



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA, UNIDAD LEGARIA**

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y CARACTERIZACIÓN DE MORTEROS ELABORADOS CON CEMENTO PÓRTLAND ULTRAFINO

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

PRESENTA:

ARTEAGA ARCOS JUAN CARLOS

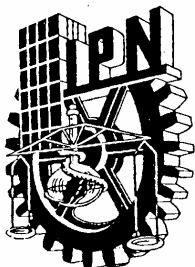
DIRECTORES DE TESIS:

**SEBASTIAN DÍAZ DE LA TORRE
HERNANI YEE MADEIRA**



México D. F.

2009



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

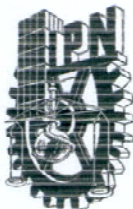
CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de MÉXICO D.F. el día 03 del mes DICIEMBRE del año 2009, el (la) que suscribe JUAN CARLOS ARTEAGA ARCOS alumno (a) del Programa de DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA con número de registro B051566, adscrito a CICATA LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de DR. SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE Y DR. HERNANI TIAGO YEE MADEIRA y cede los derechos del trabajo intitulado "COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y CARACTERIZACIÓN DE MORTEROS ELABORADOS CON CEMENTO PÓRTLAND ULTRAFINO", 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 jcarteaga_mx@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Juan C. Arteaga Arcos 

Nombre y firma



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 16:00 horas del día 30 del mes de Noviembre del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA LEGARIA para examinar la tesis de titulada:

"COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y CARACTERIZACIÓN DE MORTEROS ELABORADOS CON CEMENTO PÓRTLAND ULTRAFINO"

Presentada por el alumno:

ARTEAGA

Apellido paterno

ARCOS

Apellido materno

JUAN CARLOS

Nombre(s)

Con registro:

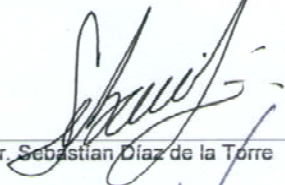
B	0	5	1	5	6	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: **DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

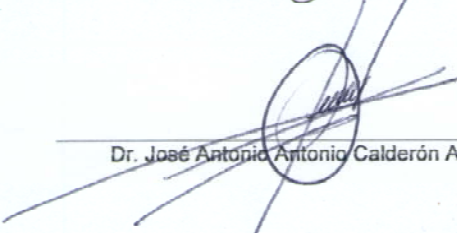
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

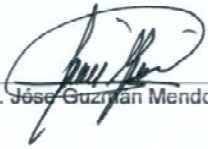
LA COMISIÓN REVISORA

Los Directores de Tesis


Dr. Sebastian Díaz de la Torre


Dr. Hernani Tiago Yee Madeira

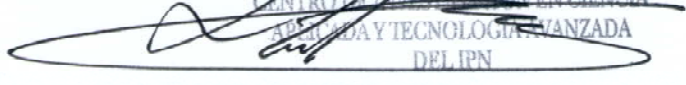

Dr. José Antonio Calderón Arenas


Dr. José Guzmán Mendoza


Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL IPN


Dr. José Antonio Iran Díaz Góngora

ABSTRACT

During the hydration process, the so-called Ultrafine Cements present specific physical and chemical characteristics, these characteristics are considered as abnormalities; they are, very short setting times and a possible compressive strength retrogression a few day after paste hardening. These characteristics are related to the fine particle size of the Ultrafine Cement ($<10\ \mu m$), and to the excessive water required for this kind of material.

These kind of cements have been used for commercially available applications since about 30 year ago e.g. as a grout. These Ultrafine Cement products have advantages such as limited or no bleeding, high compressive strength and good injectability as chemical material.

There are two different ways to obtain Ultrafine Cement from Ordinary Portland Cement; by dry-grinding and by wet-grinding. The Ultrafine Cement obtained by dry-grinding has high fineness (maximum particle size below $20\ \mu m$) and is obtained once the Ordinary Portland Cement is grinded in common grinding devices e.g. ball mills; the main disadvantages of this type of processing are the long spent time in milling-processing and the high production cost.

Some novel grinding devices as Shaker mills, Stirred mills and High Energy-Ball Mills, have been used as an alternative for fine and ultra-fine grinding-process, due to their energetic efficiency compared to other conventional grinding systems.

The objective of this research work is to determine the most suitable parameters for High Energy-Ball Mills used in the dry-milling Portland cement processing in order to obtain an Ultrafine Cement having a maximum particle size below $20\ \mu m$ and Blaine Specific Surface Area over $9900\ cm^2 / g$.

The processed cement powder was characterized by X-ray and crystallographic phase quantification by the Rietveld refinement method, change of temperature during the hydration process and Scanning Electron Microscopy images for the morphology of the milled cement.

The processed cement was used for the elaboration of high compressive strength mortars that showed compressive strength values of about 2 times the values for a mortar elaborated with the original cement; then, differences on their physical and chemical behavior were established.

RESUMEN

Durante el proceso de hidratación, los denominados Cementos Ultrafinos presentan características físico-químicas específicas, las cuales son consideradas como anomalías; estas son, tiempos de fraguado muy cortos y la posible retrogresión de los valores de resistencia a compresión algunos días después del endurecimiento de la pasta. Estas características se relacionan con el fino tamaño de partícula de un Cemento Ultrafino ($<10\ \mu\text{m}$) y con el exceso de agua requerido por este tipo de material.

Este tipo de cementos se han usado para algunas aplicaciones comerciales desde hace 30 años como por ejemplo en grouts. Los productos derivados de los Cementos Ultrafinos tienen algunas ventajas como por ejemplo escaso sangrado, alta resistencia a la compresión y buena inyectabilidad como material químico.

Existen dos maneras de obtener Cemento Ultrafino a partir de Cemento Portland Ordinario; por procesamiento en seco y en húmedo. El Cemento Ultrafino obtenido por procesamiento en seco tiene una elevada finura (máximo tamaño de partícula por debajo de $20\ \mu\text{m}$) y se obtiene cuando el Cemento Portland Ordinario es molido en dispositivos ordinarios como por ejemplo molinos de bolas; las principales desventajas de este tipo de procesamiento son el largo tiempo de molienda y los altos costos de producción.

Algunos novedosos dispositivos de molienda como Molinos tipo Spex, Molinos de Agitador y Molinos de Alta Energía han sido empelados como rutas alternativas para molienda fina y ultrafina, debido a su eficiencia energética comparada con los sistemas convencionales de molienda.

El objetivo del presente trabajo de investigación es determinar los parámetros más adecuados para el uso de Molienda de Alta Energía en el procesamiento en seco de Cemento Portland y poder obtener un Cemento Ultrafino con una distribución de tamaño de partícula menor a $20\ \mu\text{m}$ y con un valor de área superficial específica Blaine mayor a $9800\ \text{cm}^2/\text{g}$.

El cemento procesado fue caracterizado por difracción de rayos-X y cuantificación de fases cristalinas por refinamiento Rietveld, se monitoreó el cambio de temperatura durante la hidratación y se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido para analizar la morfología del cemento.

El cemento obtenido por Molienda de Alta Energía se empleó para elaborar morteros de alta resistencia a compresión con valores de aproximadamente el doble comparados con morteros elaborados con cemento sin procesar; finalmente se establecieron diferencias en su comportamiento físico-químico.

COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y CARACTERIZACIÓN DE MORTEROS ELABORADOS CON CEMENTO PÓRTLAND ULTRAFINO

CONTENIDO GENERAL

	Pág
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
1.1. Introducción	1
1.2. Generalidades	2
1.2.1. Conceptos básicos	2
1.3. Breve historia del cemento y sus aplicaciones	4
1.3.1. Primeros materiales cementantes	4
1.3.2. El cemento Pórtland	4
1.3.3. Proceso para la obtención del cemento Pórtland	5
1.3.4. Composición química del cemento y porcentajes de fases cristalinas	6
1.3.5. Tipos de cemento	7
1.3.6. Morteros	8
1.3.7. Concreto	8
1.3.8. Concreto de alto desempeño	9
1.4. Justificación	10
1.5. Objetivos	10
1.6 Metas	10
CAPÍTULO 2. DESCRIPCIÓN DE LAS DIFERENTES TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS	
2.1. Molienda de alta energía	13
2.1.1. Parámetros de molienda para refinar tamaño de partícula del cemento	15
2.2. Caracterización del cemento ultrafino	15

2.2.1. Distribución de tamaño de partícula	15
2.2.2. Área superficial específica Blaine	16
2.2.3. Difracción de rayos-X	17
2.7.3.1. Definiciones cristalográficas	17
2.2.3.2. Refinamiento Rietveld	18
2.2.4. Microscopia electrónica de barrido	18
2.2.5. Análisis térmicos	19
2.3. Caracterización de morteros	20
2.3.1. Relación agua cemento (w/c)	20
2.3.2. Mezclado	21
2.3.3. Fluidéz	21
2.3.4. Compactado	21
2.3.5. Tiempo de fraguado	22
2.3.6. Curado de las muestras	22
2.3.7. Ensaye a diferentes edades de fraguado	22

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Disminución de tamaño de partícula del cemento	23
3.1.1. Optimización de parámetros de molienda	24
3.2. Caracterización de Cemento Ultrafino	26
3.2.1. Distribución de tamaño de partícula	26
3.2.2. Área superficial específica Blaine	27
3.2.3. Difracción de rayos-X	28
3.2.4. Refinamiento Rietveld	29
3.2.5. Microscopia Electrónica de Barrido	31
3.2.6. Análisis térmicos	31
3.3. Caracterización de morteros	32
3.3.1 Relación agua cemento (W/C)	33
3.3.2. Mezclado	33
3.3.3. Fluidéz	34
3.3.4. Compactado	35
3.3.5 Tiempo de fraguado	36
3.3.6. Curado de las muestras	37
3.3.7. Ensaye a diferentes edades de fraguado	37

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. Distribución de tamaño de partícula	39
4.1.1. Valores de frecuencia para muestras procesadas por HEM	39
4.1.2. Valores de frecuencia acumulada para muestras procesadas por HEM	40
4.1.3. Gráficas de frecuencia para muestras procesadas por HEM	42
4.1.4. Gráficas de frecuencia acumulada para muestras procesadas por HEM	44
4.2. Área superficial específica Blaine	45
4.2.1. Valores de área superficial específica Blaine para muestras procesadas por HEM.	45
4.2.2. Gráfica de área superficial específica Blaine para muestras	

procesadas por HEM.	46
4.3. Difracción de rayos-X	46
4.4. Refinamiento Rietveld	46
4.4.1. Datos cristalográficos y porcentajes de fases presente obtenidos por refinamiento Rietveld	46
4.4.2. Patrones de ajuste de refinamiento Rietveld	48
4.5. Microscopia Electrónica de Barrido	48
4.6. Análisis térmicos	49
4.7. Fluidez, tiempo de fraguado y resistencia a compresión	51
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN RESULTADOS	
5.1. Distribución de tamaño de partícula	53
5.2. Área superficial específica Blaine	56
5.3. Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld	57
5.4. Microscopia Electrónica de Barrido	58
5.5. Análisis térmicos	58
5.6. Fluidez	59
5.7. Tiempo de fraguado	59
5.8. Resistencia a compresión	60
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	65

ESTA PÁGINA HA SIDO INTENCIONALMENTE DEJADA EN BLANCO

CONTENIDO DE FIGURAS

	Pág
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Figura 3.1: Simoloyer modelo CM01-2L marca Zoz GMBH. (Laboratorio de Molienda, CIITEC- IPN)	23
Figura 3.2: Cemento procesado por Molienda de Alta energía sin utilización de Propilen-glicol como agente acondicionador. El cemento se aglomeró sobre las paredes de la cámara de molienda	26
Figura 3.3: a) Esquema de dispositivo Blaine para medición de finura del cemento en apego a ASTM C-204. b) Dispositivo Blaine marca Humboldt (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)	28
Figura 3.4: Geometría de difracción Bragg – Brentano en el difractor de rayos-X marca Broker, modelo D8 (Lab. De Espec. Mösbauer y Técnicas Complementarias, ESFM-IPN)	29
Figura 3.5: Microscopio electrónico de barrido FEI modelo Sirion (Laboratorio de MEB, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación ESFM-IPN)	31
Figura 3.6: Mezcladora comercial para mortero (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)	34
Figura 3.7: Mesa de fluidez comercial para mortero (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)	34
Figura 3.8: Moldes cúbicos de 5 cm para mortero (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)	35
Figura 3.9: a) Esquema del aparato de Vicat para medición del tiempo de fraguado del mortero en apego al estándar C-191 de ASTM. b) Dispositivo Vicat comercial marca FIIC empleado en el laboratorio de concretos (CIITEC-IPN)	36
Figura 3.10: Cámara de curado de acero inoxidable para la inmersión de cubos de concreto en solución de hidróxido de calcio (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)	37
Figura 3.11: a) Máquina Universal Shimadzu empleada para ensayos a compresión (Laboratorio de Metrología Dimensional, CIITEC-IPN). b) Cubo de mortero después de ensaye a compresión	38

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Figura 4.1: Distribución de Tamaño de Partícula para muestras procesadas a B/P = 20	42
Figura 4.2: Distribución de Tamaño de Partícula para muestras procesadas a B/P = 40	43
Figura 4.3: Distribución de Tamaño de Partícula para muestras procesadas a B/P = 60	43
Figura 4.4: Distribución Acumulada de T. P. para muestras procesadas a B/P = 20	44
Figura 4.5: Distribución Acumulada de T. P. para muestras procesadas a B/P = 40	44
Figura 4.6: Distribución Acumulada de T. P. para muestras procesadas a B/P = 60	45
Figura 4.7: Área Superficial Específica Blaine	46
Figura 4.8: Patrones de difracción de Rayos X para diferentes velocidades de molienda	47
Figura 4.9: Refinamiento Rietveld. a) Cemento CPC30R original, b) Cemento m20-900-30	48
Figura 4.10: Micrográficas por MEB. a) CPC30R original a 1000x y 5000x. b) m20-900-30 a 1000x y 5000x	49
Figura 4.11: Variación de temperatura durante el proceso de hidratación para cemento m20-900-30 y CPC30R original	50
Figura 4.13: Termograma para cemento m20-900-30	50
Figura 4.14: Termograma para cemento CPC30R	51

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Figura 5.1: Variación del diámetro d' como una función del tiempo de molienda	54
Figura 5.2: DTP de las mezclas para las diferentes combinaciones de CPC30R + CUF	55
Figura 5.3: ASE Blaine de las mezclas de materiales cementantes en función del contenido de CUF	57
Figura 5.3: Resistencia a la compresión contra contenido de cemento ultrafino en la mezcla de material cementante para una relación W/C = 0.385	61

CONTENIDO DE TABLAS

Pág

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

Tabla 1.1: Composición química estándar para un CPO de acuerdo a la norma ASTM C150	6
Tabla 1.2: Diferentes tipos de cemento Pórtland	8

CAPÍTULO 2. DESCRIPCIÓN DE LAS DIFERENTES TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

Tabla 2.3: Clasificación de cristales	17
---------------------------------------	----

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 3.1: Valores asignados a cada parámetro para la obtención de muestras procesadas por Molienda de Alta Energía	25
Tabla 3.2: Código de muestras y condiciones de molienda	25
Tabla 3.3: Información cristalográfica de las fases mayoritarias del cemento empleadas para refinamiento Rietveld	30

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Tabla 4.1: Valores de frecuencia para muestras procesadas a B/P=20	39
Tabla 4.2: Valores de frecuencia para muestras procesadas a B/P=40	40
Tabla 4.3: Valores de frecuencia para muestras procesadas a B/P=60	40
Tabla 4.4: Valores de Frecuencia Acumulada para muestras procesadas a B/P=20	41
Tabla 4.5: Valores de Frecuencia Acumulada para muestras procesadas a B/P=40	41
Tabla 4.6: Valores de Frecuencia Acumulada para muestras procesadas a B/P=60	42
Tabla 4.7: Área Superficial Específica Blaine	45
Tabla 4.8: Parámetros de Red Cristalina derivados del Refinamiento Rietveld	47
Tabla 4.9: Cuantificación por Refinamiento Rietveld de las 4 fases principales constituyentes del Cemento	48
Tabla 4.10: Nomenclatura y composición de morteros	51
Tabla 4.11: Tiempo de Fraguado y resistencia a compresión de los morteros ensayados	52

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 5.1: Coeficiente "n" y d' para las diferentes mezclas de cemento	56
--	----

CAPÍTULO 1: GENERALIDADES

1.1. Introducción

Durante los dos últimos siglos el panorama de las ciudades en todo el mundo ha cambiado, pasando de un entorno rural a un entorno sumamente urbanizado, con grandes y complejas construcciones, amplias vías de comunicación y necesarias obras de infraestructura. Este tipo de obras se compone por puentes, carreteras, presas, servicios de agua potable y alcantarillado entre muchas otras. Algo que la gran mayoría de estas obras tienen en común es que necesitan ser construidas por el ser humano para su utilización y aprovechamiento, estando al cargo de su implementación, desarrollo y operación equipos multidisciplinarios de ingenieros, científicos y demás trabajadores.

En la actualidad, el material más empleado alrededor del mundo en la industria de la construcción es el cemento y todos los productos que de él se desprenden, tales como concreto, morteros, bloques para construcción, elementos prefabricados, etc.

El cemento es y seguirá siendo el material de construcción por excelencia, lo cual implica que el conocimiento que se tenga del mismo y de sus productos es un tópico donde científicos, investigadores, ingenieros, etc., han puesto especial atención, publicándose cientos de artículos de investigación cada año y generándose una gran cantidad de productos innovadores prácticamente todos los días.

El concreto dentro del entorno de la Ciencia de Materiales se clasifica como un cerámico, por tal motivo su capacidad para resistir esfuerzos en compresión es mucho mayor que su capacidad en tensión. La resistencia a compresión es uno de los parámetros principales que se han mejorado en los concretos con el paso del tiempo, siendo los primeros valores reportados del orden de 10 a 20 MPa hasta los actuales concretos de alto desempeño, los cuales logran alcanzar valores de resistencia a compresión superiores a los 70 MPa, todo esto gracias al desarrollo de mejores técnicas para la fabricación de cementos, agentes

químicos que ayudan a reducir la cantidad de agua empleada, mejor control de agregados, etc. [1].

Los concretos de alto desempeño poseen valores de resistencia a compresión del orden de dos a tres veces los valores de un concreto convencional. Los concretos de alto desempeño se obtienen al emplear agentes químicos denominados superplastificantes o reductores de agua, algunos de estos productos además de ayudar a reducir la cantidad de agua empleada para producir una mezcla manejable aumentan la resistencia a compresión del producto final [2]. Otra técnica empleada en la preparación de concretos de alto desempeño consiste en sustituir cierto porcentaje de cemento por materiales denominados puzolánicos, los cuales poseen la característica de que por si solos no reaccionan con el agua pero al formar parte de la mezcla de cemento contribuyen a mejorar el procesos de hidratación del mismo [3]. El emplear cemento con una distribución de tamaño de partícula menor al tamaño promedio solicitado en las normas de fabricación del cemento es otra manera de obtener concretos con mejores propiedades mecánicas [4].

Ésta última técnica fue la empleada en el presente trabajo de investigación para mejorar las propiedades de morteros fabricados con un cemento comercial Mexicano del tipo CPC30R [5]. También se empleó el uso de agentes superplastificantes durante la marcha experimental. La manera en que se redujo el tamaño de partícula del cemento empleado fue por medio de la utilización de un molino de bolas del tipo *de Alta Energía*, obteniéndose distribuciones de tamaño de partícula con valores medios 50% menores con respecto al tamaño original antes de la molienda. Los valores de resistencia a compresión medidos a 28 días, en apego a las normas empleadas [6], son del orden de 2 veces mayores a los morteros fabricados con el cemento original.

1.2. Generalidades

1.2.1. Conceptos básicos

Algunos de los conceptos básicos empleados con respecto al cemento son los definidos por la *Sociedad Americana de Ensayo de Materiales* (ASTM por sus siglas en Inglés) en la norma ASTM C150 [7].

Cemento Pórtland: Es un cemento hidráulico producido por la pulverización de clínker, el cual consiste esencialmente de silicatos de calcio hidráulicos, conteniendo de manera usual uno o más formas de sulfato de calcio adicionado en el proceso de molienda.

Material cementante hidráulico: material inorgánico o una mezcla de materiales inorgánicos que endurecen y generan resistencia por una reacción química con el agua debido a la formación de hidratos y es capaz de dicho desarrollo aún bajo el agua.

Cemento hidráulico: es un cemento que fragua y endurece por la interacción química con el agua y es capaz de realizar dicho proceso bajo el agua.

Clínker de cemento Pórtland: es un clínker, parcialmente fundido por piropcesamiento, compuesto de manera predominante por silicatos hidratados de calcio en estado cristalino.

Sulfato de calcio: en manufactura de cemento, material compuesto esencialmente de sulfato de calcio en uno o más de sus estados hidratados: Anhidrita (CaSO_4), yeso ($\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$) o sulfato de calcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 - \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).

Escoria de alto horno: producto no metálico consistente esencialmente de silicatos y aluminosilicatos de calcio y otras bases, que es desarrollado en el proceso de fundición de manera simultánea con el fierro en el alto horno.

Puzolanas: material sílico o silicoaluminoso, que por si mismo tiene poco o nulo valor cementante, pero el cual al ser finamente dividido en presencia de humedad reacciona químicamente con el hidróxido de calcio a temperaturas ordinarias para formar hidratos cementantes.

Humo de sílice: es un material puzolánico muy fino, compuesto principalmente de sílice amorfa, que es un subproducto de la fabricación de silicio o aleaciones de ferro – silicio con arco eléctrico (también conocido como humo de sílice condensado o microsilíce).

Caliza: termino general que incluye las diferentes formas de caliza calcinada, caliza hidratada y caliza hidráulica. Puede ser alta en calcio, magnesia o dolomita.

Cenizas volantes: residuo finamente dividido que resulta de la combustión de carbón pulverizado que es transportado por los gases desde la zona de combustión al sistema de remoción de partículas.

Aditivos: material diferente al agua, agregados, material cementante hidráulico y refuerzo de fibras que es empleado como ingrediente en una mezcla cementante para modificar sus características en la mezcla fresca, en el fraguado o en su estado endurecido y que es agregado al lote antes o durante su mezclado.

Los principales productos derivados del cemento Pórtland son: pastas, morteros y concretos, los cuales de acuerdo a Atis [8] se definen como:

Pasta: es una mezcla que consiste solamente de material cementante, agua y aditivos químicos en caso de ser necesario.

Mortero: es una mezcla que consiste de pasta y arena.

Concreto: el concreto consiste en una mezcla de mortero y agregado grueso, es decir, material cementante, arena, agregado grueso o grava, agua y en caso de ser necesario aditivos.

