



Instituto Politécnico Nacional

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“EVALUACIÓN DE LA DURABILIDAD DEL CEMENTO
CLASE H Y COMPOSITOS CEMENTANTES BASE
ESCORIA DEL ALTO HORNO”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA PRESENTA:

ING. MARÍA TERESA FUENTES ROMERO

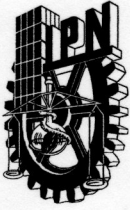
DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

CODIRECTOR DE TESIS:
DR. HEBERTO ANTONIO BALMORI RAMIREZ



MÉXICO, D.F.

JUNIO DEL 2009



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 21 del mes de Noviembre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:
“EVALUACIÓN DE LA DURABILIDAD DEL CEMENTO CLASE H Y LOS COMPÓSITOS CEMENTANTES BASE ESCORIA DE ALTO HORNO”

Presentada por el alumno:

FUENTES
 Apellido paterno

ROMERO
 Apellido materno

MARÍA TERESA
 Nombre(s)

Con registro:

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

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

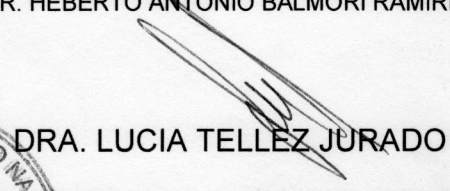

 EL DIRECTOR DE TESIS

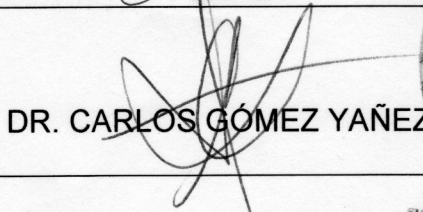
DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

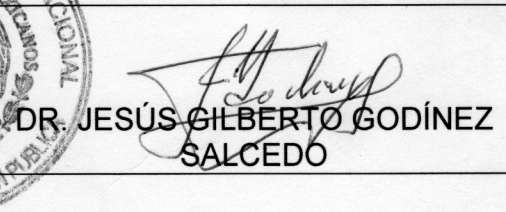

 EL DIRECTOR DE TESIS

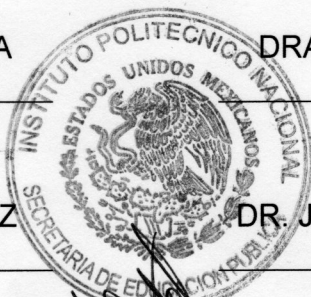
DR. HEBERTO ANTONIO BALMORI RAMÍREZ


 DR. SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE


 DRA. LUCIA TELLEZ JURADO

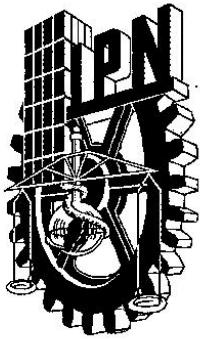

 DR. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ


 DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
CARTA DE CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México; D.F., el día 17 del mes de Junio del año 2009, el (la) que suscribe María Teresa Fuentes Romero

alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Con número de registro B051750, adscrito (a) a la **Sección de Estudios de Posgrado de Investigación**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (a) Dra. Manuela Díaz Cruz

y cede los derechos del trabajo intitulado "EVALUACIÓN DE LA DURABILIDAD DEL CEMENTO CLASE H Y LOS COMÓSITOS CEMENTANTES BASE ESCORIA DE ALTO HÖRNO" 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: mfuentesrb05@ipn.mx, mdiaz@ipn.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

María Teresa Fuentes Romero

NOMBRE Y FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la oportunidad que me dio de volver a vivir, por que nunca me dejo sola ni me abandono cuando mas lo necesité.

A aquel pequeño ser que vino a cumplir su propósito y regreso con Dios, gracias bebé me ayudaste a madurar, mi pequeño, tienes una mamá muy inteligente a ti te dedico esta tesis.

A mis padres Valentín e Irma Fuentes por su ayuda incondicional, consejos y enseñanzas que siempre estarán presentes, ¡Hicieron un buen trabajo!

A mis hermanos, Aurea, Valentín e Itzel por ser mis amigos y apoyarme siempre.

A la Dra. Manuela Díaz Cruz por la paciencia y dedicación que tiene con cada uno de nosotros, que además de ser nuestra guía profesional, es una amiga incondicional.

Al Dr. Heberto Balmori Ramírez, por sus consejos y observaciones para perfeccionar esta tesis.

A los Drs. Lucia Téllez, Carlos Gómez, Jesús Godinez y Sebastian Díaz de la Torre, por dedicarle un tiempo a leer esta tesis y plasmar los comentarios que aportaron cosas excelentes a este trabajo.

Al Instituto Politécnico Nacional, por abrir sus puertas y brindarme sus instalaciones y sobre todo por creer en mí, por eso ¡Soy politécnico!

Al CONACYT por su apoyo brindado en el programa de Maestría en Ciencias en Metalurgia y Materiales.

Al PIFI por el apoyo en los proyectos.

Al Dr. Jorge Luis González Velázquez Director General del GAID por su apoyo.

A la CRUZ AZUL R. C. L. por brindarnos sus instalaciones, en especial al Ing. Guillermo Patiño Jefe del Dpto. de Desarrollo e Investigación.

A mis amigas incondicionales Dulce V. Melo, Cristina Macias y a todos aquellos amigos(as) que han estado ahí para darme consejos y alentarme cuando más lo necesité, hojas me faltarían para describirlos, por eso y por todo lo que vivimos los quiero mucho.

A ti lector, que te diste un tiempo valioso para revisar esta tesis, espero que esta investigación aporte información valiosa para tu trabajo.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv	
ÍNDICE DE TABLAS	vii	
NOMENCLATURA	viii	
RESUMEN	ix	
ABSTRACT	xii	
INTRODUCCION	1	
JUSTIFICACIÓN	4	
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BASICOS		
1.1	Cemento Pórtland	8
1.2	Proceso de Fabricación	9
1.2.1	Primera etapa: preparación de las materias primas	9
1.2.2	Segunda etapa: Clinkerización	11
1.2.3	Tercera etapa: Molienda	14
1.3	Escoria Granulada de Alto Horno (EGAH)	15
1.3.1	Composición química y mineralógica de la escoria	17
1.3.1.1	Composición química	17
1.3.1.2	Composición mineralógica	19
1.3.2	Activación alcalina de la escoria	19
1.4	Tipos de cemento	23
1.4.1	Cemento clase H	27
1.5	Cementos compuestos	28
1.6	Producción de cementos compuestos	31
1.7	Materiales alternativos al cemento Pórtland	31
1.8	Materiales hidráulicos	32
1.9	Materiales cementantes y sus ventajas	34
1.10	Durabilidad de los cementos	35

1.11	Factores que afectan la durabilidad del cemento y del concreto	36
1.12	Mecanismo de ataque por sulfatos	42
1.12.1	Ataque por sulfato de sodio	42
1.12.2	Ataque por sulfato de magnesio	44
1.12.3	Ataque por sulfato de calcio	46
1.13	Reactividad al álcali agregado	48
1.13.1	Reacción álcali-sílice	51
1.13.2	Reacción álcali-carbonato	56
1.13.3	Reacción álcali-silicato	57

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1	Caracterización física y química de los compósitos	58
2.1.1	Análisis químico por vía húmeda	58
2.1.2	Difracción de Rayos X (DRx)	59
2.1.3	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	60
2.2	Prueba de resistencia a los sulfatos	61
2.2.1	Metodología para la prueba de resistencia a los sulfatos	61
2.2.2	Preparación de muestras	62
2.2.3	Resistencia a la compresión	63
2.2.4	Materiales para la prueba de resistencia a los sulfatos	65
2.2.5	Medición del cambio de longitud de la prueba de resistencia por sulfatos	65
2.2.6	Condiciones del medio para el ataque de sulfatos	66
2.3	Prueba de reactividad al álcali agregado	67
2.3.1	Metodología para la prueba del álcali agregado	67
2.3.2	Preparación de las muestras	68
2.3.3	Materiales para la prueba de reactividad al álcali agregado	69
2.3.4	Medición del cambio de longitud de la prueba de álcali agregado	69
2.3.5	Condiciones del medio para la reactividad al álcali agregado	71

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1	Caracterización física y química de los compósitos	72
-----	--	----

3.1.1	Análisis químico por vía húmeda	72
3.1.2	Difracción de Rayos X (DRx)	74
3.2	Prueba de resistencia a los sulfatos	76
3.2.1	Resultados de la determinación de la cantidad de agua requerida	76
3.2.2	Resistencia a la compresión	77
3.2.3	Análisis de los resultado de la resistencia a la compresión de los compósitos cementantes base escoria de alto horno	79
3.2.4	Comportamiento de los compósitos cementantes en una solución de sulfato de magnesio	81
3.2.5	Difracción de Rayos X (DRx) de las barras en una solución de sulfato de magnesio	85
3.2.6	Microscopia estereográfica de las barras en una solución de sulfato de magnesio	88
3.2.7	Microscopia electrónica de barrido (MEB) de las barras en una solución de sulfato de magnesio	91
3.2.8	Microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) de las barras inmersas en una solución de sulfato de magnesio	94
3.2.9	Medición de la longitud de las barras en una solución de sulfato de sodio	96
3.2.10	Difracción de Rayos X (DRx) de las barras en una solución de sulfato de sodio	99
3.2.11	Microscopia estereográfica de las barras en una solución de sulfato de sodio	102
3.2.12	Microscopia electrónica de barrido (MEB) de las barras en una solución de sulfato de sodio	104
3.2.13	Microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) de las barras inmersas en una solución de sulfato de sodio	107
3.3	Reactividad al álcali agregado	109
3.3.1	Resultados de la determinación de agua requerida	109
3.3.2	Resultados del cambio de longitud de las barras	110
3.3.3	Análisis petrográfico	112
CONCLUSIONES		114
BIBLIOGRAFIA		116

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	LEYENDA	PÁGINA
1	Preparación de las materias primas para la fabricación de cemento Pórtland	10
2	Clinkerización de la harina de crudo	12
3	Las partículas alargadas azul- verde es la fase alita, las partículas rojo- naranja es la fase belita, las partículas brillantes que reflejan la ferrita y rosada – gris aluminato, presumiblemente C3A	13
4	Proceso de molienda del clinker	15
5	Cemento compuesto y algunos de sus componentes	29
6	Subdivisión de los cementos hidráulicos	30
7	Composición química aproximada de los materiales alternativos	32
8	Mecanismo del ataque por sulfato de sodio	43
9	Mecanismo de ataque por sulfato de magnesio	46
10	Deterioración del concreto	49
11	Gráfica del contenido de álcalis en el concreto	55
12	Establecimiento del contenido de álcali promedio	56
13	Difractómetro de Rayos X D8 Focus	59
14	Microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL 6360LV	60
15	Diagrama experimental	61
16	Moldes de cubos y barras	63
17	Cubos y barras en el tanque de curado	64
18	Prensa hidráulica para medir la resistencia a la compresión, Marca Soilest Mod. CI - 7510	64
19	Comparador de longitudes con carátula digital Marca HUMBOLD MFG CO H Mod. 3250	66
20	Diagrama Experimental	67
21	(a) Microscopio petrográfico y (b) Microscopio estereográfico Mod. Discovery V8	70
22	Análisis de DRX de la Escoria Granulada de Alto Horno (EGAH)	76
23	Resistencia a la compresión de los diferentes compósitos	80
24	(a) Comportamiento de los compósitos cementantes y el cemento clase H en sulfato de Magnesio $MgSO_4$, (b) Comportamiento de la EGAH activada al 2% y 5% de NaOH y el cemento clase H	84
25	Difractograma del cemento clase H y los compósitos cementantes base escoria de alto horno (1) Cemento H, (2) 80% CEM – 20% EGAH, (3) 60% CEM-40% EGAH, (4) 40% CEM-60%	87

	EGAH, (5) 20% CEM-80% EGAH.	
26	Difractograma del cemento clase H (1) y la escoria granulada de alto horno (EGAH) activada al 5% de hidróxido de sodio (NaOH) (2) y al 2% de hidróxido de sodio (NaOH) (3).	88
27	Fotografía de las composiciones estudiadas en una escala 1:100 mm.	89
28	Microfotografía el compuesto cementante 40% CEM – 60% EGAH expuesto a una solución de sulfato de magnesio (MgSO ₄) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de 23 ° C ± 2 ° C con una humedad relativa del 50%.	90
29	Microfotografía de la EGAH activada alcalinamente expuesta a una solución de sulfato de magnesio (MgSO ₄) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de 23° C ± 2° C con una humedad relativa del 50%.	91
30	Microfotografía del CEM H expuesto a una solución de sulfato de magnesio (MgSO ₄) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de 23° C ± 2° C con una humedad relativa del 50%.	91
31	Microfotografía del cemento clase H (a) de un poro y (b) depositación de la etringita dentro del poro.	92
32	Microfotografía de la escoria de alto horno activada alcalinamente con hidróxido de sodio al 5% Peso; (a) superficie de la escoria y (b) agujas de etringita.	93
33	Microfotografía del compuesto cementante 60% CEM-40% EGAH;(a) interior de un poro y (b) aguja de etringita.	93
34	Análisis EDS del poro de cemento clase H	95
35	Análisis EDS de la escoria granulada de alto horno (EGAH) activada alcalinamente con hidróxido de sodio al 5% peso.	96
36	Comportamiento de los compósitos cementantes base escoria de alto horno en un medio de Na ₂ SO ₄	98
37	Difractograma del cemento clase H y los compósitos cementantes base escoria de alto horno. (1) CEMENTO H, (2) 80% CEM – 20% EGAH, (3) 60% CEM-40% EGAH, (4) 40% CEM-60% EGAH, (5) 20% CEM-80% EGAH.	101
38	Difractograma del cemento clase H (1) , la escoria granulada de alto horno (EGAH) activada al 5% del hidróxido de sodio (NaOH) (2) y al 2% de hidróxido de sodio (3)	102
39	Fotografía de las composiciones estudiadas en una escala 1:100 mm.	103
40	Microfotografía del compuesto 80% CEM-20% EGAH expuesto a una solución de sulfato de sodio (Na ₂ SO ₄) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de de 23° C ± 2° C con una humedad relativa del 50%.	104
41	Microfotografía de la EGAH activada alcalinamente expuesta a una solución de sulfato de sodio (Na ₂ SO ₄) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de 23° C ± 2° C con una humedad relativa del 50%.	104

42	(a) Microfotografía de las superficie del cemento clase H; y (b) ampliación de los cristales formados.	105
43	(a) Microfotografía del poro del compuesto 60% CEM- 40% EGAH;(b) cristales de yeso y etringita.	105
44	(a) Superficie de la EGAH activada al 5% de NaOH; (b) formación de pequeñas fibritas de yeso	106
45	Análisis EDS del cemento clase H	107
46	Análisis EDS del compuesto 60% CEM-40% EGAH	108
47	Análisis EDS de la EGAH	108
48	Expansión promedio de los compósitos cementantes en la prueba de reactividad al álcali agregado	111
49	Microfotografía del compuesto 60% CEM-40% EGAH. Con un tamaño de 0.035 mm. Con una temperatura de $38^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ con una humedad relativa no menor del 50%.	113
50	Microfotografía de la EGAH activada alcalinamente. Con un tamaño de 0.05 mm. Con una temperatura de $38^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ con una humedad relativa no menor del 50%.	113

ÍNDICE DE TABLAS

No.	LEYENDA	PÁGINA
1	Composición típica de la EGAH	18
2	Tipos de cemento y sus componentes	24
3	Características especiales del cemento	25
4	Resistencia inicial y normal del cemento	26
5	Clasificación general de los cementos	27
6	Clasificación de los cementos de acuerdo a la norma ASTM C 1157	30
7	Clasificación de las rocas y minerales que pueden reaccionar con los álcalis del hormigón.	52
8	Compósitos preparados	62
9	Concentraciones de las soluciones	66
10	Granulometría del vidrio pyrex	68
11	Composición del cemento	73
12	Composición de la EGAH	74
13	Cantidad de agua requerida	77
14	Resistencia a la compresión en MPa	78
15	Cantidad de agua requerida	110
16	Medición de las barras	110

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción
C_3S	Silicato Tricalcico (Alita)
C_2S	Silicato Dicalcico (Belita)
C_3A	Alumintato Tricalcico (Aluminato)
C_3AF	Aluminato Tetracalcico (Ferrita)
SiO_2	Óxido de Silicio
CaO	Óxido de Calcio (Cal)
Al_2O_3	Alúmina
MgO	Óxido de Magnesio
$Ca_3Mg(SiO_4)_2$	Merwinita
Na_2SO_4	Sulfato de Sodio
$MgSO_4$	Sulfato de Magnesio
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 25 H_2O$	Etringita
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Yeso
$Ca_{1.5} SiO_2 \cdot 3.5 x H_2O$	Gel
C - H - S	
EGAH	Escoria Granulada de Alto Horno
CPO	Cemento Pórtland Ordinario
SiO_2	Silicato Tricalcico (Alita)
CaO	Silicato Dicalcico (Belita)
Al_2O_3	Alumintato Tricalcico (Aluminato)
MgO	Aluminato Tetracalcico (Ferrita)
$Ca_3Mg(SiO_4)_2$	Óxido de Silicio
Na_2SO_4	Óxido de Calcio (Cal)
$MgSO_4$	Alúmina
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 25 H_2O$	Óxido de Magnesio

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio de la durabilidad de los compósitos cementantes base escoria granulada de alto horno (EGAH) y los cementos clase H, empleando pruebas de resistencia a los sulfatos (basada en las normas ASTM C 1012 y NMX C 418 ONNCCE 2001) y la reactividad al álcali agregado (basada en las normas ASTM C 227 - 90 y NMX C 180 ONNCCE 200).

Estos fenómenos se estudiaron debido a que un cemento se ve afectado en estos ambientes principalmente. Inicialmente, se realizó la caracterización mecánica de los materiales a fin de determinar su resistencia a la compresión. Posteriormente las probetas se sumergieron en un medio acuoso rico en sulfatos con la finalidad de medir la resistencia al ataque de los mismos. Las soluciones acuosas utilizadas fueron a base de sulfato de magnesio y sulfato de sodio con temperatura controlada de 23° C +/- 2° C y con una humedad relativa del 50%.

Las pruebas tuvieron una duración de 12 meses, evaluándose el cambio de longitud a diferentes edades, el efecto del medio acuoso en la microestructura de los diferentes materiales y los fenómenos de expansión y/o contracción durante la exposición. Los diversos materiales cemento-agregado se sometieron a pruebas de resistencia al álcali agregado para conocer su reactividad alcalina. El agregado utilizado fue vidrio Pyrex. Las probetas del compósito se sumergieron en 800 ml de agua destilada a 38 °

Con el fin de hacer reaccionar el agregado con la humedad presente. Análogamente, se determinó el cambio de longitud de los especímenes. La apariencia de la superficie y las características de las grietas presentes fueron observadas mediante microscopía petrográfica.

Por último, se realizó la caracterización mineralógica de los materiales después del ataque por medio acuoso mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX), con el fin de determinar la degradación de los compósitos cementantes en los ambientes citados.

Los resultados obtenidos muestran que los compósitos cementantes base EGAH activada alcalinamente tienen una expansión de 0.01-0.05%, comparada con una expansión del 0.07% que presenta el cemento clase H. De dicho intervalo se infiere que los compósitos cementantes presentan mayor resistencia al ataque de los sulfatos en comparación con el cemento clase H, reflejándose en una mayor durabilidad. Se propone que un cemento diseñado puede mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia al ataque de sulfatos, si se le adiciona hasta un 40% de escoria granulada de alto horno activada alcalinamente.

ABSTRACT

This work, was focused to analyze the durability of both cement blast furnace slag based –cement composites and Class H, when exposed to sulfate (based on ASTM C 1012 and C 418 NMX ONNCCE 2001); aqueous solutions, as well as alkali aggregates reactivity (based on ASTM C 227 - 90 and C 180 NMX ONNCCE 200).

These were selected since they are the most typical aggressive environment testing that affect cement. The first approach in the experimental stage was the analysis of mechanical characterization of materials, in order to determine its compressive strength. Subsequently, the samples were immersed in an aqueous medium rich in sulfates, with the aim of measuring the resistance to attack by sulfates. Aqueous solutions used were based on magnesium sulfate and sodium sulfate with controlled temperature of 23 ° C + / - 2 ° C and relative humidity of 50%.

Conducted testing and monitoring lasted for 12 months, evaluating the change in length of cement specimens at different ages. The influence of the set aqueous medium affecting the microstructure of different materials and the expansion/ contraction phenomena upend exposition were also studied. The alkali resistance of this work studied cement specimens was conducted using Pyrex glass as aggregate. Composites were immersed in 800 ml distilled water at 38 ° C in order to induce reaction with the moisture present. Similarly, the change in length of the specimen was determined. The general aspect and/ or physical appearance of mayor features of existing cracks were observed by petrographic microscopy.

The mineralogical characterization of the materials after the chemical attack through aqueous medium was analyzed by using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Results revealed that cement composites based on blast furnace slag and granulated blast furnace slag - activated alkaline (EGAH) under go an expansion from 0.01 to 0.05%, as compared with a growth of 0.07% disclosed by the cement Class H. From such an interval it is assumed that cement composites do exhibit larger sulfate attack resistance as compared to cement H -type counter part, leading to a better durability for the composites. From this result it is proposed the fabrication of alternative cement which can disclose improved mechanical properties and sulfate attack, provided a 40% addition of granulated blast furnace – slag, previously alkali – activated.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el término de durabilidad en los cementos se emplea para describir su capacidad de resistencia al ataque químico, raspaduras o grietas provocadas por el medio ambiente sin cambiar las propiedades físicas, químicas y mecánicas.

La durabilidad se relaciona, por lo general con las características resistentes del cemento y se le atribuye principalmente a la resistencia a la compresión. No obstante, en la industria cementera y a lo largo de las investigaciones realizadas^[1-16], se ha demostrado que solo es uno de los aspectos involucrados y no el único para obtener un cemento “durable”.

El tema de durabilidad es complejo, dependiendo de cada situación de exposición y condiciones de servicio. En una especificación particular intervienen diversas variables, como son los materiales y diseño de mezcla, los aditivos, la técnica de producción y el proceso constructivo.

Tomando en cuenta el término de durabilidad, existe una alternativa para que un cemento prolongue su tiempo de vida. Esta consiste en la adición de materiales alternativos inorgánicos tales como: escorias de alto horno, puzolanas naturales, ceniza volcánica, humos de sílice, arcilla calcinada, entre otras, que tienen composición similar a la del cemento.

Estos materiales alternativos son los denominados *cementos alcalinos*^[1] o *compósitos cementantes alcalinos*^[2] que son aquellos que producen la activación alcalina de subproductos industriales, tal es el caso de las escorias de alto horno y/o las cenizas volantes. Estos cementos se obtienen al mezclar dichos residuos y sustancias alcalinas tales como cal, hidróxido de sodio, carbonato de calcio, silicato de sodio, en general las bases fuertes y sales de ácidos débiles^[3,4] los cuales pueden ser incorporados en forma sólida en el proceso de molienda de escoria o preferiblemente en forma de solución en el proceso de producción y mezclado del concreto. Se caracterizan por presentar unas elevadas resistencias mecánicas y no requerir en su elaboración los elevados consumos energéticos que son esenciales en el proceso de fabricación de los cementos Portland además de otras propiedades, bajo calor de hidratación, resistencia al ataque químico, menor permeabilidad, resistencia a temperaturas elevadas, etcétera, las cuales en general son función del tipo de escoria y activante, de las proporciones de mezcla, entre otros factores^[1-6].

Las escorias de alto horno son materiales conocidos en el ámbito de la construcción y utilizados como adición activa para la elaboración de distintos cementos y hormigones en mezclas con cemento y activadas alcalinamente^[6]. El principio en el que se basa la activación alcalina de escorias fue propuesto por Purdon^[7] en 1949, pero fue en los años 60's

cuando Glukhovsky^[7] y Wang ^[3] desarrollaron los primeros cementos y morteros de escorias activadas alcalinamente. A partir de los 70 ´s, y fundamentalmente en los 90´s, el interés por los cementos activados alcalinamente fue creciendo en Europa y en otros países como China, India, Japón y Estados Unidos^[1,9].

Por tal motivo, el objetivo de esta investigación es dar a conocer, de manera general, el desempeño mecánico y de durabilidad de los compositos cementantes producidos utilizando como cementantes escoria granulada de alto horno y cemento clase H; como activante hidróxido de sodio (NaOH).

JUSTIFICACIÓN

La fabricación de los cementos Pórtland es un proceso industrial altamente contaminante y energéticamente muy costoso^[2]. La producción de una tonelada de cemento genera aproximadamente una tonelada de CO₂; se estima que en el primer cuarto del siglo XXI las emisiones de CO₂ procedentes de la industria cementera, podrían alcanzar los 3.500 millones de toneladas, este valor estaría incrementando con el producido en otras actividades industriales, tales como la industria del transporte o de energía. La fabricación de cementos Pórtland también implica el consumo de una gran cantidad de energía (>750 Kcal/ Kg.) ya que se precisan temperaturas muy altas (1500° C) para que se completen las reacciones químicas que conducen a la formación del clínker del cemento Pórtland. Para obtener esta energía se utilizan combustibles fósiles cuya combustión incrementa el problema de la contaminación de ambiente, por la emisión de óxidos de azufre y nitrógeno junto al CO₂^[1].

Por todo esto, el estudio y el desarrollo de materiales de construcción alternativos a los cementos Pórtland tradicionales, en cuya fabricación no se emitan gases contaminantes y se obtenga un apreciable ahorro

energético, constituye una línea de investigación de gran interés científico y tecnológico a escala mundial.

El empleo de escorias granuladas de alto horno (EGAH) tiene como ventaja particular en la industria cementera reducir el consumo energético y la emisión de gases a la atmósfera. Sus características químicas y mecánicas aportan una alternativa para aprovechar los materiales de desecho siderúrgico como materia prima. Para lograrlo se debe tener un agente de activación idóneo para hacer de la escoria un material cementante.

Es sabido que el Cemento Pórtland se ha utilizado para la construcción en el mundo. Sin embargo, cada día se hace más evidente la necesidad de incrementar las alternativas disponibles entorno a los sistemas cementantes; las exigencias ambientales, económicas, energéticas y técnicas así lo imponen.

Ante esta necesidad, desde hace dos décadas se iniciaron los trabajos en el campo de la activación alcalina de materiales silicoaluminosos (cenizas volantes, metacaolín, escoria de alto horno, etc.); materiales capaces de fraguar y endurecer en medios fuertemente básicos.

Desde esta perspectiva, se han abordado las siguientes líneas de investigación:

1. Establecimiento de las bases en las que se sitúa la síntesis de estos materiales. [8]
2. Estudios entorno a las etapas y mecanismos de activación. [9]

3. Caracterización física, química, mecánica y mineralógica del nuevo material. [2]
4. Desarrollo de hormigones de escoria activada. [3]
5. Estudios de compatibilidad entre el cemento Pórtland y el cemento alcalino.[1]

Entre los logros más importantes conseguidos hasta el momento hay que destacar los siguientes:

Se han establecido intervalos funcionales de variación de los parámetros básicos que influyen en las reacciones de activación de los materiales de partida.

Se ha identificado al principal producto de reacción de la activación alcalina del metacaolín y las escorias de alto horno: silicoaluminato alcalino hidroxilado, amorfo a los rayos X, con una estructura tridimensional en la que los átomos de silicio y aluminio se encuentran distribuidos al azar a lo largo de cadenas unidas entre sí. Las cadenas dejan pequeños espacios para acomodar a los cationes alcalinos que actúan como compensadores de carga^[8]. Además se ha desarrollado un conjunto de hormigones, exentos de cemento Pórtland, con extraordinarias propiedades adherentes y con una capacidad de evolución mecánica superior a la de los hormigones tradicionales^[3].

Los últimos trabajos sobre las cenizas volantes se basan en el desarrollo de cementos alternativos (cementos alcalinos), morteros y cementos de escorias activadas alcalinamente, mecanismos y cinética de activación, caracterización de productos de reacción, propiedades y características

de estos cementos y morteros, durabilidad, efecto de aditivos orgánicos en la mejora de sus propiedades^[2].

Los resultados mas recientes demuestran que es posible “diseñar” sistemas cementantes basados en mezclas de 30% de clínker Pórtland y 60% de escoria granulada de alto horno cuya evolución mecánica a temperatura ambiente es equiparable a la de los cementos Pórtland de máxima calidad^[1].

