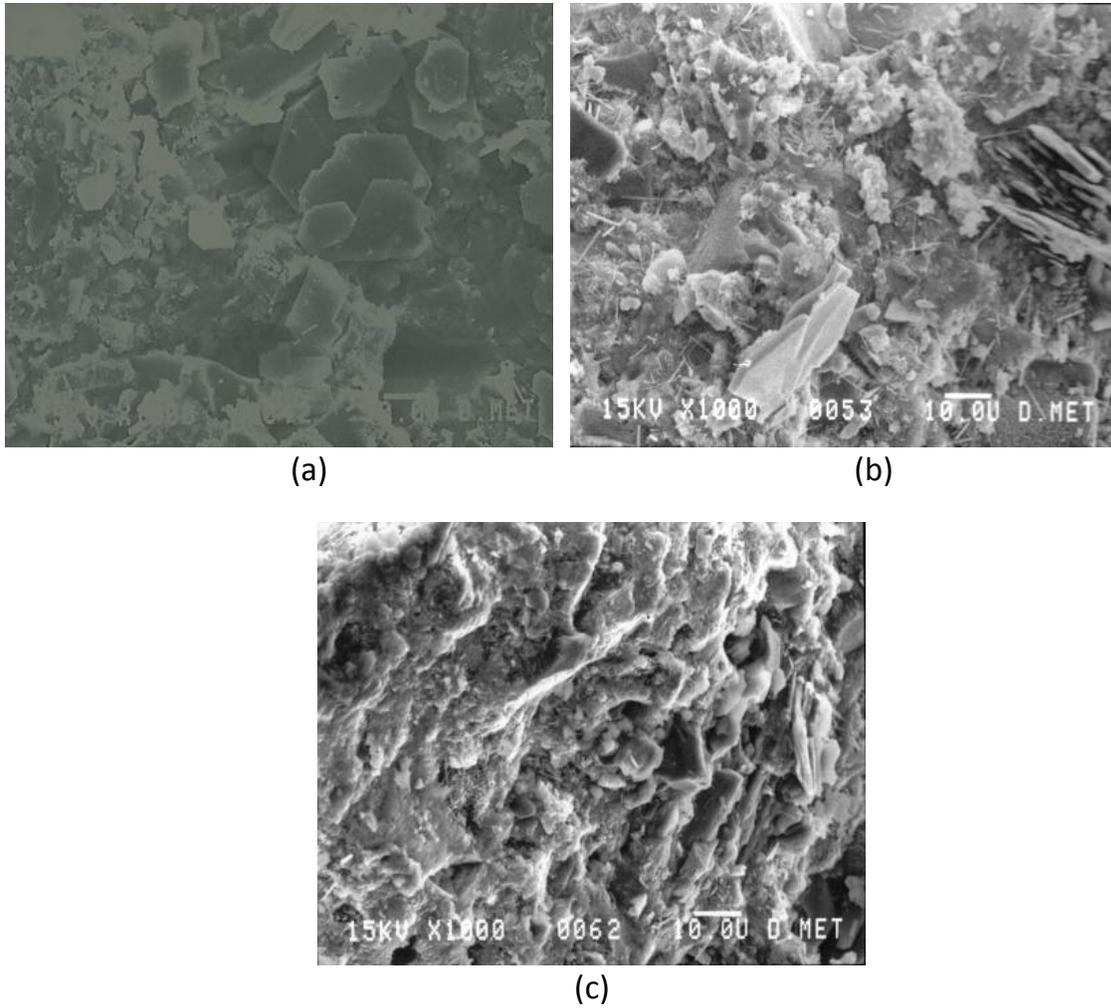


Figura 53. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Samaria 844 1.95g/cm^3 (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E

En el caso de las lechadas de 2.0g/cm^3 curadas a 60° . El gel se aprecia más compacto, con una mayor cantidad de portlandita, así mismo se parecían ahora las agujas de la etringita.

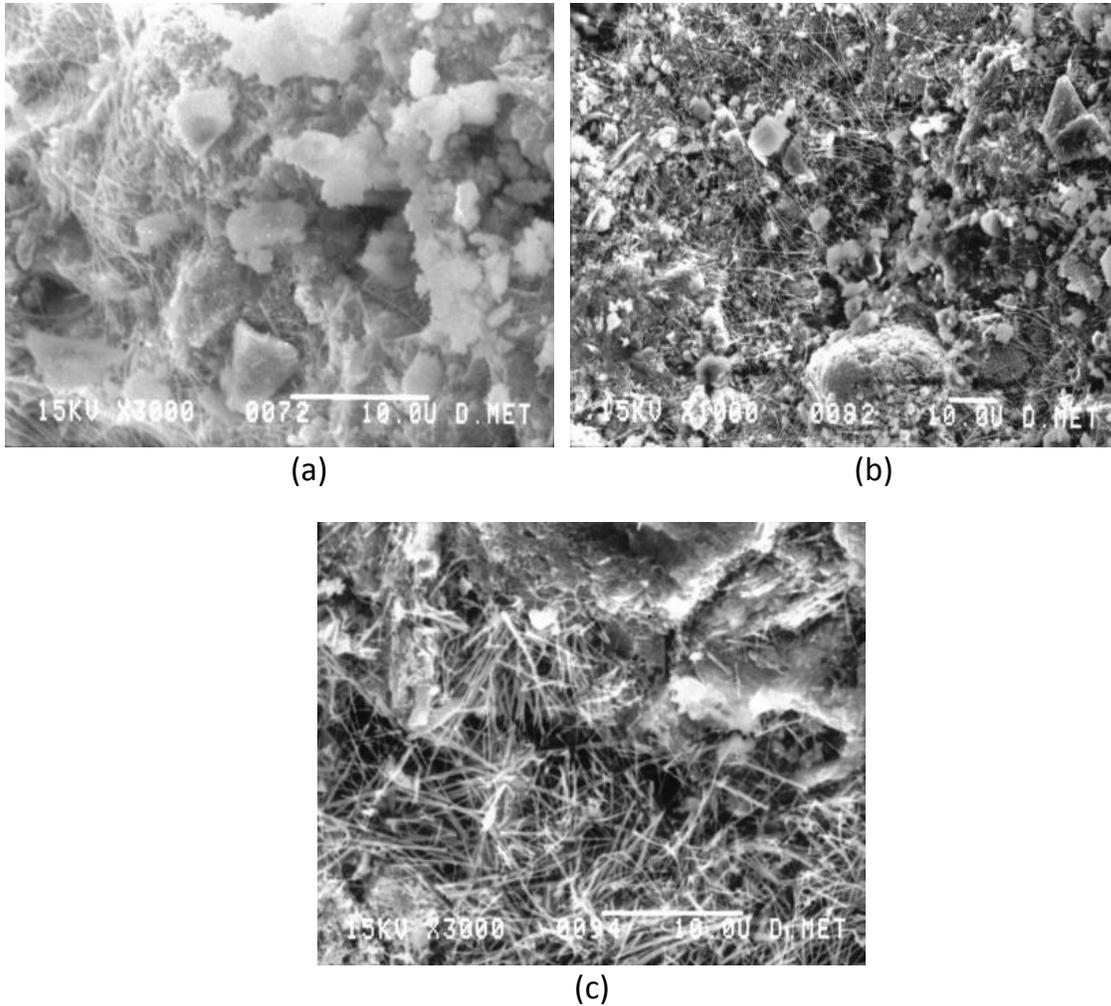


Figura 54. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Oxiacaque 101 2.00g/cm^3 (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E

Las Figuras 55 y 56 presentan las microestructuras encontradas en las lechadas endurecidas a 80°C para 1.75 y 1.87g/cm^3 respectivamente. En este caso el gel es más compacto y los cristales de portlandita más pequeños. Además de que se aprecia una estructura tipo panal característica del gel que se ha endurecido en presencia de polímeros.

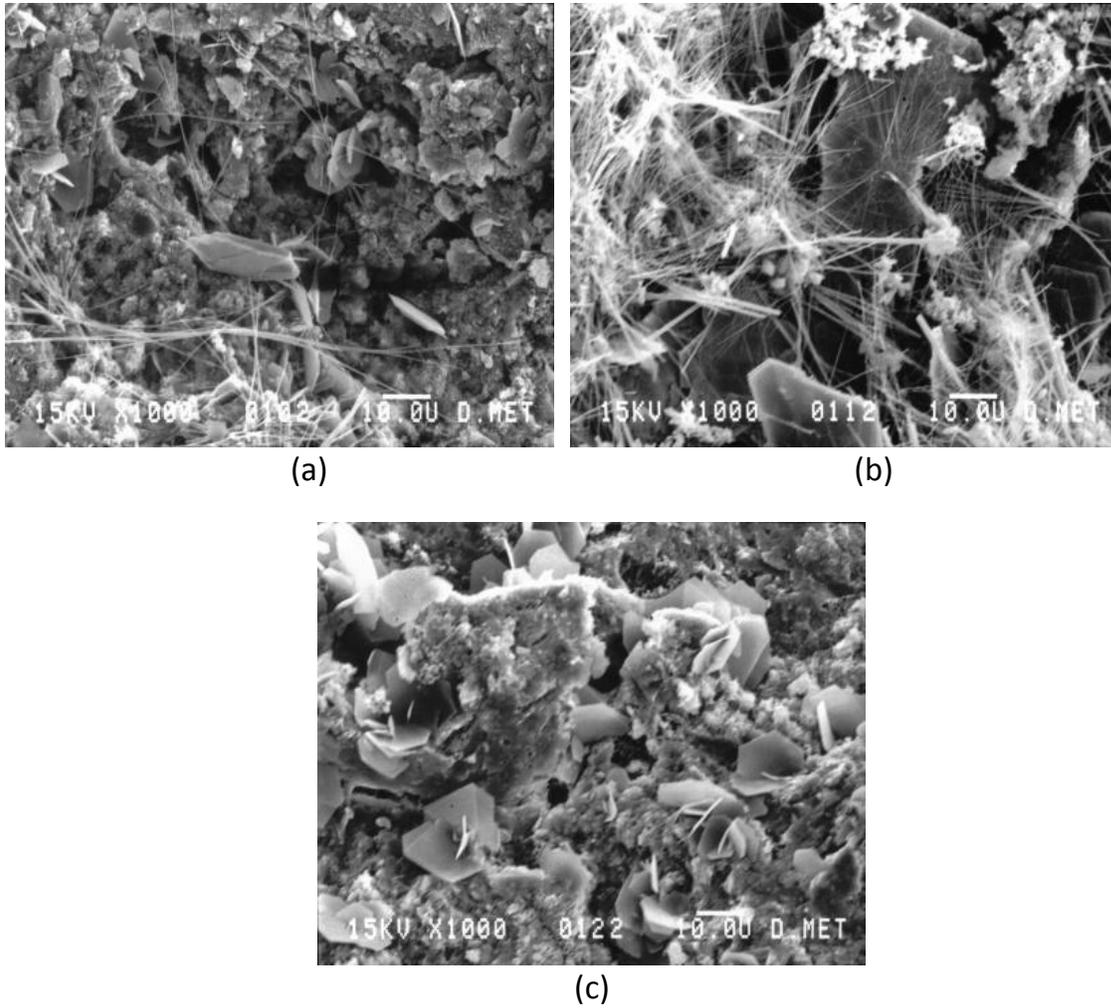
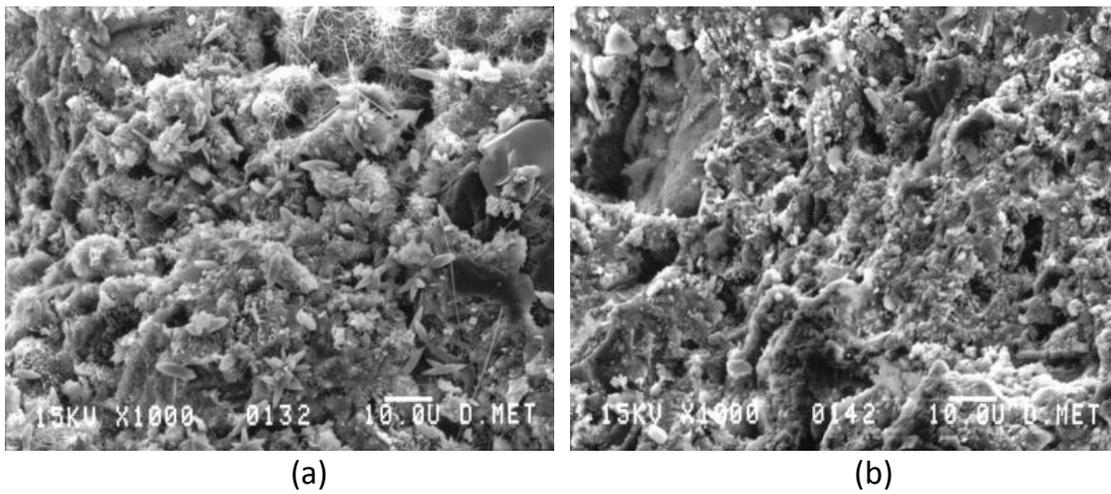
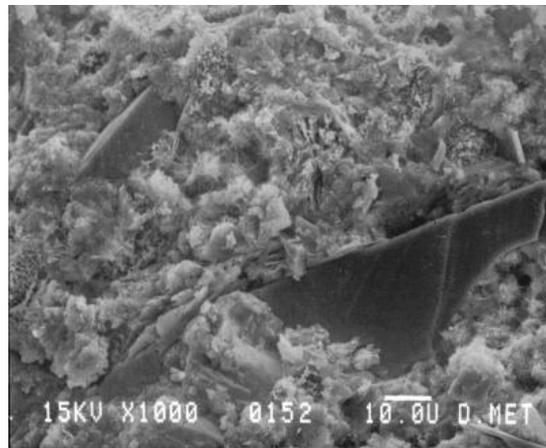


Figura 55. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Iride 5108 1.75g/cm^3 (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E





(c)

Figura 56. Lechadas curadas durante 7 días a la TEF del pozo Iride 5108 1.87g/cm^3 (a) 80CH20E, (b) 80CHP20E y (c) 70CHP30E

Capítulo 4

Discusión de Resultados

4.1 PRIMERA PARTE

4.1.1 Hidratación del cemento H

El calor desprendido durante los primeros minutos de la hidratación que no se registró, corresponde a la hidratación las fases aluminato y ferrito al reaccionar con el yeso para formar un gel amorfo en la superficie de las partículas de cemento de donde crecen pequeños hilos de etringita^[5]. Después del periodo inicial de reactividad la hidratación del cemento se hace más lenta y comienza el período de inducción, el cual tuvo una duración aproximada de 2.13 h de acuerdo a la Tabla 15. Finalizado este período comenzó la precipitación de los productos de hidratación, el gel C-S-H y la portlandita, la concentración de sodio en fase acuosa se incrementa debido a la precipitación de estos hidratos por lo que los álcalis que originalmente se encontraban atrapados en el clínquer pasan a ésta (ver tabla 16). La desaceleración inició alrededor de las 7.7hrs, cabe señalar que el hombro que suelen presentar estas curvas para los cementos portland debido a la reacción del C₃A no se alcanza a observar por la baja concentración de ésta fase. A pesar de que los análisis de DRX si revelan la presencia de etringita al mismo tiempo que no se observa ninguna reacción del C₄AF.

4.1.2 Hidratación de la escoria granulada de alto horno activada por silicato sódico.

Es sabido que dentro de los reactivos utilizados en la activación alcalina de cementos el silicato sódico es el que favorece más el desarrollo de resistencia^[30]. La escoria que se utiliza en el presente trabajo se clasifica como una escoria ácida con un módulo de basicidad de 0.976, y la disolución activadora tiene un módulo de

alcalinidad ($MA = SiO_2/Na_2O$) de 0.968. De acuerdo a los trabajos realizados por Wang^[31] una escoria de estas características puede activarse suficientemente con una solución de silicato sódico con MA de 0.75 -1.25.

Cuando la escoria entra en contacto con la solución, los OH⁻ presentes rompen los enlaces Ca-O, Si-O y Al-O^[33]. Debido a que la solución ya presenta un alto contenido de $[SiO_4^{4-}]$ se formaría un “gel C-S-H primario” procedente de la reacción entre el Na_2SiO_3 y el Ca disuelto en la superficie de las partículas de escoria. De esta manera el primer pico de liberación de calor se puede identificar como con la humectación y disolución parcial de las partículas de escoria y se debe principalmente a la formación de este “gel C-S-H primario”.

Investigaciones en las que se ha activado la escoria con waterglass^[33] con $MA > 1$ o con $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ ^[32] presentan períodos de inducción de aproximadamente 15 hrs. Sin embargo esta escoria presenta un período de inducción de 22hrs de acuerdo a la Tabla 15. Este resultado es similar al que reportan Kim y Hong^[34] quienes también activaron la escoria con $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ y registran un período de inducción de 25hrs para 2% de Na_2O y 18hrs para 4% de Na_2O .

El calcio presente en fase acuosa es aproximadamente 4 veces menor que el reportado para el cemento H (ver tabla 16). Por otra parte el silicio es mucho mayor que la cantidad encontrada en el cemento H, sin embargo, dado que el activador fue una disolución alcalina de $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ se extraña la baja concentración de silicio en fase acuosa. Así mismo, en las soluciones acuosas extraídas a 6 y 24 hrs se formó un precipitado blancuzco de apariencia gelatinosa, el cual fue analizado por FTIR, los resultados se muestran en la Figura 57.

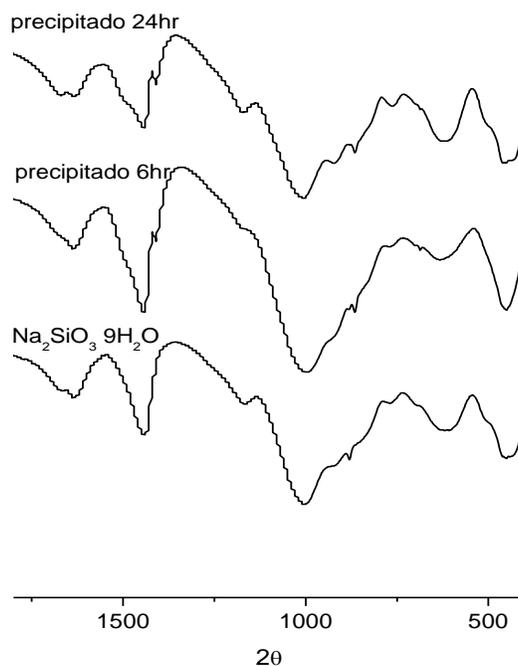


Figura 57. Espectros FTIR de los precipitados encontrados en la fase acuosa de 100E – DA a 6 y 24hr comparado con el del $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Al comparar el espectro de los precipitados con el del $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ utilizado en la preparación de la disolución activadora, se observa que son estructuralmente muy parecidos. Sin embargo, dada la alta concentración sodio registrada a estas mismas horas de extracción no es factible que sea el mismo compuesto el que haya reprecipitado, pero definitivamente se trata de un silicato, lo que explicaría la baja concentración de iones silicio encontrados en la solución.

No obstante, en estudios realizados por Puertas y col. ^[38] este fenómeno sobre la escoria no se observó. En este caso el activado era líquido. Así mismo el comportamiento del silicio en solución fue inverso ya que en ese caso su concentración en solución disminuía con el avance de la hidratación. Así mismo, esas pastas mostraron una mayor formación de gel C-S-H; hecho que se observa en el mayor desplazamiento de la banda de los silicatos (Si-O) de 958 a 978 cm^{-1} .

4.1.3 Hidratación de las mezclas Cemento H/Escoria granulada de alto horno con y sin activación.

Cuando el cemento y la escoria se amasan únicamente con agua, se presenta un efecto de aceleración de la hidratación del cemento por la presencia de la escoria^[35] manifestado por un exceso de portlandita. Lo que se observa en el ligero acortamiento del periodo de inducción para 80C20E-A y 70C30E-A, así como en la obtención del máximo de evolución de calor liberado. Una vez producida la portlandita, los iones OH⁻ presentes rompen la estructura vítrea de la escoria y se procede a la liberación de iones Ca, Si y Al a la fase acuosa los cuales producirán un gel C-S-H con reemplazo de Si por Al. A pesar de la aceleración inicial, se observa que los períodos de hidratación se alargan y que el calor total liberado es menor que en el cemento H (ver Tabla 15), lo cual también ha sido reportado por Puertas et al.^[38] debido a que la cinética de hidratación de la escoria es más lenta.

Por otra parte, cuando el cemento y la escoria se amasan con la disolución alcalina. Se observa un severo retraso en el inicio de la precipitación de productos de hidratación, un alargamiento del período total de hidratación y el calor total liberado se reduce a aproximadamente la mitad.

El análisis de la fase acuosa reporta que hay una muy alta concentración de sodio en solución debido al empleo de la disolución alcalina, sin embargo el silicio en solución no es comparable con éste. Mientras que, el calcio encontrado en solución es mucho menor del esperado proporcionalmente al encontrado en el cemento H.

Así mismo, los análisis de DRX y FTIR muestran que la cantidad de portlandita formada es mucho menor para estas mezclas (80C20E – DA y 70C30E – DA). Un análisis de las cuentas reportadas en el análisis de difracción a las muestras de 7 días de hidratación, se presenta en la Figura 58. Se observa como la portlandita formada disminuye cuando el contenido de escoria se incrementa, sin embargo no hay un efecto apreciable en la cantidad de C₃S que reacciona.

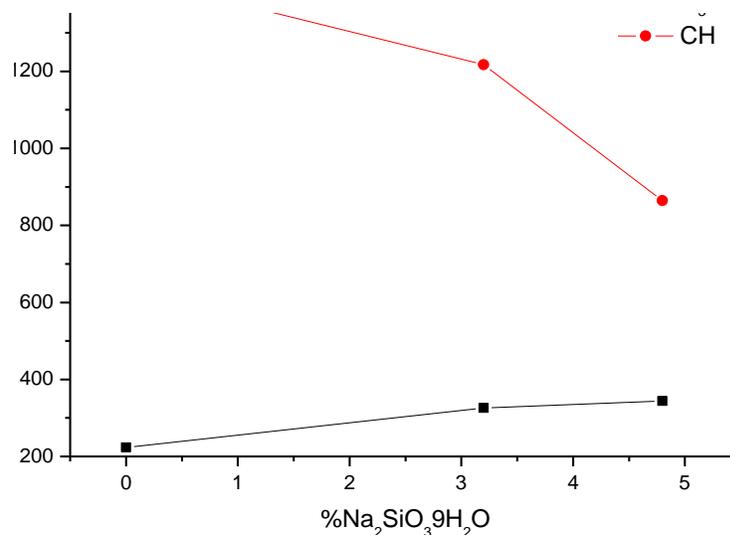


Figura 58. Cuentas obtenidas de DRX de las lechadas 100C-A, 80C20E-DA y 70C30-DA a 7 días de curado a 20°C, con respecto al porcentaje de Na₂SiO₃·9H₂O adicionado

Estos resultados indican que la disolución activadora (Na₂SiO₃·9H₂O) inhibe en gran parte, la disolución inicial de la fase silicato del cemento. Debido a la presencia de iones SiO₄⁴⁻ del activador, lo que hace que la cantidad de portlandita formada sea muy baja (ver Figuras 27 y 28) y que el gel C-S-H formado sea igualmente por poco (muy ligero desplazamiento de la banda ν₃ Si – O de 978 a 990 cm⁻¹, Figura 28 y Figuras 31 y 32).