1.3. Breve historia del cemento y sus aplicaciones

1.3.1. Primeros materiales cementantes

El material más antiguo con características cementantes encontrado, data aproximadamente de 7.000 años AC, descubierto en 1985, durante la construcción de la carretera Yiftah-El en Galilea.

Los Egipcios, Griegos y Romanos usaron materiales cementantes naturales sometidos en algunos casos a tratamientos térmicos imperfectos, siendo comunes los morteros base caliza.

Los romanos, aproximadamente en el año 200 A.C. perfeccionaron los materiales cementantes al mezclar cal hidráulica con una ceniza volcánica extraída cerca de Pozzuoli, y al material obtenido lo denominaron “*opus caementicium*.”

Con este material posteriormente llamado Cemento Romano fabricaron una mezcla similar al concreto con resistencias de hasta 5 MPa con el cual construyeron algunos de sus famosos monumentos; como el Panteón en Roma construido por Agripa en el año 27 AC, el cual destruido por un incendio, y posteriormente reconstruido por Adriano en el año 120 de nuestra Era y que desde entonces se conserva prácticamente inalterado.

1.3.2. El cemento Pórtland

En Europa el cemento romano fue utilizado para prácticamente todo tipo de construcción hasta el siglo XVIII. A partir de 1750 se inician investigaciones de mezclas calcinadas de caliza y arcilla. En 1812 Louis Joseph Vicat químico francés inició investigaciones acerca de las condiciones que daban origen a la reacción de hidratación en materiales resultado de pruebas de cocción de calizas y arcillas obteniendo un producto que endurecía bajo el agua al que lo llamó Cal Hidráulica, dando a conocer el resultado de sus investigaciones en 1818 con *Recherches Experimentales* y en 1828 con *Mortiers et ciments calcaires*. En estos trabajos dan la pauta en la fabricación de cemento por medio de la mezcla de calizas y arcillas. En 1824 el constructor Inglés Joseph Aspdin patentó un material pulverulento que mezclado con agua se endurecía y formaba un material de color similar a la roca muy utilizada en construcción que se obtenía de la isla de Pórtland al sur de Inglaterra, dicho material fue llamado Cemento Pórtland, comenzando a fabricarse de manera industrial a partir de 1825 principalmente en territorio británico. El primer cemento Pórtland moderno, hecho de piedra caliza y arcillas, las cuales eran calentadas hasta convertirse en escorias para posteriormente ser trituradas, fue producido en Gran Bretaña en 1845. En aquella época el cemento se fabricaba en hornos verticales, esparciendo las materias primas sobre capas de carbón de coque a las que se prendía fuego. Los primeros hornos rotatorios surgieron hacia 1880. En 1850 se instalan las primeras fábricas de cemento en Alemania y Francia y en los Estados Unidos se empieza a fabricar cemento en 1870 [4, 9].

En América Latina la industria del cemento llega a finales del siglo XIX. En 1901, una pequeña fábrica es instalada en Guatemala, en 1906 se instala en México una planta con

una producción de 20,000 toneladas/año y en 1908 empieza a operar la primera planta de cemento de Sudamérica en Chile.

El cemento Pórtland ha tenido un gran desarrollo y actualmente es uno de los materiales industrializados de construcción de mayor consumo en el mundo, en el año 2005 la producción mundial llegó a 2270 millones de toneladas.

El principal producto derivado del cemento Pórtland es el concreto. Los cementantes que se utilizan para la fabricación del concreto son hidráulicos, es decir, fraguan y endurecen al reaccionar químicamente con el agua, aún estando inmersos en ella, característica que los distingue de los cementantes aéreos que solamente fraguan y endurecen en contacto con el aire.

Los principales cementantes hidráulicos son las cales y cementos hidráulicos, algunas escorias y ciertos materiales con propiedades puzolánicas. De acuerdo a los requerimientos específicos de las aplicaciones, estos cementantes pueden utilizarse en forma individual o combinados entre sí. Al referirse específicamente al concreto convencional, como se emplea en la construcción, resultan excluidas las cales hidráulicas, por lo cual solo procede considerar los cementos, las escorias, los materiales puzolánicos y sus respectivas combinaciones.

Por otra parte, bajo la denominación genérica de cementos hidráulicos existen diversas clases de cemento con diferente composición y propiedades, en cuya elaboración intervienen normalmente las materias primas.

1.3.3. Proceso para la obtención del cemento Pórtland

Para la elaboración del clinker Pórtland se emplean materias primas capaces de aportar principalmente carbonato de calcio y sílice, así como óxido de fierro y alúmina, para lo cual se seleccionan materiales calizos y arcillosos de composición adecuada. Estos materiales se trituran, dosifican, muelen y mezclan íntimamente hasta su completa homogeneización, ya sea en seco o en húmedo.

La materia prima procesada, ya sea en forma de polvo o de lodo, se introduce en hornos rotatorios donde se calcina a temperaturas del orden de 1450° C, hasta que alcanza un estado de fusión incipiente. En este estado se producen las reacciones químicas requeridas y el material se subdivide y aglutina en nódulos no mayores a 6 cm, cuya forma se regulariza por efecto de la rotación del horno. A este material fragmentado, resultante de la calcinación, se le denomina Clinker Pórtland.

Una vez frío, el clinker se muele conjuntamente con una reducida proporción de yeso, que tiene la función de regular el tiempo de fraguado, y con ello se obtiene el polvo fino de color gris que se conoce como cemento Pórtland simple o cemento Pórtland Ordinario (CPO). Además durante, la molienda, el clinker puede combinarse con una escoria o un material puzolánico para producir un cemento compuesto denominado Pórtland-escoria o Pórtland-

puzolana, o bien puede molerse con determinados materiales de carácter sulfo-calcio-aluminoso para obtener los llamados cementos expansivos.

También es factible incorporar aditivos durante la molienda del clínker, siendo de uso frecuente los auxiliares de molienda y los inclusores de aire. Estos últimos dan por resultado los cementos inclusores de aire para concreto.

El CPO se ha utilizado tradicionalmente para la fabricación del concreto hidráulico en prácticamente todo el mundo. Los cementos compuestos son destinados al mismo uso que los cementos simples, y cuya producción se ha incrementado en los últimos 20 años, al grado que actualmente representan más de la mitad de la producción en México, debido a que sus costos de fabricación son menores que para un CPO.

1.3.4. Composición química del cemento y porcentajes de fases cristalinas

La composición química de un clínker Pórtland se define convenientemente mediante la identificación de cuatro compuestos o fases principales, cuyas variaciones relativas determinan los diferentes tipos de cemento Pórtland [4, 7]:

Tabla 1.1. Composición química estándar para un CPO de acuerdo a la norma ASTM C150

Compuesto	Fórmula del óxido	Notación abreviada	% en Peso
Silicato tricálcico (Alita)	3CaO SiO_2	C_3S	50 – 70
Silicato dicálcico (Belita)	2CaO SiO_2	C_2S	15 – 30
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5 – 10
Aluminoferrito tetracálcico	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 – 15
Sulfato dihidratado de calcio (Yeso)	$\text{CaSO}_4 2\text{H}_2\text{O}$	CS H_2	3.5 – 5

El silicato tricálcico o Alita es la fase principal que compone al clínker Pórtland, reacciona rápidamente con agua y es la fase más importante en cuanto al desarrollo de propiedades mecánicas alcanzadas a los 28 días de fraguado en los productos de cemento. El compuesto estequiométrico tiene 7 formas polimórficas, siendo estable a temperatura ambiente la fase triclinica (T1). En función de la temperatura se dan una serie de transformaciones polimórficas presentadas en el Esquema 1.1.

Esquema 1.1. Transformaciones de fase presentes en el silicato tricálcico.

	620°C		920°C		980°C		990°C		1060°C		1070°C	
T1	↔	T2	↔	T3	↔	M1	↔	M2	↔	M3	↔	R

siendo M la forma monoclinica y R la forma romboédrica. Las estructuras conocidas son todas muy similares en relación con la posición de los iones Ca^{2+} y O^{2-} , pero son diferentes en cuanto a la orientación relativa de los tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

El silicato dicálcico o Belita genera los mismos productos de hidratación que la Alita, pero al ser menor su proporción en el clínker reacciona primero la Alita. Su forma estequiométrica presenta 5 polimorfos [10]. En los clínkeres comerciales, la belita se encuentra en su forma- β . También se ha publicado la existencia en clínker a nivel laboratorio de las formas α y α' , polimorfos obtenidos por medio sustituciones iónicas adecuadas así como al templado del clínker [11].

El aluminato tricálcico reacciona rápidamente con el agua y puede causar fraguado rápido indeseable, su cinética de reacción es más rápida que la de los silicatos de calcio y el calor de hidratación generado por esta fase es el mayor de todas las fases presentes en el clínker Pórtland. Debido a la presencia del aluminato tricálcico es necesaria la utilización de un retardante de fraguado; en este caso, el yeso es el compuesto que se emplea para dicho fin. El C_3A estequiométrico es cúbico y no presenta polimorfismo. Si sufre sustituciones iónicas presenta diversas estructuras relacionadas [12, 13]. En función de la cantidad de iones alcalinos, principalmente sodio, que entren en la estructura existen descritas cuatro formas polimórficas: cúbica **CI**, cúbica **CII**, ortorrómbica **O** y monoclinica **M**. En el clínker se pueden encontrar las formas cúbica **CI** y ortorrómbica **O**.

El ferroaluminato tetracálcico es una solución sólida, $Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$, en la que la razón Al/Fe será variable en función de la composición de las materias primas. Los límites de la solución sólida son para $x=0.0$ y $x=1.4$, presentando todos los compuestos simetría ortorrómbica [14]. Su reactividad con el agua varía en función de la composición, es decir la relación Al/Fe, disminuyendo con el aumento de hierro en la estructura [15]. La cinética de hidratación del C_4AF es, al igual que para el C_3A , es decir muy rápida, y se ve disminuida con la presencia de yeso.

Los componentes minoritarios del clínker Pórtland suelen ser óxidos libres de Mg y Ca, sulfatos alcalinos, etc. El contenido y naturaleza de estos elementos minoritarios están influenciados por la naturaleza química de las materias primas y por el contenido mineral y de azufre del combustible usado.

En el proceso de hidratación del cemento Pórtland los silicatos de calcio dominan el fraguado, endurecimiento y las propiedades subsecuentes de la pasta de cemento, mientras que las fases intersticiales (aluminatos) juegan un papel importante en las propiedades reológicas tempranas de la pasta y en la estabilidad dimensional de pastas expuestas a iones sulfato o tratadas térmicamente [4].

1.3.5. Tipos de cemento

Conforme a las tendencias de carácter general, existen cinco tipos de cemento, los cuales son obtenidos al realizar algunos ajustes a la composición del clínker Pórtland como sigue [7]:

Tabla 1.2. Diferentes tipos de cemento Pórtland

Tipo	Característica	Ajuste principal
I	Sin características especiales	Sin ajustes específicos en este aspecto
II	Moderados calor de hidratación y resistencia a los sulfatos	Moderado C_3A
III	Alta resistencia rápida	Alto C_3S
IV	Bajo calor de hidratación	Alto C_2S , moderado C_3A
V	Alta resistencia a los sulfatos	Bajo C_3A

Otro aspecto importante relativo a la composición química del clinker (y del cemento Pórtland) se refiere a los álcalis, óxidos de sodio (Na_2O) y de potasio (K_2O), cuyo contenido suele limitarse para evitar reacciones dañinas del cemento con ciertos agregados en el concreto. Esto ha dado motivo para el establecimiento de un requisito químico opcional, aplicable a todos los tipos de cemento Pórtland, que consiste en ajustar el contenido de álcalis totales, expresados como Na_2O , a un máximo de 0.60 por ciento cuando se requiere emplear el cemento junto con agregados reactivos.

1.3.6. Morteros

Algunos de los usos más comunes para el mortero es en aplanados y prácticamente todo tipo de acabados en la industria de la construcción, junteo de bloques y tabiques, etc., se emplean también en la fabricación de mezclas autonivelantes para pisos, en aplicaciones especiales como inyección de grietas y fisuras, así como para trabajos de perforación y mantenimiento de pozos petroleros y geotérmicos.

1.3.7. Concreto

El concreto es un material durable y resistente, y dado que se trabaja en su forma líquida, prácticamente puede adquirir cualquier forma. El concreto de uso común, o convencional, se produce mediante la mezcla de tres componentes esenciales, cemento, agua y agregados, a los cuales eventualmente se incorpora un cuarto componente que genéricamente se designa como aditivo. Al mezclar estos componentes y producir lo que se conoce como una mezcla de concreto, se introduce de manera simultánea un quinto participante representado por el aire. La mezcla íntima de los componentes del concreto convencional produce una masa plástica que puede ser moldeada y compactada con relativa facilidad; pero gradualmente pierde esta característica hasta que al cabo de algunas horas se torna rígida y comienza a adquirir el aspecto, comportamiento y propiedades de un cuerpo sólido, para convertirse finalmente en el material mecánicamente resistente que es el concreto endurecido.

El concreto en estado fresco es un conjunto de fragmentos de roca, denominados agregados, los cuales se encuentran dispersos en una matriz viscosa constituida por una pasta de cemento de consistencia plástica. Esto significa que en una mezcla así hay muy poco o ningún contacto entre las partículas de los agregados, característica que tiende a permanecer en el concreto ya endurecido.

Consecuentemente con ello, el comportamiento mecánico de este material y su durabilidad en servicio dependen de tres aspectos básicos:

1. Las características, composición y propiedades de la pasta de cemento, o matriz cementante, endurecida.
2. La calidad propia de los agregados, en el sentido más amplio.
3. La afinidad de la matriz cementante con los agregados y su capacidad para trabajar en conjunto.

En el primer aspecto debe contemplarse la selección de un cementante apropiado, el empleo de una relación agua/cemento conveniente y el uso eventual de un aditivo necesario, con todo lo cual debe resultar potencialmente asegurada la calidad de la matriz cementante.

En cuanto a la calidad de los agregados, es importante adecuarla a las funciones que debe desempeñar la estructura, a fin de que no representen el punto débil en el comportamiento del concreto y en su capacidad para resistir adecuadamente y por largo tiempo los efectos consecuentes de las condiciones de exposición y servicio a que esté sometido.

Finalmente, la compatibilidad y el buen trabajo de conjunto de la matriz cementante con los agregados, depende de diversos factores tales como las características físicas y químicas del cementante, la composición mineralógica y petrográfica de las rocas que constituyen los agregados, y la forma, tamaño máximo y textura superficial de éstos.

De la atención a estos tres aspectos básicos, depende sustancialmente la capacidad potencial del concreto como material de construcción, para responder adecuadamente a las acciones resultantes de las condiciones en que debe prestar servicio. Pero esto, que sólo representa la previsión de emplear el material potencialmente adecuado, no basta para obtener estructuras resistentes y durables, pues requiere conjugarse con el cumplimiento de previsiones igualmente eficaces en cuanto al diseño, especificación, construcción y mantenimiento de las propias estructuras.

1.3.8. Concreto de alto desempeño

Se denomina como concreto de alto desempeño a aquella mezcla base cemento Pórtland, agua y agregados fino grueso y uno o más aditivos, el cual posee alta resistencia mecánica a compresión (en comparación con un concreto tradicional) así como mejores propiedades de durabilidad (estas propiedades son: permeabilidad, porosidad, resistencia a la carbonatación, abrasión, reacción álcali-sílica, ataque al ácido y a los sulfatos, etc.) [1, 3]. Algunas de las técnicas empleadas para obtener este tipo de concreto se describen en la sección 1.1. Una definición más extensa y ampliamente documentada se puede encontrar en Internet [16].

1.4. Justificación

En la industria del cemento es bien sabido que un cemento con áreas superficiales grandes (alta finura) es altamente reactivo, pero presenta el inconveniente de demandar una cantidad de agua aproximadamente igual al doble de la requerida por las normas de fabricación de morteros y concretos; generando productos de hidratación con propiedades mecánicas inferiores a las establecidas en las especificaciones correspondientes. La obtención de dicho cemento con alta finura por medio de molienda convencional (utilizando molinos de tambor y bolas) es lenta y costosa. Estas dos situaciones representan la oportunidad de optimizar tanto el proceso de molienda requerido para obtener cemento con alta finura y el empleo de agentes químicos para reducir la cantidad de agua y poder aprovechar dicho cemento. México es uno de los países con mayor producción de cemento en el mundo; las diferentes aportaciones a la industria cementera pueden verse reflejadas en la generación de empleos, y de nuevo conocimiento técnico aplicado a dicha industria, es por tal motivo que se decidió realizar el presente trabajo de investigación.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General: Obtener un mortero de alta resistencia mecánica elaborado con cemento Pórtland Comercial tipo CPC30R, por medio de los siguientes objetivos particulares,

1.5.2. Reducir el tamaño promedio de partícula del cemento Pórtland empleando molienda de Alta Energía.

1.5.3. Caracterizar el cemento después de ser sometido al proceso de molienda.

1.5.4. Establecer el procedimiento adecuado para la elaboración, ensaye y caracterización de morteros fabricados con cemento procesado por molienda de alta Energía.

1.5.5. Emitir recomendaciones derivadas del proceso de investigación y difundir los resultados obtenidos en los foros de difusión científica adecuados.

1.6. Metas

1.6.1. Definir los parámetros necesarios para obtener por medio de molienda de alta energía cemento Pórtland con distribución de Tamaño de Partícula menor a su tamaño promedio.

1.6.2. Realizar las pruebas necesarias de molienda en cemento variando los parámetros establecidos en 1.6.1.

1.6.3. Caracterizar las diferentes muestras de cemento para determinar distribución de tamaño de partícula, área superficial, morfología, cantidad de fases presentes, tamaño de cristal y determinar la combinación de parámetros que produjo cemento molido con mayor finura.

1.6.4. Definir los parámetros necesarios para realizar ensayos a compresión en morteros.

1.6.5. Implementar la metodología establecida en las normas ASTM para ensaye de morteros a nivel laboratorio.

1.6.6. Realizar ensayos a compresión de morteros fabricados con cemento procesado por molienda de alta energía y compararlo contra morteros de referencia elaborados con cemento sin procesar.

1.6.7. Determinar la combinación de parámetros definidos en 1.6.4 que produce el mortero con mayor valor de resistencia a compresión.

1.6.8. Presentar la información derivada en al menos dos congresos internacionales y publicar cuando menos un artículo internacional arbitrado.

1.6.9. Emitir conclusiones y recomendaciones.

ESTA PÁGINA HA SIDO INTENCIONALMENTE DEJADA EN BLANCO

CAPÍTULO 2: DESCRIPCIÓN DE LAS DIFERENTES TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

2.1. Molienda de alta energía

El principio de la Molienda de Alta Energía (HEM por sus siglas en Inglés) se basa en un rotor sostenido horizontalmente el cual permite transferencia de energía de una forma homogénea y altamente eficiente hacia los cuerpos de molienda (bolas) incrementando el valor de su energía cinética. Las bolas de molienda son aceleradas por el rotor lo cual permite que colisionen una con otra a velocidades relativamente altas de hasta 14 m/s. Debido a la transferencia de energía de alta velocidad con un valor de intensidad de energía de $0.55 - 3.0 \text{ kW/dm}^3$, este tipo de proceso se puede emplear de tres maneras diferentes; Molienda de Alta Energía (HEM), Aleado Mecánico (MA por sus siglas en Inglés) y para molienda reactiva (RM, por sus siglas en Inglés) [17, 18].

La primera aplicación registrada del MA se da en Japón en 1997, en dicho caso el proceso se describe de manera más adecuada como Molienda de Alta Energía, obteniéndose de manera exitosa hojuelas de cobre y bronce en periodos no mayores a tres minutos en modo de operación semi-continuo [19].

La principal ventaja que tiene la HEM sobre la molienda tradicional de bolas es que aporta una mayor cantidad de energía al polvo que se está moliendo, lo cual permite que el tamaño de partícula de los polvos procesados disminuya en periodos más cortos en comparación con la molienda en molinos de tambor o de bolas, además de que se puede controlar más ampliamente la distribución de tamaño de partícula del polvo [17].

Se puede comparar la eficiencia de la molienda de alta energía contra la molienda tradicional (molino de tambor) de la siguiente manera:

Para un molino comercial como el empleado en este trabajo de investigación (Simoloyer modelo CM01-2L) y de acuerdo a los datos técnicos del mismo, se tiene un rotor con diámetro (d_r) de 0.116 m, el molino es capaz de desarrollar una velocidad máxima (n_r) de 1200 rpm y el diámetro de la cámara de molienda (d_c) es de 0.146 m. La mayor velocidad tangencial que puede desarrollar una bola que se encuentre situada cerca de las aspas del rotor al ser impulsada por el mismo se puede calcular con la expresión $v = \pi n_r d_r$, y es igual a:

$$437.09 \frac{m}{min} = 7.28 \frac{m}{s}$$

Esta es la máxima velocidad que es transferida por impacto de las aspas del rotor a una bola localizada cerca del extremo de las aspas. Esta bola mantendrá esta velocidad por un corto período de tiempo. Después de esta colisión con el rotor la bola perderá velocidad por impacto con otras bolas y con la pared de la cámara de molienda.

Por otro lado, para obtener una velocidad similar en caída libre (principio empleado en un molino de tambor) la altura necesaria para conseguirlo se puede estimar por:

$$y = \frac{v^2}{2g} = \frac{(7.28)^2}{2 * 9.81} = 2.7m$$

Para el caso de molinos de tambor, la velocidad de caída libre se obtiene cuando se produce el efecto de cascada en los cuerpos de molienda, dicho efecto se genera cuando la bola ha recorrido en caída libre aproximadamente el 55% del diámetro del tambor (d_t); por consiguiente, el diámetro del molino debe ser de al menos:

$$d_t = \frac{2.7}{0.55} = 4.90m$$

el cual es más de 30 veces mayor que el diámetro de la cámara de molienda del molino de alta energía utilizado.

Este simple cálculo ayuda a demostrar la mayor eficiencia de la molienda de alta energía en comparación con un molino de tambor tradicional.

De manera general la HEM se ha empleado en metales para generar MA y recientemente se ha utilizado para refinar el tamaño de partícula de algunos cerámicos [17 – 21]. Debido a las ventajas mencionadas en el párrafo anterior se decidió emplear esta técnica de molienda en el desarrollo del presente trabajo de investigación para obtener cemento *Ultrafino*, el cual posee una distribución de tamaño de partícula menor al tamaño promedio solicitado en las

normas de fabricación del cemento, como se mencionó en la sección 1.1, además de que existen molinos de alta energía para usos industriales, los cuales se pueden escalar directamente a partir de los resultados obtenidos en laboratorio.