Por lo anterior, el uso de la escoria granulada de alto horno (EGAH) tiene una aportación importante en la fabricación de cemento Pórtland dado que cuando se presenta en forma vítrea presenta propiedades mecánicas comparativas con este tipo de cemento por tal motivo la presente investigación aborda el tema de la durabilidad del cemento clase H (cemento especial para la cementación de pozos petroleros) con escoria granulada de alto horno activada alcalinamente con hidróxido de sodio como material alternativo para incrementar las propiedades mecánicas; esta investigación se basa en las normas NMX C 418 ONNCCE 2001^[10], NMX C 180 ONNCCE 2001^[11] y NMX C 061 ONNCCE 2001^[12].

Capítulo 1 ---

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

1.1. Cemento Pórtland

El cemento Pórtland es un material artificial de muy compleja estructura, que en contacto con el agua se transforma en una serie de productos coloidales y microcristalinos que, paulatinamente, por modificaciones en su estructura coloidal y crecimiento entrelazado de cristales producen el endurecimiento y le proporcionan su carácter hidráulico.

Todas estas transformaciones están sujetas a determinadas condiciones geológicas, ya que las masas que se obtengan al mezclarlo con agregados finos, gruesos y agua, deberán ser plásticas y tabajables antes de alcanzar rigidez, durante un periodo de tiempo que no deberá ser tan corto que limite su manipulación, ni tan largo que demore el proceso constructivo.

De acuerdo con la norma Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE ^[10] el cemento se define como: "Material inorgánico finamente molido, que amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua".

1.2. Proceso de Fabricación

El proceso de fabricación^[13] del cemento Pórtland puede dividirse en tres etapas para su producción:

1ª etapa: Preparación de las materias primas.

2ª etapa: Clinkerización.

3ª etapa: Molienda.

1.2.1. Primera etapa: Preparación de las materias primas.

Las materias primas para la fabricación del cemento Pórtland son las siguientes:

- Caliza
- Sílice
- Alúmina
- Óxido de hierro

Estas materias primas se extraen de canteras, posteriormente, se cargan y transportan en camiones de gran tonelaje a las trituradoras donde son fragmentadas hasta un tamaño aproximado de 50 mm.

Una vez triturada la materia prima se dosifican de manera controlada con básculas y se introduce de manera prehomogénea en los molinos de bolas para obtener un tamaño aproximadamente de -200 mallas. La Figura

1 muestra la preparación de las materias primas para la fabricación del cemento Pórtland.

El material que sale del molino, llamado "harina de crudo", es muy fino y se almacena en silos cerrados donde se lleva a cabo un proceso de homogeneización por medio de la introducción de aire a presión a través del fondo del silo.

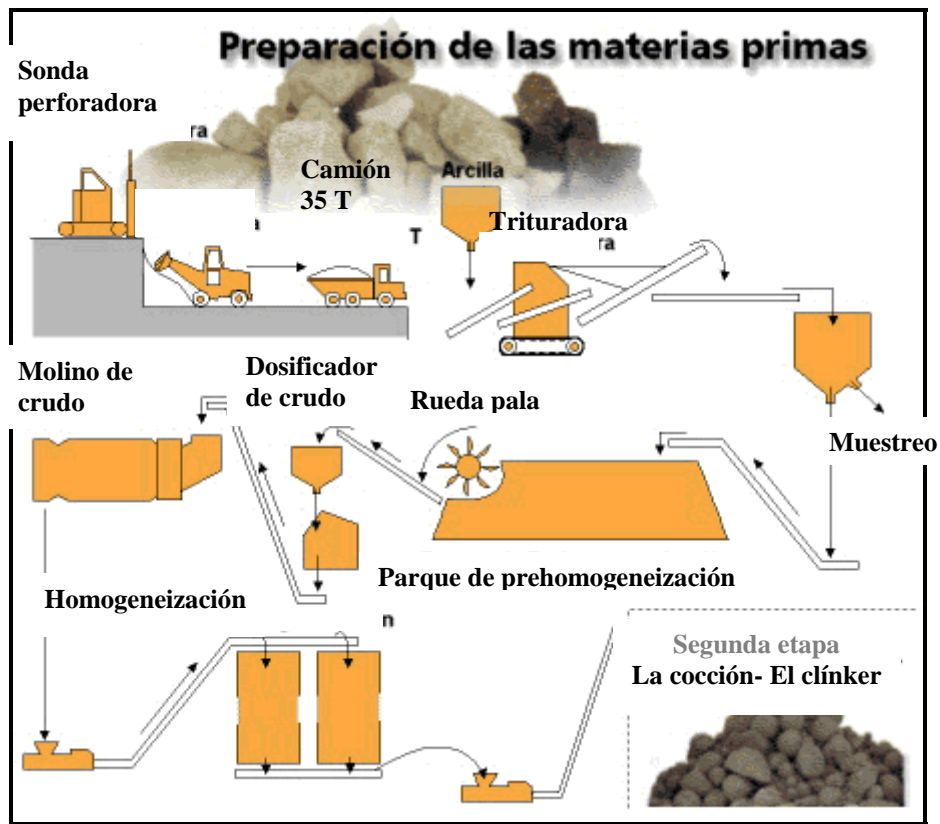


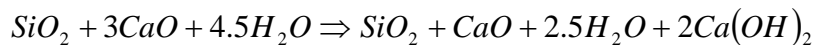
Figura 1. Preparación de las materias primas para la fabricación del cemento Pórtland [14]

1.2.2. Segunda etapa: Clinkerización

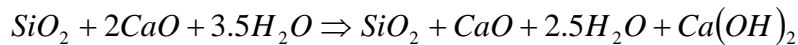
La harina de crudo se introduce en el horno (kiln), el cual mide aproximadamente 50 m de longitud y de 3-5 m de diámetro al alcanzar una temperatura alrededor de 1000° C, el crudo se seca, se deshidrata y finalmente se descarbonata.

Dentro del horno, el crudo sigue aumentando de temperatura hasta alcanzar un máximo de 1450° C. A esta temperatura se llevan a cabo una serie de reacciones, las cuales forman al cemento, estas son:

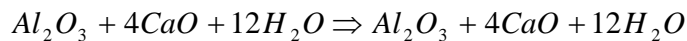
- Silicato tricalcio (Alita) (1)



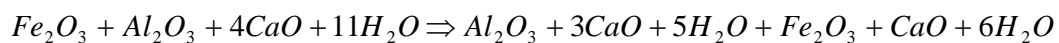
- Silicato dicalcico (Belita) (2)



- Aluminato tricálcico (Aluminato) (3)



- Ferroaluminato tetracálcico (Ferrita) (4)



El material que sale del horno tiene aspecto de gránulos redondeados y se conocen con el nombre de "clinker". Con el objetivo de "mantener" su estructura cristalina y estabilizar los componentes formados a 1450° C, el clinker se enfría rápidamente con aire por debajo de los 120° C, (Figura 2).

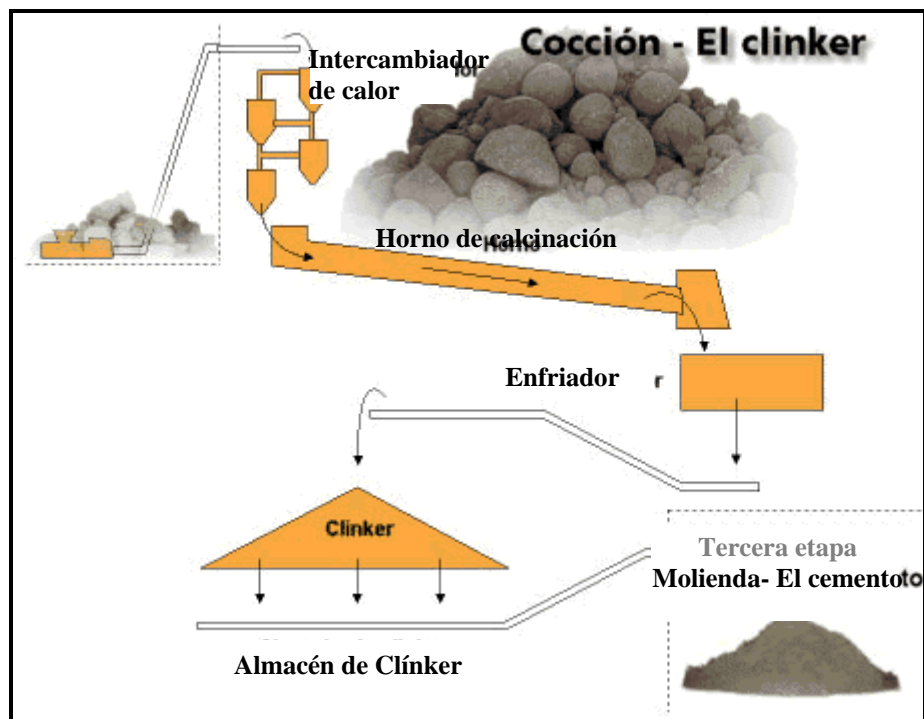


Figura 2. Clinkerización de la harina de crudo. ^[14]

El principio de la clinkerización de cemento Pórtland, se asemeja a un proceso geológico de metamorfismo de alto grado, de sedimentos calcáreos y arcillosos íntimamente mezclados, con reacciones en estado sólido, dando origen a nuevos minerales.

Mineralógicamente hablando, los gránulos de clinker están formados por una masa de cristales microscópicos incrustados en una masa vítrea.

Los componentes cristalinos son los silicatos bicálcico y tricálcicos que aparecen también como fenocristales (minerales que cristalizan a elevadas temperaturas relativamente grandes en orden de centímetros^[15]) en el vidrio formado por el aluminato y el ferroaluminato de calcio, que en parte también suele aparecer como un monocristal.

El porcentaje de fase vítrea es variable según la velocidad de enfriamiento que ha sufrido el clinker, la cual puede llegar a desaparecer, por haber cristalizado totalmente los aluminatos y ferroaluminatos de calcio.

Observando con un microscopio mineralógico, Figura 3, superficies pulidas de clinker con luz reflejada y atacando la superficie con reactivos apropiados, se puede diferenciar claramente los componentes formados en grandes cristales bien definidos, en el seno de la matriz de cemento.

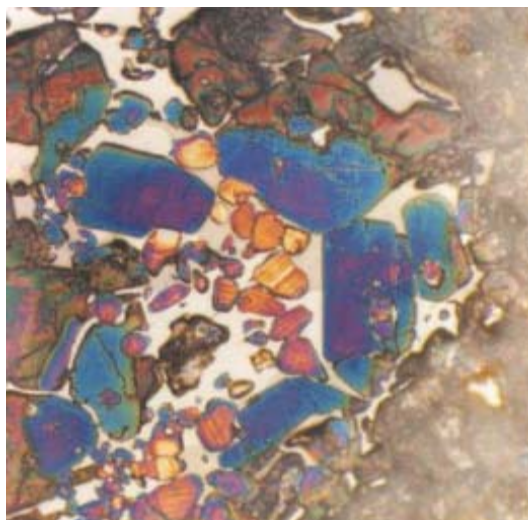


Figura 3. Las partículas alargadas azul-verde es la fase alita, las partículas rojo- naranja es la fase belita las partículas brillantes que reflejan la ferrita y rosado-gris aluminato, presumiblemente C₃A. [13]

La alita, está presente como el silicato tricálcico puro, difiere en su estructura y polimorfismo. Presenta hasta 3 % de componentes menores, sustituyendo el Ca o Si dentro de la red cristalina. Estos cristales tienen forma rectangular o hexagonal.

La belita está presente como silicato dicálcico mostrada en la reacción 2. Presentando un polimorfismo entre *alfa prima*, *beta* y *gamma*. En el clinker

se encuentra estabilizado en forma **beta** por la inclusión de iones extraños en la red cristalina. La forma **alfa** que es estable a 1420° C, se transforma en **beta** durante el proceso de enfriamiento dentro del horno. Los cristales tienen forma redonda, a veces dispersos y otros agrupados en zonas.

La belita secundaria, que aparece rodeando los cristales de alita cuando la descomposición es intensa, adopta la forma ameboidea.

La celita, constituye la materia intersticial, se diferencia en que es blanca y está presente como ferroaluminato tetracálcico (reacción 3), y oscura cuando está como aluminato tricálcico, quedando mezclas eutécticas estables y semejantes a sustancias o compuestos puros.

1.2.3. Tercera etapa: Molienda

Después de enfriar el clinker, éste pasa por un quemador y se almacena. Desde este depósito, el clinker es conducido a la molienda de cemento, en un molino de bolas, con un separador neumático que permite obtener un polvo de alta superficie específica. El proceso se muestra en la Figura 4, donde describe el proceso de molienda del clinker.

En esta etapa de molienda y mediante máquinas automáticas, se adicionan los agregados requeridos, tales como: escorias de alto horno, sílice condensada, puzolana, cenizas volantes y caliza, también se adicionan componentes minoritarios y regulador de fraguado, según el tipo de cemento requerido.

Una vez producido el cemento y almacenado se suministra en sacos de 50 o 25 Kg, o a granel (en camiones cisternas de aprox. 25 ton).

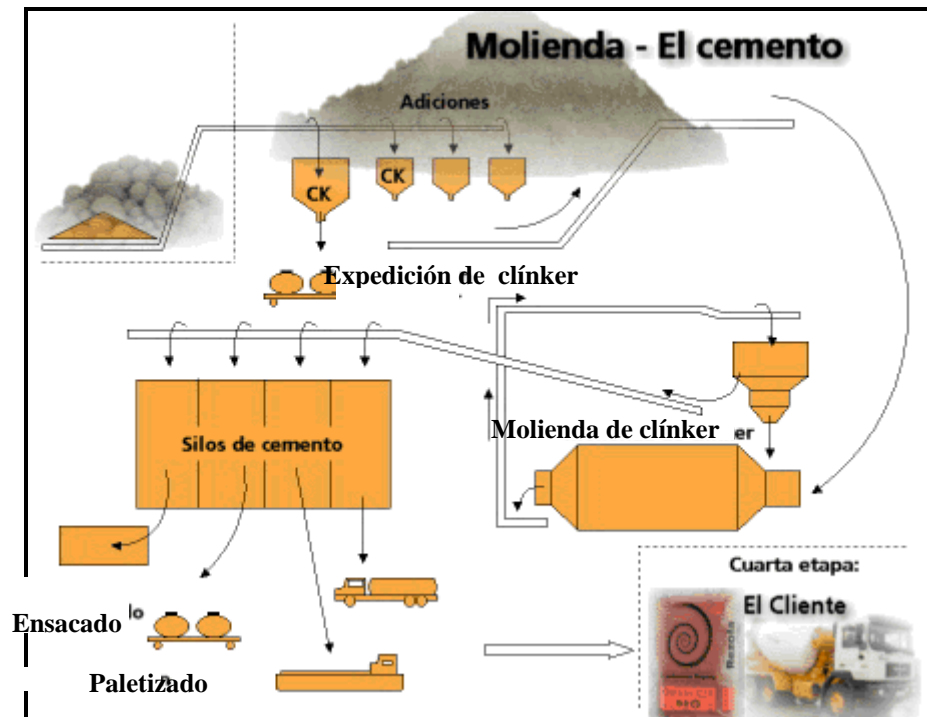


Figura 4. Proceso de molienda del clínker. [4]

1.3. Escoria de Alto Horno

La escoria granulada de alto horno^[16, 63] (EGAH) es un subproducto no metálico obtenido de la industria siderúrgica producida al añadir un flujo de piedra caliza al mineral de hierro para eliminar los contaminantes no ferrosos. Contiene principalmente silicatos y aluminosilicatos de calcio y de otras bases que se desarrollan en la fundición simultáneamente con el hierro en los altos hornos. La escoria se forma a una temperatura de aproximadamente 1500° C. Al ser enfriada rápidamente por inmersión en agua, forma un material granular vítreo parecido a la arena. El material granular, el cual es molido a menos de 45 micras, tiene una finura Blaine de

aproximadamente 2000 a 4000 g/ cm². Esta escoria molida áspera y angulosa al entrar en contacto con el agua y con un agente activador, NaOH o Ca(OH)₂, ambos facilitados por el cemento Pórtland, se hidrata y fragua de manera similar al cemento Pórtland. La escoria enfriada al aire no tiene las propiedades hidráulicas que tiene la escoria enfriada por agua.

Las escorias producidas en las siderúrgicas de alto horno pueden utilizarse como agregado del cemento Pórtland. Este componente otorga al cemento mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia, rigidez y durabilidad contra los efectos perjudiciales de agentes químicos, sulfatos y de agua de mar. En Sudamérica, la Siderúrgica Belgo^[16] de Brasil utiliza esta tecnología como parte del programa de reciclaje de residuos industriales del país.

En una siderúrgica, la producción de una tonelada de acero genera aproximadamente media tonelada de escoria, constituida básicamente por óxidos de una elevada energía de formación, que permanecen sin alterarse en el alto horno. Durante la elaboración del acero la escoria constituye el medio adecuado por el cual las impurezas son separadas del metal líquido, logrando la composición deseada de éste. Una vez cumplida su función la escoria es evacuada para evitar la contaminación del acero, después pasa a un estado de vitrificación adquiriendo las propiedades que la caracterizan como material reutilizable.

Después de la segunda guerra mundial^[17], se comenzó a utilizar cementos de escoria, especialmente en Alemania, Francia y Bélgica. Posteriormente, su fabricación se extendió a los países productores de acero. En Bélgica y

Holanda alcanzó un 20% en la producción de cemento con escoria. Y en los países al Este de Europa y en Rusia, la escoria constituye un 30% de la producción de cemento.

En Latinoamérica el primer país en producir cementos con escoria fue Brasil, a partir de 1952. En Chile, Venezuela y en Perú se utilizó la escoria como adición a partir de 1976.

Desde 1972 se comenzó a utilizar la escoria como materia prima para la cementación de pozos petroleros debido a que existe una buena compatibilidad reológica entre la lechada y los pozos de perforación, además de que las propiedades de fraguado de la lechada no resultan afectadas si se contaminan con los lodos de perforación^[18,19]. En 1991 se realizó la primera publicación donde se realiza la cementación de pozos petroleros, sin embargo; estos estudios presentan un panorama general y superficial dejando muchas variantes por investigar.

1.3.1. Composición química y mineralógica de la escoria

1.3.1.1. Composición química

La composición química de la escoria puede variar dependiendo de la naturaleza del mineral, la composición del flujo de cal, coque y el arrabio en cuestión.

Las escorias presentan un contenido aproximado de 30-50% de cal, 28-38% de sílice, 8-24% de alúmina, 1-18% de magnesio, 1-2.5% de azufre y de 1-3% de óxidos de hierro y óxidos de magnesio. Otros componentes

menores son TiO_2 (< 4 por ciento y $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 2$ por ciento). La composición de la escoria debe controlarse dentro de límites relativamente estrechos. La composición típica de la escoria se presenta en la Tabla 1:

Tabla 1. Composición típica de las EGAH^[13]

<i>Compuesto</i>	<i>Medio</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Na_2O	0.39	0.25	0.50
MgO	5.99	3.63	8.66
Al_2O_3	13.29	10.26	16.01
SiO_2	33.48	31.96	37.29
P_2O_5	0.13	0.00	0.34
SO_3	0.04	0.0	0.19
K_2O	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

1.3.1.2. Composición mineralógica

Entre las fases de la escoria se encontraron la merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) y la dioposita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) [13,16]. La merwinita es una fase frecuente en los hornos de la industria siderúrgica, independientemente del grado de cristalización que la escoria alcance. Ambas fases favorecen las estructuras sometidas a altas presiones, debido a la disposición octaédrica y tetraédrica de las moléculas de MgO_6 y SiO_4 en la red cristalina. Otra fase es la sílice, uno de los mayores contaminantes del acero que al combinarse con la cal forma los silicatos $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y CaOAl_2O_3 ; también se encuentran óxidos tales como SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y MgO .

Para ser aprovechable en la preparación de cementos, la escoria requiere un estado vítreo mayor al 90%. Antes de su incorporación al cemento, es necesario caracterizarla para determinar cualitativa y cuantitativamente las fases presentes y su estado de vitrificación.

1.3.2. Activación alcalina de la escoria

En los cementos que contienen escoria; la escoria reacciona más lentamente cuando se adiciona al clinker de cemento Pórtland que la alita, y el desarrollo de resistencia es por lo tanto más lento en la medida que incrementa el contenido de escoria; la trabajabilidad es similar a la obtenida con cementos Pórtland; así mismo, la velocidad de evolución de calor en las etapas primarias y la evolución total de calor se reduce [4,20].

Si a la escoria granulada se le adiciona solo agua, se disuelve una pequeña cantidad de escoria, pero una capa protectora deficiente de

Ca^{2+} se forma rápidamente, e inhibe el resto de la reacción. La reacción continúa si el pH se mantiene suficientemente alto.

Glukhovsky^[7,22] y Wang^[3], propusieron cementos de escoria activados con álcalis, los cuales contienen entre 3.5-5.5 % Na_2O , adicionado usualmente como NaOH o silicato de sodio. Las propiedades deseables incluyen un rápido endurecimiento, desarrollo de alta resistencia, bajo calor de hidratación, baja permeabilidad y buena resistencia al ataque al ataque químico, pero el problema existe con un rápido ajuste con la reacción de los álcalis y una gran contracción después de secarse.

Zeghichi y col.^[23] estudiaron 4 grupos de agentes de activación:

1. Álcalis cáusticos NaOH, KOH.
2. Álcalis carbonatos NaCO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 .
3. NaCl, K_2O .
4. Álcalis sulfatos K_2SO_4 , Na_2SO_4 .

Concluyeron que al usar los agentes de activación, aumenta de 10-60% en la resistencia mecánica del cemento con escoria quedando por encima de la resistencia a la nanoactividad de los sistemas del cemento con escoria.

Por otro lado también concluyeron que es posible sustituir hasta un 50% de escoria sin activadores. Si la cantidad de escoria se aumenta hasta el 80% entonces los agentes de activación son necesarios para obtener una resistencia mecánica aceptable. La activación de la escoria por NaOH

mejora su resistencia mecánica comparada con la obtenida para los demás cementos a un mismo tiempo de fraguado.

Mejía y col.^[24,25,26] analizaron las propiedades mecánicas y de durabilidad, tales como capacidad de absorción de agua, permeabilidad a cloruros, resistencia a los sulfatos y resistencia al fuego de mortero con escoria activada alcalinamente. De sus estudios se confirma que los morteros activados alcalinamente presentan ventajas comparativas con referencia a los morteros de cemento Pórtland y los cementos con escoria, evaluando su desarrollo resistente así como sus propiedades de durabilidad. Para la escoria granulada de alto horno, dependiendo del tipo de activante, es posible obtener materiales de elevada resistencia mecánica a la compresión, buena resistencia a la penetración de los iones cloruro y al ataque por sulfatos. Así mismo, los cementos alternativos producidos con base de EGAH pueden retener porcentajes elevados en la resistencia mecánica inicial con una temperatura de 500° C, por lo tanto se incluyen en la categoría de los materiales refractarios.

Escalante y col.^[27], estudiaron los productos de hidratación y la reactividad de la escoria de alto horno activada con álcalis. Utilizando como activadores silicato de sodio ($\text{Na}_2 \cdot n\text{SiO}_2$), hidróxido de sodio (NaOH), y mezclas de carbonatos, sulfatos e hidróxido calcio y potasio. Comprobando que el mayor producto de hidratación encontrado por todos los agentes activantes fue el gel C-S-H, que para los activadores alcalinos utilizados realizaron estudios de rayos X identificando la presencia de la fase hidrotalcita, también concluyeron que la escoria que reacciona con más intensidad fue la que se activó con NaOH.

Maldonado y col.^[28], realizaron estudios basándose en el ataque de sulfatos en mezclas de escoria siderúrgica activada alcalinamente y en cementos Pórtland ordinarios. Las escorias activadas reportaron estabilidad en los sulfatos y se catalogaron como de alta resistencia en base a la norma ASTM C1012^[29]. De este trabajo se concluyeron que las escorias de alto horno activadas alcalinamente son más resistentes al ataque por sulfatos, que el cemento Pórtland ordinario.

Kurtis y col.^[30] estudiaron la influencia de ciertos tipos de activadores ($\text{Na}_2\cdot n\text{SiO}_2$ y metasilicato de sodio $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en el proceso de hidratación de la escoria, observando que al emplear los activadores después del primer día se presenta la fase C-S-H como principal producto de hidratación, sin importar que tipo de activador se use. Sin embargo, en el caso de la escoria sin activadores, la fase C-S-H se evidenció hasta después de 7 días. Por lo tanto, concluyeron que las escorias se hidratan lentamente con la presencia de activadores.

Los últimos trabajos^[13-30] sobre las escorias de alto horno activadas se basan en el desarrollo de cementos alternativos (cementos alcalinos), cementos y morteros de escorias activadas alcalinamente. Mecanismos y cinética de activación. Caracterización de productos de reacción. Propiedades y características de estos cementos y morteros. Durabilidad. Efecto de aditivos orgánicos en la mejora de sus propiedades. Comportamiento reológico.

1.4. Tipos de cemento

La clasificación de los cementos de acuerdo con la norma ASTM C - 150 es la siguiente^[37]:

Tipo I (normal). Se emplea cuando el concreto no se somete al ataque por sulfatos de la tierra o el agua o se expone a condiciones climáticas severas, como pavimentos, concreto reforzado para construcciones, puentes, etc.

Tipo II (calor moderado o modificado). Se emplea cuando se requiere resistencia al ataque moderado de sulfatos. Este tipo de cemento produce menos calor de hidratación que el tipo I. Se emplea en estructuras tales como: malecones, estribos y paredes de retenido.

Tipo III (Alta resistencia inicial). Se emplea cuando la ganancia de resistencia inicial y la generación de calor es un factor crítico importante. Cuando las formas deben retirarse para rehusarse tan pronto como sea posible. Este cemento permite reducir el tiempo de curado sin pérdida en la resistencia.

Tipo IV. Se emplea cuando la velocidad y la cantidad de calor deben minimizarse. El desarrollo de resistencia en este es menor que para el tipo I.

Tipo V. Se usa cuando la tierra o los mantos acuíferos contienen altas cantidades de concentraciones de sulfato y la estructura podría exponerse a un ataque severo de sulfatos.

Otra forma de clasificar los cementos es basándose en la norma NMX-C-414- ONNCCE-1999 [38] vigente, los cementos se pueden clasificar de acuerdo a sus materias primas mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Tipos de Cemento y sus componentes^[38].

<i>Tipo</i>	<i>Denominación</i>	<i>Componentes (% masa)</i>					
		Principales					Minoritarios
		Clinker Pórtland + yeso	Escoria granulada de alto horno	Materiales Puzolánicos	Humo de sílice	Caliza	
CPO	Cemento Pórtland Ordinario	95-100	-	-	-	-	0-5
CPP	Cemento Pórtland Puzolánico	50-94	-	6-50	-	-	0-5
CPEG	Cemento Pórtland con Escoria Granulada de Alto Horno	40-94	6-60	-	-	-	0-5
CPC	Cemento Pórtland Compuesto	50-94	6-35	6-35	1-10	6-35	0-5
CPS	Cemento Pórtland con Humo de Sílice	90-99	-	-	1-10	-	0-5
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto horno	20-39	61-80	-	-	-	0-5

Los cementos descritos en la Tabla 2 presentan una o más características especiales las cuales se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Características especiales del cemento^[38].

Tipos de cementos	Característica especial	Nomenclatura	Expansión de ataque por sulfatos (% máx.)	Expansión por la reacción a álcali agregado (%máx)	Calor de hidratación (máx.) kJ/Kg (kcal/Kg)	Blancura (mín. %)
			1 año	14 días	56 días	7 días
CPO, CPC, CEG	Bajo calor de hidratación	BCH				
CPO, CPP, CPEG, CPS	Resistente a los sulfatos	RS	0.10		0.060	
CPP, CPEG	Baja reactividad al álcali agregado	BRA		0.020		
CPO	Blanco	B				60

Los cementos también pueden clasificarse por su clase resistente descrita en la Tabla 4.

Tabla 4. Resistencia inicial y normal del cemento^[38].

Clase Resistente	Resistencia a la compresión (Kg/cm ²)				Tiempo inicial de fraguado (min)		Estabilidad en el volumen en autoclave (%)	
	Mín. a 3 días	Mín. a 3 días	Mín. a 3 días	Mín. a 3 días	Inicial Min.	Final Max.	Expansión Máx.	Contracción Máx.
20	--	--	--	--	45	600	0.80	0.20
30	--	--	--	--	45	600	0.80	0.20
30 R	204	204	204	204	45	600	0.80	0.20
40	--	--	--	--	45	600	0.80	0.20
40 R	306	306	306	306	45	600	0.80	0.20
					45	600	0.80	0.20

La letra R indica que el cemento debe cumplir una resistencia inicial especificada a 3 días.