Este retraso en los procesos de hidratación explica la baja velocidad de evolución de calor de la curva calorimétrica y por ende el bajo calor asociado. Es de señalar, la baja concentración de iones SiO₄ en disolución en la fase acuosa de la lechada preparada por activación alcalina. Ello se puede explicar por la precipitación de un silicato sódico/cálcico junto a la fase sólida, como el observado en las muestras de 100E-DA.

4.1.4 Morfología y composición del gel C-S-H formado

La composición del gel CSH formado en las distintas lechadas varía dependiendo del contenido de escoria. Cuando aumenta el contenido de escoria y con la presencia de la disolución activadora el gel CSH formado tiende a tener relaciones de Ca/Si menores y a tener una morfología más fibrosa. La relación Ca/Si reportada en ^[38] es muy cercana a la calculada en este trabajo para 100E-DA. A este respecto, Escalante y col ^[43] indica que esta relación disminuye por la formación de un gel de

sílice que se deposita homogéneamente sobre la matriz de productos de hidratación y que no es posible diferenciar del gel C-S-H.

En la Figura 59 se grafica las relaciones atómicas Ca/Al vs Ca/Si encontradas por el análisis de EDX realizado al gel C-S-H. Esta gráfica indica que cuanto mayor es el reemplazo de escoria hay una mayor sustitución del Si por Al en el gel. Lo que derivaría en un gel C-S-H más cristalino. El promedio de las relaciones Ca/(Si + Al); 1.73 para 100C-A, 1.55 para 80C20E-DA, 1.36 para 70C30E-DA y 0.57 para 100E-DA, indica el aumento de sustitución del Si por el Al con el contenido de escoria. Por otra parte las relaciones Na/Al indica que hay una mayor absorción del sodio en el gel.^[32,41,44]

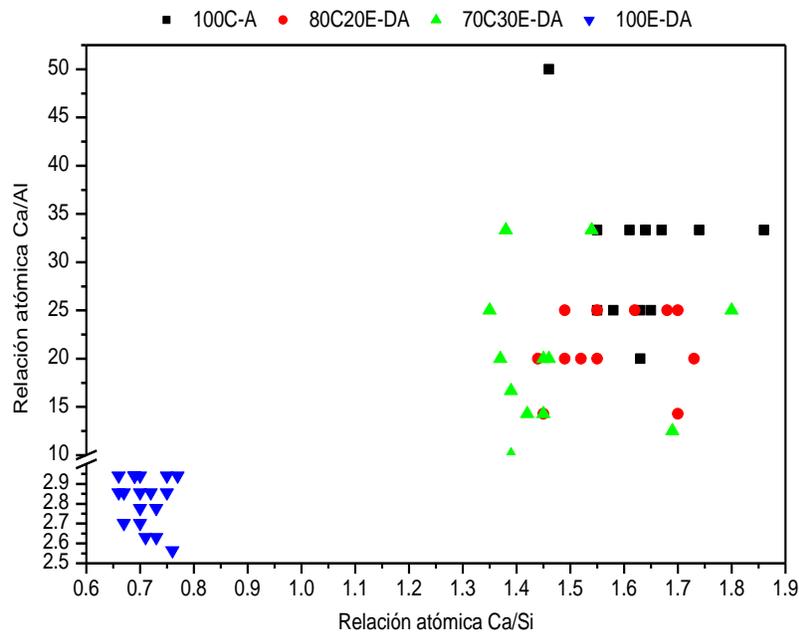


Figura 59. Relación atómica Ca/Al vs Ca/Si de los análisis EDX del gel C-S-H después de 28 días de hidratación

4.1.5 Desarrollo de resistencias mecánicas

Es sabido que la sustitución de cemento por escoria de alto horno, da lugar a cementos que se hidratan con agua a menor velocidad y con menor intensidad desarrollando al mismo tiempo, menos productos de hidratación que los cementos carentes de esta adición^[26,28,35]. Este efecto se comprueba con los datos

calorimétricos de la Tabla 15 y se manifiesta en lento desarrollo de resistencias principalmente a edades cortas (ver Figura 35). Por otra parte, la poca hidratación de las mezclas cemento/escoria activadas, explica los bajos valores de resistencia encontrados a primeras edades (ver Figura 35). A edades más avanzadas las reacciones de hidratación se producen, así como muy probablemente la activación de la escoria explicando el incremento de resistencias a 28 días. Este mismo efecto se observa para las lechadas preparadas con 100E-DA.

Los resultados obtenidos por calorimetría de conducción y tras el análisis de la lechadas hidratadas después de la extracción de la fase acuosa ha demostrado que la activación alcalina de la mezcla cemento/escoria (hasta contenidos de un 30%) afecta negativamente el proceso de hidratación del cemento, no activando suficientemente la escoria y produciendo cementos con bajas resistencias mecánicas a edades cortas.

4.2 SEGUNDA PARTE

En numerosos estudios^[14-16] se ha referido la efectividad del silicato sódico como activador de la escoria de alto horno, Wang^[16] comprobó que para una escoria de $M_b = 0.966$ y $320\text{m}^2/\text{Kg}$, la máxima resistencia se alcanza empleando un activador de silicato de sodio con un $M_s = 1$. A pesar de lo cual, la utilización de este agente químico activador no ha contribuido al desarrollo de resistencia mecánica, contrario a esto, todos los compósitos que fueron mezclados con la disolución alcalina presentaron un pobre desarrollo de resistencia a la compresión. Por otra parte, las probetas preparadas con 100% escoria si fueron activadas por el silicato sódico, sin embargo la alta concentración de silicatos así como la temperatura de curado originaron el crecimiento masivo del gel CSH lo cual a su vez provocó fisuración por retracción química por lo que a pesar de haber presentado una alta resistencia a la compresión no se aconseja su uso. Por tal motivo se seleccionó el compósito 80CH20E como base la para el diseño de lechadas.

Estudio del efecto de la adición de aditivos

4.2.1 Reología

Para cumplir con los requerimientos necesarios para cementar el pozo, la reología de las lechadas se modificó adicionando diversas concentraciones de aditivos, todos los diseños son diferentes entre sí.

Viscosidad y punto de cedencia

Para el análisis del comportamiento reológico de las lechadas diseñadas, se deben considerar factores como (i) densidad de la lechada, es decir, relación agua/sólidos (cemento, escoria, aditivos), (ii) el empleo de aditivos (viscosificante, dispersante, etc), (iii) temperatura de acondicionamiento.

Como se observa en la Figura 60 la densidad de las lechadas influye grandemente en la viscosidad de la misma, ya que salvo en el caso de las lechadas de 2.0 g/cm³ en los otros casos se presenta la tendencia de que al incrementar la densidad incrementa la viscosidad.

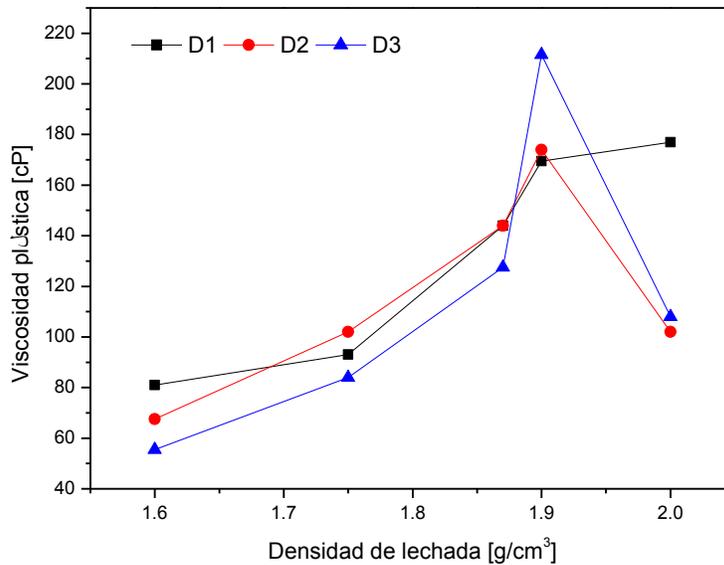


Figura 60. Variación de la viscosidad plástica con respecto a la densidad de la lechada.

Este comportamiento es en general una ley en el caso de las suspensiones debido a la formación de “agregados” o “unidades estructurales” como las denomina Quemada en su modelo empírico.

$$\mu_{pulpa} = \mu_{s_0} \left[1 - \frac{f_{sv}}{(f_{sv})_{max}} \right]$$

En este caso, el principal factor que influencia la viscosidad, es la concentración de partículas. Por ejemplo, a las lechadas de 1.60 y 1.95g/cm³ se les adicionó CaCl₂ como acelerador, se ha comprobado que éste incrementa el punto de cedencia de la pulpa de cemento sin embargo, no afecta la viscosidad plástica. Por otra parte,

las otras lechadas no contienen CaCl_2 y los otros aditivos únicamente afectan principalmente el punto de cedencia.

Las lechadas son suspensiones altamente concentradas de partículas sólidas, por lo tanto su reología se relaciona con el líquido de soporte (agua), la fracción de volumen de sólidos y las interacciones entre partículas. En este caso el fluido es una solución acuosa con muchas especies iónicas y aditivos orgánicos disueltos. Cuando el compuesto se mezcla con el agua se forma una estructura a través de la pulpa que impide el flujo hasta un valor umbral denominado esfuerzo de cedencia. La adición del dispersante origina que la estructura formada se rompa y se forme una dispersión de partículas individuales para facilitar el bombeo durante su colocación. Sin embargo, la presión del pozo en una formación permeable origina la filtración de la fase acuosa de la lechada hacia la formación, si esta filtración no se controla se afecta la reología de la pulpa y el tiempo bombeable.

El aditivo controlador de filtrado (base Hidroxietilcelulosa HEC) actúa formando agregados coloidales que disminuyen el tamaño de los poros del revoque y por lo tanto disminuyen la pérdida de fluido, esta acción se facilita cuando el material es más fino, caso de la escoria de alto horno y el cemento H-Pemex. Aunque con el incremento de temperatura se ocasiona una disminución en la efectividad del HEC para controlar el filtrado, sin embargo el tamaño de partícula pequeño permite seguir controlando el filtrado a pesar de reducir la efectividad del aditivo.

Las fuerzas de atracción predominantes entre las partículas de cemento en la presencia de los iones calcio crea una red estructural entre las partículas, lo que explica porque una pulpa pura tiene un esfuerzo de cedencia y no se comporta como un fluido Newtoniano. Las partículas de cemento son agregados debido al proceso de coagulación inducido por los iones calcio. Estos agregados contienen agua intersticial atrapada la cual no está disponible para lubricar los granos de cemento cuando la pulpa de cemento se está bombeando.

En la presencia del dispersante, la dispersión se logra por la adsorción de las moléculas de dispersante sobre la superficie de las partículas de cemento y los productos de hidratación. Generalmente se cree que la adsorción se causa por los enlaces iónicos entre los iones calcio que están químicamente adsorbidos en la superficie del cemento y los grupos aniónicos del dispersante. La porción hidrofóbica de la molécula de dispersante puede adsorberse preferencialmente

sobre la superficie del grano de cemento. Cuando la hidratación continua las moléculas de dispersante pueden adsorberse sobre las superficies de los productos de hidratación recién formados.

Las partículas de cemento suspendidas en lignosulfonato de calcio adquieren una carga negativa atribuible a la adsorción de los aniones de lignosulfonatos.

A una relación constante de cemento/agua y con la misma muestra, la disminución de la viscosidad plástica contra la concentración del dispersante, solo se explica en términos de la defloculación de los agregados con el incremento en la concentración del dispersante. Esta explicación se ha propuesto previamente por Banfill.

La disminución en el valor de cedencia con la concentración del dispersante también fue reportado por Banfill. Se hace incapie en que hay una clara correlación entre la sedimentación por un lado y valor de cedencia. Claramente cuando la superficie de las partículas de cemento se saturan por las moléculas de dispersantes, no cargas adicionales pueden ninguna carga adicional puede impartirse y el potencial zeta decae. Por lo que puede asumirse que las partículas están completamente cargadas negativamente. Tal como, se repelen unas a otras por lo tanto están llegan a sensibilizarse individualmente. Por lo tanto las partículas ahora son libres de sedimentar de acuerdo a ley de Stoke.

4.2.1.2 Agua libre y Sedimentación

Como un efecto colateral de la adición de dispersante la pulpa presenta sedimentación (gradientes de densidad), agua libre o ambos. Agua libre puede ocurrir con una pulpa homogénea, por su parte la sedimentación puede ocurrir sin la existencia de una capa de agua separada.

Cuando las partículas de cemento no están completamente dispersas, interactúan a través de fuerzas electrostáticas. Una estructura floculada se forma y soporta el peso de las partículas. Si el anillo de la pared es suficientemente angosto, el peso de las partículas se transmite a las paredes, y la pulpa se auto-soporta. Tales casos son raros, normalmente el peso de las partículas de cemento se transmite al fondo de la red de gel, y ocurre una deformación estructural. El agua se exprime de la porción más baja de la pulpa y se acomoda en lo más alto, las capas menos

estresadas. La habilidad de las capas superiores de acomodar agua adicional se limita, de esta manera, se puede formar una capa de agua sobre la pulpa.

Por otra parte, los dispersantes suprimen las interacciones entre las partículas de cemento neutralizando positivamente los sitios cargados. Cuando este proceso se completa, las partículas se repelen unas a otras a través de las interacciones de la doble capa. El intervalo de acción de las fuerzas es una distancia muy corta debido al alto contenido iónico de la fase acuosa. Por lo tanto, las fuerzas repulsivas permiten un ligero empaquetamiento. En una pulpa totalmente dispersa, las partículas son libres de caer y almacenarse en el fondo del contenedor. En realidad esta situación ideal nunca ocurre; en vez de eso se produce un gradiente de densidad.

4.2.2 Hidratación (tiempo bombeable)

4.2.2.1 Cloruro de calcio

Muchos investigadores han propuesto que la hidratación del cemento se controla por la difusión del agua y las especies iónicas a través de la capa de CSH inicial protectora. Por lo tanto, la velocidad de hidratación se influencia por la permeabilidad de la capa un cambio morfológico de la fase CSH a una más abierta, una estructura de este tipo mejoraría la difusión y aceleraría la hidratación, esto ha sido confirmado en investigaciones realizadas en C3S. La fase CSH tiene una alta relación C/S y se observa una morfología de “hojas arrugadas” en vez de apariencia en agujas. En presencia de la fase cloruro de calcio, la fase CSH tiene una mayor área superficial y un mayor grado de polimerización del anión silicato. También se ha reportado, un cambio en la distribución de tamaños de poro en las fases C₃S y C₂S. La morfología de la portlandita también se afecta por la presencia de los iones cloruro, estos llegan a alargarse.

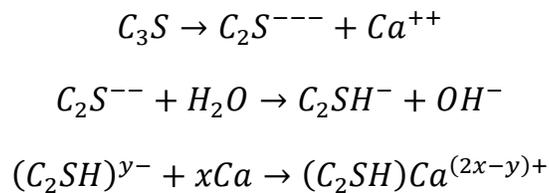
Inicialmente la permeabilidad del cloruro de calcio se reduce. Esto es causado por la gran cantidad de productos de hidratación comparada con las pulpas libres de cemento. Sin embargo a mayores edades de hidratación la permeabilidad de las lechadas con CaCl₂ es más grande.

4.2.2.2 Lignosulfonatos

Afectan principalmente la hidratación del C_3S , aunque también afecta la hidratación del C_3A , es más eficiente cuando actúa en cementos bajos en C_3A . Ramachandran ^[69] demostró que los grupos sulfonato e hidroxilo se absorben sobre la fase CSH, dando como resultado una baja permeabilidad de ésta y por lo tanto, un mecanismo de impermeabilidad impide que avance la hidratación.

Algunos de los lignosulfonatos permanecen en solución acuosa. Este puede estar en estado libre o enlazado a iones calcio mediante interacciones electrostáticas. A bajas concentraciones de lignosulfonato, el crecimiento y posiblemente también la nucleación, de los cristales de portlandita se ve inhibida. Un cambio significativo en el tamaño y la morfología de los cristales de hidróxido de calcio se observa cuando se ha hidratado el C_3A en presencia de lignosulfonatos. Estos resultados sugieren que, si la nucleación y el crecimiento de los productos de hidratación se obstaculizan por el lignosulfonato la velocidad de hidratación del C_3S se ve afectada de manera similar.

De manera general, podemos decir que los mecanismos de hidratación del cemento pueden formalizarse como sigue:



Los símbolos entre paréntesis se refieren a los fenómenos superficiales. Estas ecuaciones no pretenden dar una descripción exacta de la realidad. Mas simplemente permiten la expresión de una manera distinta a los pasos formales de los mecanismos de reacción de disolución inicial y reprecipitación de gel superficial CSH.

La primera (re-dispersión) presumiblemente no perturba el sistema y, la concentración de Ca siendo alta, en el gel superficial será globalmente positivo cargado se desplaza a la derecha.

De manera opuesta, la segunda suspensión tiene una concentración menor de Ca y por lo tanto la capa superficial de CSH es globalmente negativa y no toma lugar la reacción.

4.2.3 Microestructura y productos de hidratación

En las lechadas de alta temperatura (60 y 80°C) se utilizó retardador (base lignosulfonato), se observó una reducción en el tiempo registrado con el incremento del contenido de escoria y de la finura del cemento (CHP) ya que los procesos de hidratación de la escoria a alta temperatura se aceleran, así como con el incremento de la finura del material.

En el caso de la resistencia a la compresión se observó un incremento de resistencia con la elevación de temperatura de curado, incremento de la densidad de lechada así como con el empleo de material fino (cemento H Pemex). Sin embargo, en el curado de las probetas se observó el efecto de la presencia de los diversos aditivos; se sabe que los polímeros base HEC^[21] actúan como retardadores, además de que las lechadas preparadas para 60 y 80°C fue necesaria la adición de retardadores base lignosulfonato^[20] para lograr los tiempos bombeables requeridos. Aunado a la presencia de los aditivos, la ausencia de presión no permitió que las probetas fraguaran a un día de curado, ya que como se ha documentado en otros estudios^[17-19] cuando las lechadas de cemento son curadas a presión y temperatura a edades tempranas muestran un alto grado de hidratación y elevada resistencia a la compresión. Esto hace pensar que de haber contado con una cámara de curado a presión, la resistencia de las probetas se vería afectada únicamente por la densidad de la pulpa y la finura del material.

La adición de escoria así como de los aditivos contribuyo a densificar las microestructuras favoreciendo la formación de un gel CSH más compacto de tipo fibroso, el cual de acuerdo a la taxonomía dada por Diamond^[23] corresponde a un gel CSH(I). Por otra parte, se observó que la presencia de polímeros dispersos en solución orientan el crecimiento de los cristales de portlándita, Knapen^[22] reporta que éstos actúan como un tipo de agentes de enlace entre las diferentes capas incrementando los enlaces entre partículas, lo que da lugar a la formación de rosales de portlándita.

CONCLUSIONES

- La activación alcalina de las mezclas cemento/escoria (con contenidos de escoria del 20 y 30%) así como de escoria de alto horno (sin cemento Portland) no promovió el incremento de la resistencia a la compresión.
- El empleo de la disolución activadora a base de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ inhibe parcialmente la disolución de las fases silicato del cemento Portland originando un retraso en la hidratación del mismo, una menor precipitación de los productos de hidratación y por lo tanto una menor resistencia mecánica.
- Se observó, en las lechadas activadas, la precipitación del $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en la fase acuosa.
- Al incrementar la temperatura de curado, se incrementa la resistencia a la compresión desarrollada por las lechadas, tanto si son amasadas con agua como con la disolución alcalina debido a la activación térmica de las reacciones de hidratación.

- La calorimetría de conducción indica que con la adición de escoria, las reacciones de hidratación son menos intensas y más lentas.

- La adición de la disolución alcalina, produce un retraso en el inicio de la precipitación de los productos de hidratación y un bajo calor de hidratación total.
- Los análisis de DRX y FTIR confirman la baja hidratación de las lechadas cemento/escoria activadas tanto por la baja cantidad de portlandita encontrada como por el poco desplazamiento de la banda de los enlaces Si-O de los silicatos.

- Con la adición de escoria, el gel C-S-H formado tiene una morfología más fibrosa y una relación Ca/Si, más baja.

- En cuanto al comportamiento reológico de las lechadas diseñadas, este se vio influenciado por la concentración de partículas en cuanto a su viscosidad la cual se incrementó con la concentración de sólidos.

- El punto de cedencia de las lechadas preparadas se modificó con el empleo de los agentes dispersantes, así como con la temperatura, siendo mayor la concentración de dispersante empleado cuando la temperatura de acondicionamiento era menor.

- Los productos de hidratación de las lechadas con aditivos fueron principalmente el gel CSH de una apariencia más compacto cuando hubo mayor contenido de escoria y más fibrosa cuando el tamaño de partícula del cemento fue menor.

- Aunque en los análisis de difracción de rayos X se aprecia la formación de la fase $C_3H_4Cl_2O$ en la presencia de $CaCl_2$ no fue posible distinguirla en la observación a través del MEB.