2.1.1. Parámetros de molienda para refinar tamaño de partícula del cemento

Los parámetros que se deben de controlar para poder reducir el tamaño de partícula de cualquier polvo que se procese por HEM son básicamente tres; relación bolas polvo (B/P), la cual es la cantidad en peso de los cuerpos de molienda dividida entre la cantidad en peso del material procesado (polvo), la velocidad de rotación (rpm) y tiempo de molienda (t). La combinación de estos tres parámetros y la naturaleza del polvo a refinar definen las características finales del polvo después de la molienda. Los molinos de alta energía mencionados en el apartado anterior se emplean principalmente para tres fines; HEM; MA, RM, dependiendo del proceso que se pretenda realizar y del tipo de material los parámetros pueden variar de una aplicación a otra, es decir, los parámetros que se consideraron en el presente trabajo experimental y que se describirán a detalle en el capítulo 3 son válidos para procesar cemento Pórtland y poder obtener la distribución de tamaño de partícula buscada en este trabajo, pudiendo ser tomados dichos parámetros para investigaciones posteriores solo como punto de partida y asumiendo que el objetivo de procesar cemento en un dispositivo de molienda de alta velocidad fue para disminuir el tamaño de partícula, no se empleó para generar MA o RM.

2.2. Caracterización del cemento ultrafino

Una vez que el cemento ha sido procesado, realizando las posibles combinaciones de los parámetros mencionados en la sección 2.1.1 (B/P, rpm, t), es necesario proceder a caracterizar el polvo obtenido para determinar cual combinación produjo el resultado que mejor se acerque al objetivo planteado para el procesamiento por HEM; la mayor reducción de tamaño partícula del cemento Pórtland.

Las técnicas de caracterización que se emplearon en el cemento son técnicas usadas de manera habitual en la metalurgia de polvos o procesamiento de polvos. La determinación del área superficial específica se realizó en apego a lo establecido en la industria cementera en todo el mundo, las técnicas seleccionadas son:

1. Distribución de tamaño de Partícula
2. Área superficial específica Blaine (técnica empleada en la industria del cemento)
3. Difracción de Rayos X.
4. Refinamiento Rietveld
5. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).
6. Variación de la temperatura durante el proceso de hidratación del cemento.

2.2.1. Distribución de tamaño de partícula

El tamaño de partícula se refiere a la determinación de las dimensiones de las partículas que conforman un polvo determinado. El análisis del tamaño de partícula puede ser llevado a

cabo con diferentes instrumentos que usualmente no dan datos completamente equivalentes unos con otros debido a diferencia en los parámetros empleados en la medición. Para el caso del presente trabajo de investigación la técnica seleccionada fue la de dispersión de luz. La forma de medir el tamaño de partícula se basa en la discontinuidad que presenta el fluido donde el polvo se encuentra dispersado. El tamaño de la discontinuidad se mide con un instrumento de alta precisión y se relaciona con el tamaño de partícula. Para lograr esto se hace pasar un haz de luz a través del fluido con el polvo dispersado, dicho haz es dispersado por el polvo en suspensión y es registrado por un detector del tipo fotodiodo, después la información del detector es transmitida a una computadora, la cual se procesa aplicando en la gran mayoría de los casos la teoría de Fraunhofer y se logra determinar la distribución de tamaño de partícula [22].

En la distribución de tamaño de Partícula para un CPO se establece que como máximo se tenga un 9% menor a 2 μm y del orden de 95% menor a 90 μm [4].

2.2.2. Área superficial específica Blaine

La finura del cemento está dada en función del Área Superficial Específica que posee el polvo, a mayor valor de área superficial, mayor finura. El grado de finura que debe darse al cemento es función de su tipo, dicha finura genera efectos secundarios en el comportamiento del concreto, tanto en estado fresco como ya endurecido.

El grado de finura del cemento tiene efectos ambivalentes en el concreto. Al aumentar la finura el cemento se hidrata y adquiere resistencia con más rapidez, y también se manifiesta mayor disposición en sus partículas para mantenerse en suspensión en la pasta recién mezclada, lo cual es ventajoso para la cohesión, manejabilidad y capacidad de retención de agua en las mezclas de concreto. Como contrapartida, una finura más alta representa mayor velocidad en la generación de calor y mayor demanda de agua de mezclado en el concreto, cuyas consecuencias son indeseables porque se traducen en mayores cambios volumétricos del concreto y posibles agrietamientos en las estructuras.

En el caso de los cementos Pórtland, por especificación deben tener una finura adecuada para cumplir con ciertos valores establecidos en cuanto a superficie específica y resistencia a compresión, a excepción del tipo III en que no se reglamenta dicho valor de área superficial específica porque se sobreentiende que requiere mayor finura que los otros tipos para cumplir con la función de obtener alta resistencia a edad temprana [7].

Cuando se fabrica CPO, prácticamente se muele un solo material (clinker) que es relativamente homogéneo y de dureza uniforme, de manera que al molerlo se produce una fragmentación y pulverización gradual, esto sucede aún cuando el tiempo de molienda se prolongue para incrementar la finura como sucede en la fabricación del tipo III. Para obtener un cemento más fino se debe de prolongar el tiempo de molienda en molinos convencionales, normalmente por periodos mucho mayores que los necesarios para la molienda de un CPO, es para este tipo de aplicaciones donde la Molienda de Alta Energía puede ser aplicada como alternativa en la disminución de tamaño de Partícula.

La determinación del Área Superficial Específica Blaine se basa en la permeabilidad de aire, el cual relaciona el valor de área superficial en un lecho poroso contra la velocidad de flujo a través del mismo, la ecuación que gobierna el fenómeno es la denominada ecuación de Carman, la cual relaciona el valor del área superficial con la densidad del polvo, la porosidad, la sección transversal por donde fluye el aire, el gradiente hidráulico y la viscosidad cinemática del fluido manométrico. [4]. El valor promedio del área superficial para un CPO se encuentra alrededor de $3500 \text{ cm}^2 / \text{g}$. El método se explicará a detalle en la sección 3.2.2.

2.2.3. Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X se explica por medio de la ley de Bragg; el fenómeno de difracción está relacionado por la longitud de onda del haz de rayos-X incidente en el cristal y la distancia interplanar del cristal estudiado, dicha relación obedece a: $\lambda = 2d \sin \theta$.

Los rayos-X son energía electromagnética de $\lambda \approx 1\text{\AA}$, (orden de magnitud similar a la periodicidad en las sustancias cristalinas); generalmente es producida por la desaceleración de electrones a alta velocidad sobre una superficie metálica, generando un espectro continuo de rayos-X, el cual se filtra para utilizar únicamente la radiación más fuerte (por lo regular la radiación característica $K\alpha$) de tal manera que se utiliza una radiación monocromática cuando el haz de rayos-X incide sobre el cristal. La fuente de rayos-X es conocida como “tubo de rayos-X” [23].

2.2.3.1. Definiciones cristalográficas

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos-X (DRX) es para la caracterización de materiales cristalinos, la gran mayoría de los materiales cerámicos son cristalinos y a continuación se presentan algunas definiciones básicas sobre cristalografía.

Cristal: Cuerpo anisotrópico y homogéneo con arreglo periódico de átomos, iones o moléculas en tres dimensiones. Se clasifican como lo indica la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Clasificación de cristales

Tipo	Características
Monocristal	Celdas unitarias orientadas de igual forma en el espacio Tamaño $\geq 1 \text{ mm}^3$
Policristal	Conjunto de monocristales, llamados “dominios coherentes de difracción” Celdas unitarias difieren en orientación, estructura mosaico. Tamaño $< 1 \text{ mm}^3$

Para que una muestra cristalina sea analizada por DRX, puede examinarse en forma de partículas (polvos) o en forma masiva (monolítica) y contener más de una fase, cada una de las cuales varían en composición química y/o estructura cristalina.

Estructura cristalina: Arreglo atómico de los diversos elementos químicos que constituyen la celda unitaria.

Celda unitaria: Volumen mínimo que describe una estructura cristalina y su repetición constituye el cristal. Se representa mediante un paralelepípedo definido por los 3 vectores. [24].

El resultado de caracterizar un material por DRX es un patrón de difracción el cual es único para cada material cristalino, pudiendo hacerse una analogía con las huellas digitales de cada persona, de igual manera cada material tiene su propio patrón de difracción o difractograma, estos patrones son gráficas que muestran la variación del ángulo de difracción contra el valor de la intensidad difractada, cada material genera picos en posiciones específicas del ángulo de incidencia y genera los llamados picos característicos. Los materiales con tamaño de cristal grande y con pocas mezclas de compuestos presentan intensidades altas y picos bien definidos, los materiales con tamaño de cristal muy pequeño presentan por lo regular picos anchos y de intensidad menor a los materiales altamente cristalinos [23].

2.2.3.2. Refinamiento Rietveld

El Refinamiento Rietveld es un método de refinamiento de patrón de polvos por ajuste de intensidades integradas y concordancia de perfil, el cual permite el análisis de patrones complejos de materiales de baja simetría. El principio fundamental de este método consiste en comparar las intensidades integradas del difractograma experimental con las de un difractograma teórico el cual es generado matemáticamente mediante los parámetros de red y las propiedades de cristal de los materiales que están presentes en el difractograma experimental.

El ajuste entre los patrones de difracción de polvo experimental y calculado, puede ser corroborado en dependencia de los errores del ajuste por mínimos cuadrados. Por ser un proceso de refinamiento, requiere conocer una aproximación a la estructura correcta, pues si el modelo inicial no está cerca al real, el refinamiento puede dar un falso ajuste y generar una estructura físicamente incorrecta, o el refinamiento podría no converger [25].

2.2.4. Microscopia electrónica de barrido

Por medio de esta técnica es posible observar y caracterizar materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos, siendo posible obtener imágenes topográficas tridimensionales de las superficies examinadas con un rango de magnificación de 10 – 100 000 aumentos y resolución de 1 a 5 nm, debido a su gran profundidad de campo, así como al efecto de contraste con la sombra de relieve de electrones secundarios y de retrodispersión. La unión de las características mencionadas hace posible la determinación del tamaño, y forma de la muestra. También es posible obtener información de composición química elemental (cualitativo y cuantitativo) analizando los rayos-X emitidos por los elementos con número atómico ($Z > 4$), mediante el acoplamiento de un detector de estado sólido. Algunos de los detectores más frecuentes son de silicio embebidos en litio, del tipo espectrómetro de

energía dispersa de rayos X (ERX), el cual detecta concentraciones mayores a 10% en peso de la muestra.

Un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) esta compuesto por un cañón, el cual genera un haz de electrones, mismos que constituyen la fuente de iluminación del sistema. El MEB también cuenta con un sistema de lentes magnéticas que se emplean para enfocar el haz de electrones sobre la muestra. Otro elemento del sistema son las bobinas de barrido, las cuales realizan el barrido sobre la superficie de la muestra. Finalmente se tiene un sistema de detectores de electrones que son los dispositivos donde se genera la imagen que es resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.

El área de la muestra a examinar es irradiada con un haz de electrones finamente enfocado a una profundidad de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$ que es guiado por un sistema de deflexión, el cual puede interactuar con la muestra de 2 maneras básicas; moviendo el haz punto por punto, generando un barrido superficial del espécimen o permaneciendo estático y haciendo un análisis puntual. En cualquiera de los modos de interacción, las señales emergentes de la interacción haz-espécimen son recolectadas por alguno de los dos detectores con los que comúnmente se encuentran equipados los MEBs; detector de electrones o detector de estado sólido (para espectrometría de RX). La señal de salida del detector de electrones es amplificada (fotomultiplicada) por el tubo de rayos catódicos (CRT), el cual los envía a la pantalla de visión donde es posible observar las imágenes formadas, comúnmente denominadas como micrografías. Para la formación de las micrografías se emplea la información correspondiente a un conjunto de intensidades (electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones transmitidos, rayos-X, etc.) registradas por los diferentes detectores que posee un MEB, los cuales monitorean las interacciones entre el haz electrónico y la muestra; toda esta información se puede medir en paralelo en un punto (x,y) sobre la muestra estudiada, la cual se puede mostrar al observador en barridos sobre líneas o barridos de área. La información en conjunto de cada punto observado genera la micrografía. La apariencia tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del MEB, así como al efecto de relieve dado por el contraste de Electrones Secundarios (ES) y Electrones Retrodispersados (ER). La información principal que se obtiene de las micrografías es: a) Topografía (ES, ER), b) Composición química (ER), c) Orientación cristalina (ER) d) Campo eléctrico (ES), entre otros. [26].

2.2.5. Análisis térmicos

Debido a que el cemento produce una reacción exotérmica durante el proceso de hidratación, la temperatura de la mezcla hidratada tiende a aumentar conforme el cemento reacciona con el agua. La variación de la temperatura puede representar un aumento de alrededor de 10°C y mantener una elevada temperatura respecto a la temperatura ambiente por un par de días. A mayor finura del cemento el incremento de la temperatura será mayor. El incremento de la temperatura muestra que el agua reacciona con el cemento y da lugar a la formación de productos de hidratación, entre más rápido y mayor sea la temperatura de hidratación la reacción y el consumo de agua será más rápido, entre más rápido sea la reacción se obtendrán resistencias mecánicas tempranas pero si la variación de temperatura es excesiva el producto hidratado tenderá a presentar fisuras debido a los cambios

volumétricos producidos por la variación de la temperatura. La medición de dicha variación suele realizarse en el campo de los cementos para poder correlacionar el valor de la finura del cemento con la reactividad del mismo.

Por otro lado, la técnica del análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en Inglés) consiste en incrementar la temperatura de las muestras estudiadas desde temperatura ambiente hasta temperaturas muy elevadas como por ejemplo 1500° C y graficar el valor de la temperatura en el eje de las abscisas contra la variación de la masa en el eje de las ordenadas, a la curva resultante se le denomina habitualmente como TG. Esta técnica de caracterización proporciona información de las posibles temperaturas en las que se realiza una reacción química en el material estudiado, generando picos bien definidos en la línea de TG, dependiendo la pérdida o ganancia de masa a ciertas temperaturas (formación de picos) y sabiendo la cinética de reacción del material, dichos picos se pueden asociar con el proceso de reacción. Para el caso de los cementos aquí estudiados, el objetivo de utilizar esta técnica consistió en determinar la reactividad del cemento antes y después del proceso de molienda, comparando la variación de la pérdida de masa en las diferentes muestras.

2.3. Caracterización de morteros

El mortero fabricado con cemento Pórtland, es una mezcla de cemento, agua, y agregados finos (arena). En el mortero la arena está unida a la matriz de cemento Pórtland. La reacción de hidratación que ocurre entre el agua y los minerales del cemento proporciona una matriz resistente que sujeta al agregado y proporciona resistencia a la compresión.

Después de realizada la caracterización del cemento procesado y concluida la determinación de la combinación de parámetros de HEM que produce la mayor disminución de la DTP del cemento, dicho cemento se utilizó en la elaboración de morteros. Para la evaluación de las propiedades de los morteros normalmente se realiza una prueba de resistencia a la compresión estandarizada en apego al estándar ASTM C109, la cual se divide en los siguientes pasos:

1. Definir la relación agua cemento que se empleará
2. Mezclado
3. Fluidéz
4. Compactado
5. Tiempo de fraguado
6. Curado de las muestras
7. Ensaye a diferentes edades de fraguado

2.3.1. Relación agua cemento (W/C)

El parámetro principal que influye sobre el valor de resistencia a compresión que presentan los morteros, concretos y pastas de cemento es la relación W/C. Las principales consideraciones que existen con respecto a la relación W/C son:

1. Debe agregarse una cantidad mínima de agua al cemento para asegurar que la totalidad del mismo experimente la reacción de hidratación.
2. Una proporción elevada de la relación W/C mejora la *trabajabilidad* del mortero, esto es, la facilidad con que la mezcla puede llenar todos los espacios del molde donde se vaciará el mortero. Las bolsas de aire o la porosidad interconectada causadas por una mala *trabajabilidad* reducen la resistencia y la durabilidad de los morteros endurecidos.
3. Si se incrementa la relación W/C más allá del mínimo requerido para una adecuada *trabajabilidad* se reduce la resistencia a compresión del producto. La resistencia a compresión en morteros se mide generalmente determinando el esfuerzo requerido para triturar un cubo de 5x5x5 cm.
4. Las proporciones elevadas de W/C incrementan la contracción del mortero durante el proceso de fraguado, creando riesgo de agrietamiento.

Debido a lo anterior, los estándares que normalizan la elaboración de morteros [6] establecen una relación W/C con un valor de 0.485, el cual oscila entre 0.45 y 0.55, estos son los valores que se emplean de manera práctica en la elaboración de morteros y concretos.

2.3.2. Mezclado

Esta etapa del proceso consiste en comenzar el proceso de hidratación y la adecuada homogenización de los materiales que conforman al mortero generando una mezcla de consistencia plástica; las proporciones de cemento, arena y agua que conforman la mezcla se estipulan en la norma [ASTM C109](#). El mezclado se realiza entre el cemento, el agua y la arena de Ottawa de manera mecánica con una mezcladora especialmente diseñada para dicho fin, la cual debe de cumplir con ciertas características específicas. El tiempo y la velocidad de mezclado son parámetros estandarizados por la norma ASTM C305 [27].

2.3.3. Fluidéz

La fluidez es un parámetro que proporciona información sobre la *trabajabilidad* del mortero, la *Fluidéz* se expresa como el porcentaje del incremento de la dimensión del diámetro mayor de un cono de mortero con medidas estandarizadas, este porcentaje de incremento se mide después de que el cono de dimensiones conocidas es sometido a cierto número de *golpes* especificados en la norma correspondiente. La prueba de fluidez se realiza con un dispositivo especial denominado mesa de fluidez [28].

2.3.4. Compactado

El compacto del mortero se realiza para asegurarse que no existan inclusiones de aire en el cubo que será ensayado a compresión. El compacto se realiza en dos capas de mortero cada una de aproximadamente la mitad de la profundidad del molde. Una vez colocado el mortero en los cubos de metal de 5x5x5 cm se deben de dar 32 golpes con un escantillón a cada cubo por cada capa colocada, esto garantiza el correcto acomodo del mortero en el molde [6].

2.3.5. Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado es un parámetro que representa el momento en el que el mortero comenzó el proceso de endurecimiento, es decir, cuando el mortero comienza a perder fluidez y a generar resistencia mecánica. Este tiempo se mide por medio de la prueba Vicat, la cual consiste en medir la resistencia que opone la mezcla fresca de mortero a ser penetrada por una aguja metálica de dimensiones calibradas, la cual trata de penetrar al mortero con una fuerza estandarizada, el momento del fraguado inicial del mortero es cuando la aguja no puede penetrar la muestra de mortero empleada para dicho fin [29].

2.3.6. Curado de las muestras

El curado de las muestras consiste en proporcionar al mortero la cantidad de agua necesaria para que el proceso de hidratación se concluya. El cemento agota prácticamente toda la cantidad de agua que se adicionó de manera original a la mezcla, en caso de que cierta cantidad de cemento no se haya hidratado con el agua inicialmente agregada, este cemento sin hidratar reaccionará al momento de estar en contacto con más agua aunque aparentemente el proceso de fraguado se haya culminado, esto genera nueva liberación de calor debido al proceso de hidratación y cambios volumétricos, lo que propicia micro-fracturas en la matriz de cemento hidratada y disminuye la resistencia a compresión de la mezcla final. El curado de las muestras se lleva a cabo con el empleo de cámaras de fraguado. Después de compactados los cubos se colocan en un cuarto con vapor o en una cámara húmeda cerrada herméticamente para mantenerlos húmedos, una vez desmoldados al primer día los cubos se sumergen en una solución de hidróxido de calcio y se mantiene en la misma hasta el momento en que son ensayados en la prueba a compresión [30].

2.3.7. Ensaye a diferentes edades de fraguado

Los ensayos a compresión se realizan en apego a la norma ASTM C109 y se realizan a 1, 3, 7 y 28 días. Cada cubo de mortero se coloca en una prensa universal que proporciona un incremento de fuerza aplicada al cubo de 900 a 1800 N/s, se incrementa la fuerza aplicada al cubo hasta que el mismo falle, se registra la carga máxima soportada y se obtiene el esfuerzo a compresión que resistió el cubo dividiendo la carga entre el área de la cara esforzada. Este ensaye se realiza por triplicado y se reporta el valor promedio del esfuerzo a compresión soportado a cada una de las edades de ensaye [6].

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Disminución de tamaño de partícula del cemento

Como se mencionó en la sección 2.2.1., para la distribución de tamaño de Partícula de un CPO se establece que como máximo se tenga un 9% menor a 2 μm y del orden de 95% menor a 90 μm .

Trabajos de investigación precedentes han demostrado que la distribución de tamaño de partícula para un cemento clasificado como Ultrafino debe de encontrarse por debajo de los 20 μm [31, 32]. En dichos trabajos, la manera de obtener el cemento ultrafino no es descrita claramente. Una alternativa para la obtención de cemento ultrafino en condiciones controladas es por medio de la molienda de Alta Energía (ver sección 2.1.)

En el presente trabajo de investigación la molienda de alta energía se aplicó por medio de un dispositivo comercial tipo Simoloyer modelo CM01-2L marca Zoz GmbH, de fabricación alemana (Figura 3.1.), el cual se puede describir como un molino de bolas rotatorio horizontal de alta velocidad para operación en seco. La cámara de molienda esta recubierta con láminas de Si_3N_4 , diseñada para molienda de cerámicos y evitar contaminación de los polvos procesados por desgaste de la cámara. Los cuerpos de molienda utilizados fueron 2.0 kg de bolas comerciales de ZrO_2 estabilizada con diámetro de 5 mm. La molienda del cemento se realizó en aire a temperatura ambiente y humedad de aproximadamente el 35%. El material procesado es un cemento comercial mexicano tipo CPC30R [5].

3.1.1. Optimización de parámetros de molienda

Los tres parámetros que se controlaron para reducir el tamaño de partícula del cemento fueron los siguientes (ver sección 2.1.1):

1. Relación Bolas/Polvo (B/P)
2. Velocidad de molienda (rpm)
3. Tiempo de molienda (t)



Figura 3.1. Simoloyer modelo CM01-2L marca Zoz GMBH
(Laboratorio de Molienda, CIITEC- IPN)

Trabajos previos han demostrado que tiempos de molienda superiores a 60 min son imprácticos cuando se utiliza molienda de alta energía [20]. En dicho trabajo los parámetros que generaron la mayor disminución de tamaño de partícula fueron una relación B/P igual a 40/1, una velocidad de 500 rpm y un tiempo de 60 min. Estos valores fueron tomados como referencia. A las muestras de cemento procesadas se les asignó la siguiente nomenclatura: *mxx-yyy-zz*, donde la letra *m* inicial representa que la muestra ha sido molida, los dos siguientes caracteres representados por *xx* significan la relación bolas polvo, posteriormente los tres siguientes caracteres representados por *yyy* significan la velocidad de molienda, finalmente los últimos dos caracteres expresados por *zz* representan el tiempo de molienda al cual se procesó la muestra, para clarificar, como ejemplo, la muestra denominada por *m20-900-30* representa que las condiciones de molienda fueron una relación bolas polvo 20/1, una velocidad de molienda de 900 rpm procesadas durante 30 min. La relación B/P normalmente se fija en proporciones que inician desde 10/1, esto es con el objetivo de asegurar que el polvo quede “dentro” de los cuerpos de molienda, y que durante el proceso de molienda, tanto bolas como polvo presenten un comportamiento similar al de un fluido y puedan interactuar entre si para producir la disminución del tamaño de partícula.