La diferencia entre las normas ASTM C 150 y NMX-C-414- ONNCCE-1999 vigente, se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Clasificación general de los cementos^[38].

Norma ASTM C-150 (Vigente)	Norma NMX-C-414- ONNCCE-1999 (Vigente)
TIPO I	CPO 30, CPO 30R, CPC 30 Y CPC 30R
TIPO II	Cualquier cemento que cumpla con la característica especial BCH y/o RS
TIPO III	CPO 40, CPO 40R y CPC 40R
TIPO IV	Cualquier cemento que cumpla con la característica especial BCH
TIPO V	Cualquier cemento que cumpla con la característica especial RS
BLANCO	CPO o CPC cualquier cemento que cumpla con las característica especial B
ESPECIAL ,BAJO ALCALI Y TODOS LOS TIPOS	Cualquier cemento que cumpla con la característica especial BRA

1.4.1. Cemento clase H

El cemento clase H es utilizado en pozos petroleros y de gas como cemento básico, desde la superficie hasta 2440 m de profundidad tal como esta diseñado del pozo. Está certificado por API 10-A^[31] siendo este el más complejo de los cementos Pórtland.

Otro uso del cemento clase H es en la extracción de petróleo para el revestimiento de las paredes del pozos, con el principal objetivo de fijar correctamente la tubería de explotación^[32].

Las temperaturas y presiones a las cuales se efectúan normalmente las cementaciones son superiores a 150 °C y 150 MPa, a una profundidad muy cercana a los 10,000 m.

Los primeros estudios del cemento clase H datan desde 1950 por la firma Halliburton en Estados Unidos de Norteamérica enfocándose principalmente a la cementación de pozos, posteriormente fue extendida a Alemania, Inglaterra y Francia.

Durante la cementación de los pozos petroleros el cemento se adiciona como lechada (cemento + agua + aditivos) para que se pueda bombear en las profundidades requeridas antes de que se presente el fraguado, bajo condiciones extremas de temperatura y presión en ese punto [33].

La lechada que se utiliza a menudo contiene aditivos, retardadores, dispersantes, densificantes, de controladores de filtrado y de pérdida de circulación, entre otros; los cuales son utilizados para conseguir los requerimientos de comportamiento óptimos; tales como: densidad de la lechada, viscosidad plástica y punto de cedencia, valor del filtrado y tiempo bombeable^[34-35].

1.5. Cementos compuestos

La evolución de la industria cementera ha llegado a la práctica de producción de concreto premezclado, y puesto que las propiedades de cualquier mezcla de concreto premezclado están íntimamente sujetas al desempeño del material ligante, las especificaciones del cemento han evolucionado también en torno a la tendencia de la industria. Aunque desde 1940 se cuenta con la norma ASTM C 150 como especificación estándar para cemento Pórtland en donde se detalla el contenido particular de ciertos elementos y compuestos químicos en el cemento. Sin

embargo, desde 1992 se tiene la norma ASTM C 1157 como especificación estándar para el desempeño de cementos hidráulicos [36].

Esta especificación, permite que la industria hoy en día se vea beneficiada al disponer de mecanismos que permitan desarrollar cementos con miras al desempeño deseado en servicio. Es por ello que se puede contar con "cementos a la medida" o cementos compuestos. Es decir, además del tradicional clinker de cemento Pórtland y yeso, los cementos compuestos incluyen uno o más materiales tales como: Material hidráulico latente, generalmente escoria granulada de alto horno, componentes puzolánicos tales como puzolana natural, ceniza volcánica, humos de sílice, arcilla calcinada, etc., y aditivos inertes como la caliza. La Figura 5 muestra la apariencia física de cada uno de los componentes de los cementos compuestos[36] que a su vez en conjunto se les denomina adiciones.



Figura 5. Cemento compuesto y algunos de sus componentes.

Partiendo de que la norma ASTM C 1157 se enfoca a cementos hidráulicos, es decir, aquellos que fraguan y se endurecen mediante reacción química con el agua y a su vez mantienen su estado sólido y su integridad al ser sumergidas en agua. Esta misma norma también se aplica directamente a los cementos compuestos. La Figura 6 muestra un diagrama de bloques de la subdivisión de los cementos hidráulicos.

La clasificación y nomenclatura de la norma ASTM C 1157 se describe en la Tabla 6.

|Tabla 6. Clasificación de los cementos de acuerdo a la norma ASTM C 1157.

Clasificación	Nomenclatura
Uso general (general construction use)	GU
Alta resistencia a edad temprana a los sulfatos (High early strength)	HE
Resistencia moderada a los sulfatos (moderate sulfate resistance)	MS
Alta resistencia a los sulfatos (High sulfate resistance)	HS
Moderada generación de calor durante la hidratación (Moderate heat of hydration)	MH
Baja generación de calor durante la hidratación (Low heat of hydration)	LH
Adicionalmente se establece la "R" que aplica a cualquier tipo de cemento hidráulico definido que implica baja reactividad con agregados reactivos a los álcalis del cemento.	R

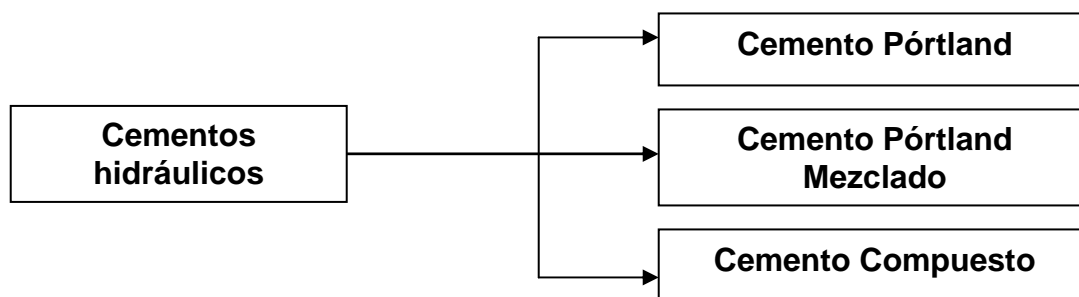


Figura 6. Subdivisión de los cementos hidráulicos

1.6. Producción de Cementos Compuestos

Los cementos compuestos se producen mediante un proceso de molienda conjunta de clinker, yeso, y cierta cantidad de componentes minerales, o bien, mediante un proceso de molienda separada. De igual forma, la mezcla entre los componentes se puede desarrollar mediante un proceso de mezcla tipo Batch el cual otorga gran flexibilidad y uniformidad en la producción, o bien, un proceso de mezcla continua que facilita la logística de almacenamiento. El requisito principal es que las adiciones sean compatibles entre sí para que su comportamiento sea consistente y confiable.

1.7. Materiales alternativos al cemento Pórtland

Los materiales alternativos pueden servir como materias primas o materiales cementosos de reemplazo parcial o total del cemento Pórtland. Parte de la generación de CO_2 proviene de la descarbonatación de carbonato de calcio (CaCO_3) que representa casi el 80 % de la materia prima (0.03 Kg/ Kg cemento en la etapa de clinkerización)^[2].

Por otra parte, es posible utilizar cenizas o escorias como materias primas; ya que estas presentan un carácter adhesivo. Se puede definir un material adhesivo alternativo como aquel que tiene propiedades cementosas, esto es que puede emplearse como sustituto parcial o total del cemento Pórtland. La Figura 7 describe un diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO+MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ con la composición química aproximada de los materiales alternativos.

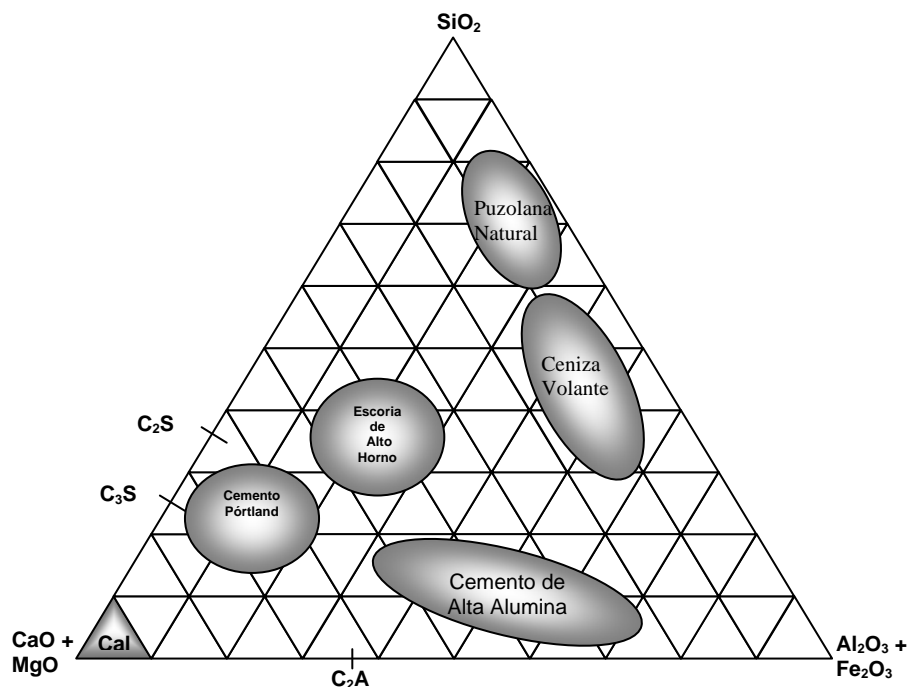


Figura 7. Composición química aproximada de los materiales alternativos. [2]

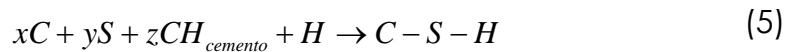
Estos materiales se pueden clasificar en naturales o artificiales, pero su clasificación más adecuada involucra su composición química y es por lo tanto el tipo de productos de hidratación que forman. Se puede decir que existen materiales puzolánicos e hidráulicos.

1.8. Materiales hidráulicos

Los materiales hidráulicos comúnmente se emplean por que contienen escoria de alto horno granulada; sin embargo, es posible emplear escorias de otros procesos como los de aceración, producción de fósforo, cobre, zinc y plomo [16,2].

Pueden considerarse como materiales sintéticos dado que son subproductos. En términos generales requieren de molienda antes de ser empleados como reemplazo del cemento Pórtland.

En la escoria granulada de alto horno, los niveles de sustitución por cemento son del 10 al 90 % y varían según las normas^[10,62]. Al igual que las puzolanas, interacciona con los productos de hidratación del cemento pero la reacción es diferente ya que contiene calcio en su composición química. La reacción que se produce es el gel C-S-H (que es una fase hidratada de silicato de calcio amorfo) y elimina el CH (es el hidróxido de calcio) generado por el cemento es:



Donde

C = óxido de calcio (CaO)

S = óxido de silicio (SiO₂)

H = agua (H₂O)

Para los materiales de reemplazo del cemento Pórtland generalmente se requiere un estado estructural amorfo (como el de los vidrios), esto, que tengan una alta energía interna y por lo tanto son inestables termodinámicamente y muy reactivos químicamente. El elemento básico es el ataque alcalino de los OH⁻ sobre la estructura vítrea para disolverla, con la consecuente combinación con el Ca (OH)₂ y precipitación de productos cementosos tipo C-S-H.

1.9. Materiales cementantes y sus ventajas

El cemento Pórtland al reemplazarse por diversos materiales en su totalidad o parcialmente obtienen mejores propiedades de resistencia y durabilidad. Los materiales como la sílice condensada y la escoria tienen alta resistencia mecánica (120 MPa)^[39].

En los materiales que no usan cemento Pórtland para llevar a cabo las reacciones de hidratación necesitan agentes alcalinos tales como hidróxido de sodio, silicato de sodio y carbonato de sodio. Las propiedades mecánicas resultantes dependen del tipo de agente activante. Generalmente las mejores propiedades se obtienen con silicato de sodio y las más pobres con hidróxido de sodio.

El costo de estos materiales puede implicar ahorros hasta de un 70%, sin embargo la *durabilidad de estos sistemas no está bien definida* y continua en estudio^[2].

Algunas ventajas de estos materiales son:

- Propiedades mecánicas similares o en muchos casos superiores al cemento Portland.
- Incremento de la durabilidad en ambientes químicos agresivos (por ejemplo; agua de mar, pisos en plantas químicas y en pozos petroleros).
- Extensión de la capacidad de producción del cemento cuando se usan como reemplazo (10-90%) sin requerir procesamiento térmico adicional (ahorro de energía y menor contaminación).
- Reducción de acumulación de desechos en tiraderos o rellenos.

Comparando las ventajas obtenidas, las desventajas son de poco peso, pero deben tenerse en consideración en algunos aspectos tecnológicos. En el uso de escorias granuladas de alto horno inicialmente la resistencia mecánica es menor a los productos elaborados con el cemento Pórtland y observando ventajas después de 28 días tales como el incremento en la durabilidad, resistencia al ataque químico, propiedades mecánicas superiores.

Las escorias activadas presentan fluidez y tiempos de fraguado menores que el cemento Pórtland, lo que puede presentar problemas en algunas aplicaciones.

En México se permite agregar alrededor de un 5% del cemento como caliza, escoria, ceniza volante, etc.^[2,27]

1.10. Durabilidad de los cementos

Como se ha mencionado la **durabilidad** ^[40-44] en los cementos, concretos y en los materiales alternativos, es de suma importancia, porque al proponer un material cementante independientemente de su aplicación, se pretende que este mantenga sus propiedades químicas y mecánicas aún después de mucho tiempo.

El término de **durabilidad** en los cementos se puede definir como la capacidad para resistir la acción del medio al ataque químico, raspaduras o grietas manteniendo sus propiedades químicas y mecánicas. La durabilidad está en función del ambiente de exposición o las condiciones de trabajo a las cuales es sometido el material.

Ante la necesidad de minimizar el impacto al medio ambiente y atender los nuevos requerimientos de resistencia y durabilidad, la utilización de los denominados materiales subsidiarios, de tipo natural o artificial (subproductos industriales), para dar lugar a mezclas de tipo binario o ternario con propiedades mejoradas tanto en estado puro como endurecido y producir materiales alternativos ha adquirido cada vez mayor importancia.

En este sentido, no existe un material “durable” por sí mismo, ya que las características físicas, químicas y mecánicas que pudieran ser adecuadas para ciertas circunstancias no necesariamente lo habilitan para seguir siendo “durable”.

Tradicionalmente se asocia la durabilidad a las características resistentes del material y particularmente a su resistencia a la compresión, pero las experiencias prácticas y el avance en las investigaciones en este campo han demostrado que es solo uno de los aspectos involucrados, pero no el único ni el suficiente para obtener un material durable^[40-44].

1.11. Factores que afectan la durabilidad del cemento y del concreto ^[45].

Los factores que afectan la durabilidad del cemento y del concreto, son aquellos que producen el deterioro del mismo. Estos factores se clasifican de la siguiente manera:

1. Congelamiento y deshielo
2. Ambiente químicamente agresivo (ataque por sulfatos)
3. Abrasión
4. Corrosión de metales en el concreto

5. Reacciones químicas en los agregados (reactividad al álcali agregado)

1. Congelamiento y deshielo. Este fenómeno ocurre en los climas en que la temperatura desciende hasta provocar el congelamiento del agua contenida en los poros capilares del concreto. Se caracteriza por introducir esfuerzos internos en el concreto que puede provocar su fisuración reiterada y la consiguiente desintegración.

Este fenómeno se da tanto a nivel de la pasta de cemento, como en los agregados de manera independiente, así como en la interacción de ambos por lo que su evaluación debe abordar cada uno de estos aspectos.

2. Ambiente químicamente agresivo. Usualmente están constituidos por el aire, agua y suelos contaminados que entran en contacto con el cemento o el concreto.

Para que exista alguna posibilidad de agresión, el agente químico debe estar en solución en una cierta concentración y además tener la opción de ingresar en la estructura de la pasta de cemento durante un cierto tiempo, es decir debe haber un cierto flujo de la solución concentrada hacia el interior del concreto y este flujo debe mantenerse un tiempo suficiente para que se produzca la reacción.

Los compuestos que por su disponibilidad en el medio ambiente se producen la mayoría de casos de ataque químico al concreto están constituidos por cloruros y sulfatos.

a) Cloruros

Los cloruros se encuentran en el ambiente en las zonas cercanas al mar, en el agua marina, y en ciertos suelos y aguas contaminadas de manera natural o artificial.

Los cloruros tienen una acción insignificante sobre el concreto desde el punto de vista de la agresión química directa, pero erradamente se le considera en muchas oportunidades causantes del deterioro que es producido por otros agentes.

Los cloruros no tienen la acción perjudicial directa sobre el concreto, sino a través de su participación en el mecanismo de la corrosión de metales embebidos en el concreto, produciéndose compuestos de hierro que al expandirse rompen la estructura de la pasta y agregados. El no entender a cabalidad este fenómeno lleva muchas veces a confusión, pues con frecuencia se descartan materiales con cloruros para su empleo en concreto simple sin ser necesario.

Como nota interesante se debe comentar que para producir concreto no reforzado, se puede emplear incluso agua de mar, si la estructura en cuestión no está sometido posteriormente a humedecimiento que produzca que entren en solución permanente los sulfatos que también contiene el agua marina. Empleando como complemento algún cemento puzolánico, cemento con escoria o que sea resistente a los sulfatos, hay casos más críticos donde se controlaría cualquier tipo de reacción de los sulfatos, ya que estos constituirán el único riesgo potencial de su deterioro.

b) Sulfatos

Los sulfatos que afectan la durabilidad se encuentran usualmente en el suelo. Entran en contacto con el cemento o concreto, en agua de lluvia, en aguas contaminadas por desechos industriales o por flujos en suelos agresivos. Por lo general consisten en sulfatos de sodio, potasio, calcio y magnesio.

Los suelos con sulfatos se encuentran normalmente en zonas áridas. Independientemente de que pueden no estar en muy alta concentración, si se producen ciclos de humedecimiento y secado sobre el concreto, su concentración puede incrementarse y causar deterioro.

El mecanismo de acción de los sulfatos considera dos tipos de reacción química:

1. *Combinación del sulfato* con hidróxido de calcio libre (cal hidratada) liberado durante la hidratación del cemento, formándose Sulfato de Calcio (yeso) de propiedades expansivas.

2. *Combinación de yeso* con el aluminato cálcico hidratado para formar sulfoaluminio de calcio (etringita) también con características de aumento de volumen. Algunos investigadores^[46-48] indican que existe un efecto puramente físico causado por la cristalización de las sales sulfatadas en los poros del concreto con aumento de volumen y deterioro.

3. **Abrasión.** Se define la resistencia a la abrasión como la habilidad de una superficie de concreto a ser desgastada por roce y fricción. Este fenómeno

se origina de varias maneras, siendo las más comunes las atribuidas a las condiciones de servicio, como son el tránsito de peatones y vehículos sobre las veredas y losas, el efecto del viento cargado de partículas sólidas y el desgaste producido por el flujo continuo de agua.

4. Corrosión de metales en el concreto. El concreto, por ser un material con una alcalinidad muy elevada ($\text{pH} > 12.5$), y alta resistividad eléctrica constituye uno de los medios ideales para proteger metales introducidos en su estructura, al producir en ellos una película protectora contra la corrosión. Pero si por circunstancias internas o externas se cambian estas condiciones de protección, se produce el proceso electroquímico de la corrosión generándose compuestos de óxidos de hierro que llegan a triplicar el volumen original del hierro, destruyendo el concreto al hincharse y generar esfuerzos internos.

5. Reacciones químicas en los agregados. Las reacciones químicas en los agregados que pueden producir desintegración han sido y continuarán siendo muy investigadas a nivel mundial en relación a su repercusión en el concreto.

Las reacciones químicas que se presentan en estos agregados están constituidos por la llamada reacción sílice-álcalis y la reacción carbonatos-álcalis.

a) Reacción Sílice-Álcalis

Se produce con algunos agregados del tipo ópalo ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), calcedonia (SiO_2), ciertas formas de cuarzo (SiO_2), andesita y dacita que reaccionan

con los hidratos de calcio del cemento ocasionando compuestos expansivos.

Se han desarrollado varios métodos químicos, físicos y petrográficos para estimar el riesgo potencial de la reactividad, siendo la mejor evaluación la evidencia práctica del empleo de los agregados en concreto sin problemas.

Una de las dificultades para evaluar el riesgo consiste en que el desarrollo del fenómeno es lento, por lo que debe existir evidencia estadística de por lo menos 5 años para poder evaluar en la práctica a algún agregado en particular sobre el que exista duda.

La reacción que se propicia es la del desarrollo de un gel expansivo en la interfase agregado-pasta, que rompe la estructura interna del concreto provocando fisuración y desintegración.

Es importante anotar que además de la reactividad potencial que pueden tener los agregados, deben darse otras condiciones para que se produzca la reacción, como son la calidad particular del agregado en cuestión, alto contenido de álcalis del cemento (superior al 6%), humedad relativa del orden del 80% y en el caso de climas cálidos con temperatura ambiente elevada, la reacción se acelera. Sin embargo se concluye que no es tan fácil que se conjuguen todos los factores a la vez, por lo que este tipo de reacciones no se da con mucha frecuencia.

b) Reacción carbonatos-álcalis

Se produce en algunas piedras calcáreas dolomíticas con un mecanismo que aún no está definido. Aunque aparentemente difiere del anterior pues no se produce ataque a la sílice sino un patrón de fisuración similar.

Mediante el análisis petrográfico y difracción de rayos X es posible establecer el riesgo de reactividad pero se mantienen las mismas consideraciones que en el caso anterior.

1.12. Mecanismo del ataque por sulfatos

Uno de los principales problemas que se presentan en los cementos, es el ataque por sulfatos. Este fenómeno ocurre cuando el cemento es atacado por soluciones con alto contenido de sulfato, ya que este ataque depende del medio al que es expuesto, las consecuencias son: pérdida de la resistencia, expansión, fractura y por último la desintegración. El ataque por sulfatos puede ser:

- Ataque por sulfato de sodio
- Ataque por sulfato de magnesio
- Ataque por sulfato de calcio

1.12.1. Ataque por sulfato de sodio

El ataque por sulfato de sodio ocurre en etapas ^[46]. La expansión provocada por la depositación del sulfato de sodio a través de una capa exterior en el espécimen resulta la formación de grietas en la región interior

del cemento, que está sin cambiar químicamente. Con la inmersión, la capa superficial se desintegra y la solución de sulfato puede reaccionar con los productos de hidratación en el interior de la grieta, resultando la deposición de productos de ataque en esta zona. Ahora, esta zona se hace la zona de expansión, y como resultado surge el rompimiento en el interior del mortero. La Figura 8, muestra el mecanismo de ataque por sulfatos.

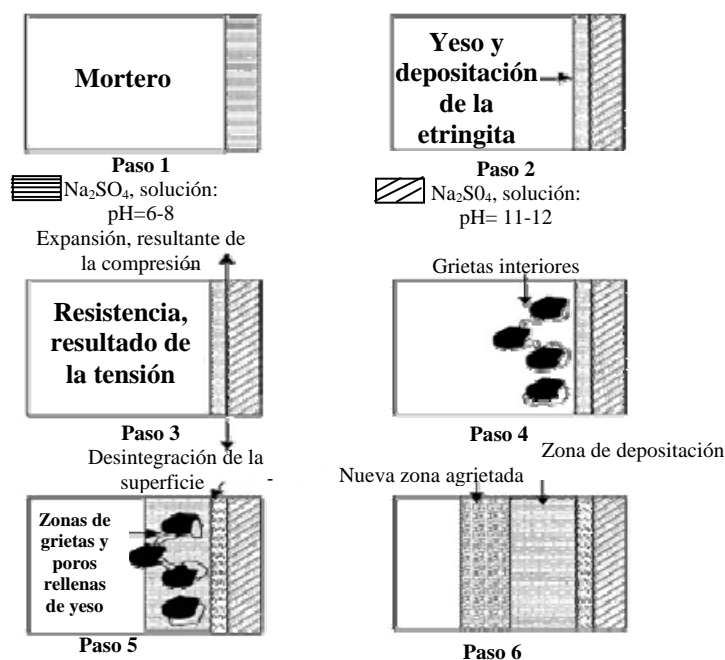


Figura 8. Mecanismo del ataque por sulfato de sodio. [46]

En el paso 1 de la Figura 8, ilustra el mecanismo de ataque por sulfatos, el cual comienza con la inmersión de un mortero en forma cúbica en una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), al ser introducido el mortero que tiene un pH inicial entre 6-8. Pocos minutos después de haber introducido el mortero en la solución, el pH cambia de intervalo a 11-12.

En el paso 2 el pH no cambia, sin embargo, comienza la formación de yeso y etringita en la superficie de la pasta de mortero, donde actúan como una capa exterior que trata de crecer. La mayor parte del cubo de mortero no presenta algún cambio químico y trata de resistir esta expansión.

En el paso 3, una fuerza compresiva resultante se genera en la superficie, mientras que la mayor parte del mortero está sujeta a fuerzas de tensión. Esto causa grietas interiores en el mortero, tal como se muestra en el paso 4.

El yeso principalmente se deposita en los huecos, porque éstos suministran los mejores sitios para llevarse a cabo la nucleación. Por lo tanto, en el paso 5 se forma una nueva región dentro del mortero y se crea una zona de depositación. Esta región trata de crecer, causando una fuerza de tensión al interior del mortero. Es en esta etapa (paso 6), hay tres zonas distintas dentro del mortero: (1) la superficie desintegrada, (2) la zona de la declaración de productos de ataque y (3) la zona agrietada del interior que está químicamente sin cambio alguno.

1.12.2. Ataque por sulfato de magnesio

La penetración de la solución de sulfato ^[47] ocurre por la difusión en la superficie. Con el ataque progresivo y la formación de productos de ataque, como yeso y etringita en la pasta bajo la superficie, resulta la expansión y la pérdida de la resistencia. La expansión también causa agrietamiento en la capa de brucita hidróxido de magnesio - $Mg(OH)_2$, o

MH) en la superficie, y este deja el mortero propenso al ataque directo por la solución de sulfato de magnesio.

En la Figura 9 se ilustra los pasos para el mecanismo de ataque de sulfato de magnesio. El paso 1 representa el estado inicial, introduciendo el mortero en la solución de sulfato de magnesio con pH inicial de 7 -8. El pH de la solución cambia alrededor de 9 y 10 a pocos minutos de haber introducido la muestra. Una capa de brucita (hidróxido de magnesio - $Mg(OH)_2$, o MH) se forma rápidamente en la superficie del mortero debido a la reacción de CH con la solución. La capa de brucita es seguida por una capa de yeso, a menudo esto resulta de la misma reacción sobre el interior de la capa de brucita. Esto se observa en el paso 2. Después de la formación de estas capas superficiales, las soluciones de sulfato traspasan el interior del mortero por difusión.

La formación de yeso y de etringita (que se descompone a yeso secundario en una etapa posterior) en las regiones cerca de la superficie provocan una expansión. La capa se expande como en el caso de sulfato de sodio. Las grietas son creadas en las zonas inalteradas químicamente en el interior del mortero, como se ve en el paso 3.

El nivel del deterioro observado en sulfato de magnesio, en relación con el deterioro físico observado y la expansión medida, no es tan alta como en sulfato de sodio. Como consecuencia del ataque sobre C - S - H, tiene lugar la formación de M - S - H y yeso secundario. Este proceso se observa en el paso 4.