BIBLIOGRAFÍA

1. Palacios A. M. "Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente", Tesis Doctoral. Universidad autónoma de Madrid, 2006.
2. http://www.canacem.org.mx/la_industria_del_cemento.htm
3. Glukhovskiy V. D., Rostovskaja G. S., Rumyna G. V., "High strength slag-alkaline cements", . VIIth Int. Congress Chemical Cement, V, pp. 164-168 (1980)
4. Escalante, J. I. "Materiales Alternativos al Cemento Pórtland" Avance y perspectiva., vol. 21 (2002) pp. 79 – 88.
5. Taylor H. F. W. "Cement Chemistry" (1997) 2nd Edition Thomas Telford.
6. Cowan, K.M., Hale, A.H., Nahm, J.J. "Conversion of Drilling Fluids to Cements with Blast Furnace Slag: Performance Properties and Applications for Well Cementing". Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition Delta 1992, pp. 277-288
7. Cements and Cementation in Geothermal Well Drilling. F. FABBRI * AND A. GIOVANNONI Geothermics (1970) - SPECIAL ISSUE 2
8. Nelson E. B., Guillot D., "Well cementing" 1990 2do. Schulemberg.
9. Daulton D. J.; Bosworth S. J.; Pumphrey B., McCathy S., and Cantu R.; Clendennen John. "Field experience with application of blast furnace slag to the drilling and cementing program in the Stratton field, south texas", Proceedings - SPE Production Operations Symposium, 1995, pp. 285-299.
10. Mueller D. T., DiLullo G., Hibbeler J., Kelly P. "Portland cement - blast furnace slag blends in oilwell cementing applications". Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition 1995 Delta, pp. 659-662
11. Tare, U.A., Takach, N.E., Miska, S.Z., Growcock, F.B., Davis, N. "Investigation of drilling fluids containing blast furnace slag for their potential impact on formation damage - A laboratory study". Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME 1999, 121 (3) pp. 149-153
12. Cheng, R.-C. Bu, Y.-H. Wang, R.-H. "Experimental study on blast furnace slag (BFS) to improve cement bonding quality of cementing operation" Natural Gas Industry 2007, 27 (2), pp. 9-10, 63-66

13. Wu D., Peiyan, Huang B. "Slag/mud mixtures improve cementing operations in China" *Oil and Gas Journal* 1999, 94 (52), pp. 95-100
14. Sabins, F.L., Edwards, T.M., Maharidge, R.L., Weiss, M. "Critical evaluation of blast furnace slag mud converted to cement". *Oil and Gas Journal* 1996, 94 (52), pp. 95-100
15. Benge, O.G., Webster, W.W. "Evaluation of Blast Furnace Slag Slurries for Oilfield Application". *Drilling Conference - Proceedings*, 1994, pp. 169-180
16. Michaux M. and Defosse C. "Oil well cement slurries I. Microstructural approach of their rheology". *Cement and Concrete Research*. Vol. 16, pp. 23-30, 1986.
17. Nahm J. J., Kazem Ja., Cowan K. M, Hale A. H. "Slag mix mud conversion cementing technology: Reduction of mud disposal volume and management of rig – site drilling wastes". *Journal of Petroleum Science Engineering* (1994) 11 3-12.
18. Nahm, J.J., Romero, R.N., Wyant, R.E., Hale, A. A., Briggs, B.R., Smith, T.R., Lombardi, M.A., Keedy, C.R. "Universal Fluid: A Drilling Fluid to Reduce Lost Circulation and Improve Cementing" *Drilling Conference - Proceedings*, 1994, pp. 157-168
19. Salem S., Khelafi H., Kerdal D., Ait-Soura S. Use of slags taken from blast furnaces for the improvement of petroleum cements of type "G". *Materials and Structures* 2001, 34 (238), pp. 253-256
20. Peter C. Hewlett "Lea's Chemistry cement and concrete" Edit. Arnold.
21. Richardson I. G. Groves, G. W. "Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated slag blast furnace slag" *Journal of Materials Science* 27 (1992) 6206 – 6212.
22. Richardson, I. G.; Wilding, C. R., and Dickson, M. J. "The hydration of blastfurnace slag cements" *Advances in Cement Research*, 1989, 2, 147-157.
23. Purdon AO. The action of alkalis on blast furnace slag. *J Soc Chem Ind* 1940;59:191–202
24. Y. Runzhang, The studies of structure and properties in slag, *WuhanInd. Univ. J.* 9 (1981) 297– 304.
25. W. H. Zachariassen, *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3841, 1968.
26. Dron R. y Brivot F., 7th ICCS, Vol 2 p III-134 (1980)
27. Chopra S. K. y Taneja C. A. 5th ISCC Col. 4 p 228 (1969)
28. Royak S. M. y Chkolnik J Chi. 7th ICCS, Vol 2, p III-74 (1980)
29. Basma Samet Moncef Chaabouni "Characterization of the Tunisian Blast – furnace slag and its application in the formulation of a cement" *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1153-1159.
30. S. C. Pal, A. Mukherjee, S. R. Pathak "Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete" *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1481-1486.
31. K.E. Daugherty A.R.N. Eberendu, "The quantitative determination of glass in slag by infrared spectroscopy" *Cement and Concrete Research*, Volume 14, Issue 6, September 1984, Pages 873-883.
32. Mostafa N. Y., El-Hemaly S.A.S., Al-Wakeel E.I., El-Korashy S. A., Brown P. W. "Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag" *Cement and concrete Research* 31 (2001) 899-904.
33. Pal, S. C.; Mukherjee, A.; Pathak, S. R. "Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete" *Cement and Concrete Research*, vol. 33 (2003), pp. 1481 – 1486.
34. Öner, M; Erdogdu, K; Günlü, A., "Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 33 (2003) pp. 463-469.

35. Regourd M., Thomassin J. H., Baillif P, y Touray J.C. (1983) *Cement and Concrete Research* 13, pp 549.
36. Xuequan Wu, Wqimin Jiang y D. M. Roy “Early activation and properties of slag cement” *Cement and Concrete Research*, Vol 20. Pp 961-974, 1990.
37. Sylvain Murgier, H el ene Zanni, Daniel Gouvenot “Blast furnace slag cement: a ²⁹Si and ²⁷Al NMR study” *C. R. Chimie* 7 (2004) 389 – 394
38. Escalante García, J. I.; Fuentes, A. F.; Gorokhovskiy, A.; Fraire L., P. E.; Mendoza S., G. “Hydration Products and reactivity of Blast furnace Slag activated by various alkalis” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, (2003) 12, pp. 2148-53.
39. W. Chen, H. J. H. Brouwers “The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag” *J Mater Sci* (2007) 42:428–443
40. Harmeen G. J. y Stuve J. G. “Cement composition” U. S. Patent No 2,822,873. February 11, 1958.
41. Clarke W. J. “Grouting Composition Comprising Slag” U. S. Patent No. 4,761,183. August 2, 1998.
42. Meek J. W. y Harris K. L. “Repairing Casing Leaks Using small – particle size cement” paper SPE/IADC 21972 Drilling conference, Amsterdam March 11 – 14 1991.
43. Ewert D. P., Almond S. W. and Bierhaus W. M. “Small – particle size cement” SPE Production Engineering May 1999.
44. Cowan, K.M., Hale A. H., Nahm J.J.W. “Cement Slurry Composition and Method to Cement Wellbore Casing in Salt formations” U. S. Patent No. 5,309,999 June 1994
45. Cowan, K.M., Hale A. H., Nahm J.J.W. “Method to Cement a Wellbore in the presence of Carbon Dioxide” U. S. Patent No. 5,307,876 June 1994.
46. Sweatman, R. E. y col “First High-Temperature Applications of Anti-Gas Migration Slag Cement Slag Cement and Settable Oil-Mud Removal Spacers in Deep South Texas Gas Wells” SPE 30512 Annual Technical Conference & Exhibition, Dallas October 22-25, 1995.
47. Chatterji J y col “Cement Compositions” U. S. Patent No. 5.711,801 January 1998.
48. Blanco A y col. “Effective pay Zone Isolation of Steam Injection Wells” paper SPE 53689 Latin and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Caracas April 21 – 23, 1999.
49. Mueller D. T. y col. “Portland Cement – Blast Furnace Slag Blends in Oilwell Cementing Applications” paper SPE 30513 Annual Technical Conference & Exhibition, Dallas October 22 – 25 1995.
50. Caijun Shi, Robert L Day. “A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements” *Cement and concrete research*, Vol. 25, No. 6, (1995) pp 1333-1346.
51. Jong Cheol Kim, Sung Yoon Hoong. “Liquid concentration changes during slag cement hydration by alkali activation” *Cement and Concrete Research* 32 (2001) 283-285.
52. Lumley J. S., Gollop, R. S., Moir G. K. and Taylor H. F. W. “Degree of reaction of the slag in some blends with Portland cements” *Cement and Concrete Research* Vol 26 No 1. (1996) pp 139 – 151.
53. Douglas E., Bransted J. “A preliminary estudy on the alkali activatin of ground granulated blast-furnace slag” *Cement and Concrete research* Vol 20 pp (1990) 746 – 756.
54. Fernandez J. A.; Puertas F.; Arteaga A. “Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag bye means of calorimetric data”, *Journal of thermal analysis*, Vol. 52, 1998, pp. 945-955.
55. Vazquez M. T. “Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopia infrarroja”. Universidad Complutense de Madrid, 1975.

56. Nakamoto K. "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York London, 1963.
57. Puertas F., Fernández J. A., Blanco V. M. T. "Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate" *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, pp. 139–148.
58. Escalante, G. J. I.; Fuentes, F. A.; Gorokhovskiy, A.; Fraire, L. P. E.; Mendoza S. G. "Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis" *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, 86 [12] 2148–53.
59. "Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements", *Cement and Concrete Research*, Krizan, D.; Zivanovic, B.; vol. 32 (2002), pp. 1181 – 1188.
60. Chang J. J. "A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes" *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1005 – 1011.
61. Shao-Dong Wang, Karen L. Scrivener and P.L. Pratt. "Factors affecting the strength of alkali-activated slag" *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No. 6, p p. 1033-1043, 1999
62. Gruskovnjak A., Lothornbach B., Holzer L., Winnefeld F. "Hydration of alkali – activated slag: comparison with ordinary Portland cement", *Advances in cement research* (2006) 18 No. 3, 119-128.
63. Bo Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, and H. Wennerström "Controlling the Cohesion of Cement Paste" *Langmuir* 2005, 21, 9211-9221.
64. Shao-Dong Wang, Karen L. Scrivener "29Si and 27Al NMR study of alkali-activated slag" *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 769–774.
65. Bensted, J. "Effect of accelerator additives on the early hydration of Portland Cement" *Il Cemento*, 1978, 1, 13-20.
66. Young, J. F, Berger, R. L., Lawrence, F. V. Jr. "Studies on hydration of tricalcium silicates pastes Pt 3: Influence of admixtures on Hydration and Strength Development," *Cement and Concrete Res.* 1973 3, 689 – 700.
67. Stein H. N. "Influence of some additives on the hydration reactions of portland cement pt. 1: Nonionic Organic Additives", *J. Appl. Chem* (1961) 11, 474 – 482.
68. Stein H. N. "Influence of some additives on the hydration reactions of portland cement pt. 2:Electrolytes", *J. Appl. Chem* (1961) 11, 474 – 482.
69. Ramachandran, V. S.: "Interaction of Calcium Lignosulfonate with Tricalcium Silicate, Hydrated Tricalcium Silicate, and Calcium Hydroxide", *Cement and Concrete Res.* 1972, 2 179 – 194.
70. Bannister, C. E. "Rheological evaluation of cement slurries: Methods and Models" paper SPE 9284, 1980.
71. Denis, J. H. and Guillot, D. J. "Prediction of cement slurry laminar pressure drops by rotational viscometry" paper SPE 16137, 1987.
72. Cheng Qing-Hua and Shondeep L. Sarkar "A study of rheological and mechanical properties of mixed alkali activated slag pastes" *Advn Cem Bas Mat* 1994; 1; 1: 178 – 184.
73. Adriano Papo*, Luciano Piani "Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes" *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 2097–2101
74. R. Alfani and G. L. Guerrini Rheological test methods for the characterization of extrudable cement-based materials - A review *Materials and Structures* 38 (March 2005) 239-247
75. H. Hodne, S. Galta, A. Saasen, "Rheological modelling of cementitious materials using the Quemada model" *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 543–550

76. M. Yang and H.M. Jennings, "Influences of Mixing Methods on the Microstructure and Rheological Behavior of Cement Paste" *Advn Cem Bas Mat* 1995;2:70-78
77. H. Vikan, H. Justnes, F. Winnefeld, R. Figi "Correlating cement characteristics with rheology of paste" *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1502–1511
78. M. Michaux AND C. Deffose "Oil well cement slurries i: microstructural approach of their rheology" *CEMENT and CONCRETE RESEARCH*. Vol. 16, pp. 23-30, 1986
79. A. Chougne, A. Audibert, M. Moan "Linear and non-linear rheological behavior of cement and silica suspensions. Effect of polymer addition" *Rheol Acta* (2007) 46:793–802

Materiales ^{de} Construcción

Volumen 61 Nº 302

abril-junio 2011

Madrid (España) ISSN: 0465-2746



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CIENCIA
E INNOVACIÓN



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Cementos petroleros con adición de escoria de horno alto. Características y propiedades

Characteristics and properties of oil-well cements added with blast furnace slag

R. Sánchez (*), M. Palacios (**)(***), F. Puertas (***)

Recepción/Received: 25-VIII-09
Aceptación/Accepted: 4-VIII-10
Publicado online/Online publishing: 20-X-10

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la activación alcalina de cementos Pórtland con incorporación de escoria de horno alto (20% y 30% con respecto al peso de cemento) para su posible aplicación en la cementación de pozos petrolíferos.

Los estudios de hidratación realizados indican que en mezclas cemento/escoria, la disolución activadora de silicato sódico inhibe parcialmente la disolución de las fases silicato del cemento Pórtland originando un retraso de su hidratación así como la menor precipitación de productos de reacción. Dicha parcial inhibición de los procesos reactivos en las mezclas cemento/escoria originan resistencias mecánicas significativamente inferiores a las pastas de cemento Pórtland hidratadas con agua. Finalmente, los estudios de ^{29}Si y ^{27}Al RMN MAS y BSE/EDX indican que el gel C-S-H formado en pastas de mezcla cemento/escoria activadas alcalinamente presenta Al en posiciones tetraédricas y bajas relaciones Ca/Si.

Palabras clave: activación alcalina, escorias de horno alto, hidratación, microestructura, cementos petroleros.

SUMMARY

The present paper addresses the alkali activation of Portland cements containing blast furnace slag (20 and 30% by cement weight) with a view to the possible use of these materials in oil well construction.

The hydration studies conducted showed that in cement/slag blends, the sodium silicate activator partially inhibited the dissolution of the silicate phases in the Portland cement, retarding cement hydration and reducing the precipitation of reaction products. Due to such partial inhibition, the cement/slag blends had significantly lower mechanical strength than Portland cements hydrated with water. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR and BSE/EDX studies, in turn, showed that the CSH gel forming in the alkali-activated cement/slag pastes contained Al in tetrahedral positions and low Ca/Si ratios.

Keywords: alkali activation, blast furnace slag, hydration, microstructure, oil-well cements.

(*) ESQIE IPN Zacatenco (México).

(**) Institute of Building Materials, ETH Zurich (Switzerland).

(***) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) (Madrid, España).

1. INTRODUCCIÓN

Las severas condiciones de operación de los pozos petrolíferos (profundidades de hasta 9.000 m, temperaturas de 260 °C y presiones alrededor de 200 MPa) requieren que los cementos utilizados tengan características químicas y físicas muy específicas (1). La API (American Petroleum Institute) establece 8 clases de cemento petrolero de la A a la H. Su principal diferencia estriba en su contenido de C_3A y pueden ser ordinarios, de moderada o alta resistencia a los sulfatos, lo que determina la profundidad a la que pueden emplearse. Los cementos utilizados a mayores profundidades y en medios más agresivos son los tipo G y H, los cuales tienen una composición química muy parecida y sólo se diferencian entre sí por su superficie específica de 280-340 m²/kg y 200-260 m²/kg, respectivamente (2, 3).

Para su colocación en el pozo petrolero se prepara una lechada de cemento, la cual debe permanecer suficientemente móvil durante el bombeo y una vez colocada debe desarrollar rápidamente una resistencia mecánica apropiada para impedir la comunicación de fluidos desde la formación al pozo. El diseño de cada lechada es único en cada caso, ya que éste depende de las condiciones del pozo petrolero y de los aditivos empleados (4). La eliminación efectiva de los lodos de perforación y el efecto de la contaminación de la lechada por los lodos de perforación o los lodos de lavado son dos de las variables más importantes que determinan el éxito del aislamiento zonal desarrollado por la capa de cemento. Sin embargo, garantizar estas condiciones es casi imposible (5).

Innovaciones en los procesos de cementación de pozos petroleros ha llevado a la utilización de escoria de alto horno para contrarrestar los problemas surgidos durante la cementación de pozos horizontales, minimizando los problemas de recirculación y facilitando la operación tradicional (6-9). Algunos trabajos indican que la utilización de un fluido de perforación universal que contenga escoria granulada de alto horno como adición (entre un 25 y un 35%); además del empleo de lechadas de cemento con un porcentaje de reemplazo variable de escoria granulada (entre un 20 y un 40%) (6-9) han sido casos exitosos. Hasta ahora los esfuerzos se han enfocado en la optimización de esta tecnología pero poco se ha hecho por la comprensión de los procesos de hidratación que ocurren en las lechadas de cemento con reemplazo de escoria y por la evolución de sus resistencias mecánicas.

La escoria vítrea granulada de horno alto es un subproducto de la industria siderúrgica, que posee propiedades hidráulicas. En el sector de la construcción, el empleo de dicha escoria permite obtener cementos más eco-eficientes que el cemento Portland, ya que su fabricación

1. INTRODUCTION

The harsh operating conditions that prevail in oil wells (depths of up to 9000 m, temperatures of 260 °C and pressures of around 200 MPa) call for cements with very specific chemical and physical characteristics (1). The American Petroleum Institute (API) identifies eight classes of oil-well cement, A to H, that differ primarily in their C_3A content and their sulphate resistance (standard, moderate or high), which determines the depth at which they may be used. Classes G and H are the cements used at the greatest depths and in the most aggressive environments. The chemical composition of these two cements is similar, although their specific surface differs: 280-340 m²/kg in the former and 200-260 m²/kg in the latter (2, 3).

Cement slurries that are to be poured into oil wells must remain sufficiently fluid during pumping operations, but once in place must rapidly develop the necessary mechanical strength to prevent formation fluids from flowing into the well. Slurry design is unique to each case and depends on oil well conditions and the admixtures used (4). The efficient elimination of drilling sludge and the effect of slurry contamination by drilling or cleaning sludge are two of the most important variables that determine whether the layer of cement successfully establishes the necessary separation. Guaranteeing these conditions is nearly impossible, however (5).

Innovations in oil well cementing have included the use of blast furnace slag to counter the problems arising during horizontal well cementing. This has minimised recirculation problems and facilitated traditional well operation (6-9). A number of authors have proposed the use of a universal drilling fluid containing granulated blast furnace slag as an addition (at rates of from 25 to 35%). Cement slurries with a variable replacement ratio of granulated slag (from 20 to 40%) have also been successfully applied (6-9). To date efforts have focused on optimising this technology, but little has been done to understand hydration processes or strength development in slag-containing cement slurries.

Vitreous blast furnace slag, a iron industry by-product, exhibits hydraulic properties. In construction, slag has proven to be a more eco-efficient binder than Portland cement, inasmuch as its manufacture entails lower energy and greenhouse gas emissions. On the one hand,

conlleva menores consumos energéticos y menores emisiones a la atmósfera de gases causantes del efecto invernadero. Por un lado, la escoria se utiliza habitualmente como un sustituto parcial del clínker del cemento en los cementos de escoria. Por otro lado, también es posible obtener cementos carentes de clínker Portland mediante la mezcla de escoria con una disolución fuertemente alcalina.

En ambos casos, los procesos de hidratación así como la naturaleza y estructura de los productos de reacción han sido estudiados en profundidad (10-14). Estos dos tipos de cementos se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, buenas propiedades durables y elevadas resistencias a largas edades de curado. Sin embargo, únicamente los cementos de escoria activada alcalinamente presentan altas resistencias mecánicas a cortas edades de curado, siendo mayores cuando se utiliza silicato sódico como disolución activadora (15).

Si bien existen numerosos trabajos sobre cementos de escorias así como cementos de escoria activada alcalinamente, hasta la fecha son muy pocos las investigaciones realizadas sobre cementos que conjugan los dos conceptos, es decir, sobre cementos con adición de escoria activados con una disolución alcalina y concretamente, no existe ningún estudio en torno a la activación alcalina de cementos petroleros con adición de escoria.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es estudiar el proceso de activación de cementos petroleros con adición de escoria (20% y 30% con respecto al peso de cemento), así como su microestructura y su impacto en la evolución de sus propiedades mecánicas. El presente trabajo ha sido realizado en condiciones normales de laboratorio, siendo este estudio necesario para conocer el efecto de la disolución alcalina sobre los cementos de escoria sin interferencia de las condiciones extremas de presión y temperatura que se producen en un pozo de petróleo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El cemento H fue proporcionado por Holcim Apasco S.A. de C.V. y la escoria por Altos Hornos de México S. A. de C.V. Su composición química se determinó de acuerdo a la norma UNE EN 196-2:2006 (16) y se presenta en la Tabla 1. La composición mineralógica del cemento H se calculó de acuerdo a Bogue y a la norma API SPEC 10A, y se muestra en la Tabla 2. La escoria se molió hasta obtener una superficie específica Blaine de 320 m²/kg. El cemento tiene una superficie específica Blaine de 280 m²/kg.

slag is routinely used as a partial replacement for cement clinker in slag cements. On the other, completely Portland-free cements can be obtained by mixing slag with a highly alkaline solution.

The hydration process as well as the nature and structure of the reaction products have been studied in depth for these two types of cement (10-14). Both are characterised by low heat of hydration values, long durability and high strength at long curing ages. Only alkali-activated slag cement exhibits high early age mechanical strength, however, in particular when sodium silicate is used as the activating solution (15).

While any number of papers have been published on slag-cement blends and alkali-activated slag cement, to date very few studies have been conducted on combinations of the two, i.e., slag-added cements activated with an alkaline solution. More specifically, the literature contains nothing on the alkali activation of slag-added oil-well cement.

Consequently, the present study aims to explore slag-added (20-30% cement weight) oil-well cement activation, the microstructure of the resulting material and the impact of such activation on the development of its mechanical properties. It was conducted in a normal laboratory environment to understand the effect of the alkaline solution on slag cements in the absence of the extreme pressure and temperature prevailing in oil wells.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

H-type cement was furnished by Holcim Apasco S.A de C.V. and the slag by Altos Hornos de México S.A. de C.V. Its chemical composition, determined as specified in Spanish and European standard UNE EN 196-2:2006 (16), is given in Table 1. Table 2 shows the mineralogical composition of cement H, which was calculated as per Bogue and API standard SPEC 10A. The slag was ground to a Blaine fineness of 320 m²/kg. The Blaine fineness of the cement was 280 m²/kg.

Tabla 1 / *Table 1*
Composición química de los materiales empleados.
Chemical composition of the materials used.

	Cemento H / <i>Cement H</i> [%]	Escoria / <i>Slag</i> [%]
CaO	64.80	35.77
SiO ₂	20.61	36.9
Al ₂ O ₃	3.26	9.41
Fe ₂ O ₃	5.31	2.28
MgO	1.94	9.00
SO ₃	2.36	0.06
S ²⁻	-	1.65
Na ₂ O	0.51	1.08
K ₂ O	0.91	1.24
I.R.	0.21	0.19
Loi	1.22	2.49

Tabla 2 / *Table 2*
Composición mineralógica del cemento H.
Cement H: mineralogical composition.

Fase / <i>Phase</i>	BOGUE	API SPEC 10A [§]
C ₃ S	81.30 %	72.46 %
C ₂ S	1.84 %	11.03 %
C ₄ AF	16.86 %	16.51 %
C ₃ A	-	-

[§] Considera que %C₃A = 0 cuando Al₂O₃/Fe₂O₃ < 0,64 / [§] According to which %C₃A = 0 when Al₂O₃/Fe₂O₃ < 0.64.

Se prepararon mezclas de cemento Pórtland tipo H – escoria granulada del alto horno de acuerdo a las composiciones de la Tabla 3. La relación líquido/sólido empleada en todos los casos fue de 0,42. Algunas de las lechadas se prepararon con una disolución alcalina (DA) de Na₂SiO₃·9H₂O al 3,5% en masa de Na₂O respecto del contenido de escoria. El silicato de sodio sólido empleado fue grado reactivo (Fermont) con un módulo SiO₂/Na₂O de 0,9694.