Las variaciones de los diferentes parámetros se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores asignados a cada parámetro para la obtención de muestras procesadas por Molienda de Alta Energía

B/P	Velocidad de molienda (rpm)	Tiempo (min)
20:1	500	30
40:1	700	45
60:1	900	

La Tabla 3.2 muestra las diferentes combinaciones de parámetros y la nomenclatura asignada a cada una de dichas combinaciones.

Tabla 3.2. Código de muestras y condiciones de molienda

Código de muestra	Condiciones de molienda		
	(B/P)	rpm	t (min)
m20-500-30	20	500	30
m20-700-30	20	700	30
m20-900-30	20	900	30
m20-500-45	20	500	45
m20-700-45	20	700	45
m20-900-45	20	900	45
m40-500-30	40	500	30
m40-700-30	40	700	30
m40-900-30	40	900	30
m40-500-45	40	500	45
m40-700-45	40	700	45
m40-900-45	40	900	45
m60-500-30	60	500	30
m60-700-30	60	700	30
m60-900-30	60	900	30
m60-500-45	60	500	45
m60-700-45	60	700	45
m60-900-45	60	900	45

Durante el procesamiento de las diferentes muestras se observó una tendencia general en el cemento a aglomerarse sobre las paredes de la cámara de molienda (ver Figura 3.2), lo cual generaba que el material fuera inutilizable, por tal motivo se decidió emplear un agente acondicionador que no reaccionara con el cemento, dicho agente acondicionador fue propilen-glicol y se adicionó en pequeñas cantidades. De manera empírica se determinó que la cantidad adecuada de propilen-glicol era de 7 gotas por cada 10 gr de polvo, por lo tanto, para cada lote de 100 gr procesado por molienda de alta energía se requirieron 70 gotas de acondicionador. Por otro lado se observó que para las combinaciones bolas polvo igual a 20:1 con velocidades de 500 rpm, a pesar de la adición del agente acondicionador el

cemento seguía aglomerándose, por tal motivo se decidió que cuando la relación bolas polvo fuera de 20:1 solo se realizaría el procesamiento a 700 rpm o más, lo cual tuvo un comportamiento satisfactorio y el cemento procesado pudo ser utilizado para su posterior caracterización.

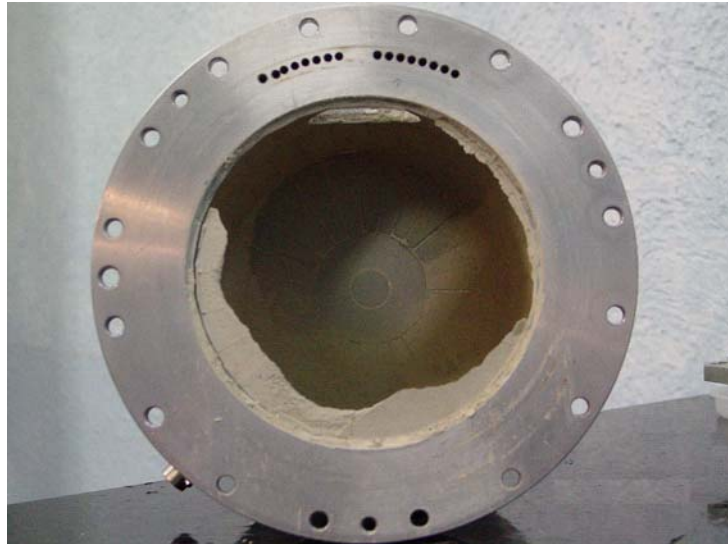


Figura 3.2. Cemento procesado por Molienda de Alta energía sin utilización de Propilen-glicol como agente acondicionador. El cemento se aglomeró sobre las paredes de la cámara de molienda

3.2. Caracterización de Cemento Ultrafino

De las 18 muestras de cemento procesado por Molienda de Alta Energía enumeradas en la Tabla 3.2 se obtuvieron y procesaron 16 (esto se debió a la exclusión de las muestras de 500 rpm procesadas con una relación bolas polvo 20:1, ver sección 3.1.1).

Las muestras se caracterizaron de acuerdo a lo mencionado en la sección 2.2 de la siguiente manera:

1. Distribución de tamaño de Partícula
2. Área superficial específica Blaine
3. Difracción de Rayos X.
4. Refinamiento Rietveld
5. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).
6. Análisis térmicos.

3.2.1. Distribución de tamaño de partícula

La determinación de la Distribución de Tamaño de Partícula (DTP) se realizó utilizando un analizador de dispersión de luz Marca Shimadzu modelo SA-CP4 de fabricación japonesa. Las muestras de cemento se dispersaron en keroseno para evitar que el cemento reaccionara con el agua, esto para garantizar que las mediciones se efectuaran en las

partículas de cemento y no en los productos de hidratación del mismo. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Las muestras se dispersaron en un tubo de ensaye dentro de un baño ultrasónico por un minuto con el objeto de romper los aglomerados suaves que pudieran haberse formado durante el proceso de molienda, cada muestra procesada por molienda de alta energía se ensayó tres veces en el analizador de dispersión de luz.

Los resultados de frecuencia y frecuencia acumulada para la DTP se presentan en la sección 4.1.

3.2.2. Área superficial específica Blaine

La industria del cemento a nivel mundial emplea el método de permeabilidad de aire Blaine para la determinación del valor del área superficial específica del cemento (finura). La prueba de finura se realizó en apego a lo establecido en los estándares de la ASTM [33]. La Figura 3.3 muestra el esquema del dispositivo Blaine.

La metodología para la medición se puede revisar a detalle en la especificación ASTM C204; en términos generales se coloca una cantidad conocida de cemento en la celda y se compacta con el pistón para oponer resistencia al flujo de aire que pasará a través de ella (entre más fino sea el cemento se presentará una mayor resistencia al paso del aire). La celda se coloca sobre el manómetro sellando el espacio que queda entre ellos con grasa de silicón para garantizar que el aire pasará a través del cemento para desplazar el fluido manométrico que se encuentra a presión atmosférica dentro del tubo del manómetro. El tiempo que se requiere para que el aire pase a través de la celda y genere un desplazamiento en el fluido manométrico desde la *marca de medición de tiempo* hasta la *marca de calibración del fluido manométrico* se registra y se emplea para el cálculo del valor de área superficial Blaine. El procedimiento anteriormente mencionado se realiza para una muestra de la cual se conoce el valor del área superficial (muestra de calibración), así como para la muestra de interés a la que se requiere conocer el valor de finura. El área superficial se determina en función del valor de área superficial de la muestra de calibración multiplicado por el cociente de la raíz cuadrada del tiempo registrado para la muestra de interés entre la raíz cuadrada del tiempo registrado para la muestra de calibración. La muestra de calibración debe de estar en apego al *Material Estándar de referencia 114 del Instituto Nacional de Patrones y Tecnología* de los EUA (NIST por sus siglas en Inglés). Las unidades empleadas para expresar el valor de área superficial son por lo general cm^2/g . El área superficial Blaine se calcula empleando la ecuación (a).

$$S = \frac{S_s \sqrt{T}}{\sqrt{T_s}} \quad (a)$$

donde, S es el área superficial específica de la muestra de interés, S_s es el área de la muestra de calibración, T es el tiempo medido para la muestra de interés y T_s es el tiempo medido para la muestra de calibración.

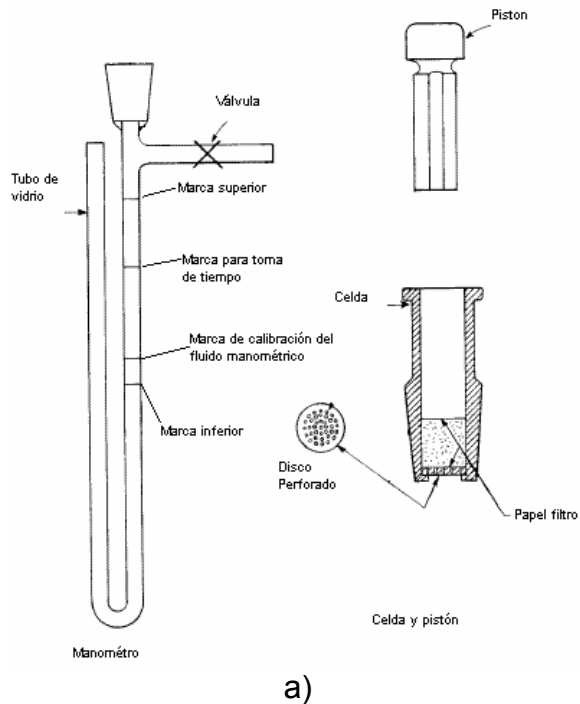


Figura 3.3. a) Esquema de dispositivo Blaine para medición de finura del cemento en apego a ASTM C-204. b) Dispositivo Blaine marca Humboldt (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)

Los valores de área superficial específica para las diferentes muestras de cemento procesadas por molienda de alta energía se presentan en la sección 4.2.

3.2.3. Difracción de rayos-X

Como se mencionó en la sección 2.2.3, un material cristalino al ser sometido al estudio de difracción de rayos-X produce un patrón único y característico propio del material. A medida que la estructura cristalina de un material sea modificada, en este caso por efecto de la molienda de alta energía la intensidad de los picos característicos de difracción así como el ancho relativo de los mismo tenderá a cambiar [23], generando diferencias evidentes entre un difractograma de un material alterado mecánicamente con respecto al de un material de referencia. Este tipo de caracterización se lleva a cabo con aparatos diseñados especialmente para dicho fin denominados difractómetros de rayos-X.

Los patrones de Difracción de rayos-X se obtuvieron a temperatura ambiente en geometría Bragg-Brentano utilizando un difractómetro de fabricación Alemana marca Bruker modelo Advance D8 (Figura 3.4), con radiación monocromática de CuK_{α} , en un intervalo de 5° a 70° (2θ) con un tamaño de paso de 0.02° , aunque la parte del patrón que contiene los picos característicos de las 4 fases principales del cemento se encuentra entre los 20° y 70° . Los parámetros de voltaje y corriente se fijaron en 30kV y 30mA respectivamente. Las muestras fueron montadas sobre una placa de vidrio.

Los patrones de difracción de rayos-X obtenidos para diferentes muestras de cemento procesado y el cemento de referencia se muestran en la sección 4.3.

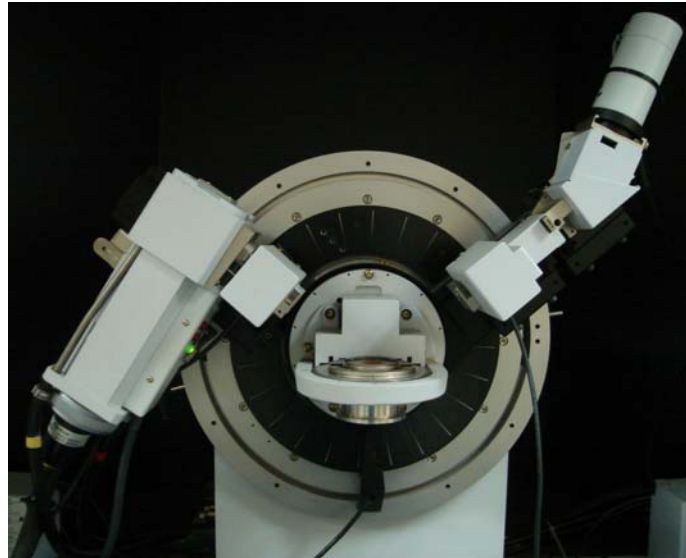


Figura 3.4. Geometría de difracción Bragg – Brentano en el difractómetro de rayos-X marca Broker, modelo D8 (Lab. De Espec. Mössbauer y Técnicas Complementarias, ESFM-IPN)

3.2.4. Refinamiento Rietveld

Por medio del Refinamiento Rietveld es posible obtener información cristalina de las diferentes fases contenidas en una muestra de polvos, así como las cantidades relativas de cada una de estas fases. En el presente trabajo de investigación el principal objetivo por el cual se realizó el Refinamiento Rietveld fue para determinar la cantidad relativa de cada una de las cuatro fases principales que conforman el cemento antes y después del proceso de Molienda de Alta Energía y determinar si el proceso de molienda de alta energía tiende a generar o no algún tipo de reacción en estado sólido en el material procesado.

Para la caracterización por refinamiento Rietveld y debido al largo tiempo invertido y complejidad tanto de la medición especial de difracción de rayos-X así como del ajuste por medio de software especializado se analizaron únicamente dos muestras; 1) muestra de cemento original y 2) muestra de cemento de la cual se obtuvo la mayor disminución de tamaño de partícula, así como la mayor cantidad de polvo generado por lote de molienda (ver sección 5.1).

El difractómetro empleado en la obtención de los patrones de rayos-X para el refinamiento Rietveld fue el mismo dispositivo mencionado en la sección 3.2.3., el cual se operó con las siguientes condiciones: el voltaje y corriente se fijaron en 30kV y 30mA respectivamente. Las muestras fueron montadas sobre una placa de vidrio. El rango para determinación de los patrones de difracción de rayos X fue de 5° a 90° , con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de medición por paso de 18 s, lo que generó que el tiempo de medición para cada muestra fuera de 22.5 h.

Para cada una de las fases principales que conforman el cemento existen diferentes polimorfos (alita; 7 polimorfos, belita; 5 polimorfos, aluminato tricálcico; 4 polimorfos) [34]. La información cristalográfica de las cuatro fases principales empleadas para el análisis Rietveld se muestra en la Tabla 3.3. Dentro del análisis también se consideró el yeso, calcita, el dióxido de silicio y el óxido de calcio como parte del cemento (los datos cristalográficos de estas fases minoritarias no se incluyen en la Tabla 3.3. debido a que no son fases principales del cemento y sus porcentajes son muy pequeños en relación a las que si se enlistan en dicha tabla).

Tabla 3.3. Información cristalográfica de las fases mayoritarias del cemento empleadas para refinamiento Rietveld

Fase cristalina	a Å	b Å	c Å	α (°)	β (°)	γ (°)	Grupo espacial	Autor
C ₃ S	11.670	14.240	13.720	105.5	94.3	90.0	P-1 (2) Triclínica	Golovastikov [35]
β -C ₂ S	5.5120	6.758	9.314	90.0	94.6	90.0	P 1 21/n 1 (14) Monoclínica	Mumme [36]
C ₃ A-Cl	15.263	15.263	15.263	90.0	90.0	90.0	P a -3 (205) Cúbica	Mondal & Jeffery [37]
C ₄ AF	5.584	14.600	5.374	90.0	90.0	90.0	I b m 2 (46) Ortorrómica	Colville & Geller [38]

El ajuste de picos y la determinación de porcentajes de fases se realizó utilizando el software especializado *Fullprof* [39]. El modelo de ajuste para el patrón de difracción de rayos-X se realizó con la opción de ajuste tipo pseudo Voight incluida en el software, la cual está definida como la suma de funciones de peso tipo Gaussianas y Lorentzianas. El fondo del patrón se modeló con un polinomio de 6to grado. Los primeros parámetros ajustados fueron los factores de escala, valores del instrumento de medición (cero y ancho promedio de picos) así como los parámetros de celda unitaria para cada una de las fases cristalinas incluidas en el análisis.

Posteriormente, para cada una de las fases se ajustaron las coordenadas de las posiciones atómicas así como los coeficientes que definen la orientación preferencial; en el ajuste de la fase alita se empleó un modelo de armónicos esféricos, el cual permite aproximar más eficientemente la geometría del cristal de C₃S en comparación con un modelo del tipo March-Dollase empleado en las otras fases incluidas en el ajuste. El número total de parámetros refinados en la muestra de cemento original fue de 183 y en la de cemento procesado fue de 163.

Los resultados del refinamiento Rietveld para las dos muestras de cemento se muestran en la sección 4.4.

3.2.5. Microscopia electrónica de barrido

Las muestras que fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido, al igual que en el refinamiento Rietveld, fueron la muestra de cemento original y muestra de cemento de la cual se obtuvo la mayor disminución de tamaño de partícula, así como la mayor cantidad de polvo generado por lote de molienda.

Las mediciones se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Sirion, con cañón de e^- de emisión de campo (Figura 3.5), a temperatura ambiente, presión de vacío en la cámara de 1.3×10^{-7} a 4×10^{-10} mBar y voltaje de 5 kV a 10 kV, el voltaje se varió según fuera conveniente para obtener imágenes nítidas y detalladas de las muestras, las cuales fueron montadas sobre cinta de grafito.

Se tomaron micrografías a diversos aumentos, con la finalidad de visualizar la morfología de las partículas así como el orden aproximado del tamaño de las mismas.

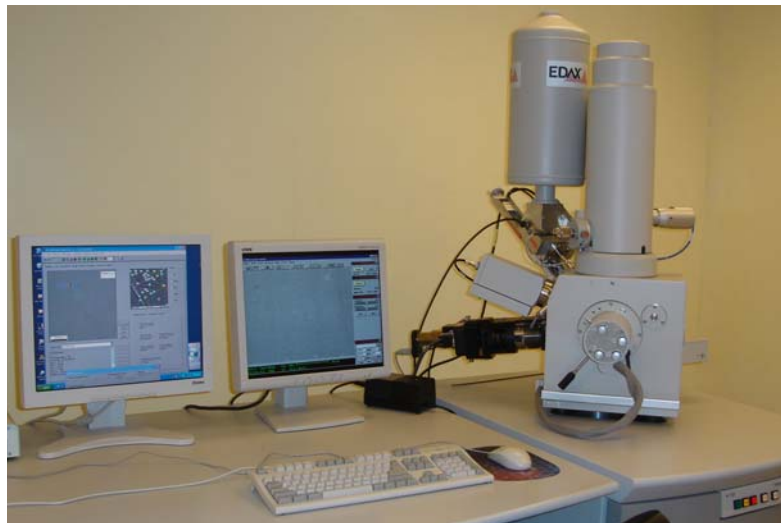


Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido FEI modelo Sirion (Laboratorio de MEB, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación ESFM-IPN)

Las micrografías de las dos muestras de cemento caracterizadas por microscopía electrónica de barrido se muestran en la sección 4.5.

3.2.6. Análisis térmicos

La variación de la temperatura de la muestra de cemento original y muestra de cemento de la cual se obtuvo la mayor disminución de tamaño de partícula se monitoreó durante 7 días con termopares de alta sensibilidad (resolución de 0.001°C , utilizando tarjeta de adquisición de datos en tiempo real) inmersos en pastas de cemento hidratadas con una relación en peso $W/C = 0.5$ para asegurar suficiente agua disponible durante el proceso de hidratación. Los contenedores térmicos que contenían la pasta de cemento y los termopares se instalaron aisladamente dentro de un calorímetro fabricado y probado en laboratorio (construido en

apego a la especificación ASTM C186 [40]). Cabe notar que posterior a los dos días de prueba, las curvas de los cementos analizados convergen para mostrar prácticamente la misma temperatura. La prueba se repitió 5 veces mostrando siempre los mismos resultados, por lo tanto, es 100% reproducible.

Por otro lado para la realización del análisis TGA se utilizó un equipo de calorimetría marca Mettler modelo DSC 851. Se pesaron muestras entre 8 y 10 mg en un portamuestras de alúmina de 70 μ l, posteriormente se calentó cada una de las muestras desde 50° C hasta 1500° C con una tasa de calentamiento de 15°C/min. En todos los experimentos se utilizó una atmósfera de argón de alta pureza con un flujo de 30 ml/min. En todos los análisis los portamuestras fueron cubiertos con tapas para evitar pérdida de material por arrastre o salpicaduras.

3.3. Caracterización de morteros

Los ensayos a compresión se dividieron en diferentes etapas, la primera consistió en la elaboración de las muestras de referencia elaboradas con cemento CPC30R con una relación agua cemento W/C = 0.485 en estricto apego a la especificación ASTM C109.

La segunda etapa consistió en ensayar morteros elaborados con Cemento Ultrafino (CUF) empleando el cemento m20-900-30 procesado por HEM. En esta etapa se prescindió del uso de superplastificantes (SP) y la relación W/C necesaria para obtener la fluidez estándar fue igual a 1; las muestras elaboradas con esta relación W/C mostraron valores de resistencia a compresión muy por debajo de las muestras de referencia, por lo tanto, se procedió a una tercera y cuarta etapas en las cuales se utilizaron SP y el propio CUF como aditivos, en la sección 5.8. se discute porque las muestras de esta segunda etapa no produjeron valores de resistencia a compresión adecuados.

La tercera etapa consistió en adicionar un agente SP especificación F en apego a ASTM C494, en la preparación del mortero elaborado con cemento m20-900-30.

Finalmente la última etapa fue la elaboración de morteros fabricados con cemento CPC30R y el uso del CUF m20-900-30 como aditivo (se ensayaron lotes con 10%, 20% y 30% de CUF como sustituto de CPC30R), esta práctica es reportada por Niu et. al. [41]; el efecto de agregar polvos ultrafinos a un mortero de cemento Pórtland aumenta el área superficial de dicho cemento y es posible obtener incrementos en la resistencia a compresión de los morteros. Se redujo también la relación W/C utilizando el SP empleado en la etapa anterior.

Las muestras de mortero se elaboraron de acuerdo a lo mencionado en la sección 2.3 de la siguiente manera:

1. Definición de la relación W/C empleada
2. Mezclado
3. Fluidez
4. Compactado
5. Tiempo de fraguado

6. Curado de las muestras
7. Ensaye a diferentes edades de fraguado

3.3.1 Relación Agua Cemento (W/C)

De acuerdo la norma ASTM C109, la relación W/C estandarizada debe ser de 0.485. Una de las técnicas que comúnmente se emplean en la industria del cemento para mejorar las propiedades mecánicas de los morteros es la disminución de la relación agua cemento [42, 43], por lo que se decidió observar las propiedades de morteros elaborados con menor cantidad de agua que la estandarizada, por lo tanto se emplearon dos relaciones W/C menores a las estandarizadas ($W/C = 0.385$ y $W/C = 0.285$).