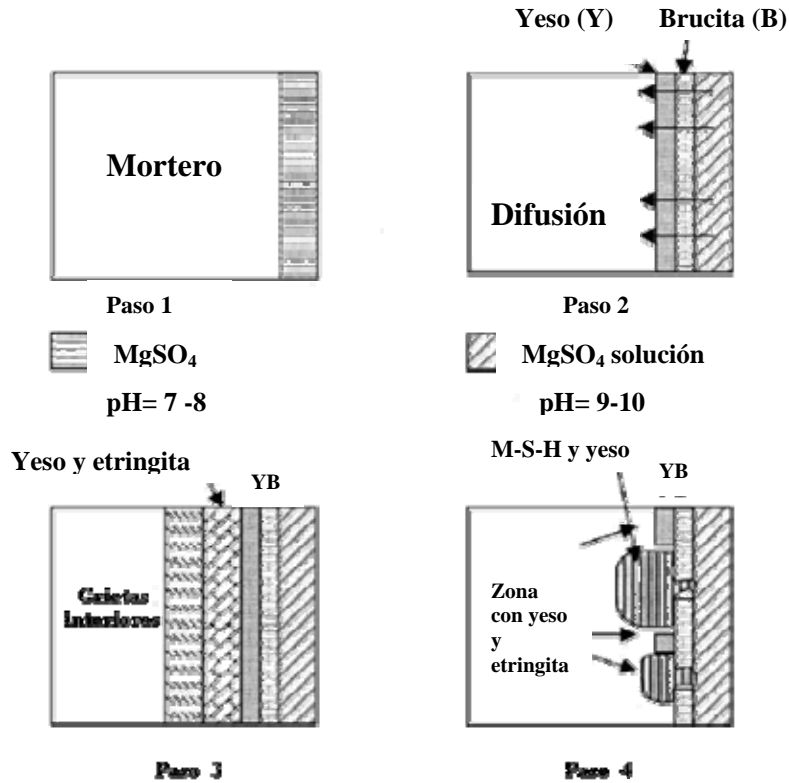


Figura 9. Mecanismo del ataque por sulfato de magnesio. [46]

1.12.3. Ataque por sulfato de calcio

Algunos agregados contienen yeso [46], que puede causar ataque de sulfatos internos. A pesar de tener una solubilidad relativamente baja, cuando este presente el $CaSO_4$ en la solución y también puede atacar al cemento. En este caso, la solución puede proveer todos los iones que son necesarios para causar monosulfatos formando etringita, en todo caso no ocurre ninguna disolución de CH, ni decalcificación de C-S-H.

Cabe mencionar que de los tres ataques por sulfato, el más agresivo y dañino es el ataque por sulfato de sodio.

Actualmente varios investigadores [48-50] analizaron estos mecanismos de ataque, llevando a cabo una serie de modelos mecánicos capaces de evaluar la degradación de un mortero en una solución de sulfatos tomando como referencia la expansión, agrietamiento, relación agua – cemento entre otras.

Atkinson y Hearne^[48], incluyeron la expansión como dato en un modelo mecánico, para evaluar la degradación del sulfato, en la cual el criterio a discutir fue la acumulación de una cantidad crítica de la resistencia a la flexión almacenada en la zona de reacción de los experimentos de ataque de sulfato logrando con esto un modelo predictivo.

Kurtis ^[30] y col., realizaron un análisis estadístico, donde involucraron datos de expansión, tomando en cuenta que la experimentación se lleva a cabo en un largo periodo, llegando a un modelo predictivo, el cual puede indicar el daño por medio de ataque de sulfatos sobre la base química del cemento y las características de la mezcla en la relación agua – cemento (en términos de expansión).

Irassar ^[49] propuso un criterio para la evaluación de la resistencia de sulfatos, en función del “tiempo-agrietamiento”. Donde se empleo la resistencia a la flexión como parámetro de prueba para las diferentes fases del ataque de sulfatos, incluyendo el relleno de poros, grietas, perdida de resistencia y deterioro de la estructura, logrando con esto el estudio detallado del daño que causa el sulfato en el mortero.

Ferraris ^[50] y coll., investigaron los efectos del pH, la concentración de la solución de sulfatos, el tamaño y forma de la muestra. Llegando a la

conclusión de que modelación por elemento finito es una opción para hacer modelos predictivos.

Santhanam ^[46] col., proponen un mecanismo para el ataque de las soluciones de sulfato de sodio y sulfato de calcio, haciendo un análisis por separado, y lo esquematizo por medio de diagramas, como los descritos en las Figuras 8 y 9. Este tipo de estudios tienen un especial interés el cual es predecir el tiempo en el que un material se va a degradar en medios químicamente agresivos y así poder tener una herramienta más para la evaluación de la durabilidad de los materiales cementosos.

1.13. Reactividad al álcali agregado

Una de las causas de deterioro del cemento y el concreto, que ha sido objeto de más estudios en los últimos cuarenta años, es la denominada reacción álcali-agregado, que se origina entre determinados agregados activos y los óxidos de sodio y potasio del cemento. La reacción se inicia en la superficie del agregado y se produce en la interfase con la pasta de cemento, formando un gel que absorbe agua y dilata creando presiones internas que llevan a la rotura del material^[51].

La reacción álcali-agregado comprende los siguientes sistemas:

- Reacción álcali-sílice
- Reacción álcali-silicato
- Reacción álcali-carbonato

El sodio y el potasio pueden reaccionar en presencia de iones OH^- sea con la sílice amorfa (ópalo, calcedonia), sea con los silicatos (granitos, esquistos, feldespatos, micas, basaltos), sea con los calcáreos arcillosos dolomíticos. La reacción de la sílice con los álcalis da nacimiento a sales expansivas, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{OCaO-H}_2\text{O}$ que llevan a la fisuración del concreto.

La reacción álcali-agregado se caracteriza por la presencia de dos zonas alrededor de la mayoría de los agregados fracturados y a lo largo del plano de rotura: Una de ellas externa y oscura, en contacto con los agregados es un gel rico en SiO_2 conteniendo además Ca y K. La otra interna y blanca, está formada por cristales en forma de hojas más o menos dispersas, conteniendo Si, K y Ca.

El agrietamiento, en concretos con restricciones tiene la forma de un "mapa", Figura 10. En concreto armado las fisuras pueden ser paralelas al refuerzo. A través de las grietas se efectúa la exudación de un gel viscoso, que en contacto con CO_2 de la atmósfera endurece con una coloración blanca.

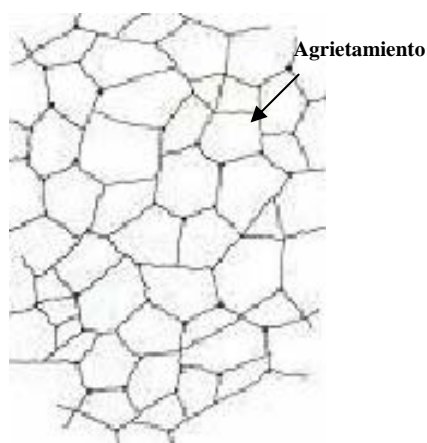


Figura 10. Deterioración del concreto.

Este depósito en la superficie del concreto puede confundirse con el gel del hidróxido de calcio cristalizado y otros productos de hidratación del cemento. Una forma de probar la ocurrencia de la reacción álcali-sílice es el examen microscópico a 50 aumentos de la superficie pulida del gel del interior del concreto. Los análisis químicos no son apropiados para este propósito.

También se ha desarrollado un método para confirmar la presencia del fenómeno, determinando la expansión de muestras extraídas del concreto endurecido, sometidas a elevadas temperaturas y al 100% de humedad relativa.

Pese al tiempo transcurrido, desde los estudios iniciales de Stanton ^[52] en 1940, la reacción álcali- agregado que ha sido descrita en una abundante bibliografía, es insuficientemente conocida, y no se ha llegado a ninguna conclusión sobre los mecanismos de la reacción, de la expansión y la deterioración que origina. Parece ser que conforme se tiene un mayor y más profundo conocimiento del fenómeno, la solución aparece más compleja y difícil, por la diversidad de parámetros que la afecta.

Dentro del limitado conocimiento existente la solución del problema de la reacción álcali-agregado resulta aparentemente obvia, adoptando la alternativa de utilizar agregados reactivos con un cemento Pórtland de reducido porcentaje de álcalis. Sin embargo, esta decisión conviene adoptarla, luego de cuidadoso estudio y habiendo descartado otras opciones.

1.13.1. Reacción Álcali-Sílice:

La reacción álcali-sílice se ha presentado únicamente en algunas regiones del planeta. Se encuentra de manera preponderante en los Estados Unidos de Norteamérica, extendida en la zona central que comprende los estados de Oklahoma, Kansas, Nebraska e Iowa. También en algunas áreas de Australia, Nueva Zelanda, Dinamarca y la India.

En Latinoamérica, no se han presentado reacciones de este tipo, con excepción de algunas localizadas en Brasil y Chile. En Perú, no se conocen casos, pero tampoco se cuenta con un estudio de yacimientos de agregados a nivel nacional.

Estas reacciones se presentan con mayor intensidad en climas cálidos por los siguientes factores: elevada humedad de ambiente; temperatura, en especial de 20° a 40°C; y fisuras previas de contracción plástica.

El Comité 201 del ACI en el documento Guide to Durable Concrete-ACI 201.2R-77 (Reapproved 1982), reproduce la tabla formulada por W.J. Halstead en 1958, para clasificar rocas y minerales naturales y vidrios sintéticos que pueden reaccionar expansiva y destructivamente con los álcalis del hormigón. La Tabla 7 muestra la clasificación de las rocas y minerales que reaccionan con lo álcalis.

Tabla 7. Clasificación de las rocas y minerales que pueden reaccionar con los álcalis del hormigón.

<i>MINERALES Y SUSTANCIAS REACTIVAS</i>	<i>COMPOSICIÓN QUÍMICA</i>	<i>NATURALEZA FÍSICA</i>
Ópalo	SiO ₂ nH ₂ O	Amorfa
Calcedonita	SiO ₂	Microcristalina o Criptocristalina. Fibrosa
Ciertas Formas de Cuarzo	SiO ₂	a) Microcristalina a Criptocristalina. b) Cristalina muy fracturada, en tensión y/o llena de inclusiones
Crisoblaita	SiO ₂	Cristalina
Tridimita	SiO ₂	Cristalina
Vidrios riolíticos, daclíticos, latíticos o andesíticos o productos Criptocristalinos de desvitrificación.	Silica, con pequeñas proporciones de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, Na ₂ O y K ₂ O	Vitrea o criptocristalina como matriz de rocas volcánicas o con fragmentos en tobas
Vidrios silicos sintéticos	Silica con pequeñas proporciones de alumina, álcalis y otras sustancias.	Vitrea
<i>ROCAS PRINCIPALES QUE PUEDEN CONTENER ALGUNO(S) DE LOS MINERALES PRECEDENTES</i>		
Silex Opalinos	Riolitas y Tobas	
Silex Calcedónicos	Dacitas y Tobas	
Silex Cuarzosos	Andecitas y Tobas	
Calizas Silicas	Fillitas	
Dolomitas Silicas	Cuarzos y Cuarzitas	
Esquistos Silicos	Fracturados, en tensión o rellenos de inclusiones	
<i>Observaciones: Puede haber rocas con alguna de las denominaciones anteriores que por no contener minerales precedentes sean inocuas.</i>		

Un método de estudio químico que ha acumulado importantes experiencias para determinar la reactividad potencial de los agregados, es

descrito en la norma ASTM C-289. Sin embargo, los resultados que se obtienen no son claros y en la mayoría de los casos se requiere de otro tipo de ensayos. A pesar de ello, esta norma es de extendida aplicación por la rapidez y facilidad de ejecución, en cuanto mide la reducción de la alcalinidad de una solución de hidróxido de sodio cuando se encuentra en contacto con agregado molido, determinándose la cantidad de sílice disuelta.

El método más concluyente es el que determina la potencial reactividad alcalina de la combinación de cemento y agregado, que ha sido especificado en la norma ASTM G-227. La dificultad de este procedimiento está en que requiere un largo proceso, no menor de 6 meses, para determinar el comportamiento del agregado.

El ensayo en esencia es simple. Consiste en preparar un espécimen prismático del mortero, utilizando el agregado en estudio, con granulometría especificada, y un cemento con contenido de álcalis mayor del 0.6%. Los especímenes se conservan en agua a 38°C, midiéndose su expansión luego de 3 a 6 meses. El agregado se considera reactivo, si el incremento de longitud del espécimen es más del 0.05% en los primeros 3 meses, y de más del 0.1% al término de la prueba.

La norma de cemento del ASTM C-150 y aquellas que la toman como antecedente, como es el caso de la norma ITINTEC, establece que en caso de utilizarse agregados reactivos puede especificarse cementos de bajo contenido de álcalis, limitados al 0.6% y expresado en óxido de sodio según la relación: $\text{Na}_2 + 0.658\text{K}_2\text{O}$. La norma ITINTEC de requisitos de los agregados para concreto, restringe esta exigencia opcional al caso de los

concretos sujetos a la acción de la humedad, en cuanto la reacción ocurre en presencia del agua.

En la última década se ha cuestionado el límite fijado para los cementos de bajo contenido de álcalis, que se considera arbitrario. No todos los álcalis contenidos en el cemento son igualmente disponibles para la reacción. Existe influencia de la forma en que se encuentran los álcalis, sea sal neutra o básica, en la magnitud de la reacción. Por otra parte, los álcalis que actúan sobre los agregados en el concreto pueden provenir, además del cemento de los mismos agregados del agua y de los aditivos.

Estudios experimentales han establecido que la expansión no siempre es proporcional al contenido de álcalis del cemento. En determinadas circunstancias, los cementos con mayor contenido de álcalis no producen siempre la mayor expansión.

A nivel internacional, excepción de los países que siguen la norma ASTM, no se especifica limitación para los álcalis dentro de las normas de cemento, salvo los casos de Bélgica y otros países como Argentina, Brasil que lo aplican a los cementos resistentes a los sulfatos, y la China, India y Alemania a los cementos de escoria.

En los Estados Unidos, la Agencia Federal de Energía ha propuesto la modificación del límite del 0.6%, considerando que este reducido porcentaje obliga a un alto consumo de energía en la producción del cemento. Dentro de este contexto se ha propuesto modificar el contenido máximo de álcalis de 0.9 - 1.1%.

La tendencia actual en Europa, específicamente en Alemania y Dinamarca, y en sectores de los Estados Unidos, tiende a dar más responsabilidad al diseño de mezclas, para la selección del cemento, teniendo en cuenta la reactividad del agregado y el contenido de álcalis por unidad de volumen del concreto.

En estudios efectuados por S. Sprungs [53], adoptando el criterio del contenido de álcalis por m^3 del concreto, se concluye que con toda seguridad, con dosificaciones hasta $320 \text{ Kg}/m^3$ de cemento rico en álcalis, no hay peligro de expansión. Figura 11.

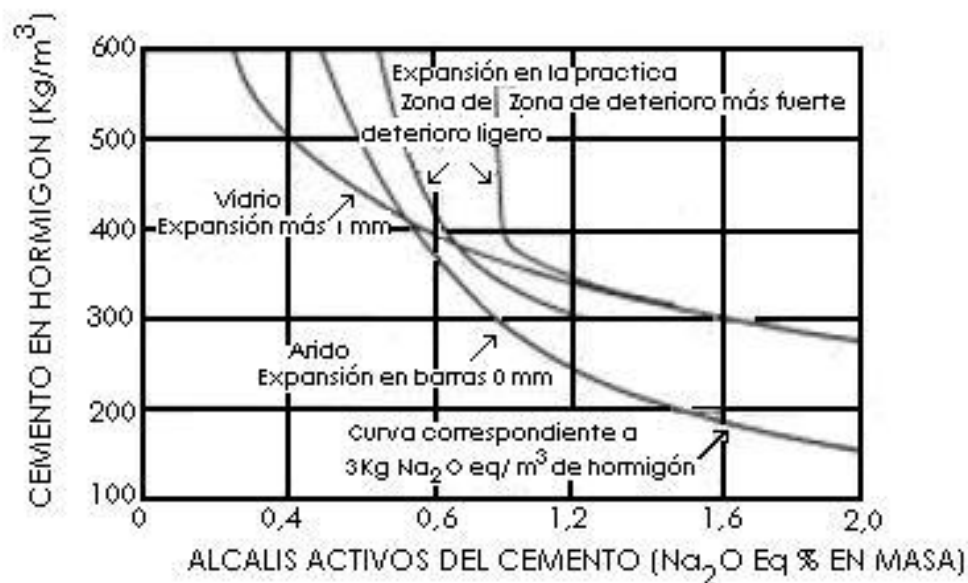


Figura 11. Grafica del contenido de álcalis en el concreto.

En investigaciones desarrolladas en Sudáfrica citados por Oberholster [63] y colaboradores, se establece las relaciones de la Figura 12, que determinan que por encima de $13,8 \text{ Kg}$. de álcalis por m^3 , se presenta la reacción,

siendo inofensivos los contenidos menores de 1.8 Kg. y quedando entre ambos valores una franja de potencial reactividad.

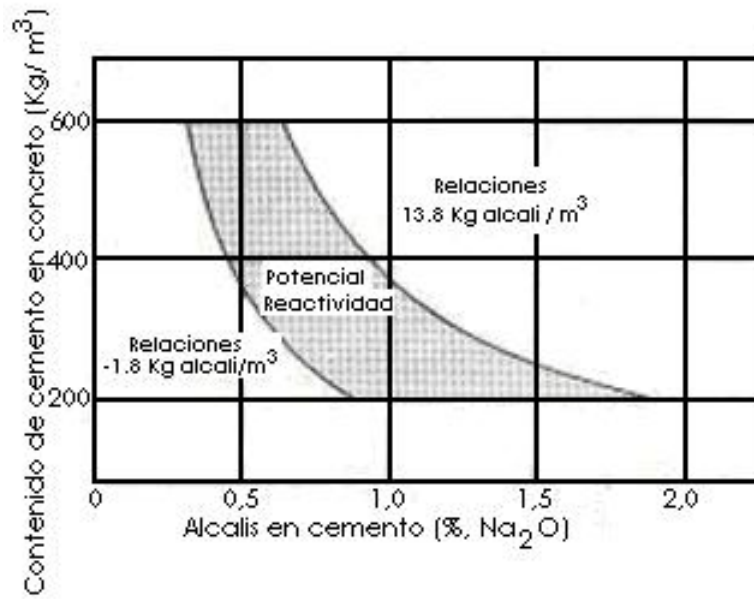


Figura 12. Establecimiento del contenido de álcalis promedio

1.13.2. Reacción Álcali- Carbonato:

Este tipo de reacción se produce por los álcalis del cemento que actúan sobre ciertos agregados calcáreos, como por ejemplo los calcáreos de grano fino que contienen arcillas, que son reactivos y expansivos. Este fenómeno se presenta de preferencia cuando el concreto está sometido a atmósfera húmeda. Se ha planteado que la expansión se debe a la transformación de la dolomita en calcita y brucita, fuertemente expansiva, que tiene la forma de un gel que origina la presión interna debida al crecimiento de los cristales.

Para apreciar las posibilidades expansivas de los materiales calcáreos se utiliza la norma ASTM 586 "Potential alkali reactivity of carbonate rocks for concrete aggregates rock cylinder method".

1.13.3. Reacción Álcali- Silicato:

Este tipo de reacción no debe ser confundida con aquellas otras comprendidas dentro de la denominación álcali-agregados. Sin embargo, en algunos casos puede presentarse conjuntamente con la reacción álcali-sílice. Se caracteriza porque progresa más lentamente y forma gel en muy pequeña cantidad. Se estima que esta reacción se debe a la presencia de ciertos filosilicatos.

En general, el conocimiento de este complejo fenómeno es incipiente y no se ha llegado a conclusiones definitivas sobre el mecanismo de expansión y el deterioro que ocasiona.

Capítulo 2 _____

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La evaluación de la durabilidad de los compósitos cementantes base escoria de alto horno y los cementos clase H, se realizó mediante caracterización microestructural, pruebas de resistencia a los sulfatos y reactividad al álcali agregado, basadas en las normas ASTM C 1012, NMX C 418 ONNCCE 2001, ASTM C 227 - 90 y NMX C 180 ONNCCE 2001.

2.1. Caracterización física y química de los compósitos

2.1.1. Análisis químico por vía húmeda

La caracterización química de la escoria granulada de alto horno proporcionada por la empresa Altos Hornos de México de Monclova, Coahuila, se realizó un análisis químico elemental cuantitativo y cualitativo mediante el uso del equipo de absorción atómica.

2.1.2. Difracción de rayos X (DRx)

El análisis por Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) se realizó con el fin de obtener la estructura cristalina de los compósitos cementantes. Estas pruebas se realizaron mediante un difractómetro D8 FOCUS con radiación $K\alpha$ de cobre monocromada, Figura 13, utilizando las condiciones especiales de 35 kV y 25 mA de 10° a 90° con la finalidad de obtener resultados solo de la superficie de las muestras. Estos ensayos se realizaron en los laboratorios pesados del departamento de metalúrgia y materiales.



Figura 13. Difractómetro de Rayos X D8 FOCUS.

2.1.3. Microscopio electrónico de Barrido (MEB)

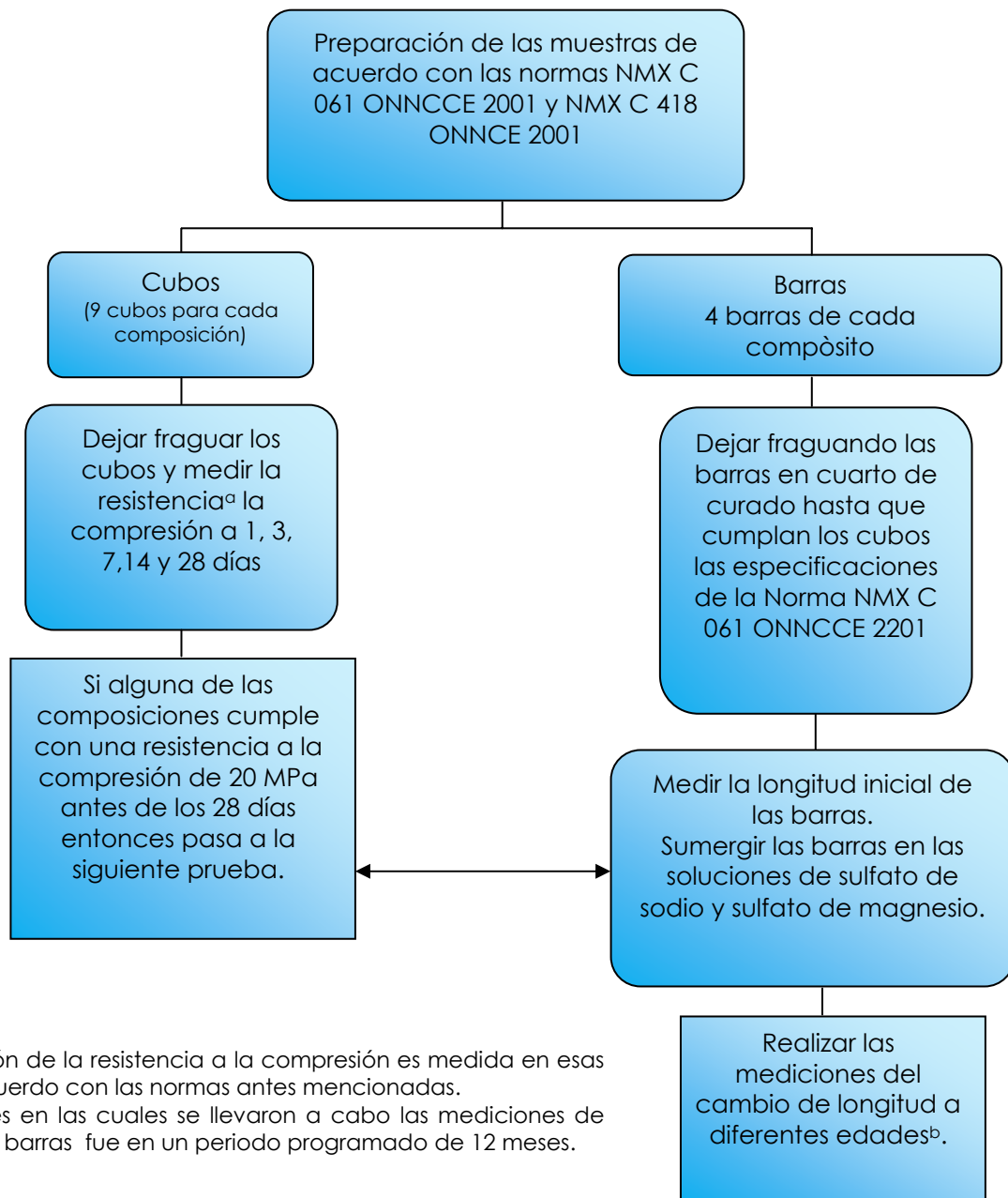
El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) como es sabido que es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Esta técnica se empleó para determinar las especies formadas en los compósitos cementantes. La Figura 14 muestra el Microscopio electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL 6360LV.



Figura 14. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL 6360LV.

2.2. Prueba de resistencia a los sulfatos

2.2.1. Metodología para la prueba de resistencia a los sulfatos



a La medición de la resistencia a la compresión es medida en esas edades de acuerdo con las normas antes mencionadas.

b Las edades en las cuales se llevaron a cabo las mediciones de longitud de las barras fue en un periodo programado de 12 meses.

Figura 15. Diagrama experimental.

2.2.2. Preparación de las muestras

Los materiales utilizados son: cemento clase H y escoria de alto horno (EGAH) la cual se activo alcalinamente con hidróxido de sodio (NaOH) al 5% Peso y al 2% peso. La Tabla 8 muestra la relación cemento/escoria de los compósitos.

Tabla 8. Compósitos preparados

<i>Compósito</i>
100 % Cemento H
100 % EGAH activada al 2% NaOH
100 % EGAH activada al 5% NaOH
80 % EGAH – 20% Cem
60 % EGAH – 40% Cem
40 % EGAH – 60% Cem
20 % EGAH – 80% Cem

De los compósitos mostrados en la Tabla 6 se prepararon 9 cubos de 50 mm por lado. Para cada tipo de materiales se fabricaron juegos de 6 barras y 9 cubos. Los cubos se utilizaron para medir la resistencia a la compresión en una máquina hidráulica Marca Soilest Modelo CI-7510, los cubos deben alcanzar una resistencia de 20 MPa (200 Kg/cm²). Las barras fueron sumergidas en las soluciones de sulfatos dependiendo del tiempo de fraguado.

Los cubos y barras se prepararon con arena granulada tipo Ottawa, con una proporción de arena 2.70 g, con una relación de agua – cemento de 0.485 para todos los cementos ordinarios Pórtland. En el caso de la EGAH la cantidad de agua utilizada fue hasta alcanzar una fluidez de $110 \pm 5\%$ (% peso) (la fluidez es el incremento del diámetro de la base de la masa de mortero, expresando como porcentaje del diámetro de la base original). El

diámetro considerado del mortero debe ser el promedio de por lo menos 4 mediciones de diámetro de 45° aproximadamente. Se deben hacer mezclas de prueba variando los porcentajes de agua hasta obtener la fluidez especificada.

Los moldes de las barras tienen dimensiones de 21" × 1/8" con una longitud efectiva que se considera como la distancia entre las caras internas de las piezas de metal (índices en forma de tornillo), la cual debe ser de 25 cm ± 0.25 cm. La distancia entre las caras que limitan el molde transversalmente debe ser de 2.5 cm ± 0.07 cm. La altura de la barra es de 2.5 cm ± 0.07 cm. De acuerdo a la norma MNX C 061 ONNCCE 2001 se preparan 6 barras por cada 9 cubos. La Figura 16 muestra los moldes de los cubos y las barras empleadas para esta prueba.

Posteriormente se dejaron fraguar un día los cubos y las barras en un cuarto caliente a una temperatura de 38° C +/- 2° C. Una vez desmoldados los cubos y barras se introducen en el tanque de curado el cual se encuentra a 23° C +/- 2° C con una humedad relativa de 50%. La Figura 17 muestra los cubos y las barras desmoldados en el tanque de curado.

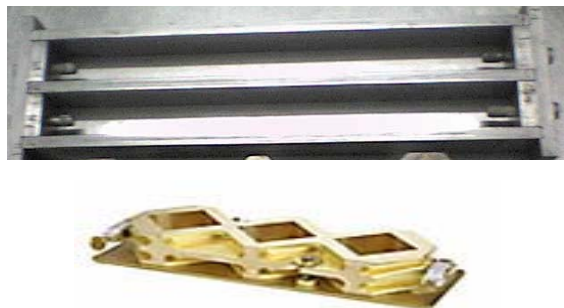


Figura 16. Moldes de cubos y barras.

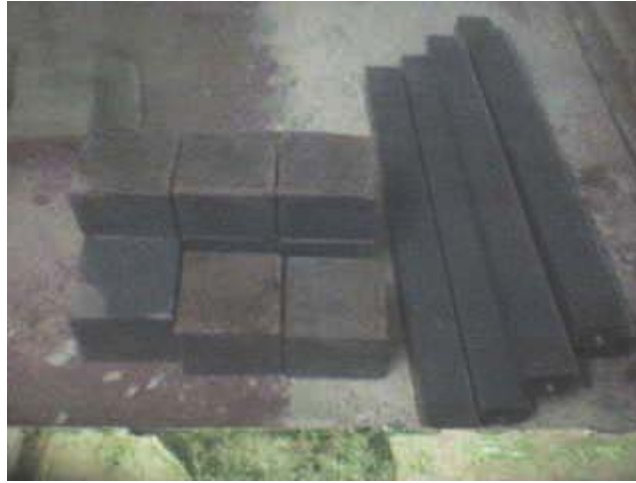


Figura 17. Cubos y barras en el tanque de curado.