Type H Portland cement–granulated blast furnace slag blends were prepared in the proportions shown in Table 3. A liquid/solid ratio of 0.42 was used in all cases. Some of the slurries were prepared with an Na₂SiO₃·9H₂O alkaline solution (AS) (Na₂O = 3.5% of slag mass). The Fermont reagent grade solid sodium silicate used had a SiO₂/Na₂O ratio of 0.9694.

Tabla 3 / *Table 3*
Composición de las mezclas escoria-cemento preparadas.
Composition of the cement-slag blends.

Ident.	% Cemento / <i>Cement</i>	% Escoria / <i>Slag</i>	Líquido de amasado / <i>Mixing liquid</i>	
			Agua / <i>Water</i>	+DA / +AS
100C-W	100	0	X	
80C20S-W	80	20	X	
70C30S-W	70	30	X	
80C20S-AS	80	20		X
70C30S-AS	70	30		X
100S-AS	0	100		X

+DA=Disolución alcalina preparada con Na₂SiO₃·9H₂O al 3,5% Na₂O en base al contenido de escoria. / +AS=Alkaline solution prepared with Na₂SiO₃·9H₂O containing 3.5% Na₂O (slag content).

2.2. Ensayos realizados

2.2.1. Estudios de la hidratación

Se determinó la velocidad de evolución de calor y calor total liberado en el proceso de hidratación de los cementos mediante calorimetría isoterma de conducción en un equipo Thermometric TAM Air. Se pesaron 5g de cada cemento y se mezclaron con agua descarbonatada y/o disolución activadora, según fue el caso, manteniendo la relación líquido/sólido de 0,42. Las lechadas se mezclaron a mano durante 3 minutos en un vial. El ensayo se efectuó a 25 °C con una duración de 12 días.

Se realizó la extracción de la fase líquida de las probetas de lechadas de 5 x 5 x 5 cm curadas a 22 ± 2 °C y 95% de HR, durante 3, 6, 24 h y 7 días. La extracción se realizó mediante un equipo no comercializado diseñado por el investigador Diamond y fabricado en la Universidad de Aston, Birmingham (17). Este equipo está fabricado de un acero que es una aleación especial (SAE-4340) capaz de resistir presiones mecánicas de hasta 550 MPa. De la fase líquida extraída se determinó el contenido de Si mediante colorimetría en un 662 Photometer, el Ca se analizó por cromatografía iónica en un equipo DIONEX HPLC System. Por otra parte la concentración de Na, Mg y Al se midió mediante espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inducido (ICP-OES) utilizando el equipo de Varian Mod 725-ES.

Mediante un tratamiento con acetona/etanol se detuvo el proceso de hidratación en la fase sólida resultante. El polvo obtenido se analizó por difracción de rayos X (DRX) en un equipo D8 Advanced de Bruker AXS, en el intervalo 2θ de 5° a 60°. Asimismo, se analizó por espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo de Thermo Scientific modelo NICOLET 6700 de en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} utilizando el método del comprimido en KBr. Así como por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si , ^{27}Al en un espectrómetro modelo BRUKER MSL 400.

Por otra parte se realizó un análisis microestructural por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X (SEM/BSE/EDX), en un microscopio JEOL 5400, en las probetas que fueron ensayadas previamente mecánicamente a 28 días de curado.

2.2.2. Ensayos mecánicos

Se prepararon lechadas de las mezclas descritas en la Tabla 3. Para cada lechada se prepararon probetas prismáticas de 4 x 4 x 16 cm, las cuales fueron curadas inmediatamente después de su preparación a 22 ± 2 °C durante 2 y 28 días. En todos los casos la humedad relativa (HR) durante el curado fue superior al 95%. Los

2.2. Tests conducted

2.2.1. Hydration

The heat flow rate and total heat released during cement hydration were determined by isothermal conduction calorimetry with a Thermometric TAM Air conduction calorimeter. Five grams of each cement were weighed and mixed with decarbonated water and/or activating solution, maintaining the liquid/solid ratio at 0.42. The slurries were hand-mixed for 3 minutes in a vial. The 12-day test was conducted at 25 °C.

The liquid phase was extracted from 5 x 5 x 5-cm slurry specimens after curing at 22 ± 2 °C and 95% RH for 3, 6 and 24 hours and 7 days. The liquid was extracted with non-commercial equipment designed by Diamond and manufactured at Aston University, Birmingham (17). The steel used was a special alloy (SAE – 4340) able to withstand mechanical pressures of up to 550 MPa. The Si content of the extract was found by calorimetry in a 662 photometer; ion chromatography (DIONEX HPLC System) was used to analyze Ca content. Na, Mg and Al concentration values, in turn, were measured with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP – OES) on a Varian 725-ES spectrometer.

Hydration in the resulting solid phase was detained with acetone/ethanol. The powder obtained was analysed with X-ray diffraction (XRD) techniques on a Bruker AXS D8 Advanced diffractometer, at a 2θ angle range of 5° to 60°. KBr pellets were prepared for Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and analyzed over a wave number range of 4000 – 400 cm^{-1} on a Thermo Scientific NICOLET 6700 spectrometer. Samples were likewise studied with ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance (NMR) techniques on a BRUKER MSL 400 spectrometer.

Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (SEM/BSE/EDX) were conducted on a JEOL 5400 microscope to analyse the microstructure of the 28-day specimens after they were tested for mechanical strength.

2.2.2. Mechanical tests

Slurries were prepared with the blends described in Table 3. Prismatic specimens measuring 4 x 4 x 16 cm were prepared for each slurry and cured at 22 ± 2 °C for 2 and 28 days. In all cases the slurries were cured at over 95% relative humidity (RH). The compressive and bending strength values were taken as the average of three and

valores de resistencia a flexión y a compresión fueron el promedio de tres y seis lecturas, respectivamente, y se obtuvieron empleando una prensa IBERTEXT MOD Autotest 200-10-W, de acuerdo a la norma UNE EN196-1 (18).

Se determinó el módulo elástico en compresión sobre probetas de 4 x 4 x 16 cm a 28 días de curado para los cementos activados, así como para la lechada de cemento H. El ensayo se realizó en una máquina INSTRON 5582.

3. RESULTADOS

3.1. Estudio de la hidratación

3.1.1. Calorimetría de conducción

Las curvas de velocidad de evolución de calor asociadas a la masiva precipitación de productos de reacción de las diferentes lechadas se muestran en la Figura 1. De estas gráficas se recopilaron los datos mostrados en la Tabla 4: $t_{inicial}$ de hidratación se consideró como el punto en el cual la velocidad de liberación de calor está en el valle de la curva, el t_{max} es el tiempo en el cual se encontró la velocidad máxima de liberación de calor, t_{final} es el tiempo en el cual la velocidad de calor desprendido no

six readings obtained with an IBERTEXT MOD Autotest 200-10-W testing frame, pursuant to Spanish and European standard UNE EN196-1 (18).

The compression elastic modulus was found for activated cement and class H cement slurry on 28-day, 4 x 4 x 16-cm specimens. This test was conducted with an INSTRON 5582 apparatus.

3. RESULTS

3.1. Hydration

3.1.1. Conduction calorimetry

The heat flow curves associated with the mass precipitation of reaction products in the various slurries are shown in Figure 1. The data given in Table 4 were compiled from these graphs. Initial hydration time, $t_{initial}$ was regarded to be the heat release nadir preceding the curve, t_{max} the heat release peak time, t_{final} the time after which the heat released did not change significantly, and t_{total} the time lapsing from $t_{initial}$ to t_{final} . The peak heat release rate was represented as V_{max} .

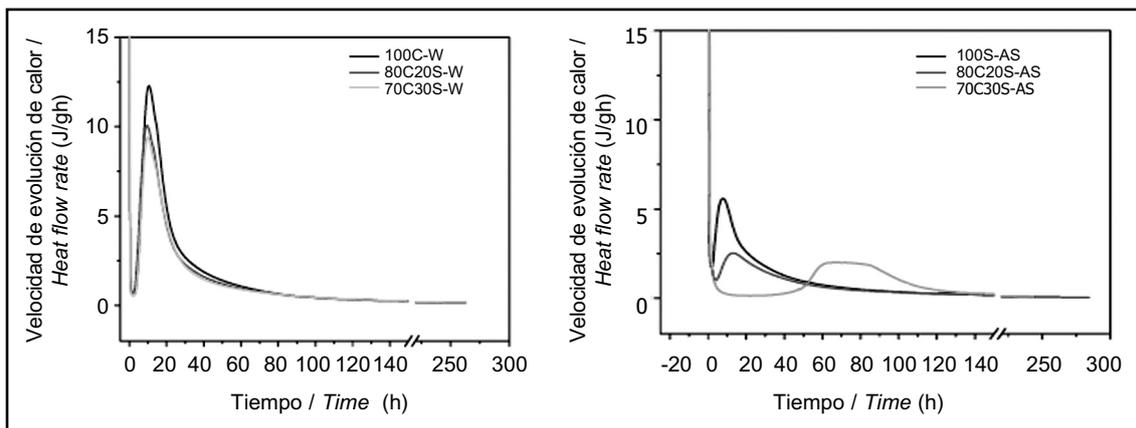


Figura 1. Velocidad de evolución de calor de (a) lechadas mezcladas con agua destilada decarbonatada, (b) lechadas mezcladas con $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (3,5% Na_2O con respecto a la masa de escoria).

Figure 1. Heat flow rate in (a) slurries mixed with distilled decarbonated water and (b) slurries mixed with $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (3.5% Na_2O by slag mass).

Tabla 4 / Table 4
Datos calorimétricos.
Calorimetric data.

Lechada / Slurry	$t_{inicial} / t_{initial}$ [h]	t_{max} [h]	t_{final} [h]	t_{total} [h]	V_{max} [J/ghr]	Q_{pico} / Q_{peak} [J/g]	$Q_{total} Q$ [J/g]
100C-W	2.129	12.282	88.950	86.820	10.531	247.963	249.145
80C20S-W	1.826	9.549	91.297	89.471	10.061	216.695	217.812
70C30S-W	2.012	9.906	96.808	94.796	9.389	204.535	205.516
80C20S-AS	1.936	7.794	113.801	111.865	5.593	152.788	155.961
70C30S-AS	4.305	13.153	177.638	173.334	2.528	114.241	122.533
100S-AS	22.339	71.487	221.690	199.350	2.003	124.538	136.445

cambió significativamente, t_{total} es el tiempo considerado desde el valle de la curva ($t_{inicial}$) hasta el tiempo en el cual no hubo variación de la velocidad de liberación de calor (t_{final}). V_{max} es la máxima velocidad de liberación de calor. Q_{pico} es el calor de hidratación calculado como el área bajo el pico de la curva y Q_{total} es el calor total desarrollado durante la hidratación.

El pico correspondiente a la etapa de pre-inducción no se observa debido a que el mezclado inicial se hizo manualmente fuera del calorímetro.

En el caso de las lechadas preparadas con agua descarbonatada (Figura 1a), el tiempo al cual se inicia la señal de precipitación es muy semejante entre sí, siendo más corto el de la lechada 80C20S. La velocidad máxima de liberación de calor disminuye a medida que aumenta el contenido de escoria. El tiempo de inicio y duración del pico asociado a la masiva precipitación de productos de reacción se incrementa con el contenido de escoria.

Para las lechadas amasadas con la disolución alcalina (Figura 1b), su periodo de inducción se incrementa. El valor máximo de velocidad de evolución de calor es de casi la mitad para 80C20S y un 73% menor para 70C30S con respecto al obtenido en 100C-W. La lechada 100S muestra el mayor periodo de inducción, con un máximo en la velocidad de evolución de calor a 70 h después de iniciado el ensayo, presentando una meseta que indica un largo periodo de precipitación de los productos de hidratación. El largo periodo de inducción observado en la muestra 100S, así como la forma de la curva calorimétrica son característicos de sistemas de escoria activada con silicato sódico (12, 19, 20).

El calor del pico se obtuvo integrando la curva de velocidad de hidratación, el final de la curva se consideró como el 5% de la altura del pico máximo. Se observa que las lechadas amasadas con disolución alcalina desarrollan casi la mitad del calor que las lechadas amasadas con agua descarbonatada (Tabla 4).

3.1.2. Extracción de la fase acuosa

3.1.2.1. Análisis de la fase acuosa

Los resultados del análisis químico de las fases acuosas extraídas a 3, 6, 24 h y 7 días de curado se muestran en la Tabla 5.

Para la lechada de 100C-W, a 3h de hidratación, la fase acuosa es en Ca^{2+} (82,71 mmol/l) y Na^{+} (79,39 mmol/l) y la concentración silicio es de 0,04 mmol/l. En las horas sucesivas va disminuyendo el contenido en calcio

Q_{peak} , the heat of hydration, was calculated as the area underneath the peak of the curve and Q_{total} defined to be the total heat released during hydration.

The pre-induction stage peak was not visible because the slurries were mixed manually prior to placement on the calorimeter.

The initial precipitation signal appeared at very similar times in all the slurries prepared with decarbonated water (see Figure 1a), but sooner in slurry 80C20S. The maximum heat release rate declined with increasing proportions of slag, while the initial time and peak duration associated with the mass precipitation of reaction products rose with the slag content.

The induction period, in turn, was longer when the slurries were mixed with the alkaline solution (Figure 1b). The highest heat flow rate for 80C20S was about half the value recorded for 100C-W, while the rate was 73% lower for 70C30S than for pure cement. Slurry 100S had a very long induction period, reaching the maximum heat flow rate 70 hours into the test, followed by a plateau indicative of a lengthy precipitation period for hydration products. The long induction period observed in sample 100S and the shape of the calorimetric curve are characteristic of sodium silicate-activated slag systems (12, 19, 20).

Peak heat was calculated by integrating the hydration rate curve, which was defined to end at a value equal to 5% of the highest value reached. The amount of heat released by the slurries prepared with the alkaline solution was only slightly over half the amount released by the slurries mixed with decarbonated water (see Table 4).

3.1.2. Extraction of the aqueous phase

3.1.2.1. Analysis of the aqueous phase

The chemical analysis of the aqueous phases extracted at 3, 6 and 24 hours and 7 days yielded the results given in Table 5.

After 3 hours of hydration, the aqueous phase in slurry 100C-W contained 82.71 mmol/l Ca^{2+} and 79.39 mmol/l Na^{+} , while silicon concentration was 0.04 mmol/l. Thereafter, the calcium content declined (5.24 mmol/l),

(5,24 mmol/l) e incrementando su contenido en sodio (135 mmol/l) y silicio (2,65 mmol/l). Las concentraciones de aluminio y magnesio se mantuvieron en un intervalo muy estrecho entre 0,04-0,36 mmol/l y 0,01-0,24 mmol/l, respectivamente.

while the sodium (135 mmol/l) and silicon (2.65 mmol/l) concentrations grew. The aluminium and magnesium contents ranged very narrowly, from 0.04 to 0.36 mmol/l and 0.01 to 0.24 mmol/l, respectively.

Tabla 5 / Table 5
Análisis químico de la fase acuosa extraída.
Chemical analysis of the aqueous phase extracted.

	Tiempo / Time [h]	Na [mmol/l]	Ca [mmol/l]	Si [mmol/l]	Mg [mmol/l]	Al [mmol/l]	pH
100C-W	3	79.39	82.71	0.04	0.01	0.04	12.86
	6	90.26	25.01	0.03	0.24	0.01	12.85
	24	102.22	13.10	0.07	0.11	0.14	13.36
	168	135.93	5.24	2.65	0.08	0.36	13.50
80C20S-AS	3	887.38	39.55	0.33	0.04	0.05	13.00
	6	893.91	21.64	0.09	0.03	0.05	12.88
	24	802.56	2.50	2.82	0.04	0.14	13.54
	168	715.56	6.99	0.95	0.07	0.14	13.57
70C30S-AS	3	1057.03	25.39	0.08	0.10	0.04	13.54
	6	1035.28	11.23	0.20	0.11	0.12	13.59
	24	1050.50	8.73	0.57	0.01	0.00	13.47
	168	815.61	23.39	0.68	0.01	0.08	13.56
100S-AS	3	3558.22	18.90	7.13	7.66	32.07	13.80
	6	2977.51	15.91	11.44	3.30	24.07	13.78
	24	2992.74	2.56	11.99	0.45	16.63	13.81
	168	1565.97	1.93	14.64	0.01	2.82	13.49

En el caso de la lechada 80C20S-AS, a 3 h de hidratación, la disolución contiene una muy alta concentración de iones sodio debido a la adición del silicato sódico como activador; mientras que la concentración de silicio es de 0,33 mmol/l. La concentración de calcio es un 40% menor que la esperada proporcionalmente a la obtenida para el cemento a este mismo tiempo. Entre 3 y 24 h de hidratación las concentraciones de calcio y sodio disminuyen. A 24 h de hidratación, la solución tiene aproximadamente las mismas concentraciones de calcio y silicio (2,50 y 2,82 mmol/l, respectivamente). Posteriormente, a 7 días la solución incrementa su contenido en calcio (6,99 mmol/l) y disminuye su concentración de sodio (715,5 mmol/l) y de silicio (0,95 mmol/l). Durante este tiempo las concentraciones de aluminio y magnesio oscilaron entre 0,05-0,14 mmol/l y 0,03-0,07 mmol/l, respectivamente.

After 3 hours of hydration, the solution from slurry 80C20S-AS exhibited a very high concentration of sodium ions due to the addition of the sodium silicate activator, while silicon concentration was 0.33 mmol/l. Calcium concentration was 40% lower than would be expected on the grounds of the proportion of slag in the blend and the amount obtained in pure cement at this same age. The calcium and sodium concentrations declined between 3 and 24 hours. After hydration for 24 hours, the calcium and silicon concentrations (2.50 and 2.82 mmol/l, respectively) in the solution were approximately the same. The calcium content rose (6.99 mmol/l) in the solutions from the 7-day slurries, while the sodium (715.5 mmol/l) and silicon (0.95 mmol/l) concentrations declined. In this time interval, the aluminium and magnesium concentrations ranged from 0.05 to 0.14 mmol/l and 0.04 to 0.07 mmol/l, respectively.

Para la lechada 70C30S-AS, nuevamente la concentración de sodio es muy elevada a 3h de curado debido a la adición del silicato sódico, en tanto que la concentración de silicio es de 0,08 mmol/l. En este caso, la concentración de calcio es 56% menor de la esperada proporcionalmente a la obtenida para el cemento a este mismo tiempo de hidratación. Con 24 h de curado, la

The sodium concentration was also high in the aqueous phase in the 3-hour 70C30S-AS slurry due to the addition of sodium silicate, whereas the silicon concentration was 0.08 mmol/l. In this case, calcium concentration was 56% lower than would be expected on the grounds of the proportion of slag in the blend and the [Ca] in pure cement at this same age. After 24 hours, the liquid phase

fase acuosa ha disminuido el 65% del contenido de calcio que se tenía a 3h, sin embargo a 7 días la concentración de calcio vuelve a incrementarse hasta casi obtener la misma que se tenía a 3h. Por otra parte, el contenido de silicio se ha incrementado gradualmente hasta llegar a 0,68 mmol/l. La concentración de sodio disminuye progresivamente, siendo a 7 días un 22% menor de la encontrada a 3 horas. Las concentraciones de aluminio y magnesio han variado entre un 0,04-0,12 mmol/l y 0,01-0,11 mmol/l, respectivamente.

En la lechada de 100S, a 3h de curado, la disolución tiene un elevado contenido de sodio debido a la adición de silicato sódico, sin embargo la concentración de silicio es de 7,13 mmol/l. En este caso se aprecia un mayor contenido en disolución de aluminio y magnesio. A medida que avanza la hidratación, los contenidos de sodio, aluminio, calcio y magnesio disminuyen y se incrementa la concentración de silicio.

3.1.2.2. Análisis de la fase sólida

3.1.2.2.1. Difracción de Rayos X

Una vez extraída la fase líquida, la fase sólida se analizó mediante DRX. La identificación de las fases anhidras e hidratadas por DRX de las lechadas curadas a 3, 6, 24h y 7 días se muestra en la Figura 2. Todos los difractogramas presentan un cierto desplazamiento en sus líneas de difracción, así como cierta orientación preferencial.

El cemento anhidro se compone principalmente por C_3S , $\beta-C_2S$, C_4AF y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. La identificación del C_3S no fue posible debido a su bajo contenido. Como consecuencia del proceso de hidratación se aprecia por una parte, la aparición progresiva de portlandita, así como de etringita, y por otra la consumición de C_3S y yeso principalmente. En cuanto a la fase ferrítica (C_4AF) no se aprecia un cambio considerable en la intensidad de sus líneas.

En el caso de 80C20S-AS y 70C30S-AS se observan las fases C_3S , $\beta-C_2S$, C_4AF y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. A 3h de curado la cantidad de portlandita que se forma es menor que la esperada proporcionalmente de acuerdo a la obtenida a 3h en 100C, y su crecimiento es más lento. En cuanto a la etringita, en 80C20S-AS se aprecia hasta las 24h de curado, mientras que en 70C30S-AS a 7 días de curado no es posible identificarla en el difractograma.

Para la muestra 100S-AS, debido a su alto contenido de fase vítrea, únicamente se aprecia un halo amorfo entre 30° - 32° de 2θ , indicativo de la presencia de la disolución sólida de melilita y una ligera carbonatación (o meteorización) con formación de calcita a partir de los 7 días de curado.

had lost 65% of the calcium content recorded after three hours, whereas after 7 days the concentration of this ion returned to nearly the 3-hour level. Silicon content, in turn, gradually increased to 0.68 mmol/l. At the end of a steady decline, the 7-day sodium concentration stood at 22% below the 3-hour value. The aluminium and magnesium concentrations ranged from 0.04 to 0.12 mmol/l and 0.01 to 0.11 mmol/l, respectively.

The solution extracted from 3-hour slurry 100S showed a high sodium content due to the addition of sodium silicate, although the silicon concentration was 7.13 mmol/l. The aluminium and magnesium concentrations were higher in this case. As hydration progressed, the sodium, aluminium, calcium and magnesium contents declined, while the silicon concentration rose.

3.1.2.2. Analysis of the solid phase

3.1.2.2.1. X-ray diffraction

The solid phase remaining after extraction of the liquid phase was analyzed with XRD. The anhydrous and hydrated phases identified with XRD in the 3-, 6- and 24-hour and 7-day slurries are shown in Figure 2. All the diffractograms exhibited a certain lag in their diffraction lines as well as a preference for a given orientation.

The anhydrous cement consisted primarily of C_3S , $\beta-C_2S$, C_4AF and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. No C_3A could be identified, due to the low content of this compound. Both portlandite and ettringite were observed to gradually appear as a result of the hydration process, while the proportions of other constituents, primarily C_3S and gypsum, waned. No significant change was observed in the intensity of the ferrite phase (C_4AF) lines.