3.3.2. Mezclado

El mezclado de los morteros se realizó de manera mecánica en apego a lo estipulado en la norma ASTM C305 [27]. La mezcladora es operada por un motor eléctrico con una potencia mínima de 124 W (1/6 de H.P.) y cuenta con al menos dos velocidades de operación (baja ~ 140 rpm y media ~ 285 rpm). Debe de estar equipada con una paleta de mezclado y un recipiente tipo tazón con capacidad de 4.73 L para la realización del mezclado, ambos aditamentos son removibles de la mezcladora y se fabrican en acero inoxidable, la apariencia de las mezcladoras para mortero es muy similar a las batidoras semi-industriales utilizados en la industria de los alimentos (Figura 3.6).

El proceso de mezclado es como sigue:

- a) La temperatura del cuarto de mezclado debe de oscilar entre 20°C y 27.5°C con una humedad no menor al 50%, la temperatura del agua para mezclado debe de controlarse entre $23^{\circ}\text{C} \pm 1.73^{\circ}\text{C}$.
- b) Una vez colocados el tazón y la paleta en la mezcladora se agrega la cantidad de agua necesaria en el tazón.
- c) Se adiciona el cemento al agua; se comienza el proceso de mezclado en velocidad baja durante 30 s.
- d) Se agrega la totalidad de la arena durante un periodo de 30 s mientras se continúa mezclando a velocidad lenta.
- e) Se detiene el mezclado y se reinicia en velocidad media por 30 s más.
- f) Se detiene nuevamente la mezcladora y se deja reposar la mezcla por 1.5 min. Durante los primeros 15 s de este periodo se debe retirar todo el mortero que se adhirió a la paleta mezcladora y regresarlo al tazón para que se incorpore al resto de la mezcla durante la parte final del mezclado.
- g) Terminar el mezclado durante un minuto más en velocidad media.
- h) En caso de requerir cualquier periodo adicional de mezcla todo el mortero adherido a la paleta se debe de regresar al tazón para asegurar que sea mezclado.



Figura 3.6. Mezcladora comercial para mortero (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)

3.3.3. Fluidez

La fluidez es un parámetro que caracteriza únicamente al mortero sin endurecer, el valor de la fluidez indica la manejabilidad de mezcla. La fluidez se define como la variación porcentual del diámetro de la base de un molde cónico trunco con dimensiones de 5 cm de altura, 10 cm de base y 7 cm de abertura superior [44].

Para la realización de la prueba de fluidez es necesario el uso de una mesa de fluidez (Figura 3.7), la cual es un dispositivo mecánico que consiste de manera general en una base circular horizontal (disco), ajustada a una manivela que permite que el disco se eleve 12.7 mm (0.5 pulgadas), una vez alcanzada esta altura la base regresa de manera brusca a su altura original, cada ciclo de subida y bajada del disco se denomina como “golpe” [28].



Figura 3.7. Mesa de fluidez comercial para mortero (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)

La prueba de fluidez consiste en colocar el molde sobre la base de la mesa de fluidez y llenarlo con el mortero justo después de terminado el proceso de mezclado mecánico del mismo [27]. Después de compactado el mortero en apego a lo estipulado en ASTM C1437, el mortero se desmolda y se procede a aplicarle 25 “golpes” en un periodo de 15 segundos. Una vez aplicados los 25 golpes se mide el valor final del diámetro de la masa de concreto en cuatro posiciones, a dicho valor promedio se le resta el valor inicial de la base del molde (10 cm) y se divide entre dicho valor inicial, el valor de la fluidez se reporta como el incremento en porcentaje de la medida original de la base del molde de fluidez. El valor estandarizado de la fluidez para un mortero de consistencia plástica es de $110 \pm 5\%$. A mayor fluidez mayor es la manejabilidad de mezcla, lo cual facilita su colocación pero contribuye a obtener una mayor porosidad en la mezcla endurecida, ya que el espacio que ocupaba el agua queda vacío cuando el agua se consume durante el proceso de hidratación.

3.3.4. Compactado

El proceso de compactado consiste en el llenado de los moldes cúbicos de 5 cm (Figura 3.8). Los moldes deben engrasarse para facilitar el proceso de desmoldado con una fina capa de aceite de petróleo o diesel. Para el compactado se requiere el uso de un escantillón de aproximadamente 20 cm de longitud (normalmente se utiliza un trozo de perfil de aluminio o acero de los denominados “soleras”). Una vez terminado el proceso de mezclado del mortero se coloca por medio de una espátula la cantidad necesaria para llenar cada cubo hasta la mitad, posteriormente se compacta con el escantillón aplicando 8 golpes cuatro veces en cada uno de los cubos del juego de moldes (normalmente 6 cubos por juego), esto es con el objetivo de expulsar el aire atrapado en la mezcla y tener un material continuo una vez fraguado el mortero. Posteriormente se coloca la cantidad necesaria para llenar cada uno de los moldes y se procede al compactado con escantillón, finalmente el exceso de mortero se retira enrazando cada uno de los cubos con el extremo del escantillón. Una vez completado el compactado del mortero en los moldes se colocan en un cuarto de fraguado donde se garantiza la humedad suficiente para continuar el proceso de hidratación.



Figura 3.8. Moldes cúbicos de 5 cm para mortero (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)

3.3.5 Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado es el parámetro que define el momento en que el mortero ha comenzado a desarrollar resistencia mecánica, por lo tanto es capaz de soportar cargas externas aplicadas sobre él. La prueba para determinación del tiempo de fraguado está estandarizada por la norma ASTM C191 [29].

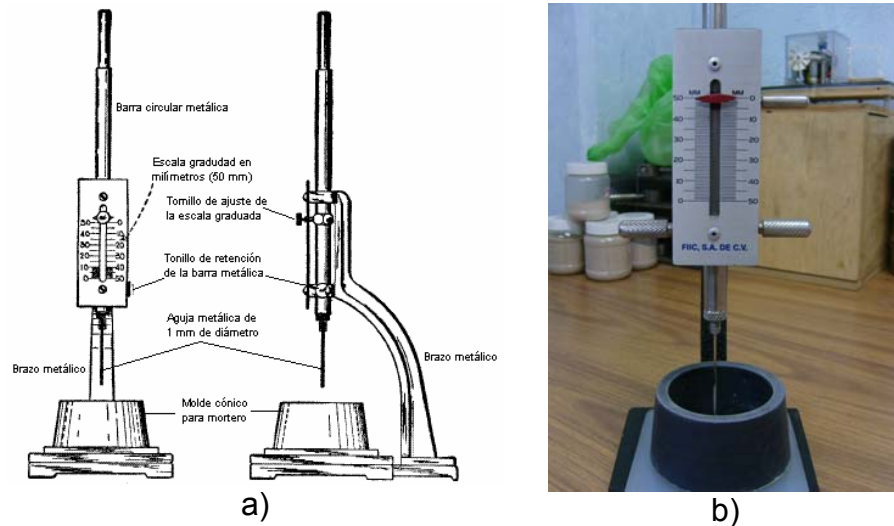


Figura 3.9. a) Esquema del aparato de Vicat para medición del tiempo de fraguado del mortero en apego al estándar C-191 de ASTM. b) Dispositivo Vicat comercial marca FIIC empleado en el laboratorio de concretos (CIITEC-IPN)

La determinación del tiempo de fraguado se realiza por medio del Aparato de Vicat (Figura 3.9), el cual en términos generales es un brazo metálico que se encuentra conectado a una base rígida sobre la cual se coloca la muestra de mortero. Sobre el brazo se monta una escala graduada y un soporte que sirve para retener una barra circular metálica, la cual debe de ser de 10 mm de diámetro y de 300 gr de masa, uno de los extremos de la barra (el que estará orientado verticalmente hacia abajo) está provisto un agujero para colocar una aguja de acero inoxidable de 1 mm de diámetro y 50 mm de longitud, la barra debe ser removible del aparato de Vicat. El soporte en el brazo metálico está provisto de un tornillo de retención y otro más para ajuste de la escala graduada. El tornillo de retención permite el desplazamiento vertical de la barra circular y la colocación del extremo de la punta metálica directamente sobre la muestra de mortero, así como la liberación de la barra permitiendo la penetración del mortero durante la realización de la prueba. La escala esta provista de un indicador ajustable para fijar el “cero” en cada prueba realizada al mortero por medio del tornillo de ajuste. El molde para la prueba de Vicat, al igual que el molde de la prueba de fluidez es de forma cónica, con una altura de 40 mm, un diámetro en la base de 70 mm y una abertura superior de 60 mm, ambos diámetros son interiores del molde.

Después de mezclado el mortero [27] (el momento en que se agrega el agua al mortero se es el tiempo cero para la determinación del tiempo de fraguado) se coloca la cantidad necesaria en el molde para llenarlo completamente y asegurar la correcta compactación del mismo.

Una vez lleno el molde se coloca sobre una base que debe de tener una planitud, corrosividad y absorbencia similares a las del vidrio, normalmente esta base es de acrílico. Después de moldeado el mortero se mantiene en la cámara de fraguado o cuarto húmedo durante 30 min, posteriormente se realiza el ensaye con el aparato de Vicat. La prueba consiste en colocar la punta de la aguja de 1 mm de diámetro justo sobre la muestra de mortero, posteriormente se ajusta la escala en cero, se libera la barra de 300 gr y está penetrará la muestra de mortero. Cuando la prueba comienza es habitual que la aguja penetre por completo toda la altura del mortero en el molde (40 mm); una vez comenzado el proceso de endurecimiento, la aguja penetra una profundidad menor de mortero. Cada medición debe de realizarse cada 15 min hasta que la aguja penetre menos de 25 mm, una vez alcanzada una penetración menor el ensaye se repetirá cada 10 min. El tiempo de fraguado final del mortero se determina cuando la aguja no se hunde en el mortero al momento en que la barra de 300 g es liberada del soporte metálico, el cual para un cemento convencional oscila entre los 45 y los 375 min [7].

3.3.6. Curado de las muestras

El curado de las muestras se llevó a cabo en apego a la especificación ASTM C109. Durante el primer día se mantuvieron en un cuarto húmedo y fueron desmoldados a las 24 h, posteriormente se sumergieron en la solución de hidróxido de calcio especificada en la norma ASTM C511 [30]. Los cubos permanecieron sumergidos dentro de una cámara de curado de acero inoxidable hasta que fueron ensayados a las diferentes edades de fraguado descritas en la sección 3.3.7 [45]. La Figura 3.10 muestra una fotografía de la cámara de curado empleada.

3.3.7. Ensaye a diferentes edades de fraguado

Los ensayos a compresión se realizan en apego a la norma ASTM C109 a 1, 3, 7 y 28 días. La prensa universal empleada fue una Shimadzu modelo UH-30A con capacidad de 30 ton e indicador de carga de falla. Cada uno de los cubos se ensayó hasta la ruptura; el esfuerzo de resistencia a compresión es el resultado de la división de dicha carga expresada en kg entre el área de la cara del cubo ensayado sobre la cual se aplicó la carga ($5\text{ cm} \times 5\text{ cm} = 25\text{ cm}^2$). La Figura 3.11 muestra la prensa utilizada y un cubo de mortero ensayado.



Figura 3.10. Cámara de curado de acero inoxidable para la inmersión de cubos de concreto en solución de hidróxido de calcio (laboratorio de concretos, CIITEC-IPN)



a)



b)

Figura 3.11. a) Máquina Universal Shimadzu empleada para ensayos a compresión (Laboratorio de Metrología Dimensional, CIITEC-IPN). b) Cubo de mortero después de ensaye a compresión

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1. Distribución de tamaño de partícula

4.1.1. Valores de frecuencia para muestras procesadas por HEM

Las Tablas 4.1 a 4.3 muestran los valores de Frecuencia para cada una de las muestras procesadas por medio de Molienda de Alta Energía (HEM). La información se agrupó en función de la relación Bolas/Polvo.

Tabla 4.1. Valores de frecuencia para muestras procesadas a B/P=20

Marca de clase (μm)	Porcentaje (%) en cada muestra procesada			
	m20-700-30	m20-700-45	m20-900-30	m20-900-45
1.5	7.5	7	9.1	9.9
3.5	7.6	7.6	9.8	10.3
4.5	10.6	8.4	10.6	12.8
5.5	11.7	12.1	14.1	14.3
7	20.9	20.2	20.2	20.4
9	11.7	12.7	13.8	12.4
12.5	14.3	13.7	17.1	10
17.5	4.8	5.8	1.6	3
25	4.9	3.5	1.7	3.1
35	2.4	4.6	0.8	1.5
45	1.5	1.1	0.5	0.9
55	0.9	2.1	0.3	0.6
70	1.2	1.2	0.4	0.8

Tabla 4.2. Valores de frecuencia para muestras procesadas a B/P=40

Marca de clase (μm)	Porcentaje (%) en cada muestra procesada					
	m40-500-30	m40-500-45	m40-700-30	m40-700-45	m40-900-30	m40-900-45
1.5	7.2	4.6	10.4	7.3	10.3	6.2
3.5	7.3	3.4	8.2	6.5	9.6	7
4.5	9.7	7.3	11	8.4	11.9	11.5
5.5	11.5	9.7	13.7	10.6	14.1	13.2
7	20.8	19.1	21.2	21.7	20.4	21.7
9	14	20	16.4	13.8	12.1	16.4
12.5	16.9	17.5	12.3	17.4	12.1	11.1
17.5	3.8	5.6	2.1	4.4	2.9	4
25	3.9	5.8	2.1	4.5	3	4
35	1.9	2.8	1	2.2	1.4	1.9
45	1.2	1.7	0.6	1.3	0.9	1.2
55	0.7	1	0.4	0.8	0.5	0.7
70	1.1	1.5	0.6	1.1	0.8	1.1

Tabla 4.3. Valores de frecuencia para muestras procesadas a B/P=60

Marca de clase (μm)	Porcentaje (%) en cada muestra procesada					
	m60-500-30	m60-500-45	m60-700-30	m60-700-45	m60-900-30	m60-900-45
1.5	7.9	4.1	6.1	4.1	4.8	4.1
3.5	4.9	4.9	5.9	4.2	4	4.9
4.5	6.5	5	7.7	6.75	8.3	5
5.5	9.8	7	9.6	8.55	10.8	7
7	20.4	18	19.2	18.6	20.3	18
9	12	16	16.9	16.7	17	16
12.5	20.9	20	16.2	17.25	14.5	20
17.5	5.4	8	5.6	6.55	6.2	8
25	5.5	7	5.8	7.45	6.4	7
35	2.6	4	2.8	3.7	3.1	4
45	1.6	2	1.7	2.55	1.9	2
55	1	1.5	1	0.95	1.1	1.5
70	1.5	2.5	1.5	2.65	1.6	2.5

4.1.2. Valores de frecuencia acumulada para muestras procesadas por HEM

Las Tablas 4.4 a 4.6 muestran los valores de Frecuencia Acumulada para cada una de las muestras procesadas por medio de Molienda de Alta Energía (HEM). La información se agrupó en función de la relación Bolas/Polvo.

Tabla 4.4. Valores de Frecuencia Acumulada para muestras procesadas a B/P=20

Diámetro (μm)	Porcentaje Acumulado (%) en cada muestra procesada			
	m20-700-30	m20-700-45	m20-900-30	m20-900-45
0	0	0	0	0
1.5	7.5	7	9.1	9.9
3.5	15.1	14.6	18.9	20.2
4.5	25.7	23	29.5	33
5.5	37.4	35.1	43.6	47.3
7	58.3	55.3	63.8	67.7
9	70	68	77.6	80.1
12.5	84.3	81.7	94.7	90.1
17.5	89.1	87.5	96.3	93.1
25	94	91	98	96.2
35	96.4	95.6	98.8	97.7
45	97.9	96.7	99.3	98.6
55	98.8	98.8	99.6	99.2
70	100	100	100	100

Tabla 4.5. Valores de Frecuencia Acumulada para muestras procesadas a B/P=40

Diámetro (μm)	Porcentaje Acumulado (%) en cada muestra procesada					
	m40-500-30	m40-500-45	m40-700-30	m40-700-45	m40-900-30	m40-900-45
0	0	0	0	0	0	0
1.5	7.2	4.6	10.4	7.3	10.3	6.2
3.5	14.5	8	18.6	13.8	19.9	13.2
4.5	24.2	15.3	29.6	22.2	31.8	24.7
5.5	35.7	25	43.3	32.8	45.9	37.9
7	56.5	44.1	64.5	54.5	66.3	59.6
9	70.5	64.1	80.9	68.3	78.4	76
12.5	87.4	81.6	93.2	85.7	90.5	87.1
17.5	91.2	87.2	95.3	90.1	93.4	91.1
25	95.1	93	97.4	94.6	96.4	95.1
35	97	95.8	98.4	96.8	97.8	97
45	98.2	97.5	99	98.1	98.7	98.2
55	98.9	98.5	99.4	98.9	99.2	98.9
70	100	100	100	100	100	100

Tabla 4.6. Valores de Frecuencia Acumulada para muestras procesadas a B/P=60

Diámetro (μm)	Porcentaje Acumulado (%) en cada muestra procesada					
	m60-500-30	m60-500-45	m60-700-30	m60-700-45	m60-900-30	m60-900-45
0	0	0	0	0	0	0
1.5	7.9	4.1	6.1	4.1	4.8	4.1
3.5	12.8	9	12	8.3	8.8	9
4.5	19.3	14	19.7	15.05	17.1	14
5.5	29.1	21	29.3	23.6	27.9	21
7	49.5	39	48.5	42.2	48.2	39
9	61.5	55	65.4	58.9	65.2	55
12.5	82.4	75	81.6	76.15	79.7	75
17.5	87.8	83	87.2	82.7	85.9	83
25	93.3	90	93	90.15	92.3	90
35	95.9	94	95.8	93.85	95.4	94
45	97.5	96	97.5	96.4	97.3	96
55	98.5	97.5	98.5	97.35	98.4	97.5
70	100	100	100	100	100	100

4.1.3. Gráficas de frecuencia para muestras procesadas por HEM

Las Figuras 4.1 a 4.3 muestran la Distribución de Tamaño de Partícula para cada una de las muestras procesadas por medio de Molienda de Alta Energía (HEM). La información se agrupó en función de la relación Bolas/Polvo.

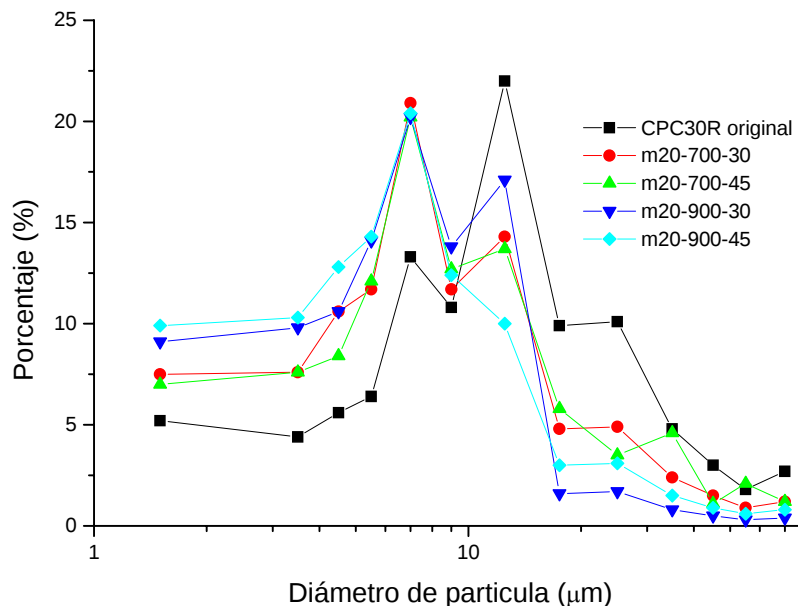


Figura 4.1. Distribución de Tamaño de Partícula para muestras procesadas a B/P = 20

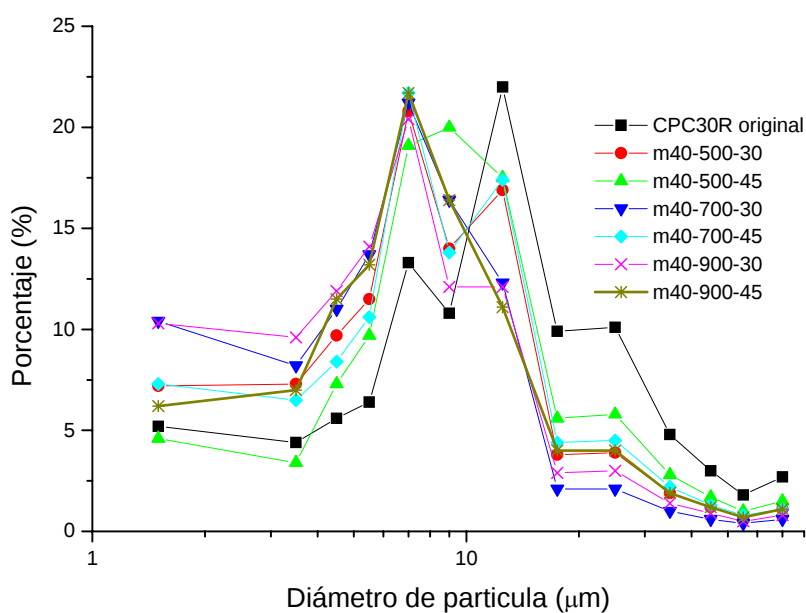


Figura 4.2. Distribución de Tamaño de Partícula para muestras procesadas a B/P = 40

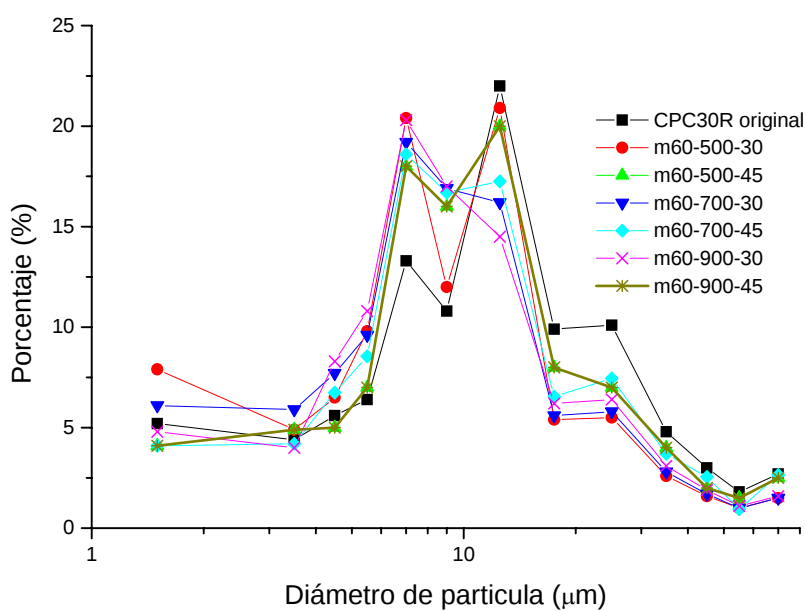


Figura 4.3. Distribución de Tamaño de Partícula para muestras procesadas a B/P = 60

4.1.4. Gráficas de frecuencia acumulada para muestras procesadas por HEM

Las Figuras 4.4 a 4.6 muestran la Distribución Acumulada de Tamaño de Partícula para cada una de las muestras procesadas por medio de Molienda de Alta Energía (HEM). La información se agrupó en función de la relación Bolas/Polvo.