2.2.3. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión se midió mediante una prensa hidráulica Marca Soilest Modelo CI-7510, la cual se muestra en la Figura 18. Realizando la medición de cada compuesto al desmoldar, ensayando un cubo cada 1, 3, 7, 14 y 28 días.



Figura 18. Prensa hidráulica para medir la resistencia a la compresión, Marca Soilest Modelo CI-7510.

Una vez que se determina la resistencia a la compresión (compósitos que alcanzaron la resistencia de 20MPa), se procede a medir la longitud de las barra del mismo compósito y posteriormente se sumergen en las soluciones de sulfato de sodio y sulfato de magnesio por un periodo de 28 días para comenzar la prueba de resistencia a los sulfatos.

2.2.4. Materiales para la prueba de resistencia a los sulfatos

- Contenedores: Estos deben ser resistentes a la corrosión (en este caso se utilizaron contenedores de plástico) y con tapa para evitar que la solución de sulfatos se evapore.
- Rejilla separadora: está sirve para evitar que las barras estén en contacto ente sí y con las paredes del contendor.
- Comparador de longitudes: Los cambios que la barra presente en su longitud deben medirse con un comparador de longitudes.
- Potenciómetro: Sirve para medir el pH inicial de las soluciones sulfatadas.

2.2.5. Medición del cambio de longitud de la prueba de resistencia a los sulfatos

Este procedimiento consiste en medir la longitud de las barras de cemento y compósito cementante con un comparador de longitudes con carátula digital Marca HUMBOLD MFG CO H mod.3259, antes de introducir las barras

al contenedor, donde permanecerán almacenadas durante un periodo de un año. La Figura 19 muestra el comparador de longitudes utilizado.



Figura 19. Comparador de longitudes con carátula digital Marca HUMBOLD MFG CO H mod. 3250.

2.2.6. Condiciones del medio para el ataque de sulfatos

En la Tabla 9 se muestra la concentración necesaria para cada solución, a una temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y una humedad de 54%.

Tabla 9. Concentraciones de las soluciones

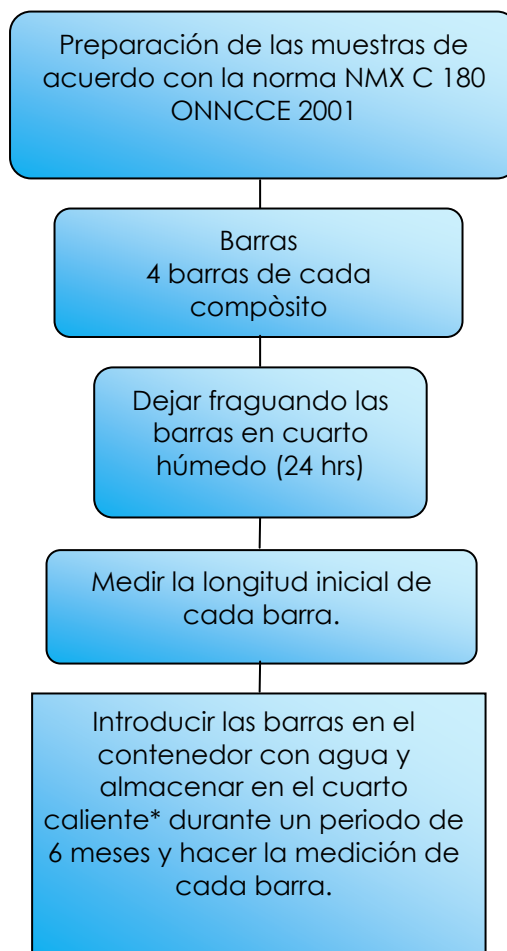
<i>Medio</i>	<i>Concentración (g/L)</i>	<i>Intervalos de PH</i>
Na_2SO_4	50.0	6 a 8
MgSO_4	50.0	6 a 8

El pH se controló con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico, respectivamente. Preparando para cada prueba 3.5 L de solución para cubrir los cubos.

Cabe resaltar que al usar esta prueba de ensayo para evaluar la agresividad de los sulfatos de carácter acelerado en los cementos Pórtland, así como este tipo de materiales especiales; se exponen las probetas a una solución de concentración de Na_2SO_4 de 50 g/L la cual equivale a 32900 ppm de sulfato (SO_4^{2-}) en agua, este valor corresponde a una exposición muy severa (superior a las 10000 ppm).

2.3. Prueba de reactividad al álcali agregado

2.3.1. Metodología para la prueba del álcali agregado



- En el cuarto caliente se mantiene a una temperatura constante de 38° C.

Figura 20. Diagrama experimental

2.3.2. Preparación de las muestras

Para este caso se elaboraron 2 juegos de barras (cada juego tiene 2 barras) para cada compósito con una fluidez de 105 a 120%. Se prepararon 2 bachadas (mezcla de cemento, escoria y vidrio PYREX) de mortero, la granulometría del vidrio PYREX se define en la Tabla 10, posteriormente se realizarán 4 moldes de barras para cada compósito. Una vez preparados las barras, se colocan en el cuarto húmedo por un periodo de 24 h a una temperatura de $23^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ con una humedad relativa mayor a 50%.

Tabla 11. Granulometría del vidrio pyrex.

<i>Malla</i>	<i>Abertura (mm)</i>	<i>%</i>	<i>g</i>
4	4.75	10	67.5
8	2.36	25	168.75
16	1.18	25	168.75
30	600 μm	25	168.75
50	300 μm	15	101.25

Se utiliza vidrio Pyrex porque se utilizó la norma ASTM C 227 – 90 y en tal se indica que debe emplearse este material, analizando las características del vidrio Pyrex^[55] es un vidrio con contenidos de óxido de sodio inferiores a 40% mol de Na_2O esto es por su marcada tendencia a la inmiscibilidad de fases líquidas. Además tiene un contenido más elevado de SiO_2 se estima que es un 80%. También lleva adiciones de aproximadamente de un 3% de Al_2O_3 para mejorar sus características químicas.

2.3.3. Materiales utilizados para la prueba de reactividad al álcali agregado

- Contenedores: Estos deben ser resistentes a la corrosión (en este caso se utilizaron contenedores de acero inoxidable) y con tapa para mantener un buen sello durante la prueba, el espesor del contenedor es menor de 6 mm para reducir el efecto aislante y proporcionar una rápida transferencia de calor durante el periodo inicial de prueba de 14 días.
- Soporte para las barras: Este debe ser resistente a la corrosión y sirven para que los especímenes no se toquen entre sí. El soporte debe tener en la parte de en medio un material absorbente el cual actúa como medio para asegurar que la atmósfera en el contenedor este totalmente saturada con vapor de agua cuando selle después de introducir los especímenes.
- Comparador de longitudes: Los cambios que la barra presente en su longitud deben medirse con un comparador de longitudes.

2.3.4. Medición del cambio de longitud

Una vez fraguadas las barras, se miden con el comparador de longitudes descrito en la Figura 19, antes de introducir las barras al contenedor. A la edad de 14 días se volvió a medir la longitud de cada barra; posteriormente se realizaron mediciones a 1, 2, 3, 4 y 6 meses.

Después de las mediciones, los especímenes se examinaron de la siguiente manera:

- a) Presencia, localización y tipo de grietas.
- b) Apariencia de la superficie, marcas, etc.
- c) Depósitos superficiales o exudaciones, su naturaleza, espesor y continuidad.

Cuando se cree que se pueden encontrar características adicionales de importancia, una prueba posterior del interior del espécimen puede ser hecha, preferiblemente por un microscopio petrográfico (Figura 21a) y estereográfico el cual se muestra en la Figura 21b. En tal caso, algunos aspectos que se deben observar son: la presencia de poros y fisuras, evidencia de reacción con partículas de agregados de tipos específicos y la naturaleza de tal evidencia y las propiedades de los productos de reacción entre otros.

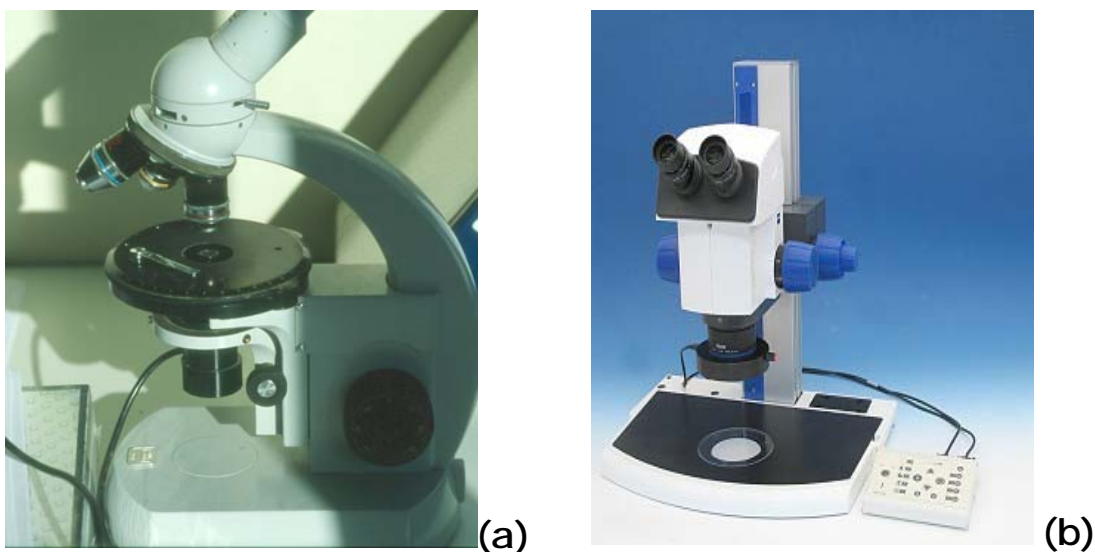


Figura 21. (a) Microscopio petrográfico y (b) microscopio estereográfico modelo Discovery V8.

Después de cumplir la edad de 6 meses, se procedió a determinar el porcentaje de expansión; de cada barra se prepara una lámina petrográfica la cual es un fragmento de la barra que ha sido montada sobre un porta objetos de vidrio y desbastada al espesor aproximado de una hoja de papel delgado (usualmente de 0.03 mm o 30 micras) y esta es utilizada para estudios ópticos.

2.3.5. Condiciones del medio para la reactividad al álcali agregado

Se emplearon 800 mL de agua destilada, introduciendo los contenedores en el cuarto caliente a una temperatura de 38° C +/- 2° C.

Capítulo 3 _____

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Caracterización física y química de los compósitos

3.1.1. Análisis químico por vía húmeda

Durante la caracterización de un material es de gran importancia conocer la composición química de los materiales debido a que permite ubicarlos dentro de los límites establecidos, sin embargo para los materiales de reuso como es el caso de la EGAH no existe una composición reportada que defina la composición óptima como en el caso de los cementos. Para ello se determinó el análisis químico vía húmeda en base a la norma UNE EN 196- 2^[75], los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11 y 12. Una de las características del cemento clase H es su alto contenido de óxido de calcio (CaO).

Tabla 11. Composición del cemento.

<i>Compuesto</i>	<i>Composición [%peso]</i>
CaO	64.8
SiO ₂	20.61
Al ₂ O ₃	3.27
Fe ₂ O ₃	5.31
MgO	1.95
Na ₂ O	0.51
K ₂ O	0.21
R. I	0.21
P. F	1.22

El cemento clase H presenta una área específica de 2119 cm²/g determinada mediante el método Blaine basada en la norma ASTM C-204^[76].

Los resultados obtenidos del análisis de la escoria (Tabla 12). Presentan un contenido similar entre el óxido de silicio (SiO₂) y óxido de calcio (CaO) y bajo contenido de óxido de hierro III (Fe₂O₃). Con este análisis cuantitativo se comprobó la composición reportada en literatura^[13,17,26,36].

Tabla 12. Composición de la EGAH.

<i>Compuesto</i>	<i>Composición [%peso]</i>
CaO	35.7
SiO ₂	36.9
Al ₂ O ₃	9.41
Fe ₂ O ₃	2.28
MgO	9.03
SO ₃	0.06
S-	1.6
Na ₂ O	1.1
K ₂ O	1.2
R. I	0.19
P. F	2.49

$$\text{Índice de basicidad} = \frac{(CaO + MgO)}{(SiO_2 + Al_2O_3)} = 0.967$$

El índice de basicidad indica que la escoria utilizada en esta investigación es ligeramente ácida.

Presentando un área específica de 3398 cm²/g obtenida mediante el método Blaine basada en la norma ASTM C-204^[76].

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Cuando se analiza la composición química de los materiales de reemplazo parcial o total del cemento Portland no es suficiente información para saber si es un material idóneo para ser utilizado como un material

cementoso; sin embargo, al analizar la estructura o el arreglo atómico ayuda a definir las propiedades cementantes de un material. Para utilizar la EGAH como material de reemplazo generalmente se necesita un estado estructural amorfo, esto significa que debe poseer alta energía interna y por lo tanto inestable termodinámicamente y muy reactivos químicamente^[78].

Algunos investigadores^[1,5,24,78,79] emplearon materiales de reemplazo totalmente amorfos así como también materiales con pequeñas cantidades de fase cristalina. En tales investigaciones se demostró que los mejores materiales de reemplazo son los que presentan fases cristalinas aproximadamente en un 3% ya que actúan como sitios de nucleación del gel C-S-H y por lo tanto la resistencia a la compresión de estos materiales incrementa^[79]. Por lo anterior, se dice que las características amorfas de los materiales empleados se encuentran en intervalos aceptables y se puede esperar propiedades cementantes latentes.

Para determinar si el material cementante utilizado es vítreo se empleó la técnica de difracción de rayos X la cual es una herramienta para la caracterización de materiales. La EGAH se encuentra dentro de los materiales silicoaluminosos que debido al procedimiento para su obtención tiende a ser vítreo, lo cual se puede comprobar en la Figura 22 donde se observa un halo amorfo entre 30 ° y 32 ° en 2 θ donde se muestra que existe una fase llamada melilita la cual corresponde a un silicato de calcio ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) derivado del mineral conocido como rankinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Con esto se comprueba que la escoria empleada en esta investigación tiene propiedades cementantes latentes.

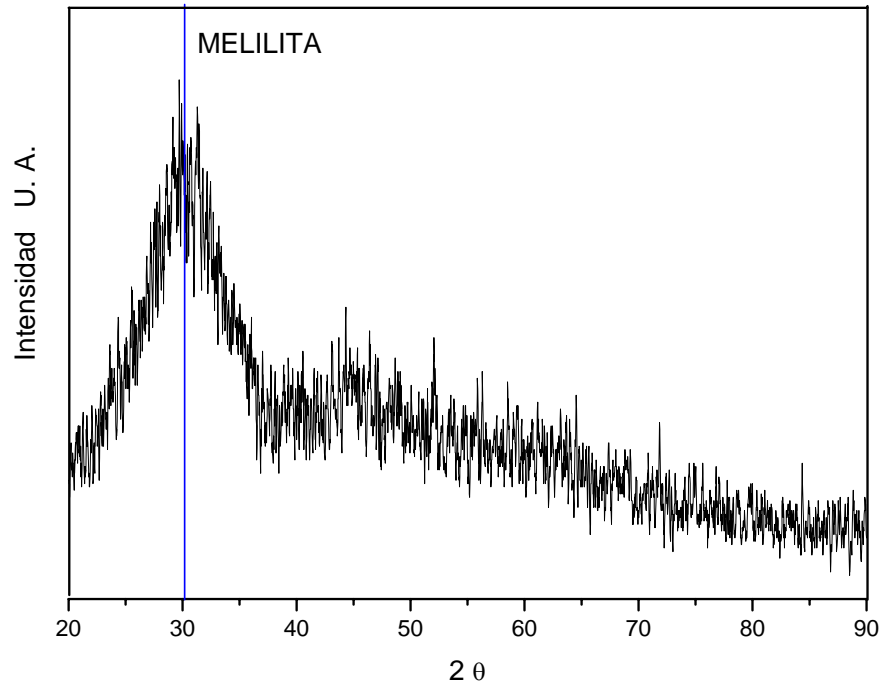


Figura 22. Análisis de DRX a la Escoria Granulada de Alto Horno (EGAH).

3.2. Prueba de resistencia a los sulfatos

3.2.1. Resultados de la determinación de la cantidad de agua requerida.

La Tabla 13 muestra la cantidad de agua requerida para cada compósito durante la preparación de las muestras basándose en el porcentaje de fluidez. La fluidez es la capacidad^[77] que tiene el concreto para compactarse en un líquido en determinadas circunstancias se logra esta medida mediante la mesa de fluidez. La fluidez necesaria para este tipo de materiales de $110\% \pm 5\%$.

Tabla 13. Cantidad de agua requerida.

<i>Compósito</i>	<i>Cantidad de material (g)</i>	<i>Cantidad de activante NaOH (g)</i>	<i>Cantidad de agua (g)</i>	<i>% Fluidéz</i>
100 % EGAH activada al 2% NaOH	740	19.09	335	110
100 % EGAH activada al 5% NaOH	740	47.72	359	107.5
80 % EGAH – 20% CEM	740	38.18	342	105
60 % EGAH – 40% CEM	740	28.63	342	108
40 % EGAH – 60% CEM	740	7.63	347	109
20 % EGAH – 80% CEM	740	3.81	350	114
100 % Cemento H	740	-	359	110

Se puede observar que la cantidad de agua requerida tanto para el cemento como para la escoria activada al 5% peso de hidróxido de sodio es la misma, conforme se incrementa el contenido de cemento se requiere una cantidad mayor de agua. Esto se debe a la activación de la escoria que modifica ese consumo de agua debido al contenido de OH⁻ presentes en el hidróxido de sodio.

3.2.2. Resistencia a la compresión.

La EGAH se caracteriza por tener propiedades hidráulicas y puede reaccionar con agua; sin embargo, se pueden formar capas densas ricas en sílice sobre los granos de la escoria que impiden la reacción con el agua^[80]. La influencia del activador es importante en la resistencia a la compresión debido a que este permite aumentar las propiedades hidráulicas de los compósitos cementantes.

De acuerdo con algunos investigadores [25, 27,40] el hidróxido de sodio es uno de los agentes activadores mas utilizados y considerados de alto desempeño, por tal motivo, en esta investigación se utilizo hidróxido de sodio para la activación de los compósitos cementantes.

La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión obtenidos del cemento clase H y los diferentes compósitos cementantes indicando la activación empleada ensayados a 1,3, 7, 14 y 28 días de curado.

Tabla 14. Resistencia a la compresión en MPa

<i>Días</i>	<i>100 % EGAH activada al 2% NaOH</i>	<i>100 % EGAH activada al 5% NaOH</i>	<i>100 % Cemento</i>	<i>80 % EGAH – 20% Cem activada al 5% NaOH</i>	<i>60 % EGAH – 40% Cem activada al 5% NaOH</i>	<i>40 % EGAH – 60% Cem activada al 5% NaOH</i>	<i>20 % EGAH – 80% Cem activada al 5% NaOH</i>
1	0	5.8	16.0	6.6	5.2	3.1	15.5
3	0	8.1	18.9	7.1	7.0	6.4	17.0
7	7.8	11.6	24.2	8.0	9.0	12.8	15.8
14	9.7	13.5		7.4	10.9	15.7	20.2
28	10.6	13.4		9.4	9.2	14.3	

Los cubos ensayados de cada compósito que alcanzaron una resistencia a la compresión de 20MPa de acuerdo con la norma NMX C 061 ONNCCE 2001, se procedió a medir la longitud de las barras del mismo para sumergirlas en las soluciones de sulfato de sodio y sulfato de magnesio, y así comenzar la prueba de resistencia a los sulfatos.

Los cubos ensayados que no alcanzan los 20 MPa de resistencia se mantuvieron en el cuarto de curado hasta cumplir la edad de 28 días,

después de esta edad se registró la última resistencia a la compresión y se procedió a sumergir las barras en las soluciones de sulfato.

3.2.3. Análisis de resultados de la resistencia a la compresión de los compósitos cementantes base escoria de alto horno

La Figura 23 muestra el desarrollo de resistencia a la compresión de los cubos ensayados a 1, 3, 7, 14 y 28 días. Se observa que los compósitos cementantes tienen un incremento mucho más lento que el cemento clase H en etapas iniciales (3-7 días) lo cual es una característica de los cementos con altos contenidos de escoria (<50% de EGAH) de acuerdo con Barnett^[81] y col.

Sin embargo el cemento clase H y el compósito 20% EGAH – 80% CEM H presentan resistencias superiores a los 20 MPa mientras que a edades mayores la resistencia mecánica de los compósitos disminuye, esto se le atribuye a que el hidróxido de sodio (NaOH) actúa como retardante del cemento, además que los activadores poseen una característica de selectividad^[82] la cual depende de la composición de los materiales utilizados y esto puede estar directamente relacionado con la disminución de la resistencia en los compósitos cementantes.

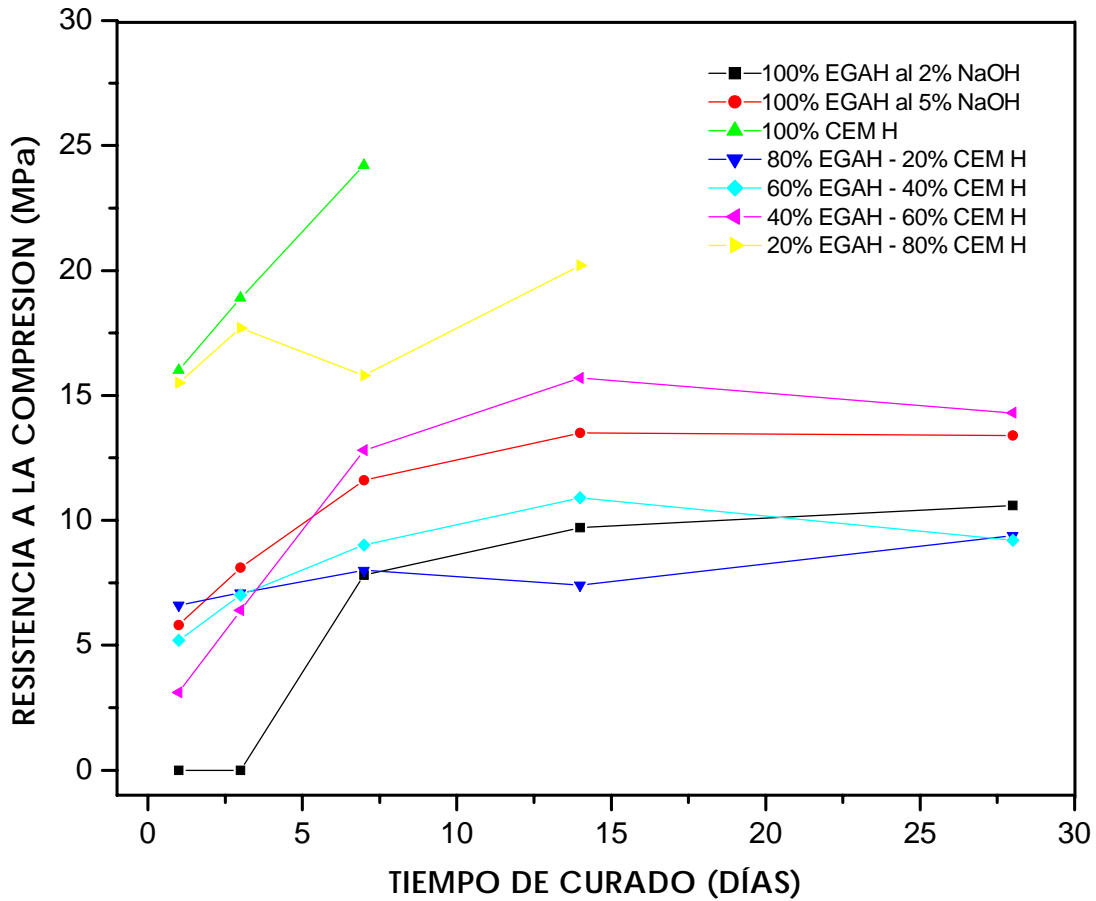


Figura 23. Resistencia a la compresión de los diferentes compósitos.

La EGAH produce un desarrollo mas lento de la resistencia a la compresión comparado con el cemento, sin embargo, la resistencia lo largo del tiempo que desarrolla el cemento con escoria es bueno.

Estudios realizados por diferentes investigadores^[24-32] reportan que los cementos con escoria activada alcalinamente son básicamente dependientes de los mismos factores que el cemento Portland ordinario, aunque en el primer caso los mecanismos de reacción iniciales son de disolución y precipitación^[3,57,58] mientras que en el caso del cemento Portland ordinario se atribuye mas a un fenómeno de difusión, lo cual

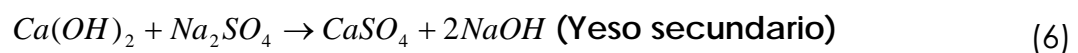
puede justificar la mayor resistencia a la compresión a edades tempranas que los compósitos cementantes, por la naturaleza del anión presente en la solución activante. En este caso, la presencia de los iones de sodio, los cuales reaccionan inicialmente con los iones de Ca^{++} de la escoria forman el gel CSH responsable del desarrollo de la resistencia^[3,59]. Otro factor importante en el desarrollo mecánico resistente de los compósitos cementantes activados alcalinamente es la proporción de cementante (escoria) en la mezcla lo cual se puede mostrar en la Figura 23.

3.2.4. Comportamiento de los compósitos cementantes en una solución de sulfato de magnesio.

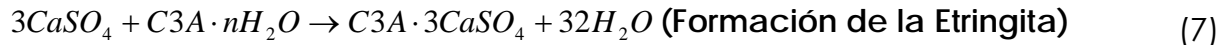
El cemento cuando es expuesto en soluciones de sulfatos puede ser atacado y sufrir deterioro, el sulfato puede estar presente en el suelo o en aguas freáticas y puede desintegrarse en unos años debido a una reacción física, química o ambas^[83].

Dentro de las reacciones químicas involucradas en el ataque de sulfatos al cemento pueden ocurrir de la siguiente manera:

1. Reacción del sulfato con hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento, formando sulfatos de calcio (yeso)^[83].



2. Reacción del sulfato de calcio con el aluminato de calcio hidratado, formando sulfoaluminatos de calcio (etringita)^[83].

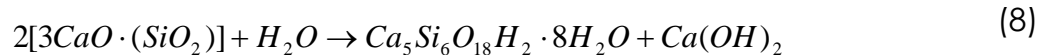


Al llevarse a cabo una o ambas reacciones se produce un cambio físico llamado expansión en los morteros expuestos en la solución de sulfatos. Es necesario tener bien claro que el yeso secundario es el que se produce durante la expansión en el agrietamiento éste difiere del yeso que se agrega al clinker, en la molienda, que no se encuentra en estado libre en el cemento endurecido. Así mismo, la etringita que se forma durante el fraguado del cemento, se transforma rápidamente en monosulfatoaluminato cálcico.

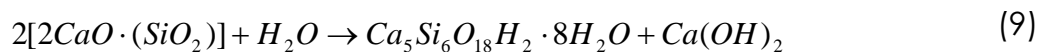
Al adicionar la EGAH modifica las propiedades químicas del cemento ya que esta se encuentra activada y el activador tiene una función importante en la escoria y por consecuencia modifica las reacciones químicas del cemento.

Por tal motivo se realizó^[84] un balance a los materiales partiendo del cemento Portland, tomando en cuenta dos de las fases más importantes que producen la portlandita (CH): alita y belita. Considerándose como producto de hidratación a la tobermolita cuya composición es $C_5S_6H_9$.

En la alita:



En la belita:



En la EGAH:



Dentro del estudio del comportamiento frente a los sulfatos de los compósitos cementantes, la escoria activada alcalinamente y el cemento clase H después de haber sido sometidas a inmersión en una solución de sulfato de magnesio ($MgSO_4$) con una concentración de 50g/L durante 12 meses.

Se determinó el porcentaje de expansión, los resultados son presentados en la Figura 24 (a) y (b); la incorporación de mayores cantidades de escoria reduce el porcentaje de expansión a valores inferiores al 0.1% a los 12 meses.

De la Figura 24 (a) se observa que el cemento clase H en comparación con los compósitos expuestos a las mismas condiciones, presenta un mayor porcentaje de expansión a pesar de ser un cemento diseñado para soportar reacciones químicas agresivas.