The phases visible in 80C20S-AS and 70C30S-AS were C_3S , $\beta-C_2S$, C_4AF and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Less portlandite formed after 3 hours than would be expected on the grounds of the proportion of slag in the blend and the amount obtained in 3-hour 100C specimens. Moreover, its concentration grew more slowly than in the pure cement pastes. Ettringite, in turn, was visible up to 24 hours in 80C20S-AS but could not be identified on the 7-day XRD patterns for 70C30S-AS.

Due to the high vitreous content in 100S-AS, the sole signal observed, an amorphous halo in the 30° - 32° 2θ angle range, indicated the presence of a solid melilita solution and slight weathering, with calcite formation after 7 days.

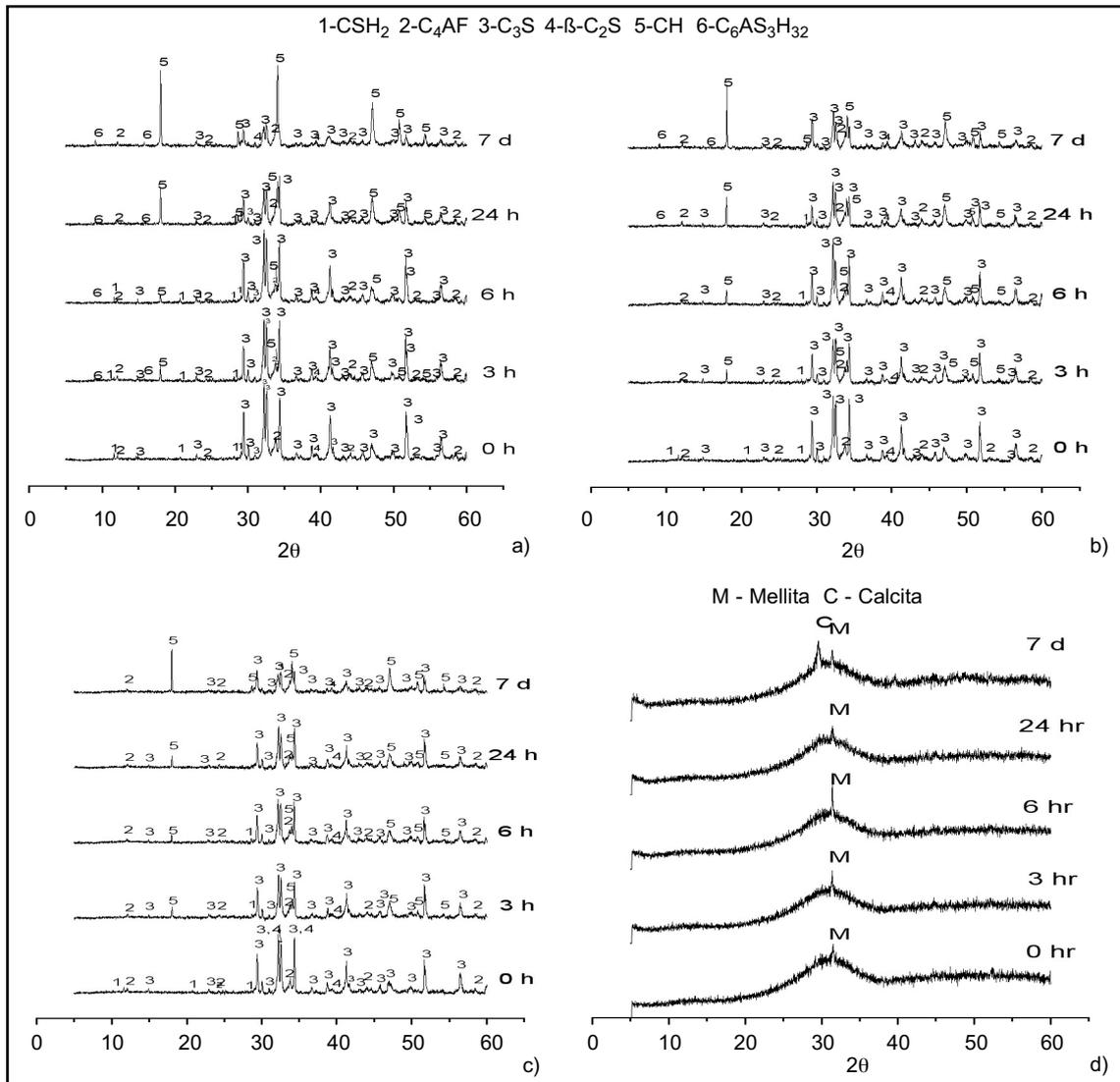


Figura 2. DRX a 0, 3, 6, 24hr y 7 días de curado a 20 °C para (a) 100C-W, (b) 80C20S-AS, (c) 70C30S-AS y (d) 100S-AS.
 Figure 2. XRD traces for 0-, 3-, 6- and 24-hour and 7-day pastes cured at 20 °C: (a) 100C-W, (b) 80C20S-AS, (c) 70C30S-AS and (d) 100S-AS.

3.1.2.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3a se observan los espectros obtenidos mediante FTIR de la fase sólida a 3, 6, 24 h y 7 días de curado para 100C. En el cemento anhidro se observan dos bandas a 922 y 886 cm^{-1} correspondientes a la vibración ν_3 (Si-O) del C_3S . A 520 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a la vibración ν_1 (Si-O-Si) del C_3S . La banda presente a 845 cm^{-1} se atribuye a la vibración ν_1 (Si-O) del $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (21, 22). Las bandas encontradas entre 600 y 700 cm^{-1} corresponden al AlO_4 y FeO_4 del C_4AF . Entre 1.100 y 1.140 se presentan tres bandas de vibración asociadas a ν_3 del SO_4^{2-} de una mezcla de yeso y singenita. Durante el desarrollo de la hidratación se advierte que la banda localizada a 920 cm^{-1} se desplaza hacia números de onda superiores (970 cm^{-1}) y se

3.1.2.2.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Figure 3a shows the FTIR spectra obtained for the solid phase in 3-, 6- and 24-hour and 7-day 100C samples. The two bands at 922 and 886 cm^{-1} observed in the anhydrous cement were attributed to the ν_3 (Si-O) vibrations in the C_3S . The band appearing at 520 cm^{-1} was assigned to the ν_1 (Si-O-Si) vibrations in that same compound. The band at 845 cm^{-1} was attributed to ν_1 (Si-O) vibrations in $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (21, 22). The bands between 600 and 700 cm^{-1} were assigned to the AlO_4 and FeO_4 in C_4AF . Three vibrations bands associated with ν_3 vibrations generated by the SO_4^{2-} in a mix of gypsum and syngenite appeared between 1100 and 1140 cm^{-1} . During hydration, the band at 920 cm^{-1} shifted to higher wave numbers (970 cm^{-1}) and grew more intense due to

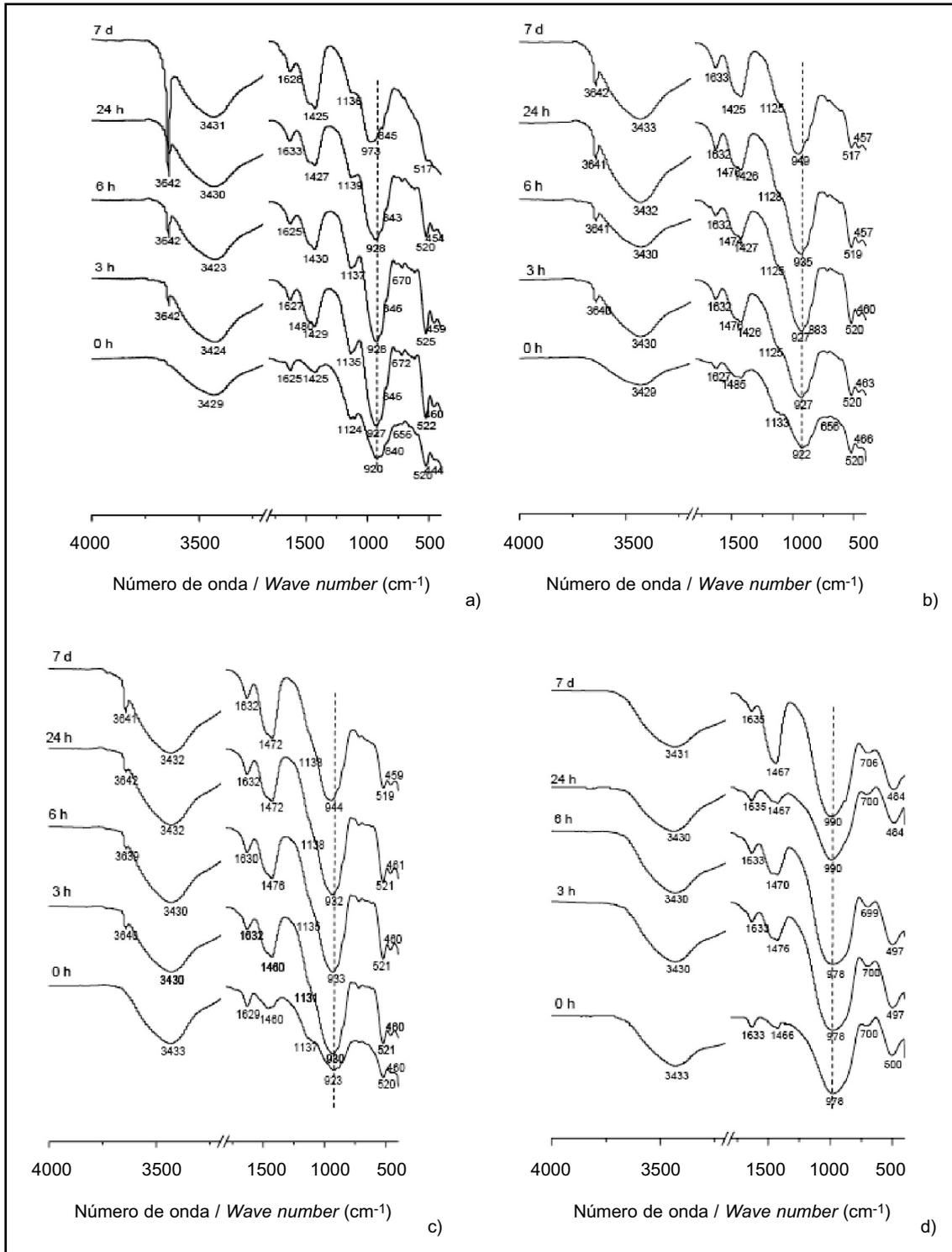


Figura 3. Espectros de FTIR a 0, 3, 6, 24hr y 7 días de curado a 20 °C para (a) 100C-W, (b) 80C20S-AS, (c) 70C30S-AS y (d) 100S-AS.
 Figure 3. FTIR spectra for 0-, 3-, 6- and 24-hour and 7-day pastes cured at 20 °C: (a) 100C-W, (b) 80C20S-AS, (c) 70C30S-AS and (d) 100S-AS.

hace más intensa debido a la formación del gel C-S-H. Asimismo, se aprecia la formación de una banda estrecha y aguda a 3.640 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν_1 del O-H de la portlandita. Por otra parte, la banda

the formation of CSH gel. At the same time, a narrow band appeared at 3640 cm^{-1} , attributed to the ν_1 vibrations generated by the O-H in portlandite. The wide band at 1430 cm^{-1} , in turn, denoted sample weathering

ancha a 1.430 cm^{-1} indica la meteorización de la muestra, también observada por DRX, con formación de calcita. Las bandas que se encontraban entre 1.100 y 1.140 cm^{-1} se transforman en una sola banda a 1.130 cm^{-1} características de la presencia de ettringita.

En el caso de 80C20S-AS y 70C30S-AS (Figura 3b y 3c respectivamente), las bandas que se observan son prácticamente las mismas, sin embargo en este caso la banda de los silicatos (Si-O) es más ancha. La banda de los sulfatos es más difusa, así como las bandas entre 600 y 700 cm^{-1} . Durante la hidratación, el desplazamiento de la banda de los silicatos es menos pronunciado (949 cm^{-1} para 80C20S y 940 cm^{-1} para 70C30S). Se aprecia que la cantidad de portlandita que se forma es mucho menor y su crecimiento más lento. Estas muestras también se observan signos de meteorización.

En cuanto a la escoria anhidra (Figura 3d) se observa una banda ancha e intensa hacia 970 cm^{-1} y otra menor hacia 500 cm^{-1} asociadas a las vibraciones ν_3 y ν_1 del enlace Si-O, respectivamente. Entre 650 y 800 cm^{-1} se localizan las bandas de tensión correspondientes a los enlaces Al-O de los grupos AlO_4 de la escoria. La banda de 1.440 cm^{-1} indica una parcial carbonatación de la escoria (meteorización). A medida que la hidratación avanza la banda correspondiente a los silicatos se hace más estrecha y tiene un ligero desplazamiento hacia 990 cm^{-1} y la banda a 500 cm^{-1} se desplaza ligeramente hacia 480 cm^{-1} . También se detectan entre 1.420 y 1.480 cm^{-1} las bandas de vibración asociadas a calcita y aragonito, confirmando la parcial meteorización de la muestra (21, 22).

3.1.2.2.3. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Las Figuras 4-11 muestran los espectros ^{29}Si y ^{27}Al RMN MAS de los cementos anhidros así como de las pastas hidratadas 100C-W, 80C20S-AS, 70C30S-AS y 100S-AS, respectivamente. Asimismo, la Tabla 6 muestra los datos obtenidos de la deconvolución de dichos espectros.

El espectro de ^{29}Si RMN MAS del cemento anhidro 100C muestra 3 señales ($-69,3$ ppm, $-71,65$ ppm y $-74,27$ ppm) asociadas a las unidades de Si Q^0 del C_3S y C_2S . Estas mismas señales se observan en los espectros de las pastas hidratadas 100C-W a 3 horas y 6 horas de hidratación. Sin embargo, a 24 horas y 7 días de hidratación se detectan adicionalmente 2 señales hacia $-79,0$ ppm y $-85,0$ ppm asociadas a las unidades de Si Q^1 y Q^2 (0Al) del gel C-S-H (23, 24). Los espectros de ^{29}Si RMN MAS de los cementos anhidros 80C20S y 70C30S muestran también 3 señales entre -69 ppm y -75 ppm asignadas a unidades de Si Q^0 de las fases anhidras C_3S y C_2S . La señal que aparece entorno a -75 ppm corresponde a la superposición de dos señales, las asociadas al C_3S y a

and calcite formation, confirming the XRD results. The bands between 1100 and 1140 cm^{-1} merged into a single band at 1130 cm^{-1} , characteristic of the presence of ettringite.

Practically the same bands were found for slurries 80C20S-AS and 70C30S-AS (Figures 3b and 3c, respectively), although here the silicate band (Si-O) was much wider. The sulphate band was more diffuse, as were the bands between 600 and 700 cm^{-1} . The shift in the silicate band during hydration was less pronounced (949 cm^{-1} for 80C20S and 940 cm^{-1} for 70C30S). Much less portlandite was observed to form, and its concentration grew more slowly. These samples also showed signs of weathering.

A wide, intense band was visible at around 970 cm^{-1} in the anhydrous slag (Figure 3d), along with another smaller band at around 500 cm^{-1} , respectively associated with the ν_3 and ν_1 vibrations generated by the Si-O bond. The stretching bands assigned to the Al-O bonds in the AlO_4 groups present in the slag were located between 650 and 800 cm^{-1} . The band at 1440 cm^{-1} was indicative of partial slag carbonation (weathering). As hydration advanced, the silicate band narrowed and shifted slightly to 990 cm^{-1} , while the band at 500 cm^{-1} moved slightly to 480 cm^{-1} . Other vibration bands detected between 1420 and 1480 cm^{-1} and attributed to calcite and aragonite confirmed the partial weathering of the sample (21, 22).

3.1.2.2.3. Nuclear magnetic resonance (NMR)

The ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra for the anhydrous cement as well as for hydrated pastes 100C-W, 80C20S-AS, 70C30S-AS and 100S-AS are reproduced in Figures 4-11, respectively. The deconvolution data for these spectra are given in Table 6.

The three signals (-69.3 , -71.65 and -74.27 ppm) on the MAS NMR spectrum for 100C anhydrous cement were associated with the Si Q^0 species in C_3S and C_2S . These same signals were observed in the 3- and 6-hour hydrated 100C-W pastes. In the 24-hour and 7-day hydrated materials, however, two additional signals were detected, at around 79.0 and 85.0 ppm, associated with the Si Q^1 and Q^2 (0Al) species in the CSH gel (23, 24). Anhydrous cements 80C20S-AS and 70C30S-AS also had three signals on their ^{29}Si MAS NMR spectra between -69 and -75 ppm, assigned to the Si Q^0 species in anhydrous phases C_3S and C_2S . The signal appearing at around -75 ppm was actually two concurrent signals, associated with C_3S and anhydrous slag. Nonetheless,

Tabla 6 / Table 6

Deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN MAS de las mezclas anhidras e hidratadas 100C-W, 80C20S-AS, 70C30S-AS y 100S-AS.
Deconvoluted spectra ^{29}Si MNR MAS of anhydra and hydrated samples 100C-W, 80C20S-AS, 70C30S-AS and 100S-AS.

Muestra / Sample	Tiempo de curado / Curing time	Q°			Q1 (0AI)	Q2 (1AI)	Q2 (0AI)	Q3 (1AI)	Q3 (0AI)
100C-W	Anhidro / Anhydrous	-69.3ppm	-71.6ppm	-74.3ppm	-	-	-	-	-
		15.79%	52.63%	31.58%	-	-	-	-	-
	3 h	-69.3ppm	-71.5 ppm	-74.2 ppm	-	-	-	-	-
		17.58%	53.91%	28.51%	-	-	-	-	-
	6 h	-68.9 ppm	-71.2 ppm	-73.7 ppm	-	-	-	-	-
		14.56%	52.16%	33.28%	-	-	-	-	-
	24 h	-68.4 ppm	-71.4 ppm	-74.3 ppm	-79.2 ppm	-84.6 ppm	-	-	-
		7.13%	43.57%	18.85%	21.40%	9.03%	-	-	-
	7 días / days	-68.8 ppm	-71.5 ppm	-74.1 ppm	-79.1 ppm	-84.6 ppm	-	-	-
		5.7%	27.57%	11.64%	34.51%	18.49%	-	-	-
80C20S-AS	Anhidro / Anhydrous	-69.0 ppm	-71.8 ppm	-74.5 ppm	-	-	-	-	-
		16.41%	54.54%	29.04%	-	-	-	-	-
	3 h	-68.8 ppm	-71.5 ppm	-74.5 ppm	-79.2 ppm	-82.2 ppm	-85.3 ppm	-	-
		15.30%	43.45%	20.42%	9.49%	6.11%	5.22%	-	-
	6 h	-68.3 ppm	-71.2 ppm	-73.9 ppm	-78.1 ppm	-81.0 ppm	-84.8 ppm	-	-
		13.40%	44.95%	22.35%	7.70%	5.70%	5.90%	-	-
	24 h	-69.0 ppm	-71.7 ppm	-74.9 ppm	-79.0 ppm	-82.5 ppm	-85.7 ppm	-	-
		12.98%	38.00%	17.62%	14.22%	8.80%	8.36%	-	-
	7 días / days	-68.1 ppm	-71.4 ppm	-74.6 ppm	-78.5 ppm	-81.9 ppm	-85.0 ppm	-	-
		6.28%	31.56%	16.38%	20.88%	11.60%	13.29%	-	-
70C30S-AS	Anhidro / Anhydrous	-69.0 ppm	-71.3 ppm	-74.0 ppm	-	-	-	-	-
		29.29%	47.23%	28.47%	-	-	-	-	-
	3 h	-69.0 ppm	-71.7 ppm	-75.0 ppm	-78.8 ppm	-82.3 ppm	-85.8 ppm	-	-
		7.77%	45.98%	17.74%	12.17%	8.78%	7.56%	-	-
	6 h	-68.5 ppm	-71.2 ppm	-74.2 ppm	-79.0 ppm	-82.0 ppm	-85.0 ppm	-	-
		9.05%	40.74%	24.31%	11.28%	5.70%	8.90%	-	-
	24 h	-68.0	-71.51	-74.59	-78.9	-82.5	-85.7	-	-
		6.94%	40.95%	19.53%	14.27%	10.48%	7.83%	-	-
	7 días / days	-69.2 ppm	-71.6 ppm	-74.6 ppm	-78.9 ppm	-81.5 ppm	-84.5 ppm	-	-
		6.17%	28.50	14.47	25.42	7.50%	17.93 %	-	-
100S-AS	Anhidro / Anhydrous	-76.0 ppm	-	-	-	-	-	-	-
		100%	-	-	-	-	-	-	-
	3 h	-76.0 ppm	-	-	-	-	-	-	-
		100%	-	-	-	-	-	-	-
	6 h	-76.0 ppm	-	-	-	-	-	-	-
		100%	-	-	-	-	-	-	-
	24 h	-76.0 ppm	-	-	-	-	-	-	-
		100%	-	-	-	-	-	-	-
	7 días / days	-67.0	-	-73.30	-77.80	-81.40	-85.30	-92.00	-99.32
		8.02%	-	20.30%	15.49	11.74%	23.15 %	15.14%	6.16%

la escoria anhidra. Sin embargo, y a diferencia de lo observado en las pastas hidratadas del cemento 100C, en las pastas 80C20S-AS y 70C30S-AS se detectan adicionalmente, desde las 3 horas de curado, 3 señales en torno a -79,0 ppm; -82,0 ppm y -85,0 ppm asociadas a unidades de Si Q¹, Q²(1AI) y Q²(0AI) del gel C-S-H. Finalmente, el espectro de ^{29}Si RMN MAS de la escoria anhidra, así como los de la escoria activada alcalinamente a 3 horas, 6 horas, y 24 días de hidratación muestran una

unlike the hydrated 100C cement pastes, the 80C20S-AS and 70C30S-AS pastes exhibited three additional signals on their 3-hour MAS NMR spectra, at around -79.0 ppm, -82.0 ppm and -85.0 ppm, respectively associated with silicon Q¹, Q² (1AI) and Q² (0AI) species in the CSH gel. Finally, the ^{29}Si MAS NMR spectrum for the anhydrous slag, as well as the 3-, 6- and 24-hour alkali-activated slag, had a signal centred at around -76.00 ppm, attributed to the Si Q⁰ and Q¹ species in the slag. The

señal centrada en torno a -76,00 ppm asignada a unidades de Si Q⁰ y Q¹ de la escoria. El espectro de la pasta de escoria activada alcalinamente a 7 días de hidratación muestra claras diferencias con respecto a los anteriormente descritos. A ambas edades de curado se detectan 2 señales en torno a -68 ppm y -74 ppm asociadas a unidades de Si Q⁰ y Q¹ de la escoria anhidra así como 5 señales en torno a -78 ppm, -82 ppm, -85 ppm, -92 ppm y -99 ppm asignadas a unidades de Si Q¹, Q²(1Al), Q²(0Al), Q³(1Al), Q³(0Al), respectivamente, siendo estas señales características del gel C-S-H formado en pastas de escoria activada alcalinamente (10, 23).