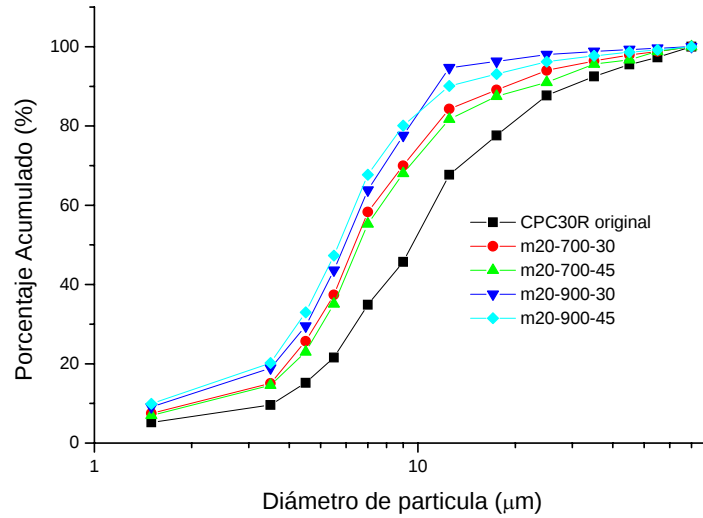


Figura 4.4. Distribución Acumulada de T. P. para muestras procesadas a B/P = 20

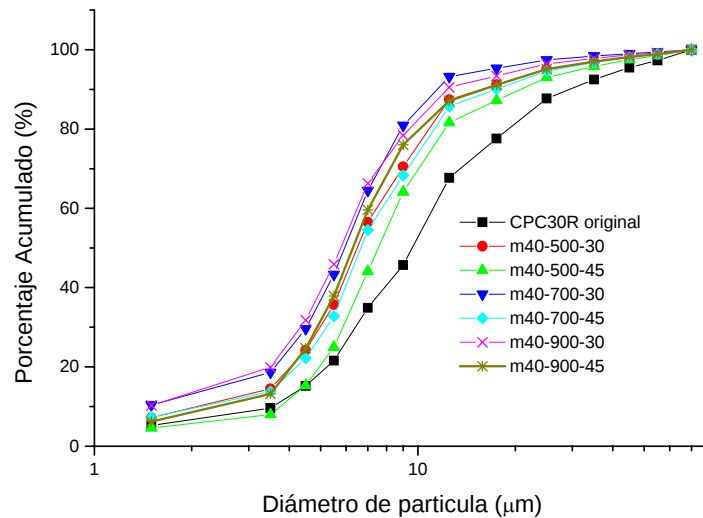


Figura 4.5. Distribución Acumulada de T.P. para muestras procesadas a B/P = 40

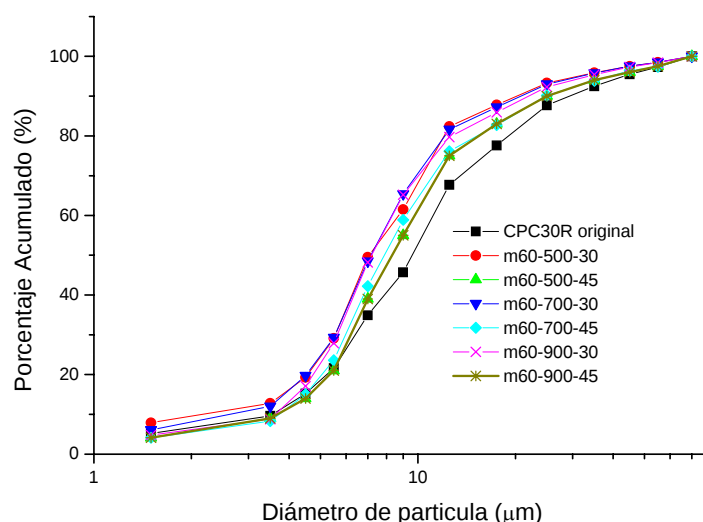


Figura 4.6. Distribución Acumulada de T.P. para muestras procesadas a B/P = 60

4.2. Área superficial específica Blaine

4.2.1. Valores de área superficial específica Blaine para muestras procesadas por HEM.

Los valores mostrados en la Tabla 4.7 corresponden al Área Superficial Específica calculada empleando la técnica de Permeabilidad de Aire Blaine, prueba estándar en la industria del cemento.

Tabla 4.7. Área Superficial Específica Blaine

Muestra	Área Superficial Específica (cm ² /g)
CPC 30R Original	3180
m20-700-30	8820
m20-700-45	8700
m20-900-30	9781
m20-900-45	9552
m40-500-30	7354
m40-500-45	7210
m40-700-30	9650
m40-700-45	8407
m40-900-30	9740
m40-900-45	9320
m60-500-30	7659
m60-500-45	7300
m60-700-30	8260
m60-700-45	8050
m60-900-30	8274
m60-900-45	8104

4.2.2. Gráfica de área superficial específica Blaine para muestras procesadas por HEM.

La Figura 4.7 muestra los valores de Área Superficial Específica calculada empleando la técnica de Permeabilidad de Aire Blaine, las muestras se agruparon en función de la relación Bolas/Polvo.

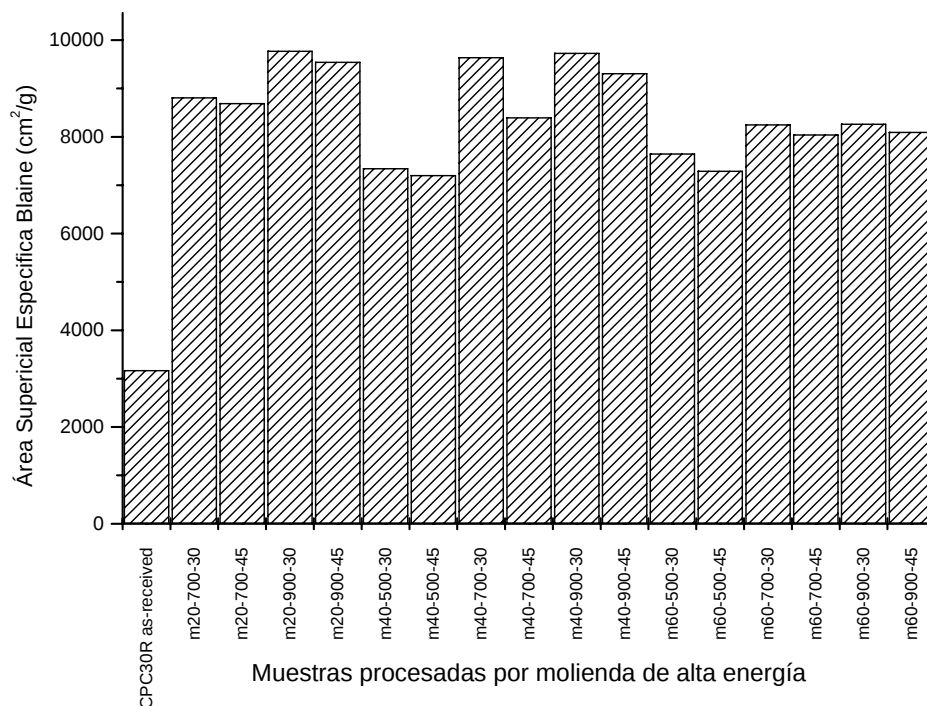


Figura 4.7. Área Superficial Específica Blaine

4.3. Difracción de rayos-X

La Figura 4.8 muestra los patrones de difracción de Rayos X para diferentes muestras de cemento procesado por HEM. Los patrones que se presentan son para las tres muestras que presentaron el mayor valor de disminución de tamaño de partícula, las cuales fueron m20-900-30, m40-900-30 y m40-700-30.

4.4. Refinamiento Rietveld

4.4.1. Datos cristalográficos y porcentajes de fases presente obtenidos por refinamiento Rietveld

La Tabla 4.8 muestra los parámetros de red cristalina obtenidos para las muestras de cemento CPC 30R original y para la muestra de procesada m20-900-30. La Tabla 4.9. muestra los porcentajes de las 4 fases principales que constituyen el cemento. Cabe mencionar que la suma de los porcentajes de estas 4 fases no suma el 100% debido a que

en el refinamiento Rietveld se consideraron también el yeso y las adiciones propias de un cemento tipo CPC para el ajuste del patrón de difracción de rayos X, los parámetros cristalinos y las proporciones de las fases minoritarias no se muestra en las Tablas 4.8 y 4.9.

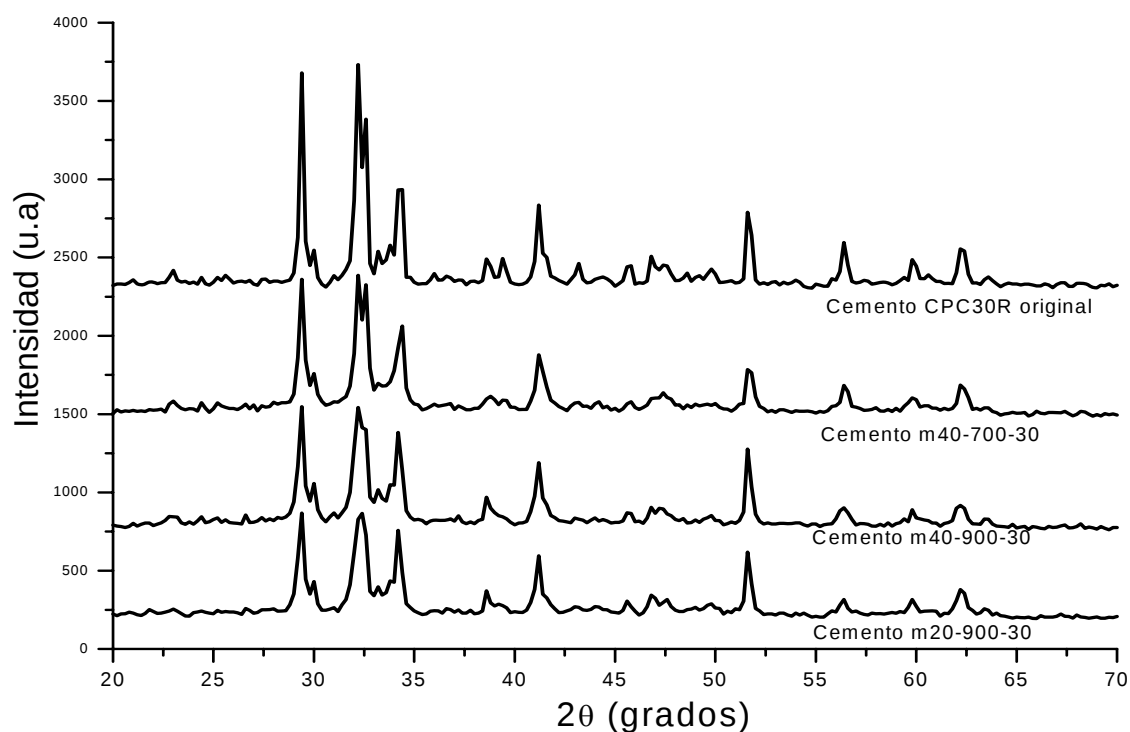


Figura 4.8. Patrones de difracción de Rayos X para diferentes velocidades de molienda

Tabla 4.8. Parámetros de Red Cristalina derivados del Refinamiento Rietveld

Muestra	Fase	Parámetros de Celda Unitaria					
		a Å	b Å	c Å	α (grad)	β (grad)	γ (grad)
CPC 30R Original	C ₃ S	11.67	14.11	13.63	104.90	95.00	89.86
	C ₂ S	5.54	6.75	9.35	90.00	93.83	90.00
	C ₃ A	15.00	15.00	15.00	90.00	90.00	90.00
	C ₄ AF	5.50	15.17	5.28	90.00	90.00	90.00
m20-900-30	C ₃ S	11.66	14.09	13.64	104.80	94.90	89.89
	C ₂ S	5.55	6.74	9.30	90.00	93.48	90.00
	C ₃ A	14.93	14.93	14.93	90.00	90.00	90.00
	C ₄ AF	5.48	15.20	5.26	90.00	90.00	90.00

Tabla 4.9. Cuantificación por Refinamiento Rietveld de las 4 fases principales constituyentes del Cemento

	Fase Principal (%)				Factores de ajuste		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	R _p	R _{wp}	X ²
CPC 30R Original	62.06	20.29	5.91	4.52	19.5	22.6	1.34
m20-900-30	69.32	14.73	3.64	7.93	22.1	25.3	1.34

Donde: R_p es el factor de perfil, R_{wp} es el factor de Peso del perfil y X² es la función de mínimos cuadrados en el método de Rietveld [39].

4.4.2. Patrones de ajuste de refinamiento Rietveld

Las Figura 4.9 muestra los patrones de ajuste por refinamiento Rietveld para las muestras de Cemento CPC 30R original y m20-900-30.

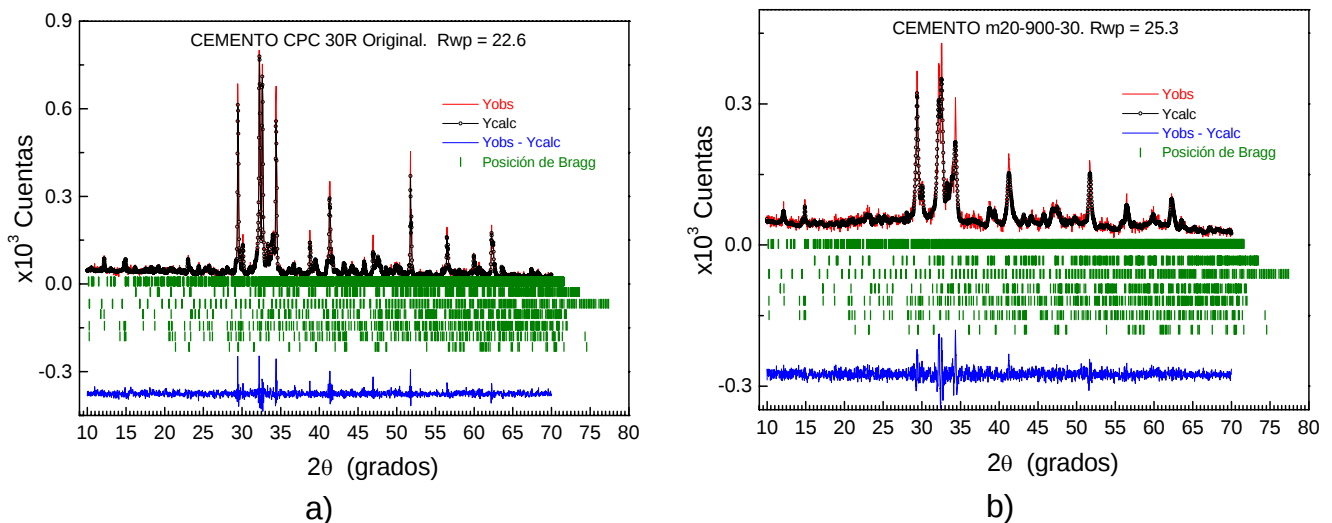


Figura 4.9. Refinamiento Rietveld. Perfil Observado en línea sólida, Perfil calculado en círculos, Diferencia entre perfiles en la parte baja. Las posiciones de Bragg indicadas para cada fase de arriba hacia abajo son: C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, yeso, SiO₂ y CaCO₃. a) Cemento CPC30R original, b) Cemento m20-900-30.

4.5. Microscopia Electrónica de Barrido

A continuación se presentan algunas de las micrografías por MEB que muestran la morfología y el orden del tamaño de las muestras procesadas y sin procesar.

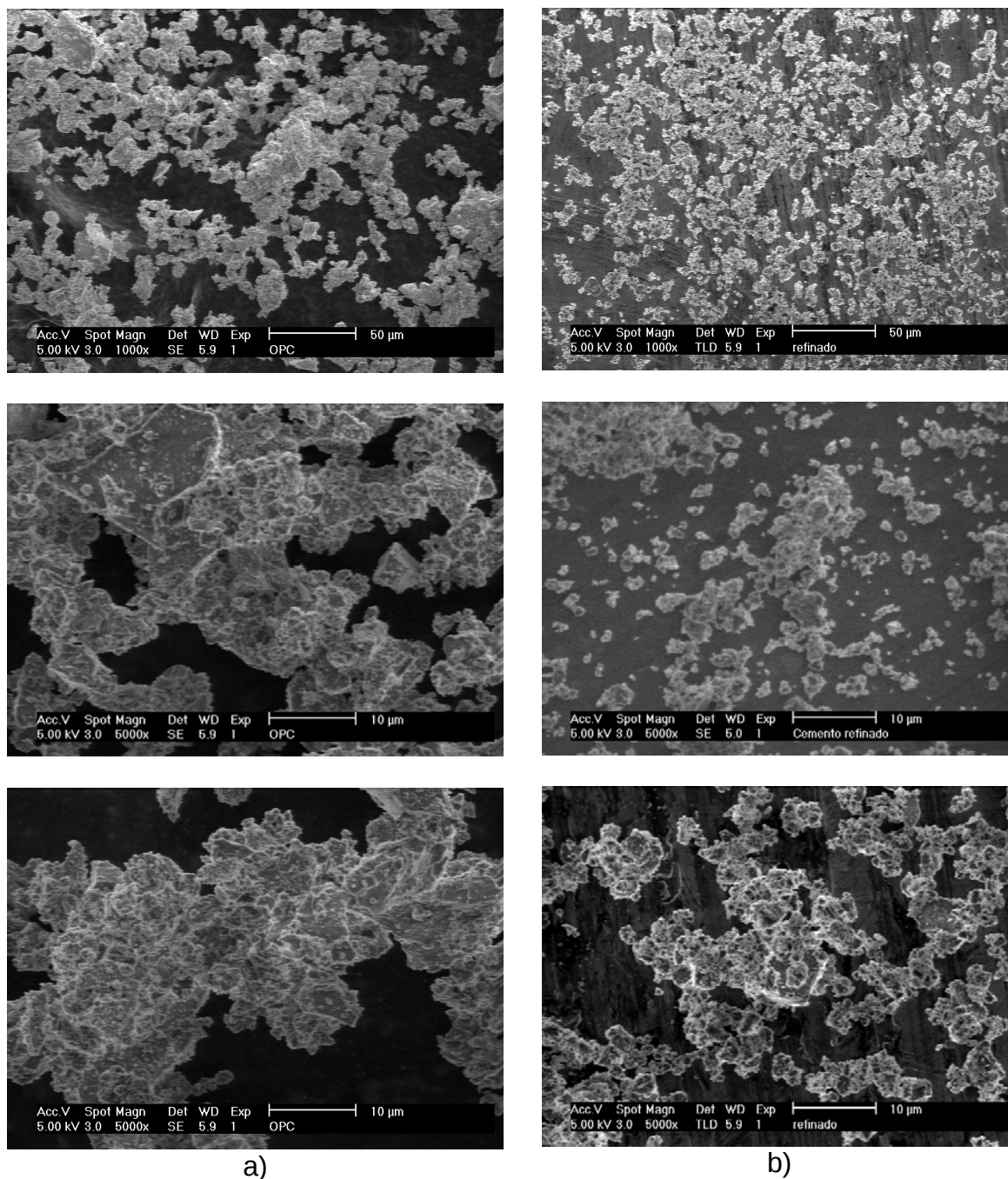


Figura 4.10. Micrografías por MEB. a) CPC30R original a 1000x y 5000x. b) m20-900-30 a 1000x y 5000x

4.6. Análisis térmicos

La Figura 4.11 muestra la variación de la temperatura medida durante el proceso de hidratación de los cementos CPC30R original y m20-900-30 durante las primeras 20 h a partir de iniciado el proceso de hidratación. Una vez transcurrido dicho tiempo, la temperatura

de ambas muestras presenta una tendencia a estabilizarse y después de 28 h, la temperatura es prácticamente la misma para las dos muestras.