Los compósitos cementantes con composición de 60% CEM – 40% EGAH, 40% CEM – 60% EGAH y 20% CEM – 80% EGAH presentan una expansión similar, sin embargo es mucho menor que la del cemento clase H que se mantiene en 0.050 % de expansión aproximadamente. Por tal motivo son materiales resistentes a los sulfatos.

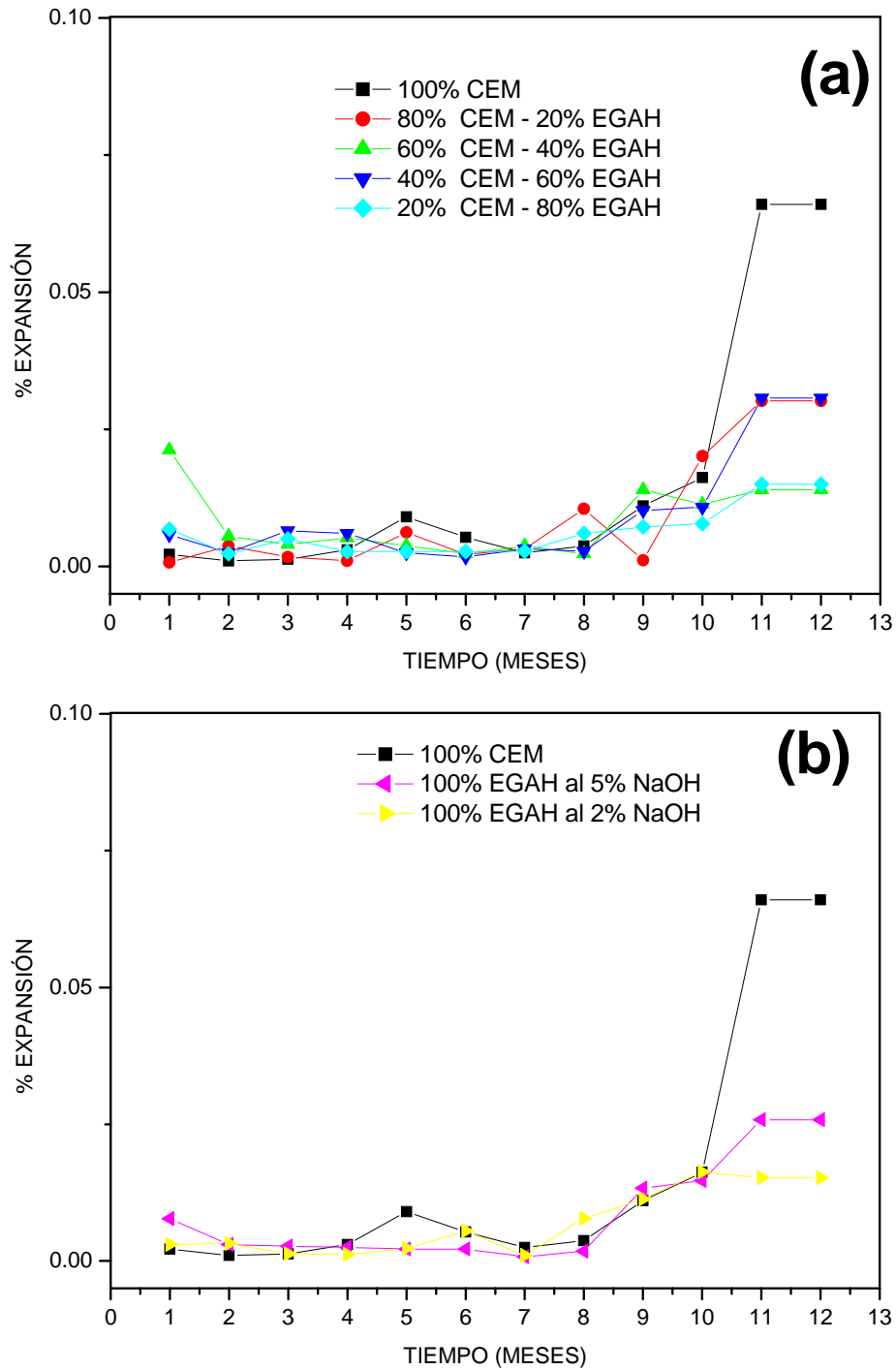


Figura 24. (a) Comportamiento de los compósitos cementantes y el cemento clase H en sulfato de magnesio $MgSO_4$, (b) Comportamiento de la EGAH activada al 2% y 5% de NaOH y el cemento clase H.

3.2.5. Difracción de rayos X de las barras en una solución de sulfato de magnesio.

En sección se muestra el análisis de las barras después de ser sumergidas en las soluciones de sulfato de magnesio. Las Figuras 25 y 26 muestran los difractogramas del cemento clase H y los compósitos cementantes base escoria de alto horno, donde se observa un pequeño desplazamiento de los picos hacia la derecha debido al incremento del contenido de escoria granulada de alto horno (EGAH).

En el análisis mineralógico destaco una elevada presencia de cuarzo debido al contenido de arena cuarzosa porque los especímenes contienen una cantidad mayor de arena sílica tipo Ottawa que el presente en cemento, siendo el componente cristalino mayoritario en todas las muestras de acuerdo a la carta cristalográfica 331161.

Los principales productos de reacción en las pastas de escoria activada alcalinamente es un silicato cálcico hidratado (similar al gel C-S-H presente en una pasta de cemento Pórtland, aunque con algunas diferencias estructurales y composicionales, como se observa en los picos del cemento clase H). El gel C-S-H otorga al cemento Pórtland sus propiedades resistentes y durables; de acuerdo a la carta cristalográfica 090210 se observa la formación del gel.

El mecanismo de hidratación de la escoria es diferente al del cemento Pórtland; cuando la escoria se mezcla con agua la hidratación inicial es mas lenta que la del cemento, esto se corrobora con las pruebas de resistencia a la compresión donde se observa que la escoria no registra

ninguna lectura a un día de fraguado al ser activada con 2% de NaOH, ya que la hidratación de la escoria depende del rompimiento y disolución de la estructura vítrea de los iones hidroxilo liberados durante la hidratación del cemento así como del contenido de álcalis en el cemento.

La hidratación de la escoria incrementa el consumo de hidróxido de calcio utilizándose para la formación del gel C-S-H.

También se identificó en todos morteros conservados en sulfato de magnesio el yeso confirmado por la carta cristalográfica 360432, de acuerdo con la carta cristalográfica 371476 se encontró la presencia de la etringita (sulfoaluminato de calcio) y en muy bajas proporciones brucita (hidróxido de magnesio) de acuerdo con la carta cristalográfica 070239 la formación de la etringita en los morteros se puede justificar por la reacción del yeso con los aluminatos, sin embargo solo se observó el yeso y la etringita con ayuda de la microscopía electrónica de barrido (MEB).

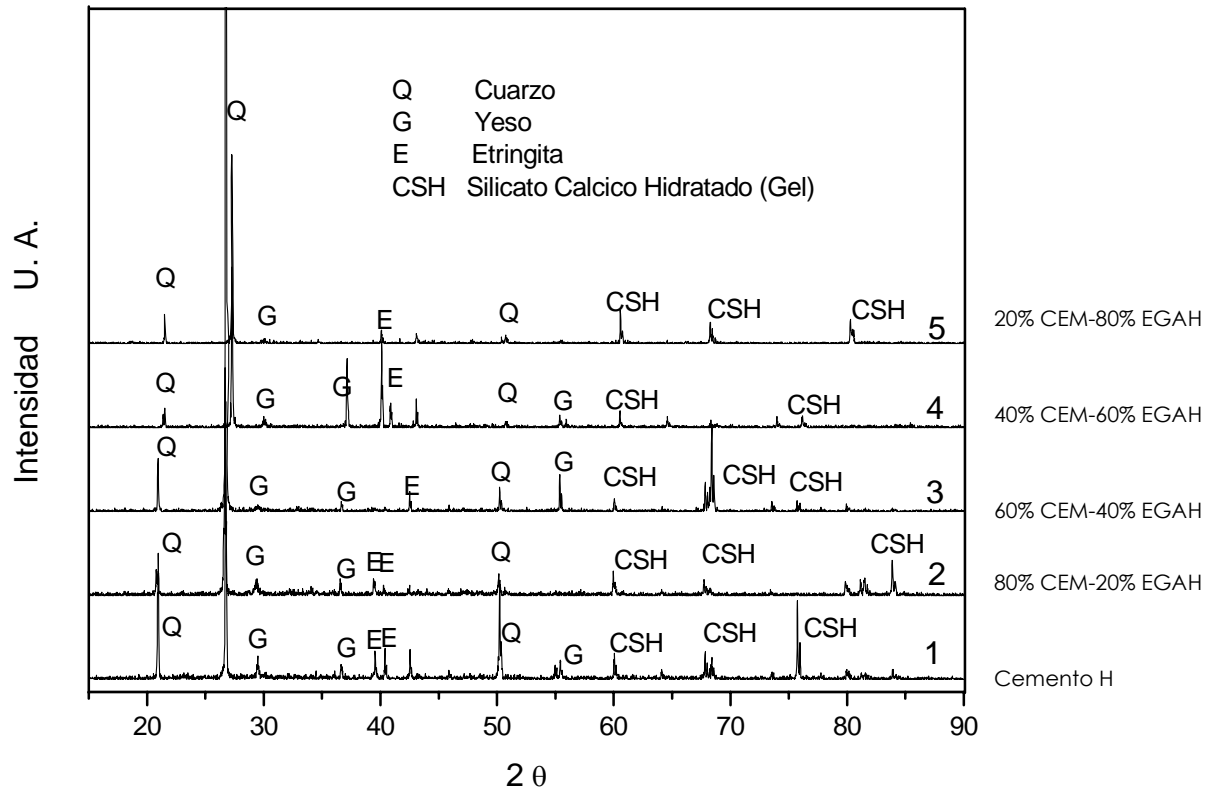


Figura 25. Difractograma del cemento clase H y los compósitos cementantes base escoria de alto horno. (1) CEMENTO H, (2) 80%CEM - 20%EGAH, (3) 60%CEM - 40%EGAH, (4) 40%CEM - 60%EGAH (5) 20%CEM - 80%EGAH.

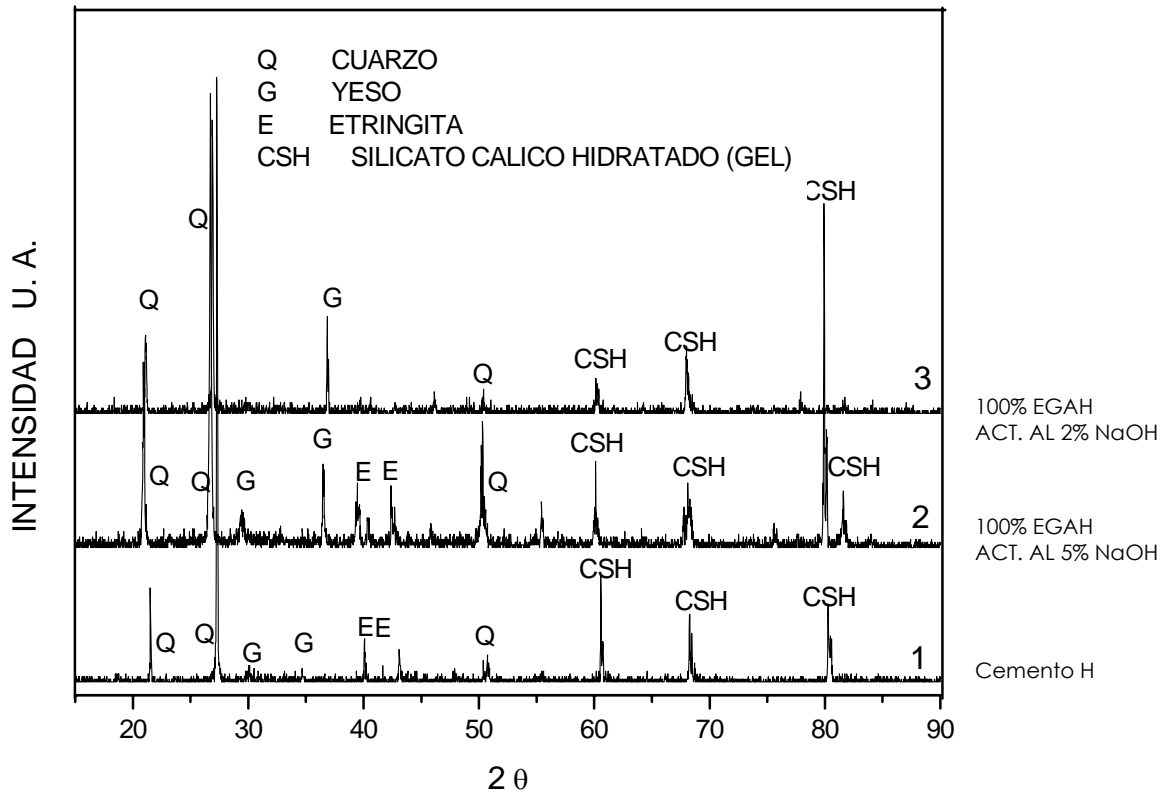


Figura 26. Difractograma del cemento clase H (1) y la escoria granulada de alto horno (EGAH) activada al 5% de hidróxido de sodio (NaOH) (2) y al 2% de hidróxido de sodio (NaOH) (3).

3.2.6. Microscopia estereográfica de las barras en una solución de sulfato de magnesio.

Para el estudio estereográfico se realizó una inspección visual a una escala 1:100 mm con el fin de identificar los compósitos cementantes en una escala macroscópica las muestras fueron captadas después de ser sumergidas en sulfato de magnesio. La Figura 27 muestra una fotografía donde se observa que al incrementar el contenido de escoria granulada de alto horno (EGAH) le da una diferente tonalidad de gris a cada compósito cementante.



Figura 27. Fotografía de las composiciones estudiadas en una escala 1:100 mm.

Desde el punto de vista del análisis estereográfico, la característica más importante para esta investigación es considerar si existe una discontinuidad y su orientación (rumbo y buzamiento) en el espécimen. El objetivo de este análisis es evaluar si existe algún agrietamiento evidente y el origen del mismo. Es decir, la agudeza estereoscópica distingue, mediante la estereopsis, detalles situados en planos diferentes y a una distancia mínima.

Al analizar el compuesto cementante 40% CEM – 60% EGAH mostrada en la Figura 28 se observa un corte transversal del espécimen el cual presenta coloraciones blancas en medio de los granos, lo cual indica que los sulfatos penetraron en el interior de las barras sin hacerse presentes las grietas.

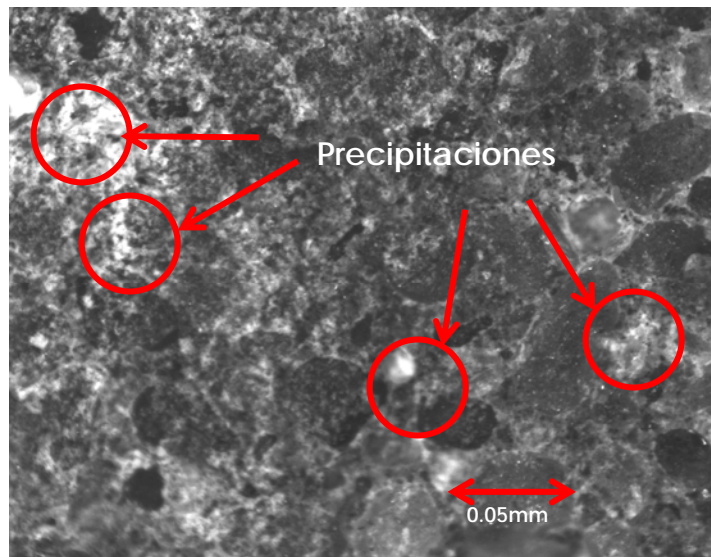


Figura 28. Microfotografía del compuesto cementante 40% CEM – 60% EGAH expuesto a una solución de sulfato de magnesio ($MgSO_4$) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una humedad relativa del 50%.

Las Figuras 29 y 30 muestran un corte transversal de la EGAH activada alcalinamente y el cemento clase H respectivamente, observando una mayor precipitación entre cada grano de escoria, sin embargo, esta precipitación no causa ningún tipo de grieta evidente. De igual manera se observan precipitaciones en el cemento clase H y un color gris más oscuro que la EGAH teniendo las mismas condiciones de exposición.

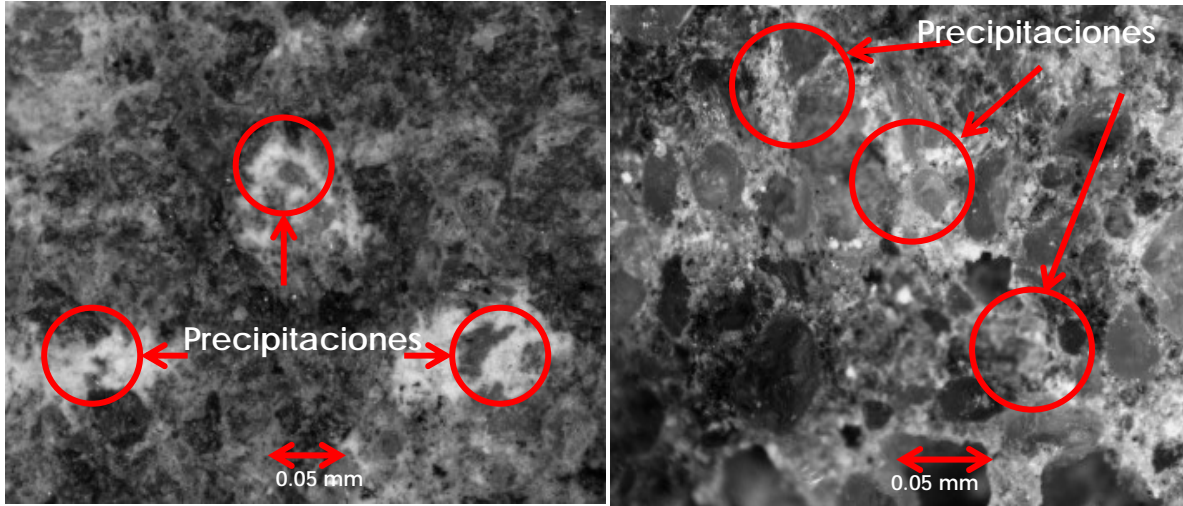


Figura 29. Microfotografía de la EGAH activada alcalinamente expuesta a una solución de sulfato de magnesio (MgSO_4) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ con una humedad relativa del 50%.

Figura 30. Microfotografía del CEM H expuesto a una solución de sulfato de magnesio (MgSO_4) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ con una humedad relativa del 50%.

3.2.7. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las barras inmersas en una solución de sulfato de magnesio.

De las técnicas más eficaces para realizar el microanálisis estructural de los compósitos cementantes es la microscopía electrónica de barrido (MEB). Con esta técnica es posible identificar la formación de fases o productos de hidratación así como la interacción química entre las barras y el medio acuoso durante los 12 meses de exposición.

Al realizar el estudio microestructural, por esta técnica se confirmó la formación de algunos productos resultantes de la interacción entre los compósitos cementantes base escoria de alto horno, el cemento clase H y la EGAH activada alcalinamente en la solución de sulfato de magnesio.

En la Figura 31 (a) se muestra una microfotografía de de poros presentes en el cemento clase H, y en estos poros unas partículas aglomeradas Figura 29 (b), que al ser observadas a mayores aumentos son cristales en forma de agujas.

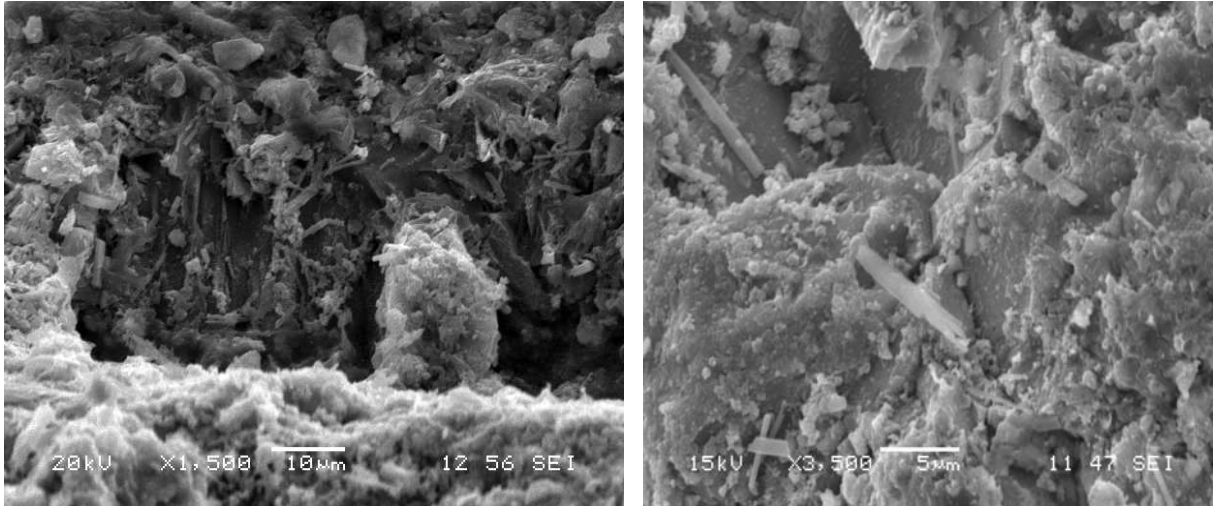


Figura 31. Microfotografía del cemento clase H; (a) foto de un poro y (b) depositación de la etringita dentro del poro.

La Figura 32 (a) muestra la formación de agujas de etringita en un corte transversal de la escoria granulada de alto horno activada alcalinamente al 5% de hidróxido de sodio donde no se observó la presencia de poros profundos solo pequeñas fisuras sobre el material y en (b) se muestran agujas muy pequeños.

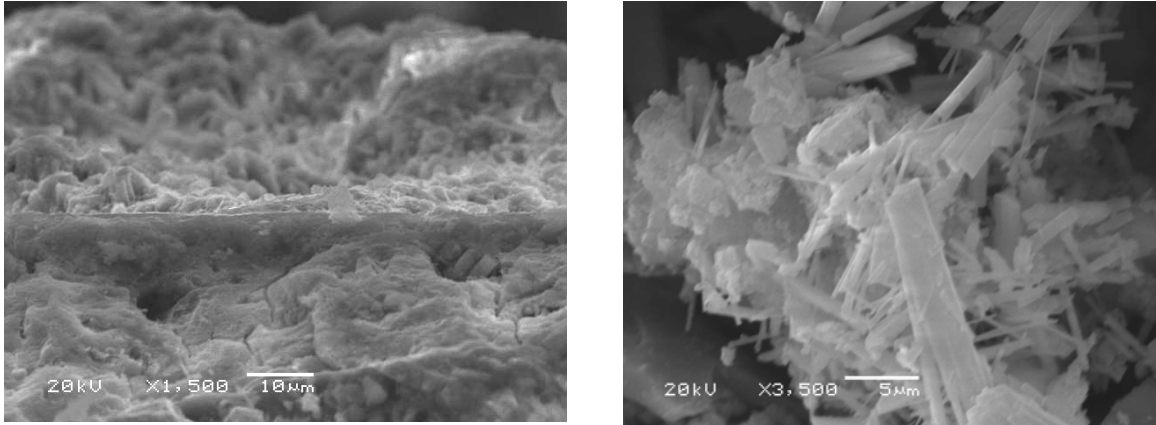


Figura 32. Microfotografía de la escoria de alto horno activada alcalinamente con hidróxido de sodio al 5% peso; (a) superficie e la escoria y (b) agujas de etringita.

Las Figuras 33 (a) y (b) muestran el compósito cementante 60% CEM – 40% EGAH presentando poros en donde se encuentra una baja depositación de yeso y etringita, esto se puede observar claramente por la morfología de las agujas que es un poco redonda y las forma del yeso que tiene una punta cuadrada.

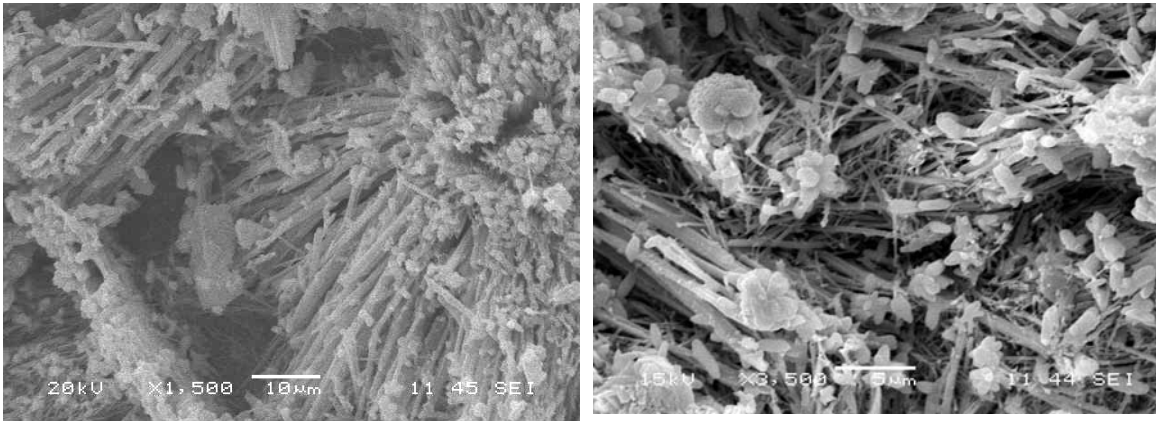


Figura 33. Microfotografía del compósito cementante 60% CEM – 40% EGAH; (a) interior de un poro y (b) aguja de etringita.

En los especímenes no se identificó hidróxido de calcio conocido comúnmente como portlandita o cal libre, aunque sí se forman carbonatos cálcicos desde los primeros días de la prueba por la reacción de

hidratación. Esto significa que hay poco calcio disponible y por lo tanto explica el bajo contenido de yeso formado por la reacción con el sulfato de magnesio (MgSO_4) detectado en los primeros meses.

En este análisis de acuerdo con Shathanam^[46] el mecanismo de ataque por sulfato de magnesio afecto desde la interfase expuesta en el medio agresivo la cual fue atacando progresivamente al mortero ocasionando así la formación del yeso y la etringita. Estos resultados concuerdan con una aseveración que realizó Shathanam^[46] la cual es que el nivel de deterioro causado en este medio no es tan alto con el estudiado en sulfato de sodio.

3.2.8. Microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) de las barras inmersas en una solución de sulfato de magnesio.

Otra técnica utilizada para confirmar la presencia de las fases se realizó un microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

La Figura 34 muestra el análisis del poro de cemento clase H, donde se observa notablemente revelan que los elementos presentes son: Mg, Ca, S, Si, O y Al. Que por su morfología y composición corresponderían al yeso y la etringita^[60].

La etringita es el primer producto de hidratación estable del C_3A y se forma en gran cantidad como iones sulfato disponible para la reacción. Una vez que el yeso se ha consumido, la fase etringita se vuelve inestable y por lo tanto se forma el monosulfato aluminato tetracálcico hidratado (monosulfato) como producto de hidratación estable.

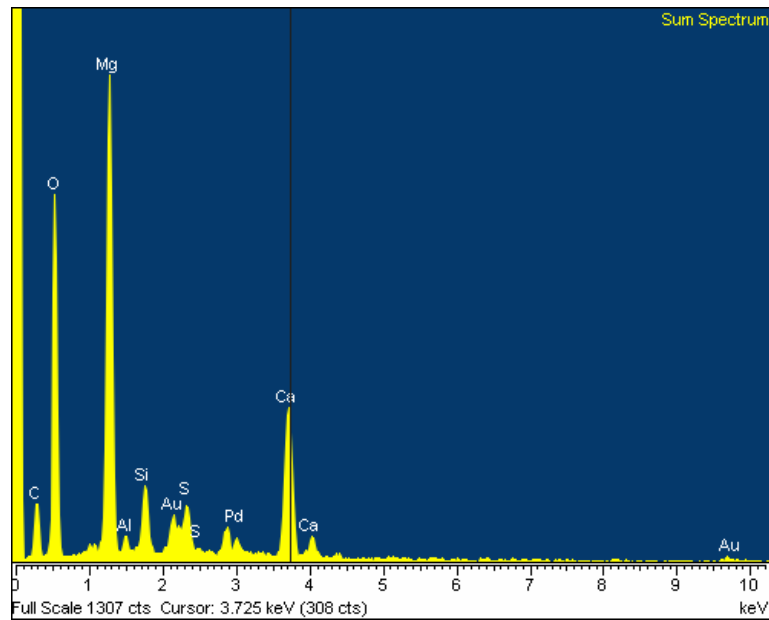


Figura 34. Análisis EDS del poro de cemento clase H.