El espectro de ²⁷Al RMN MAS de las pastas de cemento anhidro 100C presenta dos señales hacia 79 ppm y 9 ppm asociadas a las unidades de Al tetraédrico y octaédrico, respectivamente. Las unidades de Al tetraédrico se deben a la presencia de Al en las fases silicato de

spectra for the 7-day alkali-activated slag pastes were visibly different from the foregoing. At these ages two signals were detected at around -68 ppm and -74 ppm, associated with Si Q⁰ and Q¹ species in the anhydrous slag, as well as five signals at around -78, -82, -85, -92 and -99 ppm, respectively assigned to Si Q¹, Q²(1Al), Q²(0Al), Q³(1Al) and Q³(0Al) species. These signals are characteristic of the CSH gel formed in alkali-activated slag pastes (10, 23).

The ²⁷Al MAS NMR spectra for the 100C anhydrous cement paste had two signals, at around 79 and 9 ppm, respectively associated with tetrahedral and octahedral Al units. The tetrahedral Al units were due to the presence of Al in the alite and belite silicate phases. This

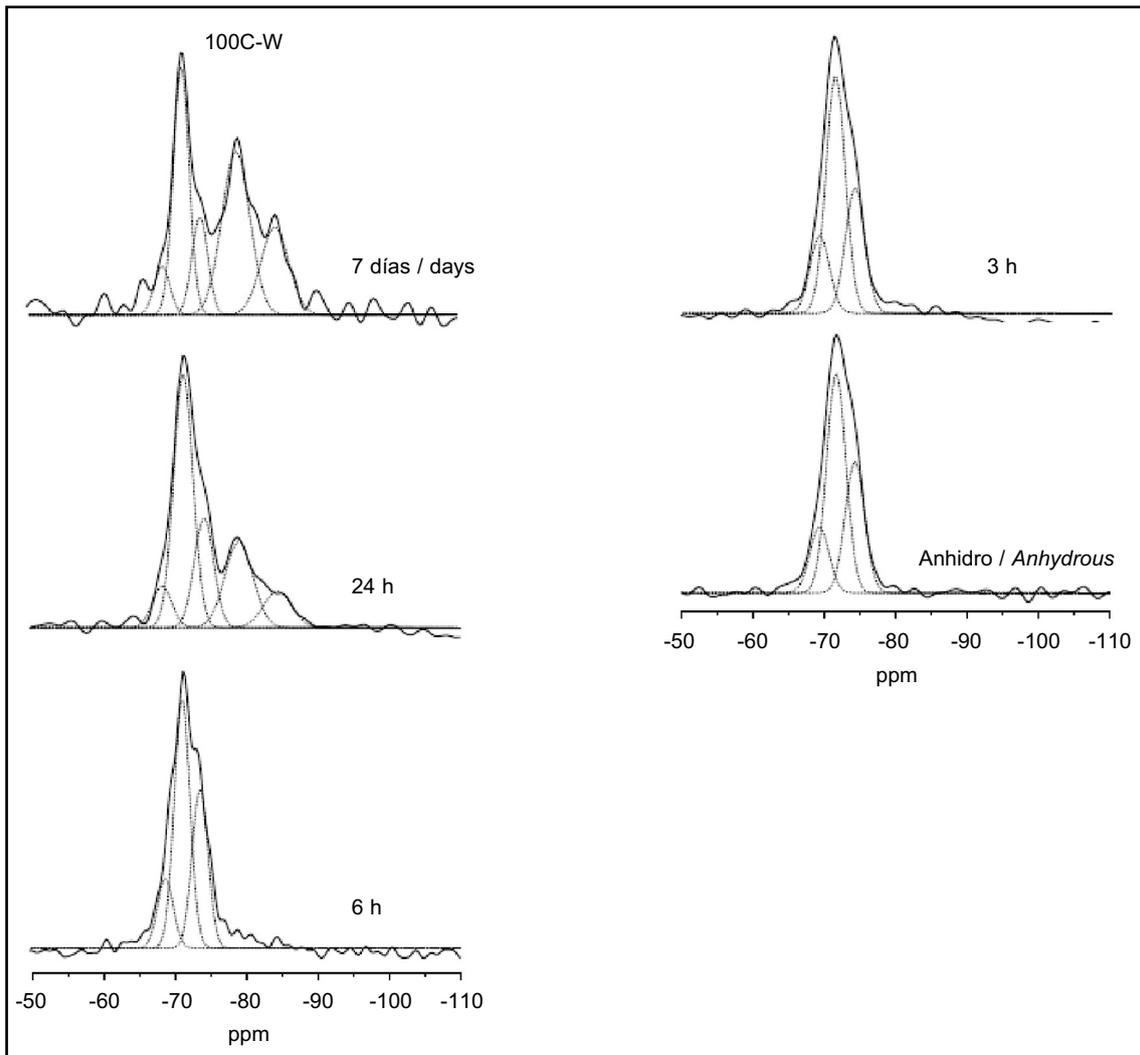


Figura 4. Espectros ²⁹Si RMN MAS 100C-W anhidro e hidratado.
 Figure 4. ²⁹Si MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 100C-W.

alita y belita. A su vez, esta señal tetraédrica es asociada parcialmente a la fase C_4AF , cuya presencia queda confirmada por la señal de Al octaédrico detectada (24-26). En el caso de las pastas de cemento hidratadas 100C, los espectros de ^{27}Al RMN MAS muestran un descenso de la señal de Al tetraédrica a medida que se incrementa el tiempo de curado como consecuencia de la hidratación de las fases anhidras. Asimismo, a todas las edades de curado estudiadas se observa la presencia de dos señales en torno a 13,5 ppm y 9 ppm asignadas al Al octaédrico de la etringita y del monosulfoaluminato, respectivamente. Adicionalmente a 24 h y 7 días de hidratación se detecta una señal de Al octaédrico hacia 4 ppm asociada a fases aluminato hidratadas (25).

Los espectros de ^{27}Al RMN MAS de las pastas de cementos anhidros 80C20S y 70C30S son similares a los del cemento 100C aunque presentan junto con la

tetrahedral signal was also partially associated with C_4AF , whose presence was confirmed by the octahedral Al signal detected (24-26). The ^{27}Al MAS NMR spectra for the hydrated 100C cement pastes showed a decline in the tetrahedral Al signal with curing time as a result of anhydrous phase hydration. In addition, the spectra for all the ages studied contained two signals at around 13.5 and 9 ppm, assigned to the octahedral Al in ettringite and monosulphoaluminate, respectively. The octahedral Al signal detected at around 4 ppm after 24 hours and 7 days was associated with hydrated aluminium phases (25).

The ^{27}Al MAS NMR spectra for the anhydrous 80C20S and 70C30S cement pastes were similar to the spectra for the 100C cement, although in addition to the signal

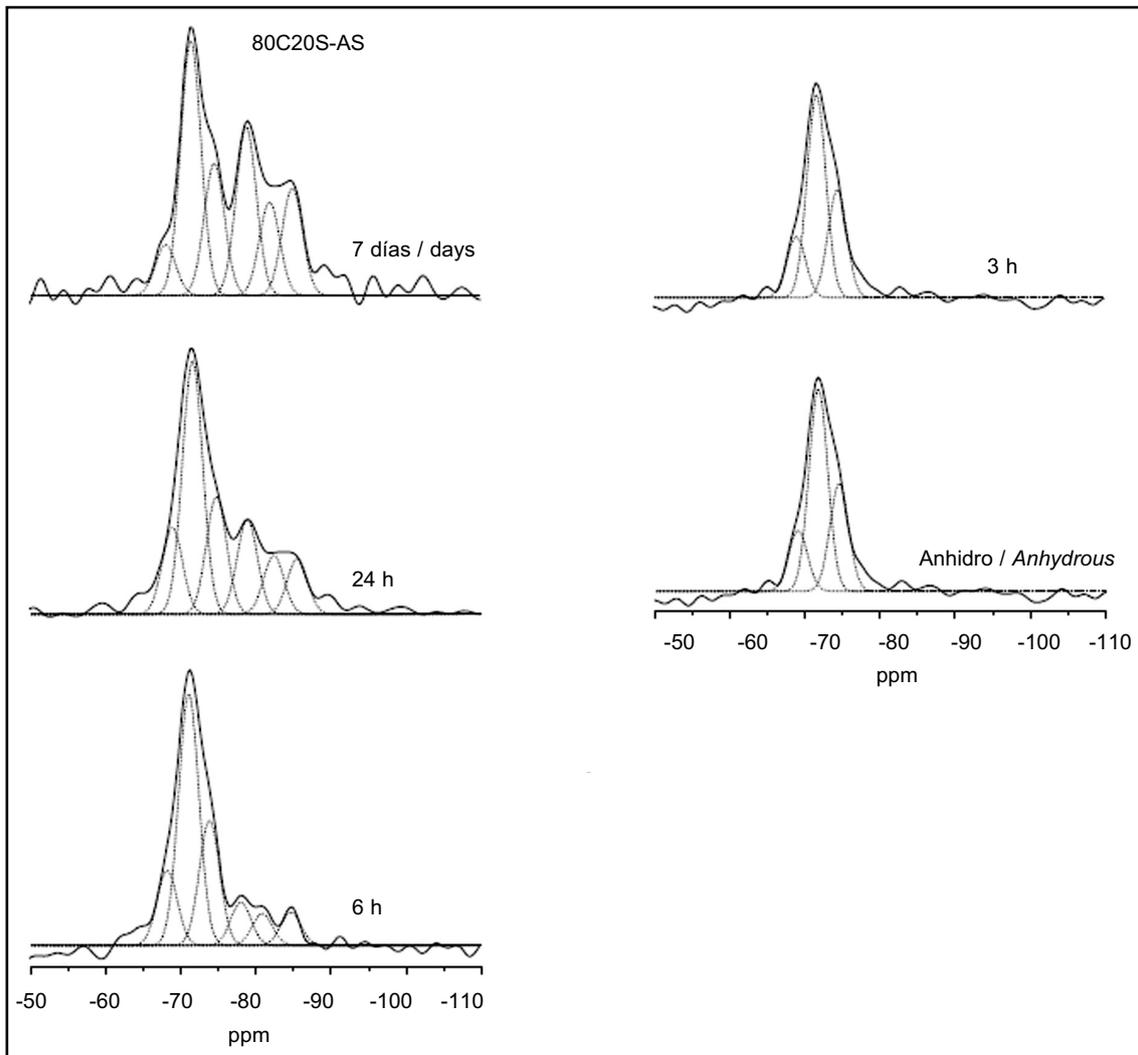


Figura 5. Espectros ^{29}Si RMN MAS 80C20S-AS anhidro e hidratado.
Figure 5. ^{29}Si MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 80C20S-AS.

señal a 80 ppm, una señal en torno a 65 ppm asignada al Al tetraédrico de la escoria presente en ambos cementos. A medida que se incrementa el tiempo de curado, al igual que en el cemento 100C, se observa el descenso de la señal a 80 ppm. Por el contrario, la señal a 65 ppm se incrementa confirmando la presencia de Al sustituyendo parcialmente al Si en el gel C-S-H como ya se observó en los espectros de ^{29}Si RMN MAS. Finalmente, los espectros de ^{27}Al RMN MAS de la escoria 100S muestra únicamente una señal de Al tetraédrico en torno a 65 ppm. Asimismo, las pastas hidratadas de escoria 100S presentan una señal a 65 ppm asociada a la escoria anhidra, y en el caso de las pastas hidratadas a 7 días, la señal tetraédrica también correspondería al Al incorporado al gel C-S-H. Las pastas 100S hidratadas 7 días presentan adicionalmente una señal de Al octaédrico en torno a 9 ppm (14).

at 80 ppm, they exhibited another at 65 ppm assigned to the tetrahedral Al in the slag present in these cements. As in cement 100C, the signal at 80 ppm was observed to decline at higher curing times. By contrast, the signal at 65 ppm grew, confirming the presence of Al partially replacing the Si in the CSH gel, as observed in the ^{29}Si MAS NMR spectra. Finally, the ^{27}Al MAS NMR spectra for the anhydrous 100S slag had a single tetrahedral Al signal at around 65 ppm. The 100S hydrated pastes, in turn, had a signal at 65 ppm associated with anhydrous slag, while in the 7-day hydrated pastes the tetrahedral Al signal was also associated with the Al taken up in the CSH gel. In addition, the 7-day hydrated 100S pastes exhibited an octahedral Al signal at around 9 ppm (14).

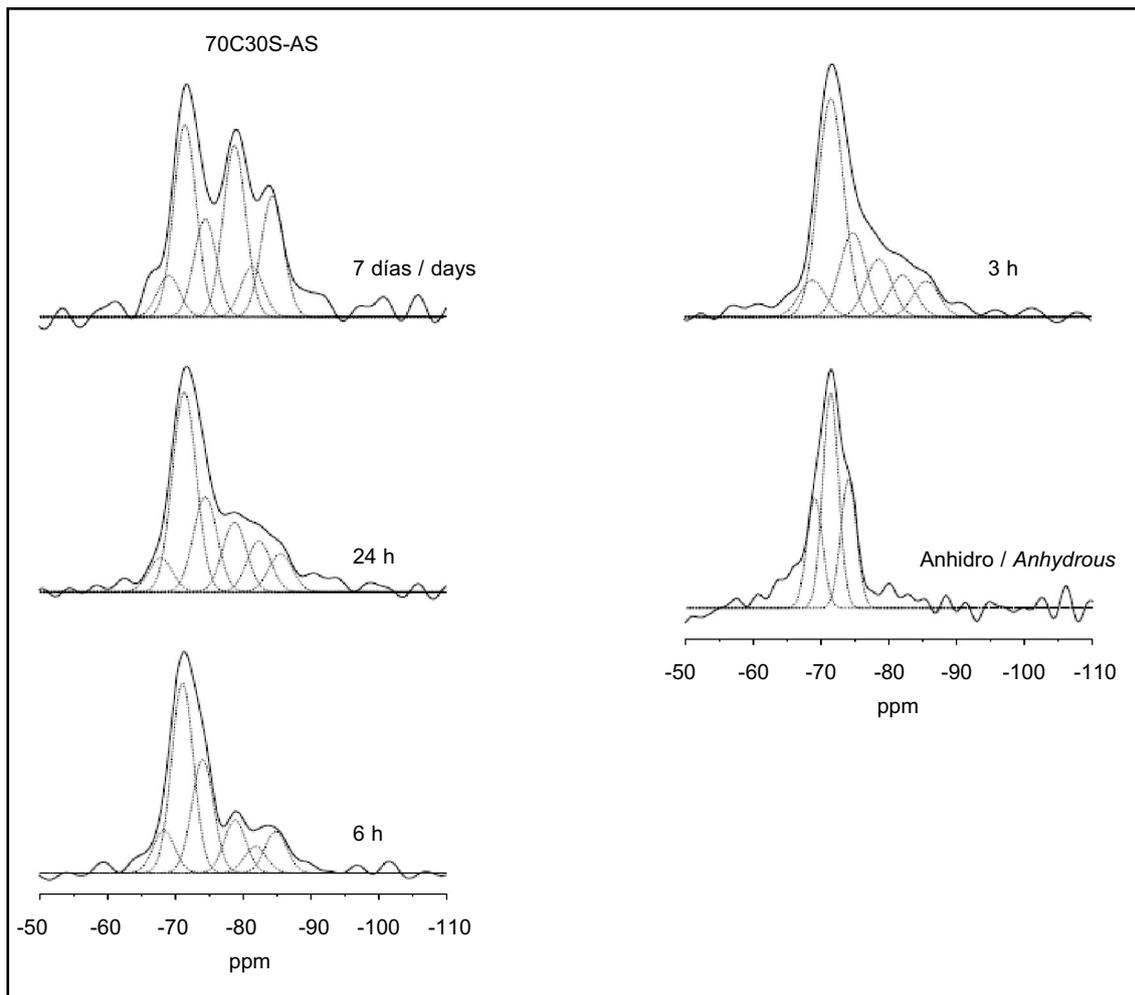


Figura 6. Espectros ^{29}Si RMN MAS de mezclas 70C30S-AS anhidra e hidratada.
 Figure 6. ^{29}Si MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 70C30S-AS.

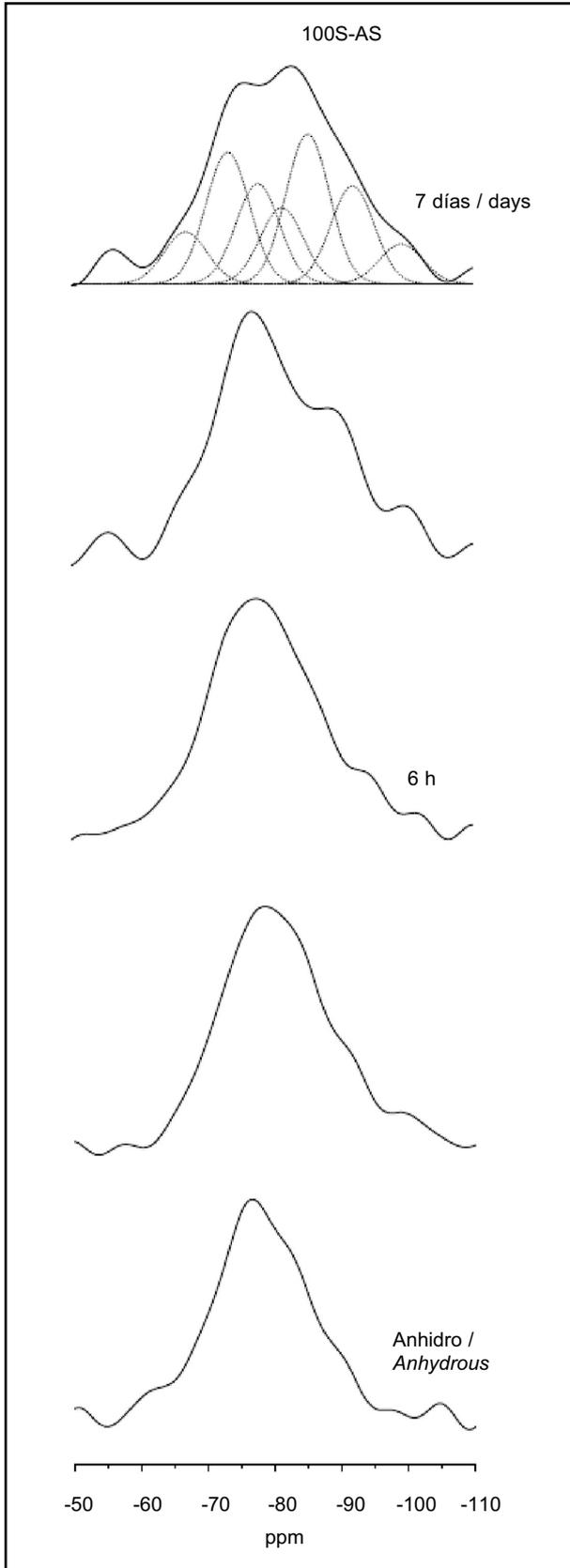


Figura 7. Espectros ^{29}Si RMN MAS 100S-AS anhidra e hidratada.
Figure 7. ^{29}Si MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 100S-AS.

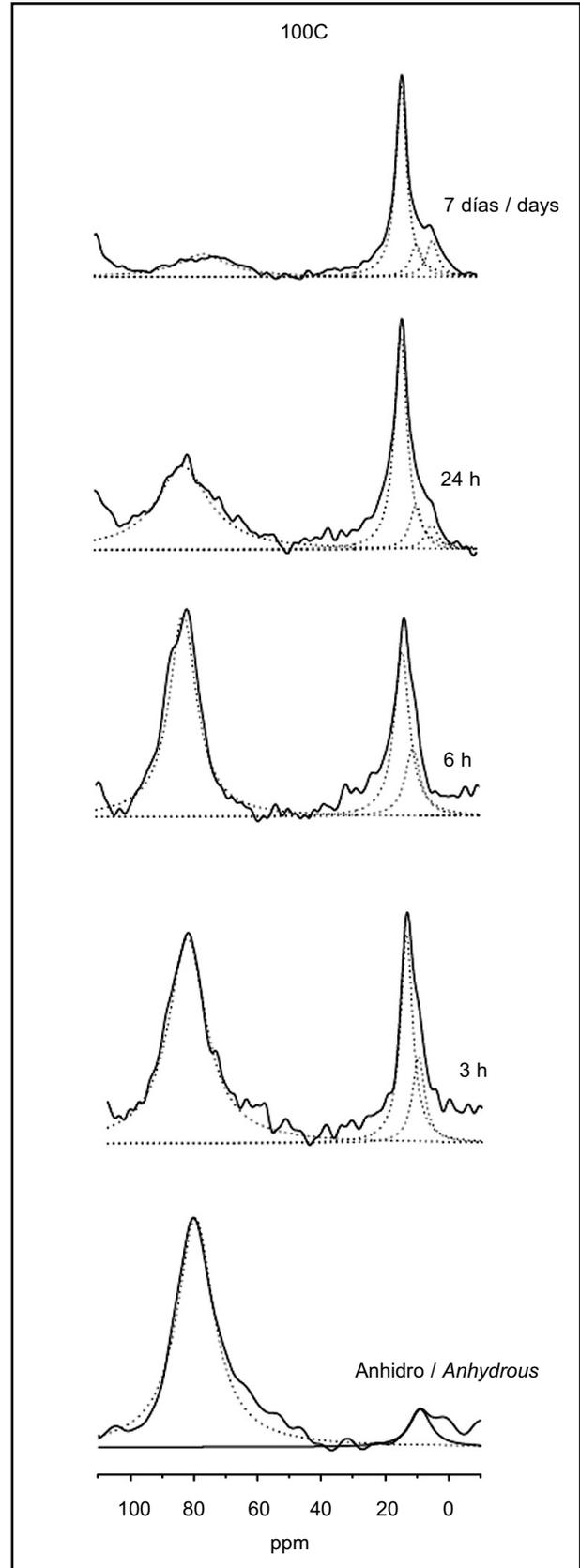


Figura 8. Espectros ^{27}Al RMN MAS 100C-W anhidro e hidratado.
Figure 8. ^{27}Al MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 100C-W.