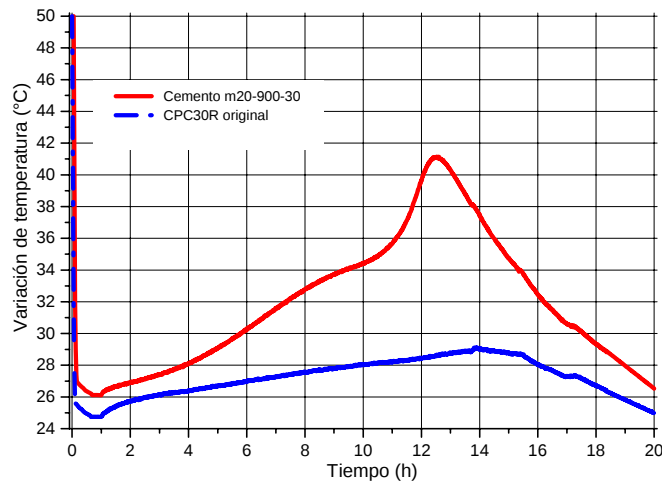


Figura 4.11. Variación de temperatura durante el proceso de hidratación para cemento m20-900-30 y CPC30R original

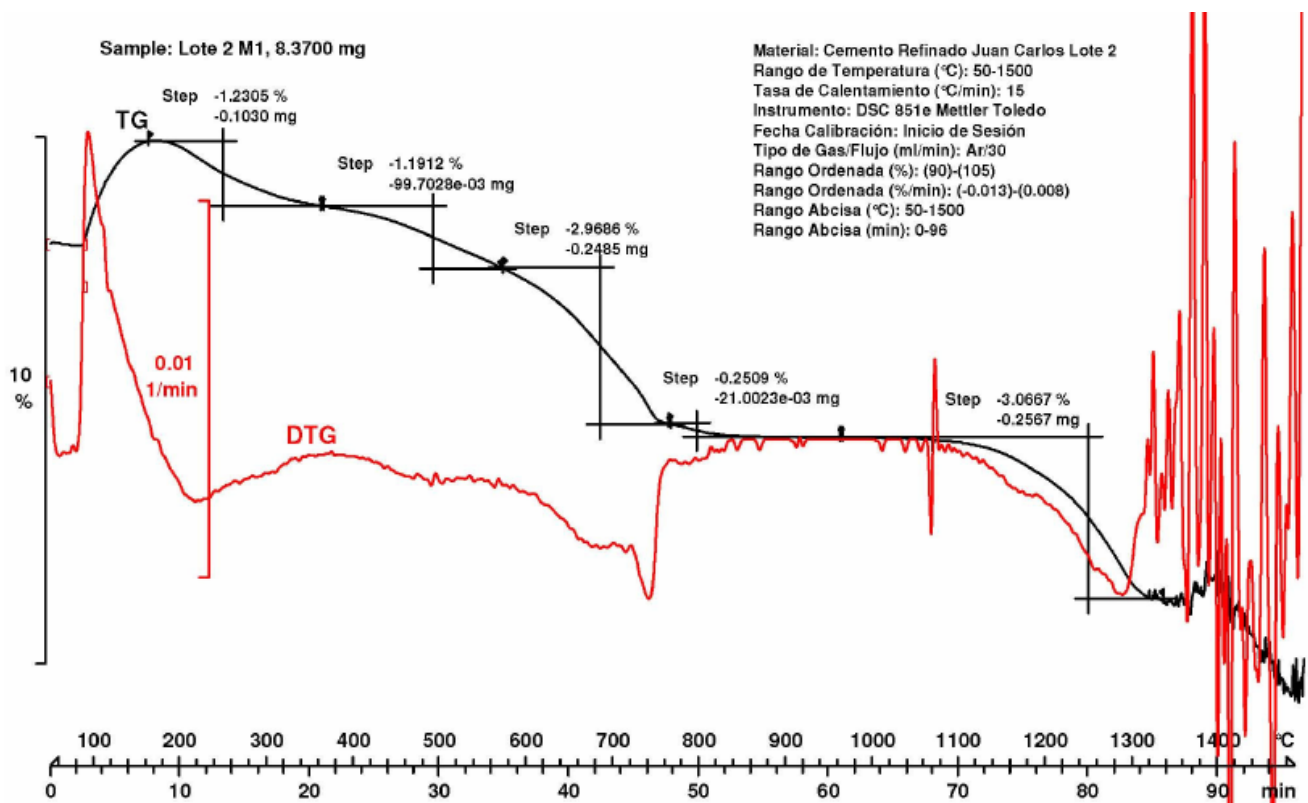


Figura 4.12. Termograma para cemento m20-900-30

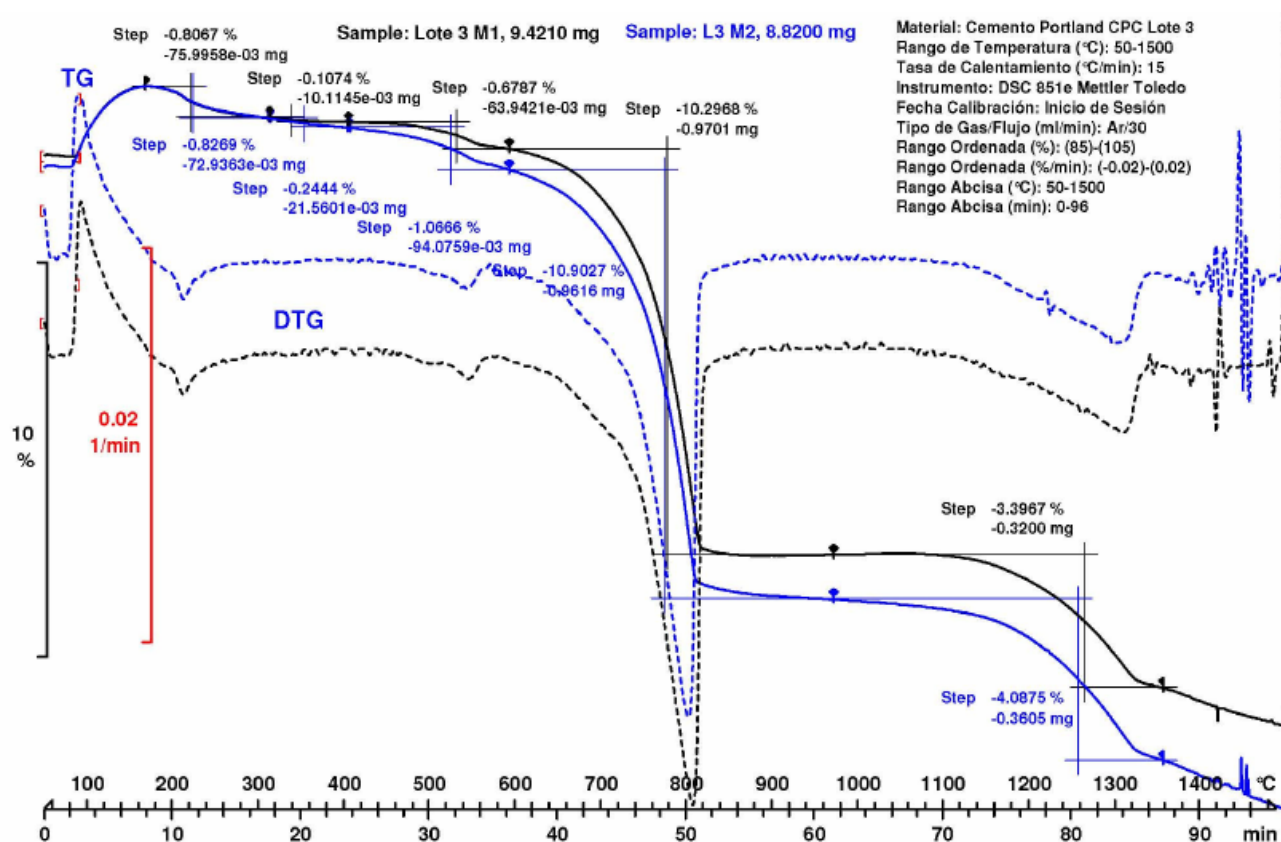


Figura 4.13. Termograma para cemento CPC30R

4.7. Fluidez, tiempo de fraguado y resistencia a compresión

La Tabla 4.10 muestra la nomenclatura empleada para cada uno de los diferentes morteros que se prepararon. La última columna de la tabla muestra la fluidez medida empleando ASTM C109. La Tabla 4.11 muestra los tiempos de fraguado y los valores de resistencia a compresión para los diferentes tiempos de ensaye.

Tabla 4.10. Nomenclatura y composición de morteros

Mezcla	%CUF	%CPC	W/C	% SP	Fluidez (%)
0-100-0.485-0.00	0	100	0.485	0.00	104
10-90-0.485-0.14	10	90	0.485	0.14	112
20-80-0.485-0.16	20	80	0.485	0.16	112
30-70-0.485-0.25	30	70	0.485	0.25	104
100-0-0.485-1.50	100	0	0.485	1.50	104

0-100-0.385-1.06	0	100	0.385	1.06	106
10-90-0.385-1.42	10	90	0.385	1.42	112
20-80-0.385-1.70	20	80	0.385	1.70	108
30-70-0.385-2.17	30	70	0.385	2.17	104
100-0-0.385-5.00	100	0	0.385	5.00	100
0-100-0.285-3.00	0	100	0.285	3.00	85
10-90-0.285-3.00	10	90	0.285	3.00	70
20-80-0.285-4.00	20	80	0.285	4.00	73
30-70-0.285-5.00	30	70	0.285	5.00	68
100-0-0.285-5.00	100	0	0.285	6.50	71

Tabla 4.11. Tiempo de Fraguado y resistencia a compresión de los morteros ensayados

Mezcla	Tiempo de fraguado (min)		Resistencia a Compresión (MPa)			
	Inicial	Final	1 día	3 días	7 días	28 días
0-100-0.485-0.00	200	290	5.69	20.22	27.85	37.60
10-90-0.485-0.14	120	185	20.00	29.86	33.48	39.63
20-80-0.485-0.16	121	189	23.13	32.51	38.44	41.90
30-70-0.485-0.25	110	178	22.69	36.67	46.22	49.05
100-0-0.485-1.50	96	160	19.34	37.61	40.78	42.75
0-100-0.385-1.06	285	447	6.06	22.33	27.93	37.54
10-90-0.385-1.42	200	320	11.64	28.51	37.28	49.69
20-80-0.385-1.70	132	205	17.66	32.24	39.44	54.25
30-70-0.385-2.17	150	225	20.40	35.64	42.38	54.92
100-0-0.385-5.00	19	30	53.58	61.41	66.43	64.03
0-100-0.285-3.00	193	335	3.08	37.28	39.76	58.53
10-90-0.285-3.00	180	320	4.15	42.93	53.12	64.60
20-80-0.285-4.00	120	260	37.78	56.85	58.17	70.57
30-70-0.285-5.00	110	180	43.58	59.66	63.67	73.65
100-0-0.285-6.50	15	30	6.41	20.22	35.42	50.46

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN RESULTADOS

5.1. Distribución de tamaño de partícula

La función de probabilidad de distribución más ampliamente usada para la descripción de la Distribución de Tamaño de Partícula (DTP) para el cemento Pórtland es la denominada Rosin-Rammler-Sperling-Bennet [\[46\]](#), la cual se puede expresar como sigue:

$$R(d) = 100 \cdot \exp\left[-(d/d')^n\right] \quad (1)$$

donde $R(d)$ es el porcentaje en peso mayor que d (residuo). El parámetro d' corresponde al diámetro con un residuo de 36.8%; este parámetro muestra la finura de la DTP. El exponente n (índice de distribución) es una medida de la dispersión de la distribución.

Para determinar la mejor combinación de parámetros de molienda (relación B/P, velocidad y tiempo), el diámetro d' fue calculado a partir de la ecuación (1) para cada una de las muestras procesadas por molienda de alta energía. A menor valor del diámetro d' , implica una DTP más fina. La figura 5.1 muestra la variación del diámetro d' , como una función del tiempo de molienda.

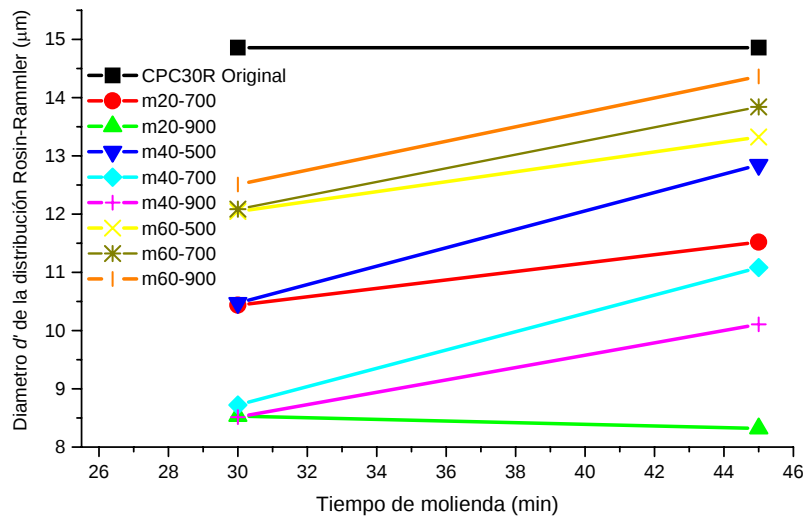


Figura 5.1. Variación del diámetro d' como una función del tiempo de molienda

A partir de la figura 5.1., se puede observar que las combinaciones de los parámetros de molienda que produjeron el menor valor para el diámetro d' fueron las muestras m20-900-30 y m40-900-30. La molienda de alta energía se basa en el llamado high kinetic processing, en el cual la colisión de los cuerpos de molienda es el evento principal para la transferencia de energía cinética desde dichos cuerpos de molienda hacia el polvo procesado [17, 18].

Las dos muestras con el menor diámetro d' corresponden a velocidades de molienda de 900 rpm. Esto se puede explicar debido a que a mayor velocidad de molienda, mayor es la energía suministrada al polvo siendo a su vez mayor la eficiencia del proceso de molienda. La muestra m20-900-30 es también la que tiene la menor relación B/P, por lo tanto es la que produjo la mayor cantidad de polvo procesado. Se observa que a mayor cantidad de polvo procesado la eficiencia de proceso de molienda también tiende a incrementar. La posible explicación a este comportamiento es debido a que la HEM se basa en la transferencia de energía cinética de las bolas al polvo (como se mencionó anteriormente); si la bola se encuentra completamente recubierta por el polvo, la probabilidad de que una mayor cantidad de energía sea transferida al polvo por medio de impactos incrementa debido a que mayor cantidad de polvo puede ser golpeada ya sea por otras bolas o por las paredes de la cámara del molino.

De la Figura 5.1 también se observa que a medida que el tiempo de molienda es incrementado, el diámetro d' tiende a aumentar para todas las muestras procesadas, excepto para la muestra m20-900-45; esta última muestra fue procesada con la mayor velocidad de molienda y la menor relación bolas polvo. La posible explicación para el incremento del diámetro d' cuando el tiempo de procesamiento es de 45 min es debido a que a medida que el tiempo de procesamiento incrementa, las partículas de polvo tienden a aglomerarse [47] y producen el efecto de incremento del tamaño de partícula, los aglomerados pueden ser suaves; los cuales se rompen fácilmente con medios mecánicos como ultrasonido, también pueden ser aglomerados duros; los cuales presentan una mayor

resistencia a ser rotos por medios mecánicos, para poder lograr este rompimiento de aglomerados se requieren ultrasonido de alta frecuencia o algún otro método de dispersión que sea capaz de separarlos. Para el caso de este trabajo de investigación se observó que los aglomerados son duros, ya que no se pudieron dispersar con el uso del baño ultrasónico empleado. No se buscó la manera de romper dichos aglomerados, ya que el tratar de hacerlo encarecía el proceso de molienda (estos polvos se procesaron 50% más de tiempo en comparación con los polvos procesados a 30 min), y se observó que a 30 min se tenía una DTP acorde a los objetivos del trabajo de investigación ($< 20 \mu m$), se deja como trabajo futuro el determinar la manera adecuada de romper los aglomerados duros y volver a caracterizar los polvos para comparar su DTP contra las muestras procesadas a 30 min para poder evaluar la factibilidad de molienda con tiempos de procesamiento superiores a los 30 min. La muestra m20-900-45 no presenta esta tendencia a que las partículas se aglomeren debido a la alta cantidad de polvo procesada (es la muestra con la mayor cantidad de polvo); por lo tanto, la energía suministrada al sistema no es suficiente para generar los aglomerados y el polvo presenta una ligera reducción de su DTP (el diámetro d' solamente es 3% menor que el calculado para la muestra m20-900-30). La muestra m20-900-30 presenta un $D_{95} < 12 \mu m$, mientras que para el CPC30R su $D_{95} < 48 \mu m$; por lo tanto la variación del tamaño de partícula después del proceso de molienda es de aproximadamente 3 veces menor comparado con el tamaño original.

La Figura 5.2 muestra la DTP para las diferentes combinaciones de CUF + CPC30R, mismas que se emplearon para los ensayos de resistencia a compresión. Para estas mezclas de cemento también se calcularon los valores de d' y de n .

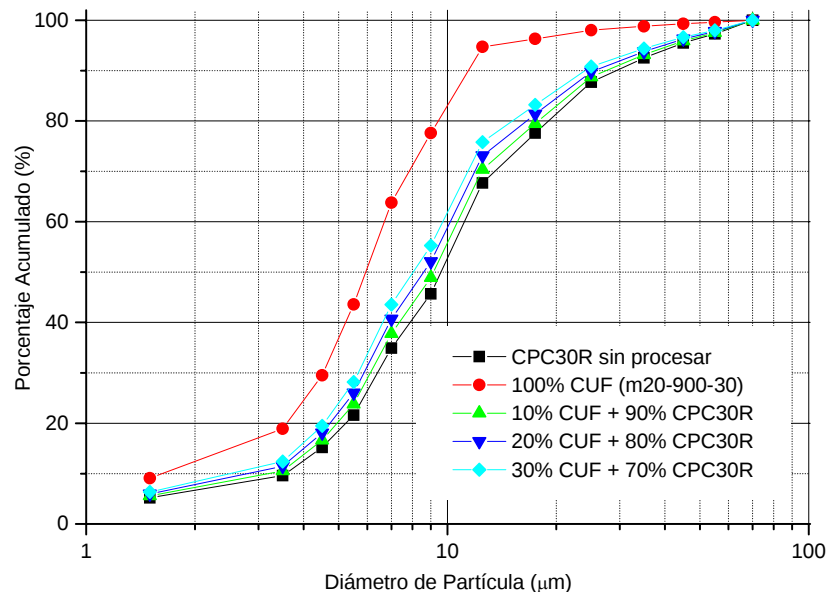


Figura 5.2. DTP de las mezclas para las diferentes combinaciones de CPC30R + CUF

Autores como Aiqin et. al. [48] han demostrado teóricamente y experimentalmente que las propiedades físicas de los productos de hidratación de cemento pueden ser relacionadas con

el exponente n de la ecuación (1), el cual depende de la DTP del cemento. Un coeficiente n cercano a 1 representa una DTP óptima para obtener mejores propiedades mecánicas de los productos de hidratación del cemento. El efecto de la variación de n sobre las propiedades mecánicas de los mortero ensayados será discutido más adelante. La Tabla 3.1 muestra el valor de d' y n para las diferentes mezclas de cemento empleadas; resulta evidente que la muestra de cemento CPC30R procesada por HEM con $d'=8.53$ (m20-900-30) exhibe partículas más finas y menos dispersas.

Tabla 5.1. Coeficiente “n” y d' para las diferentes mezclas de cemento

Mezcla	d'	n
CPC 30R	14.86	1.42
10% CUF + 90% CPC	14.17	1.38
20% CUF + 80% CPC	13.50	1.34
30% CUF + 70% CPC	12.84	1.30
m20-900-30 (100% CUF)	8.53	1.27

5.2. Área superficial específica Blaine

Los datos proporcionados en la Figura 4.7 (sección 4.2.2) muestran una clara tendencia a un incremento en el valor del área superficial específica (ASE) Blaine conforme la relación B/P decrece (es decir, mayor cantidad de polvo en la cámara de molienda). Las muestras m20-900-30 y m40-900-30 (mismas que presentaron los menores valores para d') mostraron los mayores valores de ASE, la tendencia observada es como sigue: a mayor cantidad de cemento procesado, mayor ASE. Además, también se observó que a mayor tiempo de molienda menor el valor del ASE para la misma relación B/P, esto confirma que las partículas tienden a aglomerarse generando un incremento en el tamaño de partícula a medida que el tiempo de molienda aumenta, estas observaciones son consistentes con el incremento del diámetro d' como se discutió en la sección 5.1.

Las muestras procesadas con una relación B/P = 60 presentaron los menores valores de ASE, pero dicho valor es más del doble del ASE para el cemento CPC30R original; por lo tanto la finura del cemento se incrementa durante el proceso de molienda y muestra valores superiores a los reportados en la literatura ($\sim 7250 \text{ cm}^2/\text{g}$) [32], esto indica que la HEM es una alternativa adecuada para la molienda en seco de cemento Pórtland para la obtención de un CUF.

La muestra con la menor DTP y la mayor área superficial específica fue la m20-900-30 ($9780 \text{ cm}^2/\text{g}$), seguida por la m40-900-30 ($9740 \text{ cm}^2/\text{g}$), estas dos muestras presentan comportamientos similares para estas dos características; la que finalmente se seleccionó como la mejor combinación de parámetros de molienda fue la m20-900-30, debido a que es la que produce la mayor cantidad de polvo, además, las dos muestras con relación B/P = 20 procesadas a 900 rpm no muestran tendencia a incrementar el diámetro d' cuando el tiempo de molienda se incrementa de 30 a 45 min; por lo tanto, la muestra m20-900-30 es la que se

caracterizó después del proceso de molienda por las otras técnicas definidas en la sección 3.2 y comparado contra su contraparte de cemento CPC30R original.

Finalmente, la Figura 5.3 muestra la variación del ASE para las diferentes mezclas de CPC30R + CUF; se observa un claro incremento del ASE a medida que se incrementa el contenido de CUF, este comportamiento verifica el empleo de polvos ultrafinos para incrementar la finura del cemento y modificar sus propiedades mecánicas [49], el efecto del incremento de la finura de la mezcla de materiales cementantes se discutirá a mayor detalle en la sección 5.8.

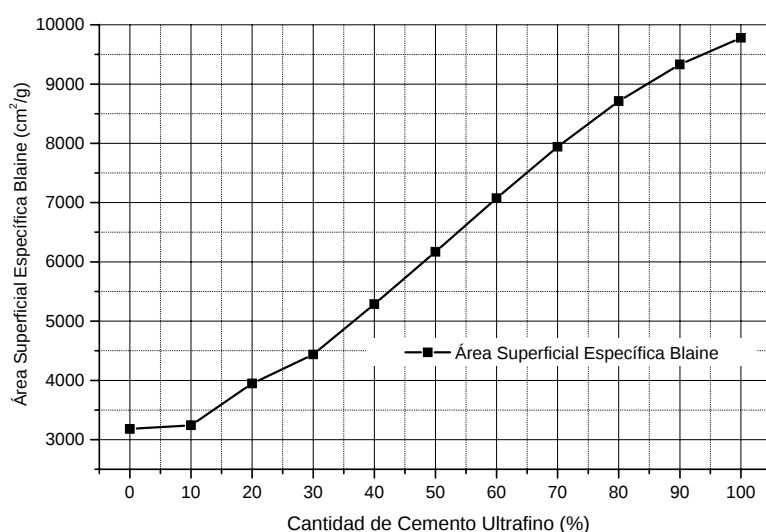


Figura 5.3. ASE Blaine de las mezclas de materiales cementantes en función del contenido de CUF

5.3. Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld

La Figura 4.8 (Sección 4.3) muestra los patrones de difracción de rayos X para la muestra de CPC30R original y para las muestras procesadas que presentaron la mayor reducción de su DTP. Los patrones de difracción corresponden a los picos característicos para las fases principales del cemento Pórtland [34]. Los picos presentes para los patrones de las muestras procesadas son los mismos que para el cemento original, pero la intensidad difractada es menor y el ancho de los picos incrementa en comparación con el cemento original, además de que existe un ligero (prácticamente imperceptible) corrimiento de los patrones de difracción [23]. Este comportamiento demuestra disminución del tamaño de partícula promedio del cemento procesado por molienda de alta energía.

La Tabla 4.9 (Sección 4.4.1) muestra los porcentajes de fases principales del cemento antes y después del proceso de molienda; la variación en los porcentajes relativos se puede relacionar con la disminución de intensidad difractada por aquellas fases en las que se reduce más que otras su tamaño de partícula con respecto al tamaño inicial en el cemento

original debido al proceso de molienda, este comportamiento se muestra en las fases con menor *Grindability*ⁱ (para fases blandas, como la belita C_2S); debido a que la alita C_3S es la fase más dura [50], esta fase es la menos susceptible a la reducción del tamaño de partícula durante la molienda; por lo tanto tiende a mantener el mayor porcentaje de intensidad difractada después del proceso de molienda, es por eso que presenta un aparente incremento en su cantidad relativa.

Con el análisis de los patrones de difracción de rayos X mostrados en la sección 4.3 y con lo mencionado en el párrafo anterior, se puede asumir que no se presentan reacciones químicas en el estado sólido durante el proceso de HEM, y únicamente reducción del tamaño de partícula.