La Figura 35 muestra el análisis del poro de cemento clase H, donde se observa notablemente revelan que los elementos presentes son: Mg, Ca, S, Si, O y Al y en pequeñas cantidades Au y Pd que son producidos por el recubrimiento metálico utilizado para observar las muestras en el MEB.

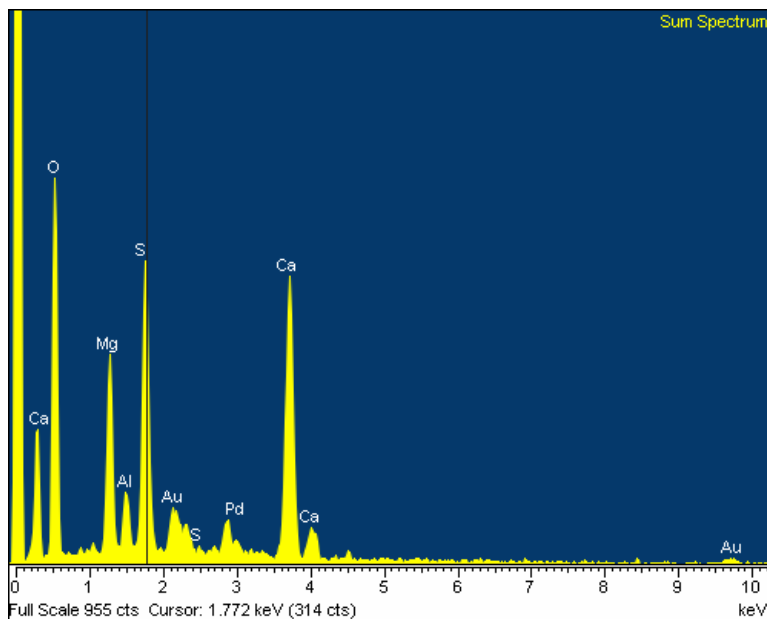


Figura 35. Análisis EDS de la escoria granulada de alto horno (EGAH) activada alcalinamente con hidróxido de sodio al 5% peso.

3.2.9. Medición de la longitud de las barras inmersas en una solución de sulfato de sodio.

Una de las formas más frecuentes de ataque químico al cemento es la acción de los sulfatos. Se estima que el 75% de las investigaciones^[58,59,83] que abordan el tema de durabilidad del cemento o el concreto abarcan de este tema.

El ataque del sulfato se manifiesta con una exudación de apariencia blanquecina y agrietamiento progresivo que reduce al cemento a un estado quebradizo y en algunas ocasiones hasta suave.

Para el estudio del comportamiento frente a los sulfatos de los composites cementantes, la escoria activada alcalinamente y el cemento clase H

después de estar inmersas en una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) con una concentración de 50g/L durante 12 meses, se determinó el porcentaje promedio de expansión, los resultados son presentados en la Figura 36 (a) y (b) donde se reporta el porcentaje de expansión promedio con respecto al tiempo de exposición. Inicialmente el efecto se desarrolló en las superficie de los especimenes a nivel de bordes y estos iniciaron un proceso de descaramiento en la parte superior e inferior de la barra, en algunas barras fue posible observar que solo se llevo a cabo el proceso expansivo y en general se observa que la incorporación de mayores cantidades de escoria reduce el porcentaje de expansión a valores inferiores al 0.1% a los 12 meses.

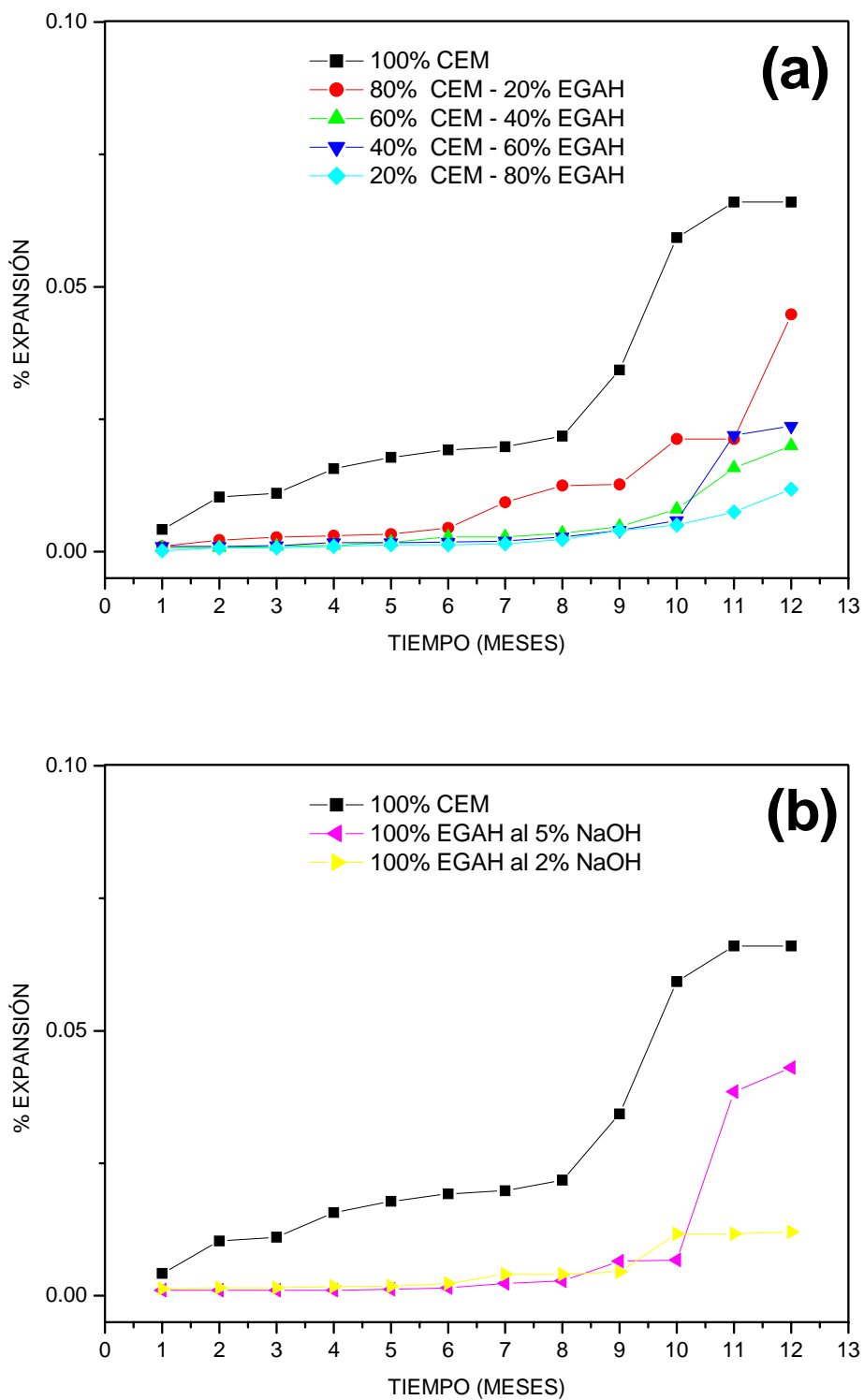


Figura 36. Comportamiento de los compósitos cementantes base escoria de alto horno en un medio de Na_2SO_4 .

Es importante mencionar que el sulfato de sodio es un agente mucho más agresivo que el sulfato de magnesio. Se observa que el cemento clase H aumenta lentamente el porcentaje de expansión. Al llegar al periodo de 9 meses se observa un cambio ascendente, existiendo una expansión durante 2 meses y después mantiene un comportamiento constante. Dicho comportamiento se puede asumir a que es el periodo donde comienza una mayor precipitación de los sulfatos en medio de los granos sin ocasionar agrietamiento. Sin embargo, ningún compósito excede los límites de expansión establecidos en la NMX C 418 ONNCCE 2001 que es de 0.07% como máximo.

De acuerdo con la norma ASTM C 1012 empleada en varias investigaciones [41,47,49,52,54] recomiendan límites máximos de expansión a 6 meses de 0.05% para catalogar un material de alta resistencia a los sulfatos y 0.10% para resistencia moderada. Los porcentajes de expansión obtenidos en esta investigación indican que la escoria activada con hidróxido de sodio corresponde a un material con alta resistencia a los sulfatos.

3.2.10. Difracción de rayos X de *las barras sumergidas en una solución de sulfato de sodio.*

En las Figura 37 y 38 muestran los difractogramas del cemento clase H y los compósitos cementantes base escoria de alto horno, donde se observa que en este medio solo en algunos picos ocurren desplazamientos mínimos de los picos hacia la derecha al incrementar el contenido de escoria granulada de alto horno (EGAH). Al comparar la EGAH activada al 2% con

hidróxido de sodio con el cemento clase H se observa que existe la misma intensidad en 26° en 2θ y solo se desplaza 2 grados en el halo de cuarzo.

En ambos casos también se puede observar que el principal producto de reacción en las pastas de escoria activada alcalinamente es un silicato cálcico hidratado siendo este un producto de la hidratación mostrándose casi siempre en los ángulos theta más altos como es observa en las intensidades del cemento clase H.

Los compósitos cementantes base escoria de alto horno así como la escoria granulada de alto horno activada con hidróxido de sodio son poco susceptibles al ataque por sulfatos con la formación mínima de yeso y etringita. La formación de estos compuestos en muy baja proporción produciría una leve disminución de las propiedades mecánicas por la formación de micro grietas, esto es muy difícil de medir debido a que se requeriría de muchos años más para seguir con una evaluación.

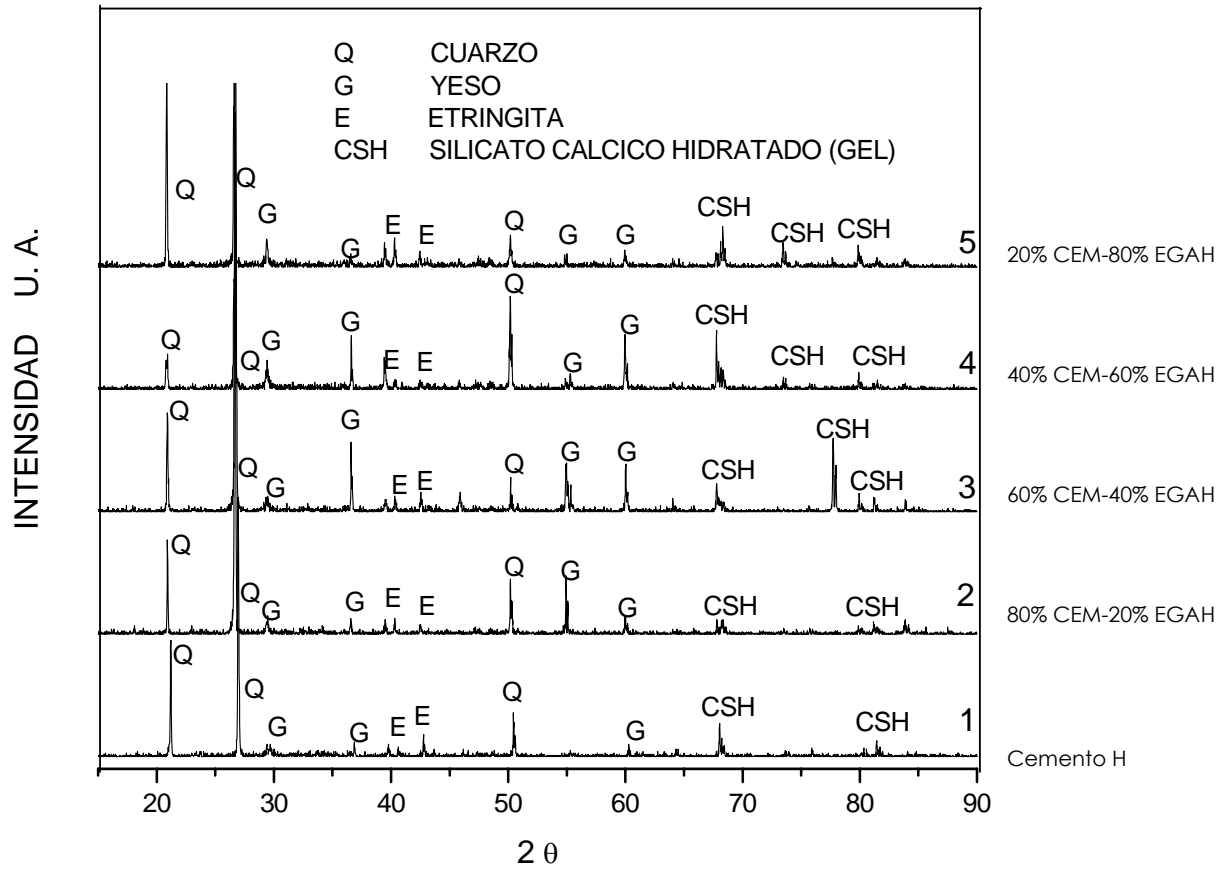


Figura 37. Difractograma del cemento clase H y los compósitos cementantes base escoria de alto horno. (1) CEMENTO H, (2) 80%CEM - 20%EGAH,(3) 60%CEM - 40%EGAH, (4) 40%CEM - 60%EGAH (5) 20%CEM - 80%EGAH.

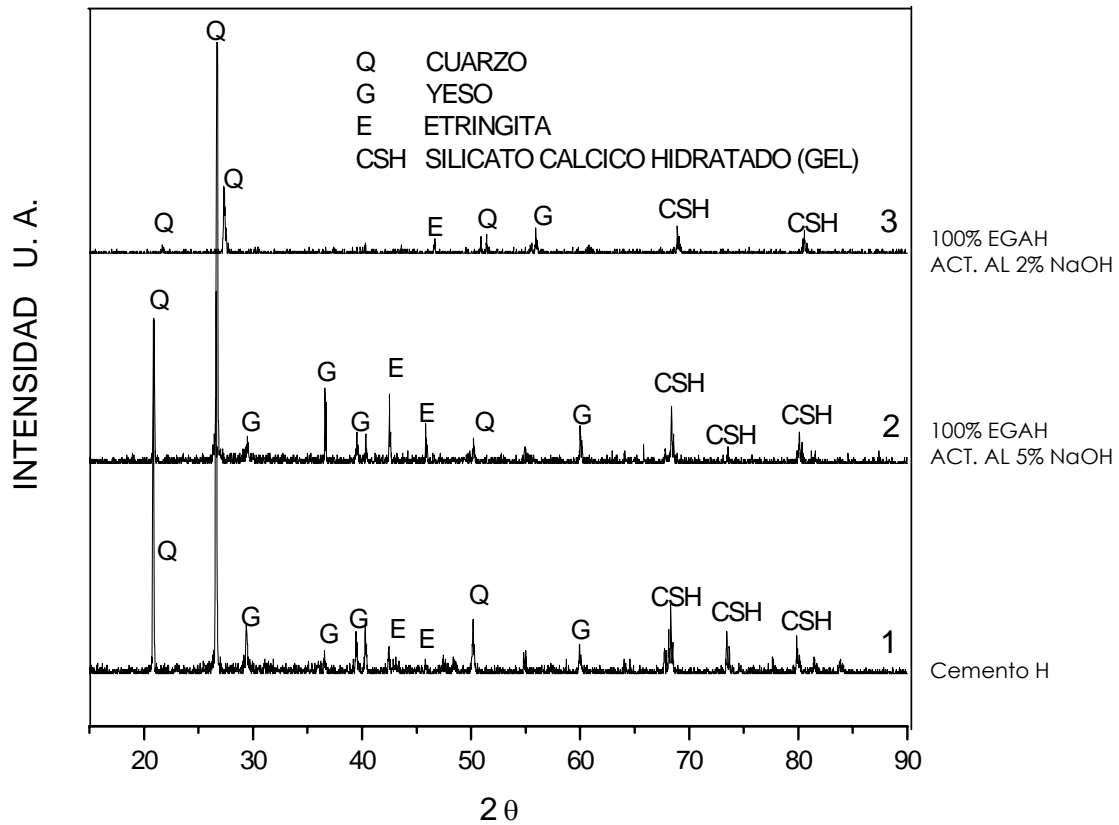


Figura 38. Difractograma del cemento clase H (1) y la escoria granulada de alto horno (EGAH) activada al 5% de hidróxido de sodio (NaOH) (2) y al 2% de hidróxido de sodio (NaOH) (3).

3.2.11. Microscopia estereográfica de las barras en una solución de sulfato de sodio.

Para el estudio estereográfico se realizó una inspección visual a una escala 1:100 mm con el fin de identificar los compósitos cementantes en una escala macroscópica. La Figura 39 muestra una fotografía general donde se observa que al incrementar el contenido de escoria granulada de alto horno (EGAH) le da una diferente tonalidad de gris a cada compósito cementante.

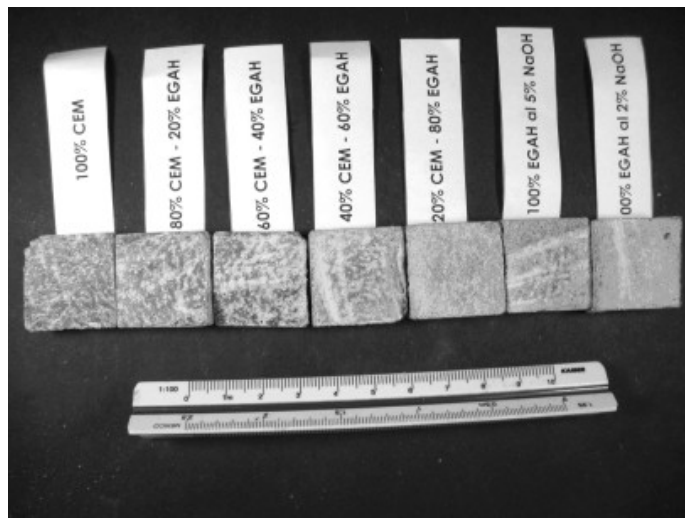


Figura 39. Fotografía de las composiciones estudiadas en una escala 1:100 mm.

Al tener una herramienta como la inspección visual con un microscopio estereográfico, se puede evaluar si existe alguna discontinuidad en su orientación (rumbo y buzamiento).

El objetivo de este análisis es evaluar si existe algún agrietamiento en el interior del espécimen y el origen del mismo también se puede observar si existen precipitaciones o excesos de agua, entre otras cosas para lo cual es diseñada esta herramienta que por lo general es de uso petrográfico por lo que la información es limitada, es por ese motivo que se realizó un análisis más detallado con el microscopio electrónico de barrido.

Al analizar el compuesto cementante 40% CEM – 60% EGAH mostrada en la Figura 40 se observa un corte transversal del espécimen el cual presenta coloraciones blancas en medio de los granos, lo cual indica que los sulfatos penetraron en el interior de las barras sin hacerse presentes las grietas.

La EGAH activada alcalinamente muestra una coloración gris clara mostrando precipitaciones abundantes de sulfato de sodio, sin embargo no muestra fisuras ni grietas, tal como se observa en la Figura 41.

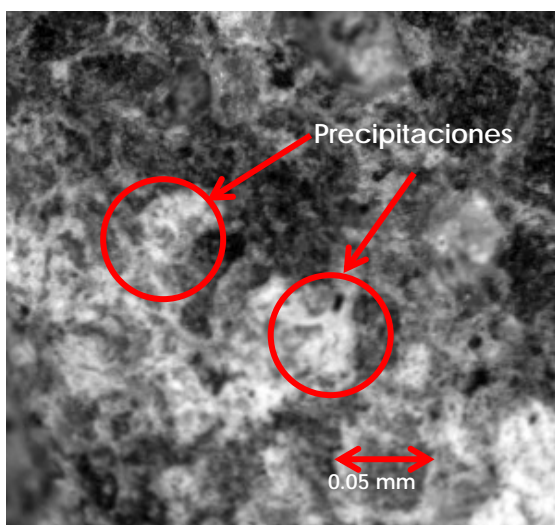


Figura 40. Microfotografía del compuesto 80% CEM - 20% EGAH expuesto a una solución de sulfato de sodio (NaSO_4) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ con una humedad relativa del 50%.

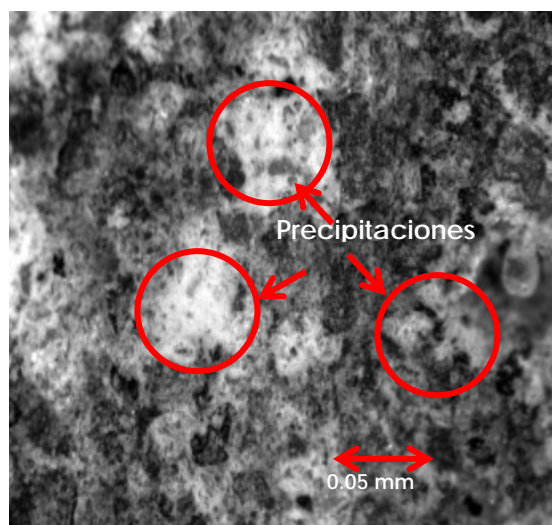


Figura 41. Microfotografía de la EGAH expuesta a una solución de sulfato de sodio (NaSO_4) en un periodo de 12 meses. Con una temperatura de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ con una humedad relativa del 50%.

3.2.12. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las barras en una solución de sulfato de sodio.

En las barras se realizó un análisis por microscopia electrónica de barrido después de ser sumergidas en una solución de sulfato de sodio durante 12 meses.

Al llevar a cabo el estudio microestructural por medio del MEB se confirmó la formación de algunos productos resultantes de la interacción entre los compósitos cementantes base escoria de alto horno, el cemento clase H y la EGAH activada alcalinamente.

La Figura 42 (a) se observa la superficie del cemento clase H mostrando un tamaño de partícula de $10\ \mu\text{m}$ y no se observó la presencia de algún poro o una grieta, sin embargo, se muestra la formación de cristales de yeso y etringita mostrados en la Figura 42(b).

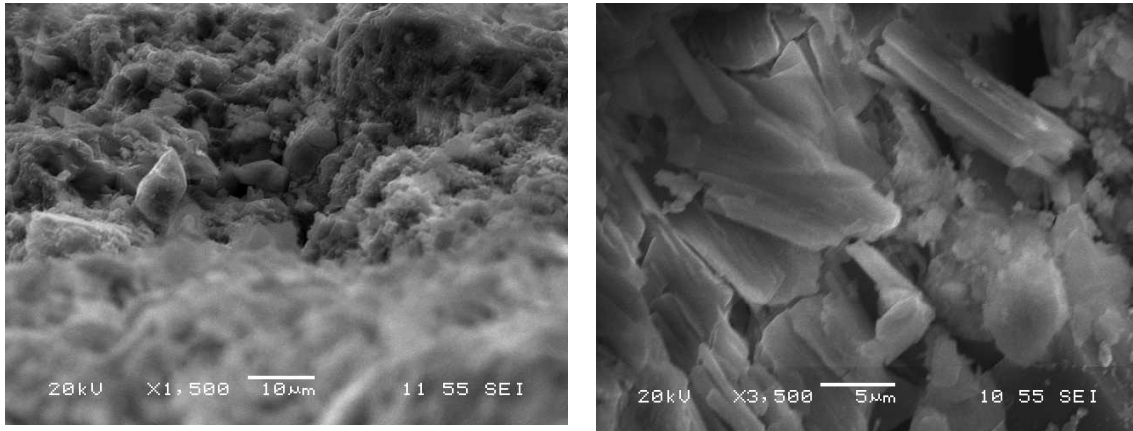


Figura 42.(a) Microfotografía de la superficie del cemento clase H; y (b) ampliación de los cristales formados.

En la Figura 43 (a) muestra la composición 60% CEM – 40% EGAH donde se observa un poro con pequeños aglomerados enredador de una partícula de cemento que al analizarla en la Figura 43(b) donde muestra la formación de cristales muy pequeños de yeso y etringita.

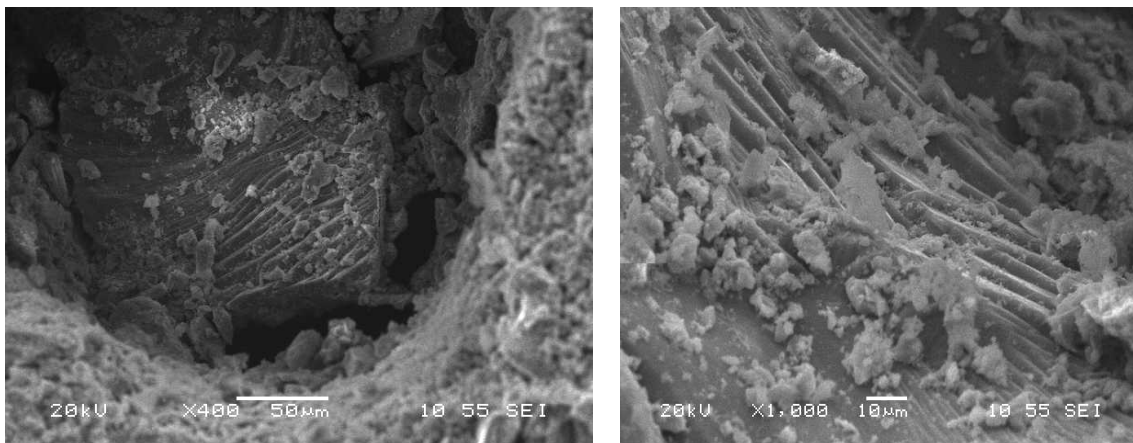


Figura 43. (a) Microfotografía del poro del compuesto 60% CEM – 40% EGAH; (a) cristales de yeso y etringita.

La EGAH activada alcalinamente al 5% de NaOH no muestra ningún tipo de agrietamiento o porosidad, sin embargo se pueden observar las coloraciones blancas de los precipitados formados por el contacto con la solución de sulfato de sodio mostrado en la Figura 44(a) y en la Figura 44 (b) se observa que esas precipitaciones son fibras delgadas de yeso y calcio.

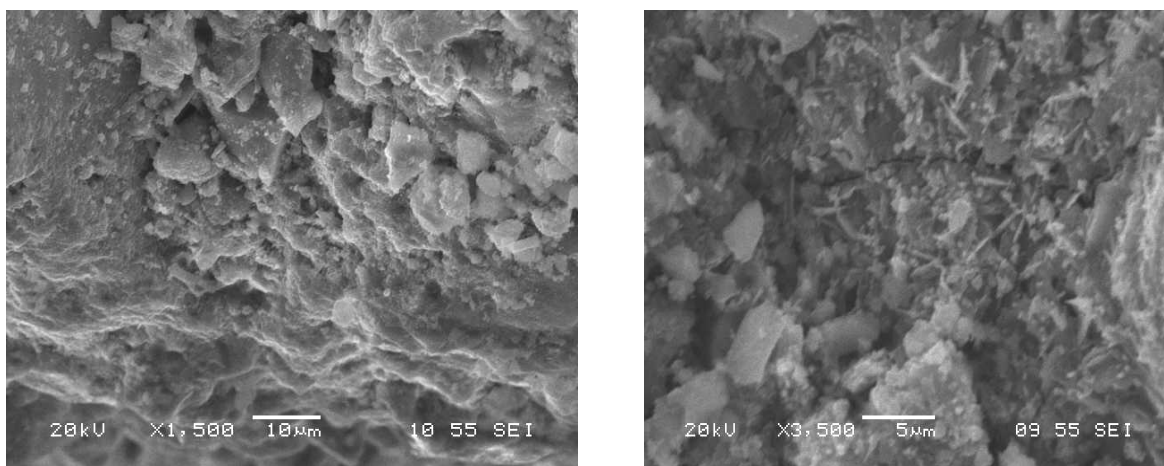


Figura 44. (a) Superficie de la EGAH activada al 5% de NaOH; (b) formación de pequeñas fibrillas de yeso.

La formación de etringita en los compósitos cementantes se puede justificar por la reacción de dicho yeso con aluminatos. Las pastas de escoria activada con hidróxido de sodio se identifican con un aluminato cristalino como la hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) y tampoco es descartable la presencia de aluminatos no cristalinos. Los cristales de etringita son los que generan la expansión se localizan principalmente dentro de las grietas y fisuras produciéndose estas en mayor proporción a partir de los 28 días^[72]. La fase hidrotalcita está presente en mínimas proporciones en los compositos cementantes, cemento y la EGAH debido a las diferencias estructurales y composicionales del silicato cálcico hidratado formado.

3.2.13. Microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) de las barras inmersas en una solución de sulfato de sodio.

Las fases existentes que se producen durante la hidratación de los materiales cementantes que en ocasiones llegan a causar efectos no deseables de la matriz de cemento. Sin embargo, la presencia de estas fases es inevitable. Debido a que en algunos casos suelen ser benéficos.