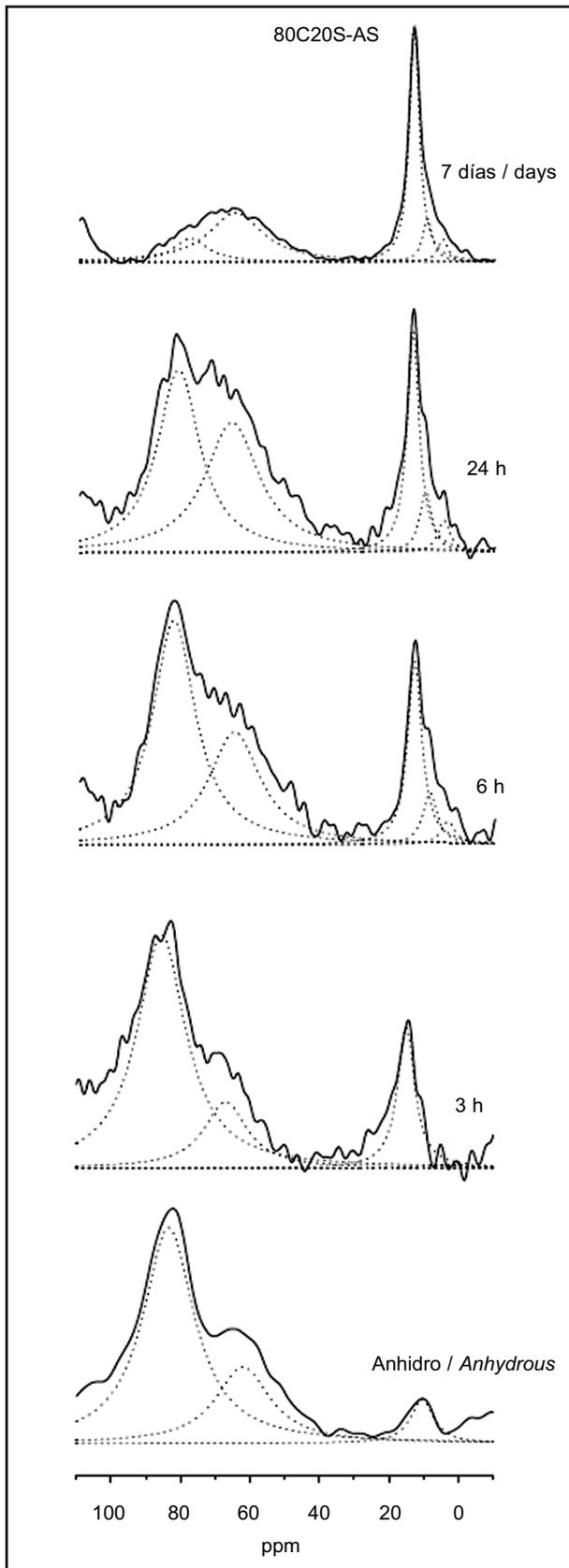


Figura 9. Espectros ^{27}Al RMN MAS 80C20S-AS anhidro e hidratado.
 Figure 9. ^{27}Al MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 80C20S-AS.

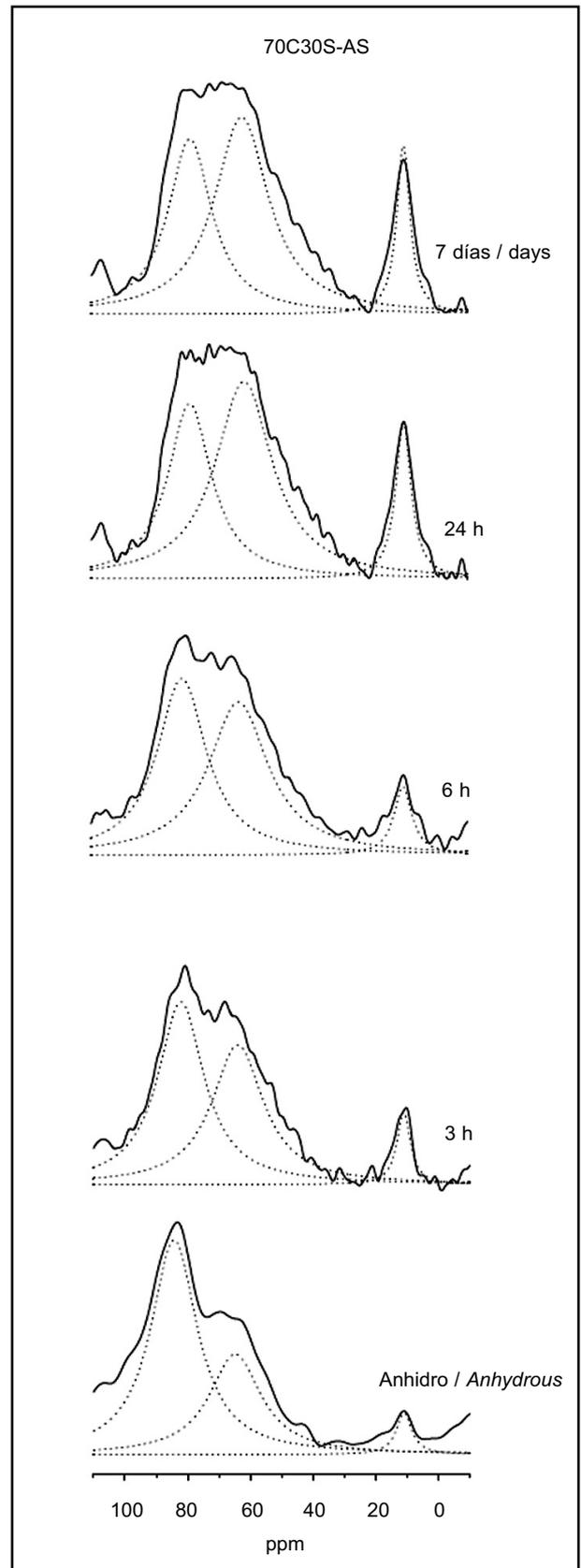


Figura 10. Espectros ^{27}Al RMN MAS 70C30S-AS anhidro e hidratado.
 Figure 10. ^{27}Al MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 70C30S-AS.

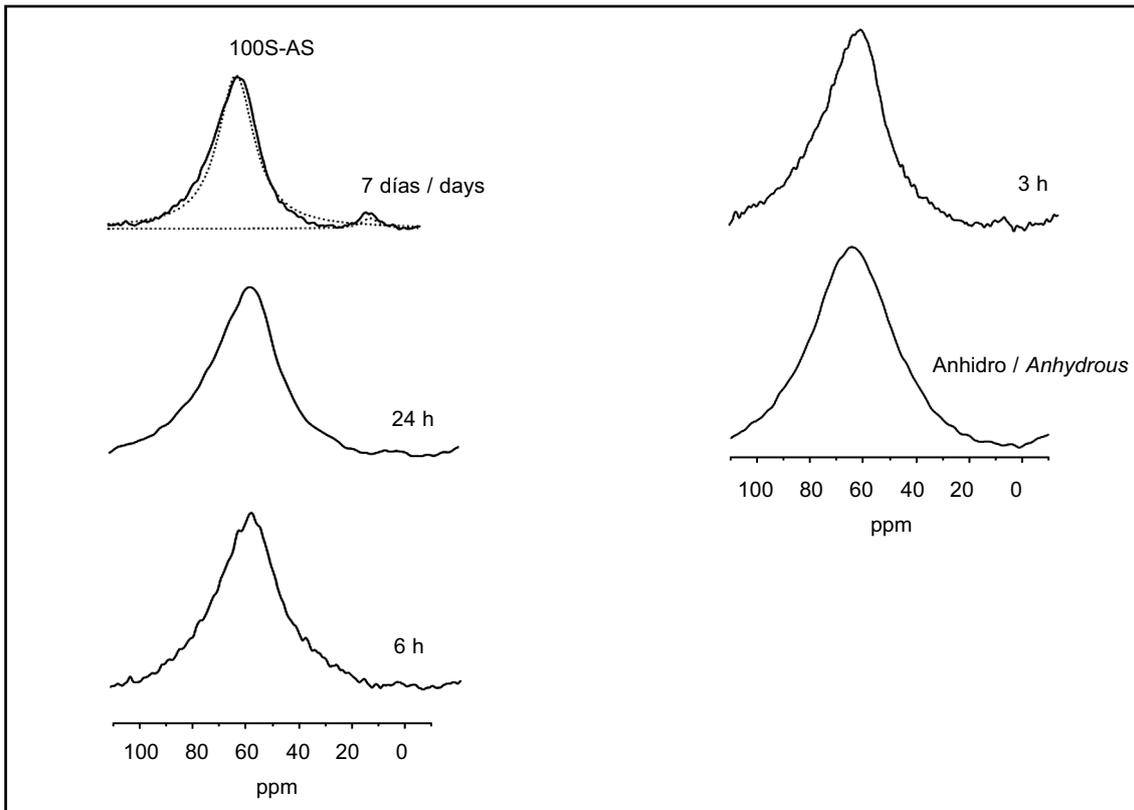


Figura 11. Espectros ^{27}Al RMN MAS 100S-AS anhidro e hidratado.
Figure 11. ^{27}Al MAS NMR spectra for anhydrous and hydrated 100S-AS.

3.1.3. Análisis SEM/EDX

De las probetas ensayadas a compresión después de un curado de 28 días a 20 °C, se obtuvieron muestras que fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido. Las probetas que contenían escoria estaban amasadas con disolución alcalina. En la Figura 12 se muestran micrografías obtenidas de cada una de las muestras.

En la muestra de cemento se observan grandes cristales de portlandita en forma de placas longitudinales. En el gel se observaron dos zonas, una muy compacta generalmente alrededor de los granos anhidros y otra más disgregada alejada de las partículas anhidras. En las lechadas de cemento-escoria la cantidad de portlandita encontrada fue menor, asimismo el gel presentaba una apariencia más fibrosa cuanto mayor era el contenido de escoria. La lechada de escoria presentó un alto grado de fisuración como consecuencia de la retracción; siendo el gel C-S-H formado muy compacto.

Estas mismas muestras fueron embutidas en resina epoxi, pulidas y metalizadas con carbono y analizadas por microscopía electrónica de barrido de acoplado a un detector *backscattered* de estado sólido EDX OXFORD-LINK SISTEMA ISIS (BSE /EDX). A las muestras que

3.1.3. SEM/EDX analysis

After the 28-day specimens cured at 20 °C were tested for compressive strength, samples were taken and analyzed under a scanning electron microscope. The slag-containing specimens were prepared with an alkaline solution. Figure 12 shows the micrographs for one of the samples.

Longitudinal plate-like portlandite crystals were observed in the cement sample. Two distinct formations were found in the gel: a compact and a loose formation, the former generally located close to, and the latter at a distance from, the anhydrous grains. Less portlandite was found in the cement-slag slurries, and the greater the slag content, the more fibrous was the gel. The slag slurry exhibited substantial shrinkage cracking and a very compact C-S-H gel.

These same samples were sheathed in epoxy resin and carbon-coated for analysis under a scanning electron microscope coupled to an OXFORD-LINK ISIS SYSTEM, solid state backscattered electron detector (BSE/EDX). A total of 30 analyses were conducted on

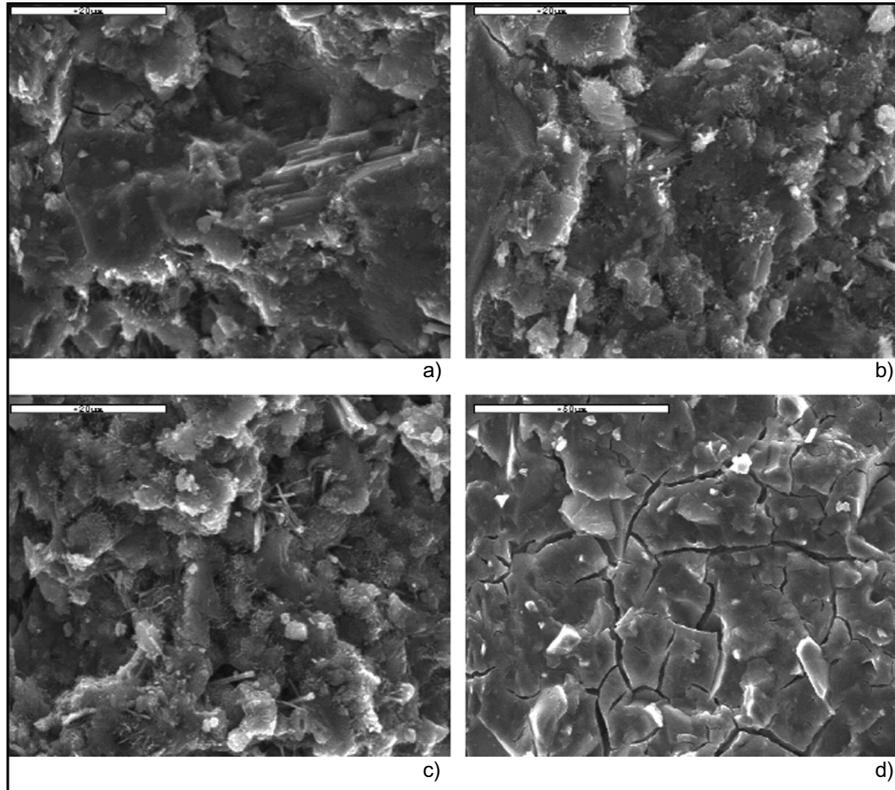


Figura 12. Micrografías obtenidas por SEM de las lechadas curadas a 20 °C durante 28 días (a) 100C-W a x 3.500, (b) 80C20S-AS x 2.000, (c) 70C30S-AS x 2.000 y (d) 100S-AS x 1.000.

Figure 12. SEM micrographs of 28-day slurries cured at 20 °C: (a) 100C-W at x 3500, (b) 80C20S-AS at x2000, (c) 70C30S-AS at x2000, and (d) 100S-AS at x 1000.

contenían cemento se le hicieron 15 análisis en la zona alrededor de los granos donde el gel se mostraba más compacto al que se denominó producto interno (Ip) y se hicieron otros 15 análisis en zonas alejadas de los granos donde el gel se observó más disgregado, denominadas producto externo (Op). A medida que se incrementaba el contenido de escoria se dificultó la localización de las zonas compactas y en su análisis químico se observaron pocas diferencias. En 100S-AS no se presentaban estas dos zonas por lo que se realizaron 30 análisis aleatoriamente. En todas las muestras se observaban granos de cemento y escoria anhidros, que se diferenciaban por ser más blancos y por su composición química (ver micrografías en la BSE en Figura 13).

La Tabla 7 muestra las relaciones atómicas promedio Ca/Si, Al/Si, Al/Ca y Na/Al y sus desviaciones estándar. Se observa que la relación Ca/Si es mayor en el Op que en el Ip, sin embargo, esta relación disminuye con el incremento del contenido de escoria, hasta que a un 30% de escoria la relación es prácticamente la misma, tanto en el Ip como en el Op. Por otra parte las relaciones Al/Si y Al/Ca son mayores en el Op y se incrementan con el contenido de escoria tanto en el Op como en el Ip. La relación Na/Al es mayor en el Op y disminuye con el contenido de escoria.

the cement-containing samples, 15 on the inside product (Ip) or the compact gel around the grains and the other 15 on the outside (Op) or looser product. As the proportion of slag rose, it became more difficult to locate the compact areas and the differences in the respective chemical analyses narrowed. Since this distinction was not present in 100S-AS, the 30 analyses were conducted at random. Anhydrous cement and slag grains, distinguishable because of their whiter colour and chemical composition, were observed in all the samples (see BSE micrographs in Figure 13).

Table 7 shows the mean Ca/Si, Al/Si, Al/Ca and Na/Al ratios and standard deviations. The Ca/Si ratio was observed to be higher in the outside than in the inside product. This ratio declined in the former with rising proportions of slag, however, and at a slag content of 30%, it was practically the same in the inside and outside products. Moreover, the Al/Si and Al/Ca ratios were higher in the Op and grew with slag content in both the Op and the Ip. The Na/Al ratio was higher in the Op, but declined with rising slag content.

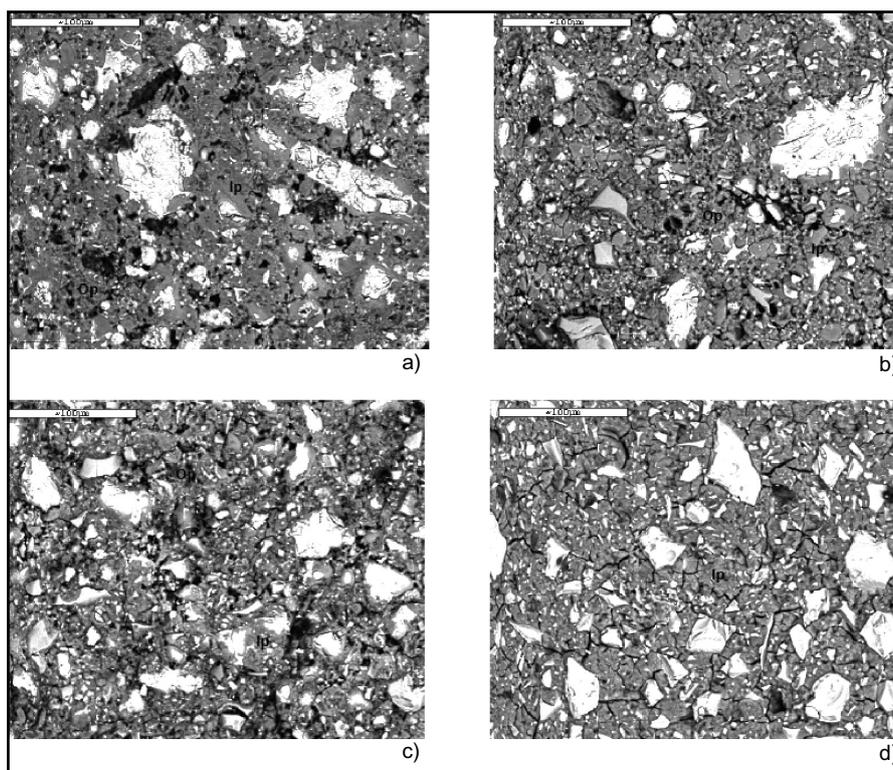


Figura 13. Micrografías obtenidas por BSE/EDX de las lechadas curadas a 20 °C durante 28 días (a) 100C-W a x 3.500, (b) 80C20S-AS x 2.000, (c) 70C30S-AS x 2.000 y (d) 100S-AS x 1.000.

Figure 13. BSE/EDX micrographs of 28-day slurries cured at 20 °C: (a) 100C-W at x3500, (b) 80C20S-AS at x2000, (c) 70C30S-AS at x2000, and (d) 100S-AS at x 1000.

Tabla 7 / Table 7
 Relaciones atómicas.
 Atomic rates.

Lechada / Slurry	Ca/Si		Al/Si		Al/Ca		Na/Al	
	Ip (13)	Op(13)	Ip(13)	Op(13)	Ip(13)	Op(13)	Ip(13)	Op(13)
100C-W	1.63	2.13	0.06	0.12	0.03	0.06	2.12	3.31
	(± 0.10)	(± 0.19)	(± 0.01)	(± 0.02)	(± 0.01)	(± 0.01)	(± 0.72)	(± 0.75)
80C20S-AS	1.56	1.81	0.07	0.16	0.05	0.09	1.14	1.17
	(± 0.10)	(± 0.20)	(± 0.02)	(± 0.04)	(± 0.01)	(± 0.01)	(± 0.61)	(± 0.43)
70C30S-AS	1.50	1.52	0.08	0.16	0.06	0.11	1.17	1.72
	(± 0.15)	(± 0.14)	(± 0.03)	(± 0.01)	(± 0.02)	(± 0.03)	(± 0.96)	(± 0.69)
100S-AS	0.71		0.24		0.35		0.79	
	(± 0.03)		(± 0.01)		(± 0.02)		(± 0.22)	

3.2. Ensayos mecánicos

En la Figura 14 se muestra el desarrollo de resistencias mecánicas a flexión y compresión de las probetas curadas a 2 y 28 días a 20 °C. Se observa que cuando se incrementa el contenido de escoria disminuye la resistencia mecánica de las lechadas, tanto a 2 como a 28 días. Cuando las lechadas son amasadas con disolución alcalina su resistencia a edades tempranas es muy baja y aunque a mayores edades incrementan su resistencia a la compresión, no alcanzando los valores de resistencia de las lechadas amasadas con agua.

3.2. Mechanical tests

Figure 14 shows bending and compressive strength development in the 2- and 28-day specimens cured at 20 °C. The mechanical strength of both the 2- and the 28-day slurries was observed to decline at higher slag content values. The slurries mixed with an alkaline solution had very low early age strength, and while their compressive strength rose at older ages, it failed to reach the values found for slurries prepared with water.

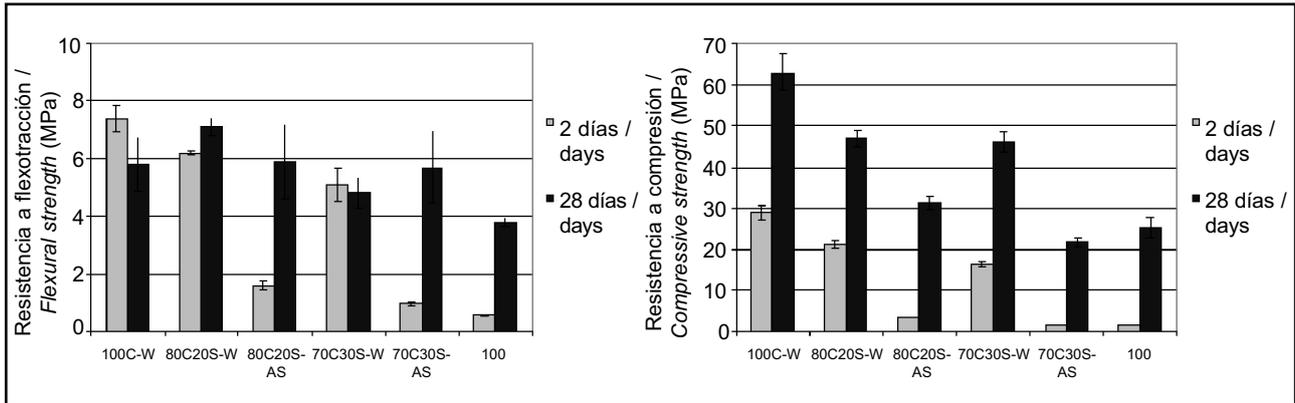


Figura 14. Resistencias mecánicas a flexión y compresión de muestras a 2 y 28 días de curado a 20 °C.
 Figure 14. Flexural and compressive strength in 2- and 28-day samples cured at 20 °C.

El módulo elástico a compresión desarrollado por los materiales se presenta en la Tabla 8. Se observa que el módulo elástico disminuye cuando se incrementa el contenido de escoria en la mezcla haciendo la lechada más deformable. Hay que destacar las bajas resistencias mecánicas a flexión y módulo elástico que presentan las pastas de escoria activada alcalinamente. Dichas resistencias son debidas al alto grado de fisuración que experimentan las probetas por retracción.

The compressive elastic modulus developed by the materials is given in Table 8. Its value was observed to decline with rising slag content in the blend, generating a much more readily deformed slurry. The alkali-activated slag pastes exhibited low flexural strength and elastic modulus values due to the extensive shrinkage cracking that took place in the specimens.

Tabla 8 / Table 8
 Módulo de Young obtenido a 28 días de curado.
 Young's Modulus at 28 days of curing.

Lechada / Slurry	Módulo elástico / Young's Modulus [GPa]
100C-W	2.9
80C20S-AS	2.1
70C30S-AS	1.4
100S-AS	1.2

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos calorimétricos mostrados en la Tabla 4 indican que la sustitución parcial de cemento por escoria de alto horno origina un retraso de la hidratación del cemento, así como una disminución de la velocidad de precipitación de productos de reacción con respecto a aquellos cementos que carecen de esta adición. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores (27). Las bajas resistencias mecánicas y módulos elásticos desarrollados por los cementos con adición de escoria (Figura 14), fundamentalmente a 2 días de curado, son una consecuencia de dicho retraso de los procesos reactivos.