Por tal motivo al realizar el microanálisis EDS se observa como la fase etringita y el yeso son identificados, como anteriormente se mencionó en el DRX, las Figuras 45,46 y 47 comprueban los elementos presentes en las barras.

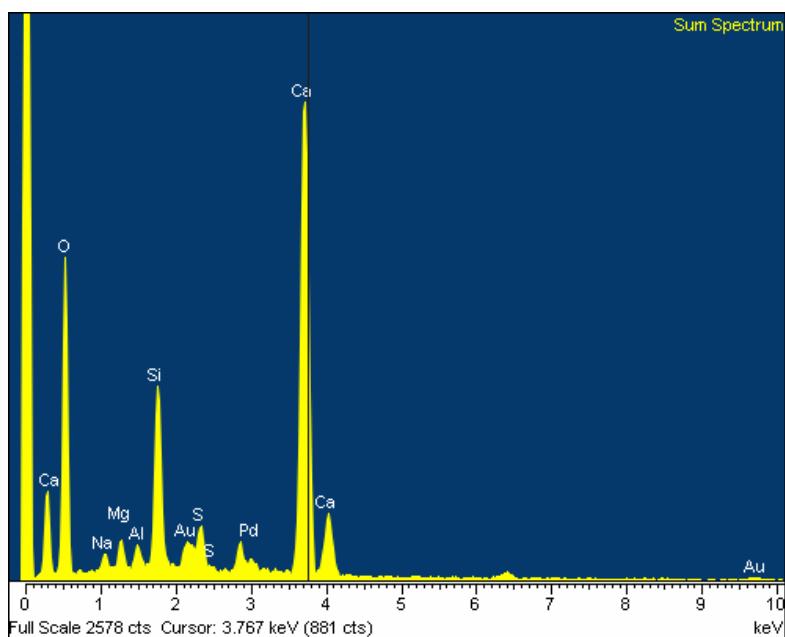


Figura 45. Análisis EDS del cemento clase H.

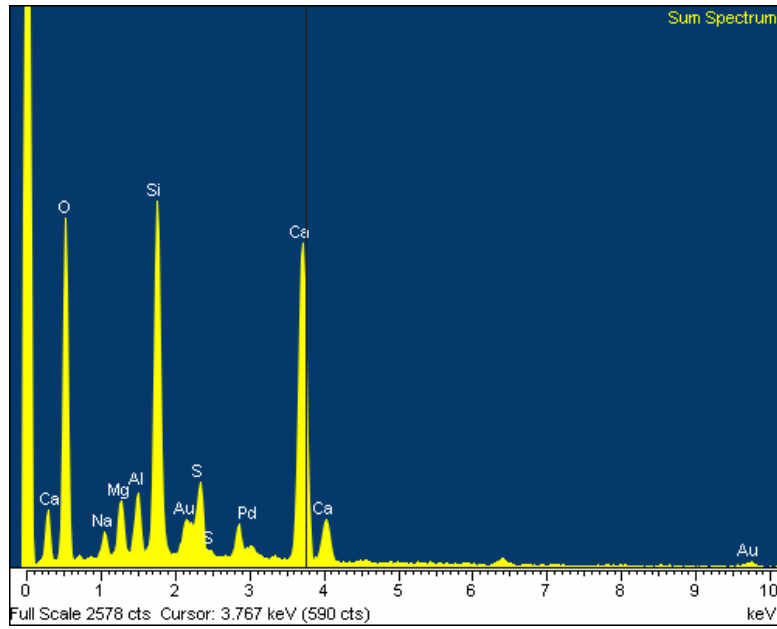


Figura 46. Análisis EDS en el poro del compuesto 60% CEM – 40% EGAH.

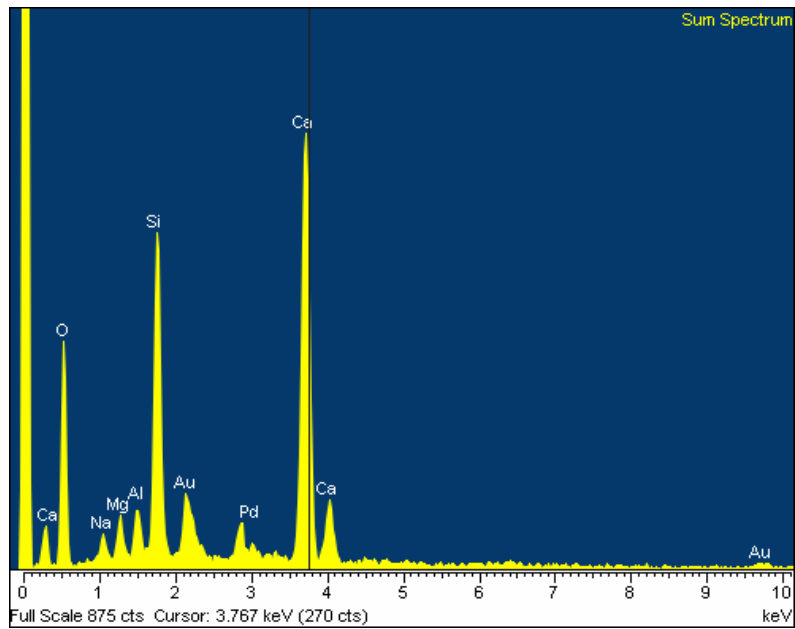


Figura 47. Análisis EDS en el poro de la EGAH.

3.3. Reactividad al álcali agregado

3.3.1. Resultados de la determinación de agua requerida.

Para evaluar la reactividad del álcali agregado de la combinación cemento y agregado se analizaron las posibles reacciones expansivas que involucran a los iones de hidróxido de sodio y potasio relacionados con los álcalis por la medición del aumento o decremento de las barras de cemento.

El cemento clase H presenta 0.51% peso de Na_2O y 0.21% peso de K_2O y la EGAH 1.1% peso de Na_2O y 1.2 % K_2O . Este dato es importante ya que al adicionar el vidrio Pyrex puede generar reacciones expansivas o de contracción dependiendo del contenido de sodio y potasio de cada material.

Los álcalis (iones Na^+ y K^+) son generalmente aportados por el cemento Pórtland (aunque es posible que adicionalmente ingresen a través del resto de los materiales componentes en este caso de la EGAH o desde el exterior a través del agua o suelo de contacto) y pueden reaccionar con ciertos componentes potencialmente reactivos de algunos agregados (cuarzo tensionado, calcedonia, ópalo, vidrio volcánico, arcillas, etc.).

La Tabla 15 reporta la cantidad de agua requerida para cada compósito durante la preparación de las muestras basándose en el % de fluidez.

Tabla 15. Cantidad de agua requerida.

<i>Compósito</i>	<i>Cantidad de material (g)</i>	<i>Cantidad de agua (g)</i>	<i>% Fluidez</i>
100 % Cemento	300	175	113.5
100 % EGAH activada al 5% NaOH	300	165	117
40 % EGAH – 60% Cem	300	168	114
20 % EGAH – 80% Cem	300	167	113

3.3.2. Resultados del cambio de longitud de las barras.

La Tabla 16 muestra las longitudes de los compósitos medidos. A la edad de 14 días se volvió a medir la longitud de cada barra; posteriormente se realizaron mediciones a 1, 2, 3,4 y 6 meses.

Tabla 16. Medición de las barras.

<i>Lectura</i>	<i>100% EGAH</i>	<i>100% CEM</i>	<i>80% Cem- 20 % FGAH</i>	<i>60% Cem- 40% FGAH</i>
1	0.0065	0.0020	0.0120	0.0845
2	0.0070	0.0025	0.0005	0.0070
3	0.0645	0.0035	0.0020	0.0060
4	0.0780	0.0165	0.0145	0.0145
5	0.6010	0.2360	0.0020	0.0095
6	0.7570	0.7220	0.0310	0.1215

La Figura 48 muestra el porcentaje de expansión, efecto de la reacción entre los álcalis en la solución y los agregados reactivos (vidrio Pyrex). La expansión fue medida directamente de las barras de morteros. A temperatura de $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ con una humedad relativa no menor 80%.

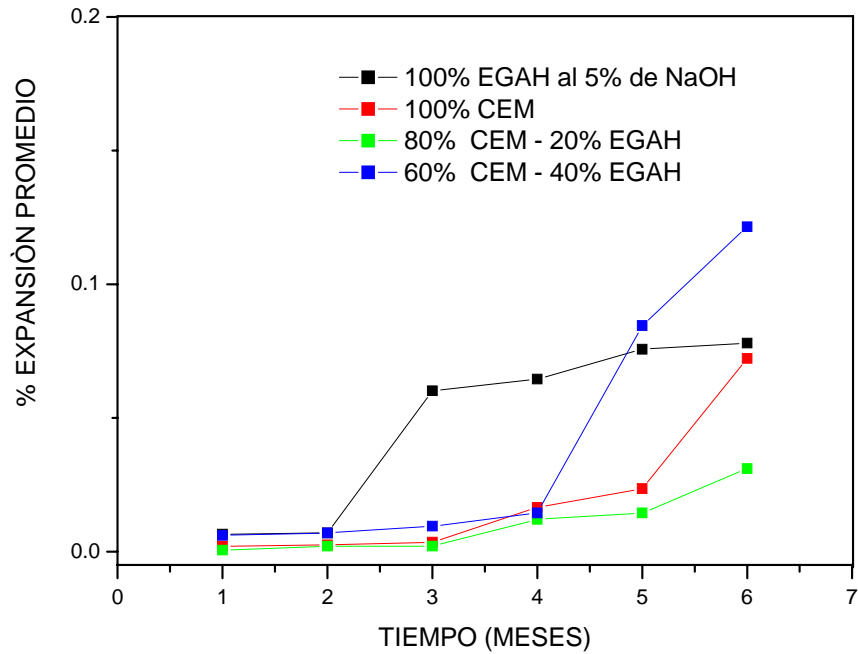
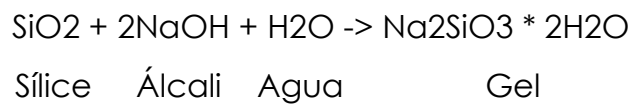


Figura 48. Expansión promedio de los compósitos cementantes en la prueba de reactividad al álcali agregado.

Analizando los resultados a los 6 meses de exposición, el porcentaje de expansión para la EGAH activada al 5% es de 0.07%, para el caso de los compósitos 80% CEM-20% EGAH y 60% CEM-40% EGAH muestran un porcentaje aún de 0.06% y 0.40% respectivamente, revelando que la EGAH disminuye la reacción expansiva.

La reacción que con mayor frecuencia se presenta es la reacción álcalis – sílice, esta ocurre entre los álcalis del cemento y agregados. La reacción con sus productos puede ser representada en forma simplificada como sigue:



(11)

El gel producto de la reacción tiene la propiedad de absorber agua y por consiguiente aumenta de volumen. Esta expansión genera esfuerzos de tracción internos que terminan por romper al mortero.

Por lo anterior, se observa que el cemento clase H, la EGAH activada alcalinamente al 5% de NaOH y el compósito cementante 80% CEM H - 20% están dentro los materiales con una moderada reactividad al álcali agregado, lo que lleva a entender que el motivo por el cual no se observen grietas o fisuras en la inspección petrográfica se debe a que es muy lenta la reacción.

3.3.3. Análisis petrográfico

La expansión excesiva del concreto provocada por la reacción entre los iones hidróxilos liberados por compuestos alcalinos, contenidos en la solución del poro del concreto y ciertas fases minerales (principalmente en forma de sílice) de los agregados, causan esfuerzos internos que se traducen en agrietamientos y desprendimientos del recubrimiento de las estructuras de concreto. El producto expansivo se presenta en forma de un hidrato gelatinoso que contiene principalmente sílice, sodio, potasio, calcio y agua; y su volumen es mayor que el de la sílice consumida.

Este tipo de deterioro es estimulado cuando en la estructura se presentan concentraciones mínimas de álcalis (Na y K) y ciclos de humedecimiento y secado, esto causa que el fluido del poro sea absorbido por el gel, incrementando su volumen, y como consecuencia induce a esfuerzos perjudiciales en la interfase pasta-agregado.

La EGAH reduce las consecuencias de las reacciones álcali-agregado en el concreto debido a que contienen sílice reactiva, la cual, finamente dividida, reacciona rápidamente con los álcalis de la solución del poro^[73], disminuyendo el poder destructivo del gel en la matriz cementante. Sin embargo, la efectividad es función de la cantidad de fase amorfa y de las características microestructurales de la escoria.

Algunos aspectos que se observaron en todas las muestras fueron la presencia de poros en las muestras como se muestra en la Figura 49 y Figura 50 sin tener evidencia de alguna grieta. Solo óxidos presentes alrededor de los granos de vidrio Pyrex debido a la humedad presente en los recipientes y el contenido de óxido de hierro en la escoria granulada de alto horno.

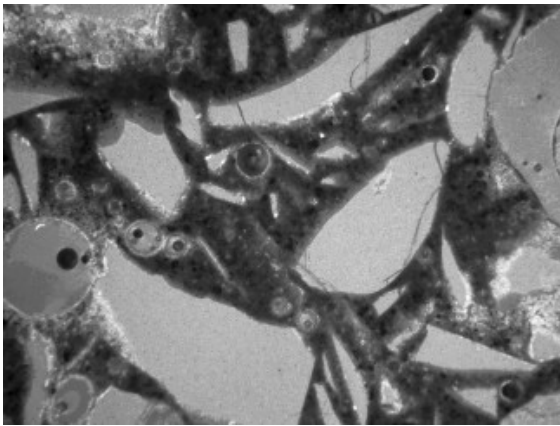


Figura 49. Microfotografía del compuesto 60% CEM-40% EGAH. Con un tamaño de 0.035 mm. Con una temperatura de $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ con una humedad relativa no menor 50%.

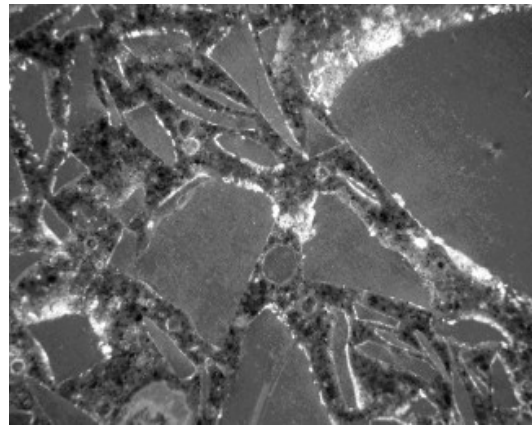


Figura 50. Microfotografía de la EGAH activada alcalinamente. Con un tamaño de 0.05 mm. Con una temperatura de $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ con una humedad relativa no menor 50%.

CONCLUSIONES

- La escoria granulada de alto horno es un material cementoso cuando se encuentra en forma vítrea y para lograr un fraguado de esta se debe utilizar un agente activante.
- El agente activante que logro proporcionar un buen comportamiento en la resistencia mecánica y en la resistencia a los sulfatos en la escoria fue el hidróxido de sodio al 5% en peso.
- Los compósitos cementantes con mayor contenido de escoria necesitan menos cantidad de agua.
- Al aumentar el contenido de EGAH disminuye la resistencia a la compresión en los compósitos cementantes, sin embargo aumenta el grado de resistencia a los sulfatos.
- La composición óptima para lograr una alta resistencia a los sulfatos es el compósito cementante 60% CEM – 40% EGAH mejorando sus propiedades físico – mecánicas.

- Los compósitos cementantes diseñados en esta investigación tienen 0.035% de expansión obtenidos en 12 meses lo cual los sitúa como materiales de alta resistencia a los sulfatos.
- Los principales productos de reacción en los compósitos cementantes son el silicato cálcico hidratado, la etringita, el yeso y en mínimas cantidades la hidrotalcita.
- En las pruebas de reactividad al álcali agregado se observó que el compósito cementante 60% CEM H - 40% EGAH presenta un comportamiento mayor al 0.1% lo cual indica que es un compósito potencialmente activo al álcali agregado.
- La composición óptima para llevar a cabo la prueba de reactividad al álcali agregado es 80% CEM – 20% EGAH y la EGAH activada alcalinamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bernal S., Rodríguez E., Mejía Gutiérrez R., Maldonado J. "Properties of alkali-activated slag concrete" NOCMAT – Brasil, 2004.
2. Escalante García J. I., "Materiales alternativos de cemento Portland", Avance y perspectiva, V. 21,79-87(2002).
3. Wang AS, Pu XCH, Scrivener KL, Pratt PL. Alkali activated slag cement and concrete: A review of its properties and problems. *Advances in cement Research* 1995; 7 (27):93-102.
4. Puertas F. Cementos de escoria activada alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. *Materiales de Construcción* 1995; 45 (239): 53 – 64.
5. Fernández_ Jiménez A., Palomo J. G., Puertas F., "Alkali – activated slag mortars: Mechanical strength behavior" *Cement and Concrete Research* 1999; V. 29; 1313-1321.
6. Tailing B., Krivendo P., "Blast furnace slag – The ultimate binder, Chapter 5, Waste Materials used in Concrete Manufacturing" William Andrew Publishing Noyes 1997.
7. Glukhovskiy V.D., Zaitsev Y, Pakhonov V. "Slag – alkaline cements and concrete structures properties, technological and economical aspects of the use" *Silicates Ind.* 1983; V, 10: 197-200.
8. Nurse R. W., "Cementos de escorias", *La química de los cementos*, Tomo II, 2ª. Edición 48-77, 1989.
9. Zaghich L., Mezghiche B., Chebili R., "Study of the effect of alkalis on the slag cement systems" *Canadian Journal of Civil Engineering*, V. 32:934-939 2005.

10. Norma Mexicana NMX C 418 ONNCCE " Industria de la construcción – cemento- cambio de longitud de morteros con cemento hidráulico expuesto a una solución de sulfato de sodio"
11. Norma Mexicana NMX C 180 ONNCCE 2001 "Industria de la construcción – Cementos hidráulicos – determinación de la reactividad potencial de los agregados con álcalis de cementantes hidráulicos por medio de barras de mortero"
12. Norma Mexicana NMX C 061 ONNCCE 2001 "Industria de la construcción – cemento- determinación de la resistencia a la compresión de cementantes hidráulicos"
13. Donald H. Campbell, Ph.D., "Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker" , 2a edition. PORTLAND CEMENT ASSOCIATION, 1999, pp.1-7.
14. www.financierayminera.com
15. Francis P., "Volcanoes. A planetary perspective" Cap. 5 pp.598-603
16. Hewlett, Meter, "Lea's Chemistry of Cement and concrete" 4a edition, pp. 394-406. Editorial Arnold.
17. Boge H., La química del cemento Pórtland, 1952, pp578-598.
18. Schlemmer R. P. Branam N. E. Edwards T. M. Valenziano R. C. "Dilling fluid conversion: selection and use of Portland or blast-furnace-slag cement", SPE Drilling & Completion. Revista: 26324, (1994) pp; 249-255.
19. Silva M. G. P. Miranda C. R. D'Almeida A. R. Campos G. Bezerra M. T. A. "Slag cementing versus conventional cementing: comparative bond results", Society Of Petroleum Engineers. Revista: 39005, (1997) pp; 1-14.
20. Krivenko PV. Alkaline cements and concretes: Problems of durabibility. Proceedings 2nd International Conference Alakaline cements and concretes, Kiev, 199.
22. Glukhovsky, B. D., Rostokaja, G. S., Rumyna, G. V. High strength slag/ alkaline cements. 7th Intern. Congr. Chem. Cem. (Paris), V.3, 164-168, 1980.
23. Zeghichi L., Mezghiche B., Chebili R., " Study of the effect of alkalis on the slag cement systems" Canadian Journal of Civil Engineering, Oct 2005, V.32: 934-939.
24. Bernal S., Rodríguez E., Mejía de Gutiérrez R., Maldonado J. "Durabilidad de Concretos de Escoria Siderúrgica Activada Alcalinamente" Grupo de Materiales Compuestos, Escuela de Ingeniería de Materiales. Calí, Colombia 2004.
25. Puertas F., Mejía de Gutiérrez R., Fernández A., Delvasto S., Maldonado J., "Alkali cement mortars: chemical resistance to sulfte

- and sea water attack, alkaline mortars" CICYT ,proyecto MAT98-0792, 2002.
26. Mejía de Gutiérrez R. Duque, N. Delgado C. "Propiedades mecánicas de materiales cementicios expuestos a temperaturas elevadas". Proc. COLLOQUIA 2002. Maracaibo, Venezuela.
 27. Escalante García J.I., Fuentes A.F., Gorokhovskiy A., Faire Luna P. E., Mendoza Suarez G., "Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis". American Ceramic Society, V.86. May 2003.
 28. Maldonado J., Mejía de Gutiérrez R., "Propiedades de morteros de escoria activada alcalinamente" Grupo de Investigación en Materiales Compuestos, Escuela de ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia 2003.
 29. Norma ASTM C1012 Length Change of Hydraulic- Cement Mortars exposed to a Sulfate solution.
 30. Kurtis K.E., Monteiro P.J.M., Madanat S.M., "Empirical models to predict Concrete expansion caused by sulfate attack", ACI Mater. J. 97 (2) (2000) 156–161.
 31. "Manual de perforación de pozos petroleros Dowell Schlumberger", 1990.
 32. Ficha técnica cementación de pozos petroleros, www.cruzazul.com.mx
 33. Fabbri F., Giovannoni A., " Cements and cementation in geothermal well drilling" Special Issue 2, 1970.
 34. Ficha técnica cemento clase H-HRS, www.holcimapasco.com.mx
 35. Nelson E. B., Guillot E., "Well cementing" 2do. Schulemberg, 1990.
 36. González de la Cotería M., "Normalización del cemento Pórtland de escoria", Perú, 2003.
 37. Suárez Salazar C. "Costo y tiempo de edificación" 3ra. Edición, Editorial Limusa, pp.425-426. 1992.
 38. Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la construcción de y edificación, S. C., Ficha técnica, www.onncce.org.mx
 39. Uchikawa H., "Ceramics Transactions", Cement and Concrete Res.V. 40 p.143, 1994
 40. Mejía de Gutierrez R., Durability of mortars made with alkali activated slag. Proc. 11th Int. Congress on the Chemistry of Cement, ICCC, Durban, South Africa, 2003 p. 1005-1012.
 41. Mejía de Gutierrez R., et al. Durability properties of ordinary, slag blended and alkali – activated slag cement mortars, Proceedings International Corrosion Congress, Granada Spain, 2002. p. 575.

-
42. Douglas E, Bilodeau A, Malhora VM. Properties and durability of alkali – activated slag concrete. *ACI Materials Journal* 1992; 89 (5): 509 – 516.
 43. Pera P., Chabannet M., (1995) Durability of alkali – activated slag cements. *Procee, Mat. Res. Society. Symp. On “Mechanisms of chemical degradation of cement- based systems (Boston)*, p.281-288.
 44. Byfors K., Klingstedt G., Lehtonen V., Romben L., 1989. Durability of concrete made with alkali activated slag. 3rd Intern. Conf. On fly-ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, Norway, vol.2 p. 1492 – 1466.
 45. Asociación de fabricantes de cemento Pórtland, <http://www.afcp.org.ar/index3.php?IDM=15&IDSM=18>
 46. M. Santhanam, Menashi D. Cohenb, Jan Olek. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Par 2. Proposed mechanisms, *Cement and Concrete Research* , V.33 341–346, (2003).
 47. M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1. Summary of experimental results, *Cem. Concr. Res.* V.32 (6), 915– 921, (2002).
 48. A. Atkinson, J.A. Hearne, Mechanistic model for the durability of concrete barriers exposed to sulphate-bearing groundwaters, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* V.176, 149–156 (1990).
 49. E.F. Irassar, Sulfate resistance of blended cement: Prediction and relation with flexural strength, *Cem. Concr. Res.* V. 20, 209–218 (1990).
 50. C.F. Ferraris, J.R. Clifton, P.E. Stutzman, E.J. Garboczi, "Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack", in: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems*, E & FN Spon, London, 1997, pp. 185– 192
 51. INCI 4035- Materiales de Ingeniería Civil.
 52. Icelandic Research Institute. Symposium on alkali-aggregate reaction, Reykjavic, 1975.
 53. Douglas E, Bilodeau A, Malhora VM. Properties and durability of alkali – activated slag concrete. *ACI Materials Journal* 1992; 89 (5) : 509 – 516.
 54. Obreholster, R.; Van Aardt, J.; Brandt, M. Durability, Cementations systems.
 55. Fernández J. M., "El Vidrio" , Ed. CSI, 2^a. Edición, pp.167-168. Madrid 1991
 56. Montalvo R., Zeballos E., Paz P., Huayana J., Casaverde M., " Caracterización de escoria siderúrgica por difracción de rayos X" , *Elementos* 63, pp. 61-63. 2006.
-

-
57. Tailing B., Krivenko P., "Blast Furnace Slag- The Ultimate Binder", Chapter 5, Waste Materials used in Concrete Manufacturing. William Andrew Publishing Noyes, 1997.
 58. Mejía R, "Effect of supplementary Cementing Materials on the Concrete Corrosion Control" Revisita de Metallurgical, CENIM, V. EXT.2003:250-255.
 59. Bernal S., Rodríguez E., Mejía de Gutiérrez R. "Properties of Alkali – Activated Slag Concrete". Brazilian Conference on Non – Convencional Materials and Technologies: Affordable Housing and Infrastructures. Brazil NOCMAT, 2004.
 60. P.W. Brown, H. F. W. Taylor, The role of ettringite in external sulfate attack, in :J. Skalny, J. Marchand (Eds), Material Science of Concrete – Sulfate Attack Mechanisms, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1999, p. 73-98.
 61. Taylor H. W, "Cement Chemistry" , 2a edition. Thomas Thelford, 2004, pp.397-401.
 62. Norma americana ASTM C 150.
 63. <http://pdvsa.com/lexico/museo/rocas/t-glosario.htm>
 64. <http://diccionarioweb.org/d/ES-ES/criptocristalina>
 65. Norma americana ASTM C 295 Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete
 66. Norma americana ASTM C 289 Standard Test Method for Potential Alkali-Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method)
 67. Norma americana ASTM C 227 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method)
 68. Normas peruanas ITINTEC
 69. Agencia Federal de Energía
 70. Norma americana C 586 "Potential alkali reactivity of carbonate rocks for concrete aggregates rock cylinder method".
 71. Norma americana ASTM C 227
 72. M. A. Giraldo, J. I. Tobón, " Evolución mineralógica del cemento Pórtland durante el proceso de hidratación". P.3-6, Septiembre 2005.
 73. J. Francis Young, et al., The Science and Technology of Civil Engineering Materials, Prentice Hall, 1998, pp. 243-244.
 74. H. Egüez "Reacción Álcali-Arido en el Hormigón una Rápida Evaluación", Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra. Ecuador
 75. Norma española UNE EN 196 -2 Métodos de Ensayo de Cementos, Parte 2: Análisis químico de cementos.
 76. Norma Americana ASTM C 204. Standard Test Methods for Fineness
-

-
- of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus
77. <http://fic.uni.edu.pe/construccion/concreto/Concreto%201/Concreto%20al%20Estado%20Fresco.ppt>
78. Escalante J. I., Palacios V.M., Gorokhovskiy A. V., Mendoza G. and Fuentes A. F. "Characteristics of a NaOH- activated blast furnace slag blended with a fine particle silica waste" *Journal of American Ceram. Soc.* Vol 85 P. 8-14, 2002.
79. Douglas E. and Zerbino R. "Characterization of granulated and pelletized blast furnace slag" *Cement and concrete Research*. Vol. 16 P. 662-670, 1986.
80. Kutti T. "Alkali activated slag mortar, mechanical strengths, shrinkage and structures" Ph. D. Thesis. Chalmers University of Technology division of building materials, Goteborg Sweden, 1990.
81. Barnett S. J., Soutsos M. N., Millard S. G. and Bungey J. H. "Strength development of mortars containing ground granulated blast furnace slag: effect of curing temperature and determination of apparent activation energies". *Cement and Concrete Research*. P. 434-440. 2006.
82. Shi C. and Day R. L. "Selectivity of alkaline activators for the activation of slags" *Cement Concrete and Research*. V. 18 P. 8-14. 1996.
83. González M. "Ataque Químico al Concreto", Exposición en el ciclo organizado por el ACI, Capítulo Peruano sobre Corrosión en Estructuras de Concreto, P.7-9. 1991.
84. Lozano J., "Estudio de Cementos Copósitos Parcialmente reemplazados con ceniza volante, escoria de alto horno y desecho geotérmico", Tesis de maestría, 2009.