4. DISCUSSION

The calorimetric data given in Table 4 show that the partial replacement of cement with blast furnace slag retarded cement hydration and reduced the precipitation rate of the reaction products compared to the cements lacking this addition. These results are wholly consistent with the findings reported by other authors (27). The low mechanical and yield strength developed by cements with slag additions (see Figure 14), particularly in the 2-day specimens, was the result of that delay in reaction processes.

Para las mezclas activadas alcalinamente (80C-20E-DA 70C30S-AS y 100S), los resultados calorimétricos obtenidos muestran que los procesos reactivos involucrados son significativamente más lentos e inducen un menor desprendimiento de calor que los mismos cementos mezclados con

The calorimetric findings for alkali-activated cement/slag blends (80C20S-AS, 70C30S-AS and 100S) showed that the reactive processes involved were significantly slower and released less heat than in the same cements mixed with water. Furthermore, at all the ages studied, the

agua. Asimismo, los resultados de análisis de la fase acuosa de las pastas activadas alcalinamente, (80C20S-AS y 70C30S-AS) muestran a todas las edades de curado un contenido inferior de Ca y superior en Si con respecto a las pastas de cemento mezcladas con agua (100C). Este menor contenido en Ca en la fase acuosa desde los primeros momentos de la hidratación indicaría que la disolución activadora ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) inhibe en gran parte la disolución de las fases silicato del cemento, lo cual explicaría la menor y más lenta precipitación de productos de reacción (fundamentalmente gel C-S-H y portlandita) observada mediante calorimetría de conducción. Asimismo, la concentración de Si detectada en las pastas 80C20S-AS y 70C30S-AS es significativamente inferior a la inicialmente incorporada, 0,1 M y 0,16 M, respectivamente. Esta baja concentración de Si podría deberse a su vez a la precipitación parcial del $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (activador alcalino) en la fase acuosa. Diferente comportamiento se puede observar en las pastas 100S-AS carentes de cemento. En este caso, el elevado pH de la disolución de silicato sódico produce la disolución de la escoria, aunque la concentración analizada de Ca en la fase acuosa es marcadamente inferior con respecto al de las pastas 100C-W debido al menor contenido en Ca de la escoria inicial con respecto al cemento Portland. Además, se ha observado en la disolución acuosa de las pastas de escoria activada alcalinamente (100S-AS) la formación de un precipitado que fue analizado mediante FTIR (Figura 15). El espectro FTIR indica que corresponde a la precipitación parcial del silicato sódico empleado como activador alcalino en el seno de la fase acuosa.

results of the analysis of the aqueous phase of the alkali-activated pastes (80C20S-AS and 70C30S-AS) showed that they had visibly lower Ca and Si contents than the cement pastes mixed with water (100C). This lower Ca content in the liquid phase from the very earliest stages of hydration would indicate that the activating solution ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) largely inhibited dissolution of the silicate phases in the cement. That, in turn, would explain the less intense and slower precipitation of reaction products (essentially C-S-H gel and portlandite) observed with conduction calorimetry. Moreover, the Si concentration detected in pastes 80C20S-AS and 70C30S-AS was significantly lower than the 0.1 M and 0.16 M initially added, respectively. This low concentration of Si might be due to the partial precipitation of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (alkaline activator) in the aqueous phase. The cement-free 100S-AS pastes were observed to behave differently. In this case, the slag dissolved due to the high pH of the sodium silicate solution, although the concentration of Ca found in the liquid phase was substantially lower than for the 100C-W pastes due to the lower Ca content in the initial slag than in Portland cement. Furthermore, a precipitate detected in the aqueous solution extracted from the alkali-activated slag pastes (100S-AS) was shown by FTIR analysis to correspond to the partial precipitation in the aqueous phase of the sodium silicate used as the alkali activator (Figure 15).

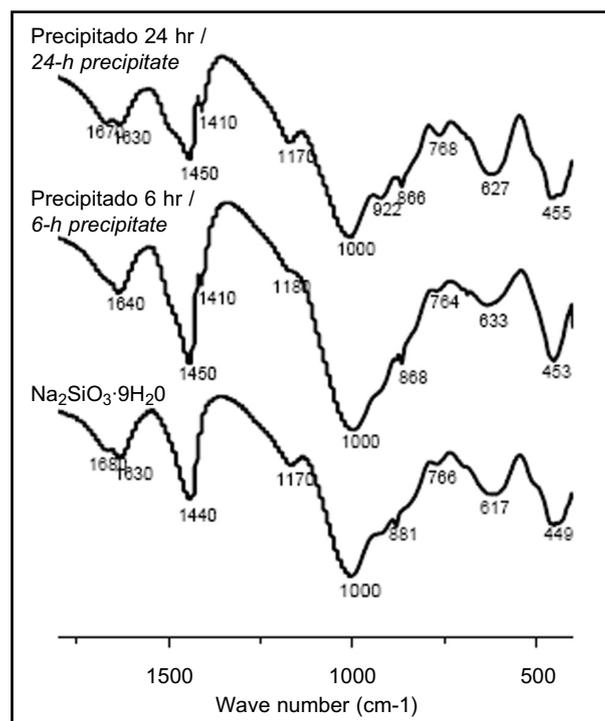


Figura 15. Espectros FTIR de los precipitados encontrados en la fase acuosa de 100S-AS a 6 y 24hr comparado con el del $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
Figure 15. FTIR spectra of precipitates found in the aqueous phase of 6- and 24-hour 100S-AS pastes compared to the spectrum for $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

El estudio realizado mediante FTIR de las pastas de cemento hidratadas así como de las mezclas cemento/escoria activadas alcalinamente muestra un desplazamiento hacia valores mayores de número de onda de la banda de vibración $\nu_3(\text{Si-O})$ con respecto al cemento anhidro. Dicho desplazamiento indica la formación y condensación de las cadenas de silicatos del gel C-S-H a medida que aumenta el tiempo de hidratación. Estos espectros de FTIR muestran cómo en las pastas de mezcla cemento/escoria activadas alcalinamente a medida que se incrementa el porcentaje de escoria, disminuye el desplazamiento de la banda $\nu_3(\text{Si-O})$, confirmando nuevamente la menor hidratación del cemento Portland en dichas pastas activadas. Esta menor hidratación del cemento Portland en las mezclas cemento/escoria queda a su vez confirmada a través de los resultados de DRX, observándose un mayor contenido de fase C_3S que queda sin reaccionar en las pastas mezcla cemento/escoria con respecto a las pastas de cemento 100C, siendo mayor el contenido de C_3S cuanto mayor es el contenido de escoria. En este mismo sentido se observa cómo la cantidad de portlandita detectada mediante FTIR y DRX disminuye al aumentar el contenido de escoria en las pastas activadas (Figura 16).

The FTIR study on hydrated cement and alkali-activated cement/slag blended pastes showed a shift in the $\nu_3(\text{Si-O})$ vibration band toward higher wave numbers than recorded for the same band in anhydrous cement. That shift denotes the progressive formation and condensation of the silicate chains in the CSH gel as hydration advanced. The FTIR spectra showed that in the alkali-activated cement/slag blended pastes, the amplitude of the chemical shift for the $\nu_3(\text{Si-O})$ band declined with increasing percentages of slag, providing further evidence of the lesser hydration of Portland cement in the activated pastes. Such lesser Portland cement hydration in cement/slag blends was also confirmed by the XRD results, which revealed a higher unreacted C_3S phase content in the cement/slag pastes than in cement 100C, and higher percentages of C_3S with rising slag contents. Similarly, the amount of portlandite detected with FTIR and XRD declined with rising proportions of slag in the activated pastes (Figure 16).

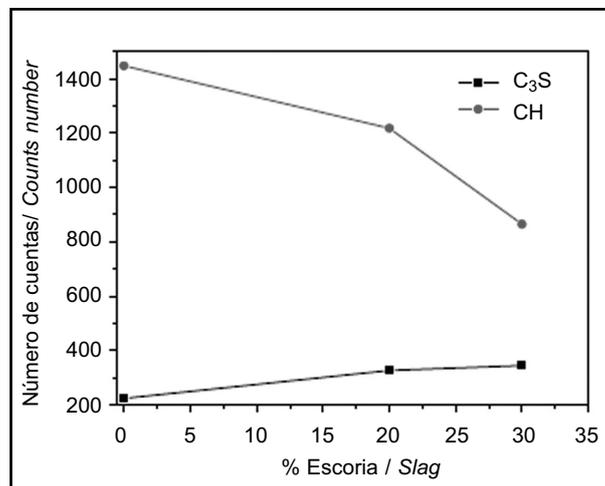


Figura 16. Cuentas obtenidas de DRX de las lechadas 100C-W, 80C20S-AS y 70C30-DA a 7 días de curado a 20 °C, con respecto al porcentaje de escoria adicionado.

Figure 16. XRD counts for 7-day 100C-W, 80C20S-AS and 70C30S-AS slurries cured at 20 °C.

Los resultados discutidos indican que la presencia de la disolución activadora inhibe y retrasa la hidratación del cemento Portland. Dicha inhibición podría deberse al elevado pH del medio inducido por el silicato sódico que dificultaría la disolución de las fases silicato del cemento Portland. Además esta inhibición explicaría las menores resistencias mecánicas observadas de las mezclas activadas.

These findings are an indication that the activating solution inhibited and retarded Portland cement hydration. Such inhibition might be attributed to the sodium silicate-induced high pH in the medium, which may have hindered the dissolution of the silicate phases in Portland cement. Moreover, this inhibition would explain the lower mechanical strength observed in the activated blends.

Los resultados de ^{29}Si y ^{27}Al RMN MAS (técnica con elevada sensibilidad para detectar los entornos del Si y Al

Nonetheless, the ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR findings (highly sensitive to the Si and Al environments in the CSH gel)

del gel C-S-H) confirman que mientras que en las pastas de cemento Portland mezcladas con agua se observa la formación de gel C-S-H a partir de 6 horas y 3 horas de curado, en el caso de las pastas 80C20S y 70C30S mezcladas con la disolución de silicato sódico, dicho gel C-S-H se detecta a tan sólo a las 3 horas de curado. Esto es debido a que si bien la disolución activadora inhibe la reacción del cemento Portland, conduciendo a la disminución de las resistencias mecánicas observadas, sí que produce la reacción de la escoria presente en las mezclas cemento/escoria produciendo gel C-S-H. Además dichos espectros muestran claras diferencias entre el gel C-S-H formado en pastas de cemento 100C con respecto a las de 80C20S y 70C30S. En pastas de cemento 100C, el gel C-S-H carece de Al en su composición, como se puede deducir de la ausencia de unidades de Si Q¹(1Al) en el espectro ²⁹Si RMN MAS y de la ausencia de señales de Al tetraédrico en torno a 60 ppm en el espectro ²⁷Al RMN MAS. Por el contrario, en las pastas de cemento/escoria activadas, el gel C-S-H contiene Al que sustituye parcialmente al Si. A su vez, de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 9, la longitud media de cadena del gel C-S-H calculada de acuerdo a Richardson *et al* (10, 23), es ligeramente superior en mezclas cemento/escoria activadas (aproximadamente 5 eslabones) con respecto a pastas de cemento Portland 100C (en torno a 3 eslabones). Sin embargo, son las pastas de escoria activadas alcalinamente (carentes de cemento Portland) las que presentan las mayores longitudes de cadena media, presentando valores de aproximadamente 8 eslabones a edades de curado de 7 días.

*confirmed that while CSH gel forms in Portland cement pastes mixed with water after 6 and 3 hours, in the 80C20S and 70C30S pastes mixed with sodium silicate it was detected after only 3 hours. This was because the activating solution inhibited the Portland cement reaction, leading to the lower mechanical strengths observed, while the slag present in the cement/slag blends did nonetheless react, producing CSH gel. Moreover, these spectra revealed clear differences between the CSH gels forming in 100C pastes on the one hand and 80C20S and 70C30S pastes on the other. The CSH gel in cement 100C had no Al in its composition, as inferred by the absence of signals for both Si Q¹(1Al) species on the ²⁹Si MAS NMR spectrum and tetrahedral Al (at around 60 ppm) on the ²⁷Al MAS NMR spectrum. The CSH gels forming in the activated cement/slag blends, on the contrary, contained Al that partially replaced Si. At the same time, pursuant to the values in Table 9, the mean chain length calculated as described by Richardson *et al.* (10, 23) was slightly greater in the activated cement/slag blended pastes (approximately five units) than in the Portland cement 100C materials (around three units). The longest chains were found for the cement-free alkali-activated slag, with values on the order of eight units for the 7-day specimens.*

Tabla 9 / Table 9
 Parámetros calculados a partir de los resultados de deconvolución mostrados en la Tabla 8 [25].
Calculated parameters from deconvolution results showed in Table 8.

Muestra / Sample	Tiempo de curado / Curing time	Al/Si	LMC	α Grado de reacción / Degree of reaction
100C-W	3 h	-	-	-
	6 h	-	-	-
	24 h	-	2.84	30.43%
	7 días	-	3.07	53.00%
80C20S-AS	3 h	0.15	5.00	20.83
	6 h	0.15	5.71	19.30
	24 h	0.22	5.03	31.40
	7 días	0.13	4.94	45.78
70C30S-AS	3 h	0.15	5.40	28.51
	6 h	0.11	5.09	25.90
	24 h	0.16	5.30	32.58
	7 días	0.07	4.29	50.86
100S-AS	3 h	-	-	-
	6 h	-	-	-
	24 h	-	-	-
	7 días	0.12	9.54	71.68

Finalmente la disminución de la relación Ca/Si observada mediante BSE/EDX en las pastas de cemento a medida que aumenta el contenido de escoria puede explicarse en base a varias causas. Por un lado, a la menor hidratación del cemento Portland en mezclas cemento/escoria activadas alcalinamente, así como a la consecuente menor precipitación de portlandita que forma una solución sólida con el gel C-S-H. Y por otro lado, la menor relación Ca/Si observada en mezclas cemento/escoria activada debido a la formación de un gel C-S-H procedente de la activación de la escoria. Como se ha observado mediante ^{29}Si RMN MAS, dicho gel C-S-H presenta una mayor longitud de cadena y por lo tanto una menor relación en Ca/Si que en los correspondientes cementos de escoria sin activar, estando estos resultados de acuerdo con los obtenidos en la bibliografía (13, 14, 28, 29).

5. CONCLUSIONES

1. La activación alcalina de mezclas cemento/escoria (con contenidos de escoria de hasta un 30%) así como de escoria de horno alto (carentes de cemento) conducen a resistencias mecánicas significativamente inferiores a las pastas de cemento Portland hidratadas con agua.

2. En mezclas cemento/escoria, la disolución activadora ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) inhibe parcialmente la disolución de las fases silicatos del cemento Portland originando un retraso de su hidratación así como la menor precipitación de productos de reacción. Asimismo, se observa la precipitación parcial de la disolución activadora en la fase acuosa de las pastas activadas alcalinamente.

3. Los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al RMN MAS indican que el gel C-S-H formado en pastas de mezcla cemento/escoria activadas alcalinamente presenta una menor relación Ca/Si que las correspondientes de cemento Portland hidratadas con agua. Además, se ha detectado la presencia de Al en la estructura del gel C-S-H de pastas de mezcla cemento/escoria activadas alcalinamente. Estos resultados indican que en las mezclas activadas alcalinamente de cemento/escoria, es la escoria la especie que reacciona preferentemente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio español de Ciencia y Tecnología (MCyT) por la concesión del proyecto BIA BIA2007- 61380. Los autores también agradecen a A. Gil-Maroto y J. L. García su ayuda en la realización de los ensayos. M. Palacios agradece al CSIC la concesión de su contrato postdoctoral. R. Sánchez-Ramírez trabajó con una beca CONACyT (número de registro 176411).

Finally, the BSE/EDX findings showing a decline in the Ca/Si ratio with rising slag content were the result of two developments. On the one hand, this decline was due to the lesser hydration of Portland cement in alkali-activated cement/slag blends, and the precipitation of concomitantly smaller amounts of the portlandite that forms a solid solution with the C-S-H gel. And on the other, it was induced by the lower Ca/Si ratio observed in activated cement/slag blends due to the formation of a CSH gel resulting from slag activation. As the ^{29}Si MAS NMR findings showed, this CSH gel had a longer chain length and consequently a lower Ca/Si ratio than the respective non-activated slag cements. These results concurred with data reported in the literature (13, 14, 28, 29).

5. CONCLUSIONS

1. Alkali activation of cement/slag blends (with slag contents of up to 30%) and (cement-free) blast furnace slag yields a product whose mechanical strength is significantly lower than found for water-hydrated Portland cement pastes.

2. In cement/slag blends, the activating solution ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) partially inhibits the dissolution of the silicate phases present in Portland cement, retarding cement hydration and reducing the precipitation of reaction products. In addition, the activating solution itself partially precipitates in the aqueous phase of the alkali-activated pastes.

3. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR studies show that the CSH gel formed in alkali-activated cement/slag pastes has a lower Ca/Si ratio than the gel forming in water-hydrated Portland cement. Furthermore, Al was detected in the structure of the C-S-H gel in alkali-activated cement/slag pastes. According to these results, in alkali-activated cement/slag blends, slag is the more reactive species.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by the Spanish Ministry of Science and Technology (MCyT) under project BIA2007- 61380. The authors wish to thank A. Gil-Maroto and J.L. García for their assistance with the tests. M. Palacios participated in this research under a post-doctoral contract awarded by the Spanish National Research Council. R. Sánchez-Ramírez, in turn, participated under a Mexican National Science and Technology Council grant (registration number 176411).

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Taylor, H. F. W.: Cement Chemistry. 2nd Edition Thomas Telford (1997). doi:10.1680/cc.25929
- (2) Nelson, E. B.: Well cementing. Elsevier Science Publishers B. V. (1990).
- (3) API SPEC 10 A Twenty-third Edition, April 2002 ISO 10426-1-2001.
- (4) Michaux, M.; Defosse, C.: "Oil-well cement slurries I. Microstructural approach of their rheology", *Cem. and Concr. Res.*, 16 (1986), pp. 23-30. doi:10.1016/0008-8846(86)90064-5
- (5) Cowan, K. M.; Hale, A. H.; Nahm, J. J.: "Conversion of Drilling Fluids to Cements with Blast Furnace Slag: Performance Properties and Applications for Well Cementing", Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition Delta (1992), pp. 277-288.
- (6) Nahm, J. J.; Romero, R. N.; Wyant, R. E.; Hale, A. A.; Briggs, B. R.; Smith, T. R.; Lombardi, M. A.; Keedy, C. R.: "Universal Fluid: A Drilling Fluid to Reduce Lost Circulation and Improve Cementing. Drilling Conference", Proceedings (1994), pp. 157-168.
- (7) Mueller, D. T.; DiLullo, G.; Hibbeler, J.; Kelly, P.: "Portland cement - blast furnace slag blends in oilwell cementing applications". Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Delta (1995), pp. 659-662.
- (8) Salem, S.; Khelafi, H.; Kerdal, D.; Ait-Soura, S.: "Use of slags taken from blast furnaces for the improvement of petroleum cements of type G", *Materials and Structures*, 34 (238) (2001), pp. 253-256. doi:10.1617/13631
- (9) Daulton, D. J.; Bosworth, S. J.; Pumphrey, B.; McCathy, S.; Cantu, R.: "Clendennen John. Field experience with application of blast furnace slag to the drilling and cementing program in the Stratton field, South Texas", *Proceedings SPE Production Operations Symposium* (1995), pp. 285-299. doi:10.2118/29472-MS
- (10) Richardson, I. G.; Wilding, C. R.; Dickson, M. J.: "The hydration of blastfurnace slag cements", *Advances in Cement Research*, 2 (1989), pp. 147-157.
- (11) Escalante, J. I.; Gómez, L. Y.; Johal, K. K.; Mendoza, G.; Mancha, H.; Méndez, J.: "Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions", *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001), pp. 1403-1409. doi:10.1016/S0008-8846(01)00587-7
- (12) Fernández, J. A.; Puertas, F.; Arteaga, A.: "Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data", *Journal of thermal analysis*, 52 (1998), pp. 945-955. doi:10.1023/A:1010172204297
- (13) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.; Sobrados, I.; Sanz, J.: "Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline activated slag. Influence of the type of alkaline activator", *Journal of American Ceramic Society*, 86 (3) (2003), pp. 1389-1394. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x
- (14) Palacios, M.: "Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente", Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- (15) Fernández-Jiménez, A.; Palomo, J. G.; Puertas, F.: "Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour", *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999), pp. 1313-1321 doi:10.1016/S0008-8846(99)00154-4
- (16) UNE EN 196-2:2006 Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos.
- (17) Barneyback, R. S.; Diamond, S.: "Expressions and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars", *Cem. Concr. Res.*, 11 (1981), pp. 279-285 doi:10.1016/0008-8846(81)90069-7
- (18) UNE EN 196-1 (1996) "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1. Determinación de resistencias mecánicas".
- (19) Shi, C.: "On the state and role of alkalis during the activation of alkali-activated slag cement", Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement. Durban (South Africa) (2003), pp. 2097-2105.
- (20) Fernández-Jiménez A.; Puertas F.: "Setting of alkali-activated slag cement, influence of activator nature". *Advances in Cement Research*, 13 (2001), pp. 115-121 doi:10.1680/adcr.2001.13.3.115
- (21) Vázquez, T.: *Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopia infrarroja*. Universidad Complutense de Madrid (1975).
- (22) Nakamoto, K.: *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons, Inc., New York London (1963).
- (23) Richardson, I. G.: "The nature of C-S-H in hardened cements", *Cem. Concr. Res.* 29 (8) (1999), pp. 1131-1147. doi:10.1016/S0008-8846(99)00168-4
- (24) Kirkpatrick, R. J.; Cong, X.: "An introduction to ²⁷Al and ²⁹Si NMR spectroscopy of cements and concretes", Ed. P.Colombet and A. Grimmer (1994), pp. 55-76.
- (25) Skibsted, J.; Jakobsen, H. J.; Hall, C.: "Quantitative Aspects of ²⁷Al MAS NMR of Calcium Aluminoferrites", *Advanced Cement Based Materials*, 7 (1998), pp. 57-59. doi:10.1016/S1065-7355(97)00017-5
- (26) Saoût, Gwenn Le, Lécolier, É.; Rivereau, A.; Zanni, H. : "Study of oilwell cements by solid-state NMR". *Comptes Rendus Chimie*, 7 (3-4) (2004), pp. 383-388 doi:10.1016/j.crci.2003.10.018
- (27) Lea's. Chemistry of cement and concrete. 4th Edition. Edited by Peter C. Hewkett (New York), 1998.
- (28) Puertas, F.; Fernández-Jiménez, A.; Blanco-Varela, M. T.: "Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate", *Cem. Concr. Res.*, 34 (2004), pp. 139-148. doi:10.1016/S0008-8846(03)00254-0
- (29) Taylor, R.; Richardson, I. G.; Brydson, R. M. D.: "Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag", *Cem. Concr. Res.*, 40 (2010), pp. 971-983. doi:10.1016/j.cemconres.2010.02.012

* * *