5.4. Microscopia Electrónica de Barrido

La Figura 4.10 (Sección 4.5) muestra algunas micrografías tomadas para las muestras de cemento CPC30R y m20-900-30. En las fotografías del lado izquierdo (CPC30R) se puede apreciar que las partículas son todas mayores a $10\ \mu m$ y que presentan una tendencia a no aglomerarse, esto es debido a su tamaño de partícula relativamente grande. Del otro lado, la mayoría de las partículas de cemento procesadas por HEM presentan una tendencia a aglomerarse, el cual es un comportamiento normal para los polvos ultrafinos, el tamaño promedio de tamaño de partícula se encuentra por debajo de los $10\ \mu m$; por lo tanto, por medio de las imágenes de MEB se puede mostrar la efectividad del proceso de HEM en la reducción de tamaño de partícula del cemento Pórtland.

5.5. Análisis térmicos

La Figura 4.11 (Sección 4.6) muestra la variación de la temperatura medida durante el proceso de hidratación de los cementos CPC30R original y m20-900-30. Se puede observar una alta reactividad del cemento m20-90-30 debido al rápido incremento de temperatura cuando se compara contra el cemento CPC30R original. La energía proporcionada al polvo durante el proceso de HEM (activación mecánica) se muestra en el incremento de la temperatura; por lo tanto, la cinética de reacción es más rápida para este tipo de cemento mecano-activado. Este comportamiento se debe a la finura del cemento y concuerda con la información proporcionada por autores como Sarkara y Wheelerb [32].

Por otro lado, el uso del análisis TGA demuestra una cinética de reacción diferente para los dos tipos de cemento; el CPC30R muestra una variación en masa muy pequeña a medida que comienza a incrementar la temperatura, cuando en el CUF la variación a la misma temperatura es mayor en porcentaje comparada con el CPC30R a bajas temperaturas de análisis. La mayor pérdida de masa observada para el CUF es de aproximadamente 3% antes de tener una estabilidad alrededor de los 800°C , para el CPC30R la mayor variación

ⁱ *Grindability* es un concepto empleado en la industria del cemento y en la industria minera en general, el cual describe la resistencia de un material generalmente de origen pétreo a ser molido o triturado por medio de un proceso mecánico, la traducción de esta palabra del Inglés a Español resulta complicada, por lo tanto se decidió utilizar dicho concepto en su forma original.

en el mismo rango de temperatura es de aproximadamente el 10%. La pérdida total de masa para el CPC30R antes de los 800° C es de aproximadamente el 15.3%, mientras que para el CUF dicho valor es solo del 8.7%, lo cual indica que la energía suministrada al sistema durante el proceso de molienda lo hace más reactivo, es por eso que las pérdidas de masa al principio del análisis son relativamente grandes comparadas con el cemento sin procesar, pero la pérdida total de masa es menor, lo que demuestra que las reacciones se presenten más rápidamente en el CUF, de ahí su alta reactividad y los cortos tiempos de fraguado.

5.6. Fluides

De acuerdo a lo observado en la Tabla 4.10 (Sección 4.7), la fluides obtenida para los morteros elaborados con una relación W/C = 0.485 y 0.385 se encuentra en apego a lo estipulado en ASTM C109 ($110 \pm 5\%$). Sin embargo, para la relación W/C = 0.285 el valor de fluides se encuentra muy por debajo del rango requerido por la especificación. Este comportamiento ha sido previamente observado por Sarkara y Wheelerb [32], y se puede atribuir a la finura del cemento y a la reducción en la cantidad de agua contenida en la mezcla, con esto se comprueba que debido a la alta reactividad del CUF la cantidad de agua demandada aumenta y genera morteros que no cumplen con el requerimiento de consistencia plástica.

5.7. Tiempo de fraguado

De las muestras enumeradas en la Tabla 4.11 (Sección 4.7) todas las elaboradas con la relación W/C = 0.485 presentan un tiempo de fraguado final menor a 180 min, a excepción de la muestra elaborada únicamente con CPC30R, cuyo tiempo de fraguado está dentro del tiempo estandarizado para ese tipo de cemento [5]; es decir, el uso del CUF contribuye a disminuir el tiempo de fraguado del mortero, dicha comportamiento puede ser tomado como una ventaja en la elaboración de productos de cemento con características especiales, como por ejemplo en la elaboración de morteros de fraguado rápido [51].

Por otro lado, las muestras elaboradas con relación W/C = 0.385 requirieron una mayor cantidad de SP que sus contrapartes del lote W/C = 0.485. El incremento en la cantidad requerida de SP para obtener la fluides estandarizada generó incrementos en el tiempo. Esto ocurre debido a que las características fisicoquímicas del SP contribuyen a retardar el tiempo de fraguado. Sakai et. al. [52] han estudiado el efecto de diferentes tipos de SP empleados en la elaboración de morteros de cemento Pórtland. En dicho estudio se determinó que el uso de SP base policarboxilato contribuye a retardar el proceso de hidratación del cemento y por ende el tiempo de fraguado. El SP empleado en este estudio fue base policarboxilato, lo cual confirma que el incremento en el tiempo de fraguado es debido a la adición de SP. El comportamiento de las muestras con relación W/C = 0.285 fue muy similar a las del lote con W/C = 0.385, con la diferencia de que requirieron una cantidad aún mayor de SP que cualquiera de las muestras de los otros dos lotes, lo que confirma las anomalías reportadas por Geymayer et al [53], la cantidad de SP proporcionada a estas mezclas es demasiado grande comparada con la recomendación del fabricante (<2% en peso de

material cementante), por lo tanto puede contribuir a que no sea factible su utilización debido al encarecimiento del mortero.

La tendencia mostrada por los morteros es que a mayor cantidad de CUF el tiempo de reacción disminuye. Lo que comprueba que a mayor finura del cemento (mayor área superficial, ver Figura 5.3, sección 5.2) se presentan tiempos de fraguado más cortos, coincidiendo con lo reportado por Geymayer et al [53]. Por lo tanto, el uso de CUF es una clara opción para la disminución del tiempo de fraguado para aplicaciones especiales.

5.8. Resistencia a compresión

Los valores presentados en la Tabla 4.11 (Sección 4.7) muestran una clara tendencia de los morteros con contenidos de CUF en diferentes proporciones, a aumentar su resistencia a la compresión en comparación con las muestras elaboradas únicamente con CPC30R.

Para la relación $W/C = 0.485$, la muestra que presentó mejores propiedades mecánicas fue la 30-70-0.485-0.25; obteniéndose valores de casi 25 MPa a un día de fraguado. Esta muestra presenta los mejores valores de resistencia a compresión para todas las edades de ensaye. Para esta relación W/C se observa que la cantidad óptima de adición de CUF en la mezcla para mejorar las propiedades mecánicas del mortero es del 30%.

Para la relación $W/C = 0.385$, la muestra que presenta los mejores valores de resistencia a compresión es la 100-0-0.385-5.00; es decir, la muestra elaborada con 100% CUF, pero a su vez es la muestra que requirió la mayor cantidad de SP (5% en peso). De no ser por esta cantidad de SP no hubiera sido posible obtener la fluidez necesaria ni el tiempo de fraguado suficiente para poder colocar las muestras dentro de los moldes de 5 cm; la poca manejabilidad de los CUF es debida a su finura y dicho comportamiento se acentúa aún más al reducir la cantidad de agua disponible en la mezcla. Posteriormente, la muestra con 30% de CUF es la que tiene mejores propiedades mecánicas.

Para las muestras con relación $W/C = 0.285$ se observa una tendencia a mejorar la resistencia a compresión a partir de tres días de fraguado en comparación con las contrapartes con mayores relaciones agua cemento, pero solo para las muestras con 10, 20 y 30% de CUF, para la muestra elaborada con 100% CUF se observan valores de resistencia a compresión inferiores a los obtenidos para la muestra elaborada sin CUF, por lo tanto es poco recomendable el uso de esta muestra. La principal desventaja de estas mezclas fue la poca fluidez, y por lo tanto la imposibilidad de una adecuada colocación en moldes o inyección de fisuras para reparaciones especiales en edificios o rocas.

Se observa que al utilizar CUF en la mezcla, la relación agua cemento óptima para la hidratación de este tipo de cemento es $W/C = 0.385$. Para esta relación, todas las muestras presentan una tendencia prácticamente lineal a mejorar sus propiedades mecánicas en función de la cantidad de CUF contenido en la mezcla. La figura 5.4 muestra gráficamente esta tendencia. Para la relación $W/C = 0.485$ este comportamiento no se observa, siendo la muestra con 30% de CUF la que presenta mejores propiedades mecánicas.

El mejoramiento de las propiedades mecánicas de los morteros se puede asociar, de acuerdo a lo reportado con Ai Qin et al [54], a la variación del coeficiente n de la ecuación (1); entre más cercano se encuentre n a 1 se tendrá una DTP óptima para mejorar las propiedades mecánicas de los morteros. De igual manera, a mayor valor de n , la porosidad en la muestra tiende a aumentar; es bien sabido que a mayor porosidad menor la resistencia a compresión de los morteros [55]. Con lo anterior se demuestra que el uso de CUF como aditivo contribuye a optimizar la DTP de partícula del cemento y por ende a mejorar las propiedades mecánicas de los morteros elaborados con estas mezclas de cemento.

Por otro lado, el uso del agente SP base policarboxilato también contribuye a mejorar las propiedades mecánicas de los productos de hidratación del cemento. Sakai et al [52] demostraron que el uso de este tipo de SP contribuye a generar tamaños de poro de menos de $0.1 \mu m$, lo que da como resultado una menor porosidad y un mejoramiento en las propiedades mecánicas de los morteros.

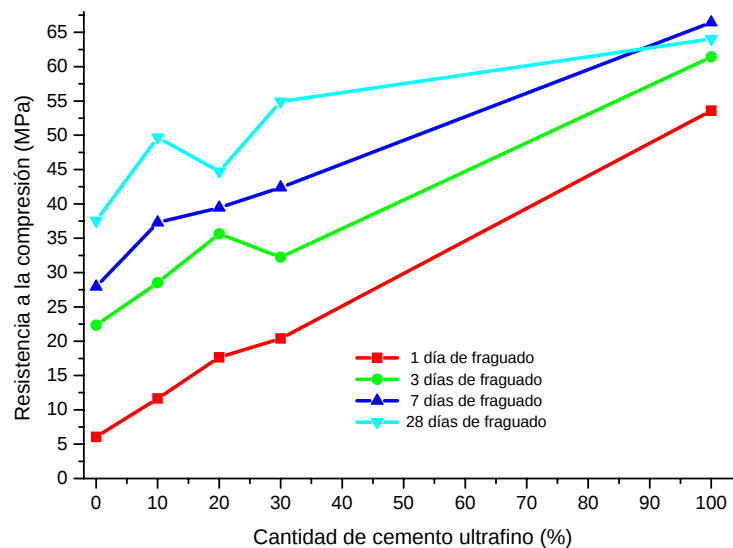


Figura 5.4. Resistencia a la compresión contra contenido de cemento ultrafino en la mezcla de material cementante para una relación W/C = 0.385

Este tipo de SP también contribuye a incrementar el tiempo de fraguado de los cementos en comparación con los morteros elaborados sin SP, los cuales requieren una cantidad de agua mucho mayor a la estandarizada por ASTM y presentan tiempos de fraguado muy cortos, los cuales no son suficientes para el mezclado y posterior colocación en los moldes, también presentan valores de resistencia a compresión muy por debajo de las muestras elaboradas en estricto apego a especificación, es por eso que el uso de morteros elaborados únicamente con CUF sin adición de SP no es recomendable (ver sección 3.3). Es debido al uso del SP, que las anomalías reportadas por Geymayer et al [53] no se presentaron en las muestras aquí ensayadas. Es decir, el uso de este tipo de SP tiende a inhibir el comportamiento propio de los CUF y contribuye a que se pueda utilizar en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de los morteros.

ESTA PÁGINA HA SIDO INTENCIONALMENTE DEJADA EN BLANCO

CONCLUSIONES

La combinación de parámetros más apropiada para el procesamiento por molienda de alta energía en el procesamiento de Cemento Pórtland para la obtención de un Cemento Ultrafino con una distribución de tamaño de partícula por debajo de los $15\ \mu m$ es la siguiente: relación B/P =20, 900 rpm como velocidad de molienda y tiempo de procesamiento de 30 min. La muestra procesada bajo estos parámetros presenta un $D_{95}<12\ \mu m$, mientras que dicho valor en el cemento original es de $D_{95}<48\ \mu m$; por lo tanto, la variación del tamaño de partícula posterior al proceso de HEM es alrededor de 3 veces menor que el tamaño original. El valor del área superficial específica Blaine se incrementó de $\sim 3200\ cm^2/g$ a $9780\ cm^2/g$.

Debido a que la HEM se basa en el llamado procesamiento de lata velocidad, en el cual las colisiones de los cuerpos de molienda es el evento principal de transmisión de energía cinética desde los cuerpos de molienda hacia el polvo, si dichos cuerpos de molienda se encuentran completamente recubiertas por el polvo la probabilidad de transferencia de energía debida a impacto incrementa debido a que una mayor cantidad de polvo puede ser golpeada ya sea por otra bola o por las paredes de la cámara de molienda; por lo tanto, a mayor cantidad de polvo la eficiencia del proceso de molienda aumenta.

El tiempo de molienda recomendado para este tipo de dispositivo (a nivel laboratorio) es de hasta 30 min, debido a que al exceder dicho límite el tamaño promedio de partícula tiende a incrementar comparado con el tamaño de partícula para las muestras procesadas a 30 min, debido a la aparición de aglomerados duros la cámara de molienda cuando tiempos largos de procesamiento son empleados; lo que encarece el proceso de molienda.

De acuerdo a los resultados del refinamiento Rietveld se puede concluir que no hay reacciones químicas en el estado sólido durante el proceso de molienda (para muestras procesadas a 30 min), y solo se presenta disminución del tamaño de partícula.

La energía proporcionada al cemento durante el proceso de molienda (mecano-activación) se manifiesta por medio del incremento de la temperatura durante el proceso de hidratación; por lo tanto, la cinética de reacción del CUF es más rápida que para el cemento original CPC30R. De acuerdo al análisis TGA la variación de masa registrada para el CUF alrededor de los 800° C es aproximadamente 8.7% mientras que para el CPC30R fue de aproximadamente el 15.3%, con mayores variaciones en porcentaje para el CUF en dicho rango de temperaturas, lo cual indica que la energía suministrada al sistema durante el proceso de molienda lo hace más reactivo, por lo tanto las reacciones se presentan más rápidamente en el CUF, de ahí su alta reactividad y los cortos tiempos de fraguado. Este comportamiento se debe a la finura del cemento y es consistente con lo reportado en la literatura.

Las micrografías de MEB revelan la efectividad del proceso de HEM en la reducción del tamaño de partícula por medio del análisis comparativo de la morfología mostrada en las imágenes para las muestras antes y después de la molienda.

El uso de CUF presenta una clara tendencia a aumentar la resistencia a compresión en comparación con las muestras elaboradas únicamente con CPC30R, en función al incremento de la cantidad de CUF contenido en la mezcla. Esto es debido a que el uso de CUF como aditivo contribuye a optimizar la DTP del cemento, dando como resultado menor porosidad e incremento de resistencia a compresión en los productos de hidratación. Para poder generar este efecto debido al uso de CUF es necesaria la utilización de un SP, debido a las propiedades físico-químicas propias de un SP base policarboxilato, este tiende a inhibir el comportamiento característico de los CUF y contribuye a que se pueda utilizar en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de los morteros de cemento Pórtland.

Cuando se utiliza CUF en la mezcla, la relación agua cemento óptima para la hidratación de este tipo de cemento es $W/C = 0.385$, ya que para esta relación, todas las muestras presentan una clara tendencia a mejorar sus propiedades mecánicas al incrementar la cantidad de CUF contenido en la mezcla, este comportamiento no se observó en las mezclas elaboradas con una relación $W/C = 0.485$ y $W/C = 0.285$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P-C. Aitcin. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. Cem Conc Res 30 (2000) 1349 – 1359
- [2] P. Zia, S. Ahmad and M. Leming. High-Performance Concretes: A State-of-Art Report (1989-1994). FHWA-RD-97-030]
- [3] G. Longa, X. Wanga, Y. Xie. Very-high-performance concrete with ultrafine powders. Cem Conc Res 32 (2002) 601–605]
- [4] S. Mindess. F. Young. Concrete. Prentice Hall. USA. (1981)]
- [5] Organismo Nacional de Normalización y certificación de la Construcción y Edificación S.C. Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-2004: Industria de la Construcción, cementos hidráulicos-especificaciones y métodos de prueba, ONNCCE (2004)]
- [6] ASTM Designation C109, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens) (1999)]
- [7] ASTM Designation C150 Standard Specification for Portland Cement (2000)]
- [8] C. Duran Atis. A discussion of the paper “Very-high-performance concrete with ultrafine powders” by Guangcheng Long, Xinyou Wang and Youjun Xie. Cem Conc Res 33 (2003) 165–166]
- [9] E. E. Bauer. Plain Concrete. Mc Graw-Hill Book Company, N.Y. and London (1936)
- [10] W. Mumme, L. Cranswick. B. Chakoumakos. “Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate”. N. Jb. Miner. Abh. (1996) 170, 171-188
- [11] M. Regourd, A. Guinier. “The crystal chemistry of the constituents of Portland cement clinker”. Proc. of the 6th International Congress on Cement Chemistry (1974), Moscú, Rusia, 1-62.
- [12] F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer. “Crystal structure refinement of Nasubstituted C3A by Rietveld analysis and quantification in OPC”. Proc. of the 10th International Congress of Chemistry of Cements, Vol. 1, Göteborg, Suecia (1997), 056-64

- [13] Y. Takeuchi, F. Nishi, I. Maki. "Crystal-structure of $\text{Ca}_{9-x/2}\text{Na}_x(\text{Al}_6\text{O}_{18})$ as a function of x" *Acta Cryst.* A31 (1975), S72-S72
- [14] D. K. Smith. "Crystallographic changes with the substitution of aluminum for iron in dicalcium ferrite" *Acta Cryst.* 15 (1962), 1146-1152
- [15] M. Collepari, S. Monosi, G. Moriconi, M. Conradi. "Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum" *Cem Conc Res.* 9 vol. 4, (1979), 431-437
- [16] www.tfrc.gov/structur/concrete/abstract.htm
- [17] H. Zoz. Mechanical alloying. Powder Metallurgy in Aerospace. Defence and Demanding Application 1995. eds P.S. Goodwing
- [18] R.B. Schwarz. P.G. McCormic. H. Huang. J. Ding. J Pang. The Dynamics of Mechanical Alloying. Applications of MA. ASM eds. J.J. Barbadillo. F.H. Froes. R.B. Schwarz
- [19] H. Zoz, D. Ernsts, T. Mizutani, H Okouchi, Simoloyer CM100s, semi-continuously mechanical alloying in a production scale using Cycle Operation, Part I. Advances in Powder Metallurgy and Particle Materials – 1997 PM²Tech'97, Chicago, Vol 2, p 11-35
- [20] H. de la Garza-Gutiérrez, J. P. Muñoz-Mendoza, O. A. Chimal-Valencia, R. Martínez-Sánchez, S. D. De la Torre, A. García-Luna and P. García-Casillas. Optimizing Milling Parameters for Refining Portland Cement. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* Vol. 15-16 (2003) 395-400
- [21] J.C. Arteaga-Arcos, O. A. Chimal-Valencia, D. Jaramillo-Vigueras, S. D. de la Torre. High Energy Ball Milling as an Alternative Route to Obtain Ultrafine Portland Cement. ISMANAM congress 2007, Corfu Greece
- [22] R.M. German. Powder Metallurgy Science. Second Edition. Metal Powder Industries Federation. USA. (1994)
- [23] B.D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Second Edition. Addison-Wesley Publishing Company, USA (1978)
- [24] G. Cabañas-Moreno; y col. Texturas Cristalográficas por Difracción de Rayos-X y Neutrones, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C; México (1998)
- [25] R. A. Young, The Rietveld Method, IUCr Oxford University Press, (1993)
- [26] J. Goldstein, et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Kluwer Academia. Plenum Publishers, 3rd Edition, (USA, 2003)

- [27] ASTM C305. Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency (1999)
- [28] ASTM C230. Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement (2000)
- [29] ASTM C191. Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle (2000)
- [30] ASTM C511. Standard Specification for Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concretes (1998)
- [31] Z. Huang, M. Chen, X. Chen. "A developed technology for wet-ground fine cement slurry with its applications". *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 729–732.
- [32] S. L. Sarkara, J. Wheelerb. Important properties of an ultrafine cement—Part I, *Cem Conc Res* 31 (2001) 119–123
- [33] ASTM Designation C204. Standard Test Method for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus
- [34] A. G. De la Torre and M. A. G. Aranda, "Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements". *Journal Applied Crystallography*, 36 (2003) 1169-1176
- [35] N. I. Golovastikov, R.G. Matveeva, N.V. Belov, "Crystal structure of the tricalcium silicate $3\text{CaOSiO}_2=\text{C}_3\text{S}$ ". *Sov. Phys. Crystallogr.* 20 (4) (1975) 441
- [36] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-Wye, E.R. Segnit, "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases" *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 169 (1995) 35–68
- [37] P. Mondal, J. W. Jeffery, "The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ". *Acta Crystallogr. B*31 (1975) 689–696
- [38] A. A. Colville, S. Geller. "The crystal structure of Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ". *Acta Cryst.* B27 (1971) 2311-2315
- [39] J. Rodriguez-Carvajal, "The Rietveld Method in Practice: the program FULLPROF", Note prepared for the Nordic Research Course (1994)
- [40] ASTM C186, Standard Test Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement
- [41] Q. Niua, N. Fenga, J. Yanga, and X Zheng, "Effect of superfine slag powder on cement properties" *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 615–621

- [42] J. Kaufmann, F. Winnefeld, D. Hesselbarth. Effect of the addition of ultrafine cement and short fiber reinforcement on shrinkage, rheological and mechanical properties of Portland cement pastes. *Cement & Concrete Composites* 26 (2004) 541-549
- [43] G. Peiwei, D. Min and F. Naiqian. The influence of superplasticizer and superfine mineral powder on the flexibility, strength and durability on HPC. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 703-706
- [44] ASTM C1437. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar (1999)
- [45] ASTM Designation C192, Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory (1999)
- [46] B. Osbaeck and V. Johansen. Particle Size Distribution and Rate of Strength Development of Portland Cement. *J. Am. Ceram. Soc*, 72 (2) 197 – 201 (1989)
- [47] J. S. Benjamin and T. E. Volin. The mechanism of mechanical alloying. *Metall. Trans. B*, Volume 5, Number 8 (1974)
- [48] W. Aqin, Z. Chengzhi, and Z. Ningsheng. The theoretical analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. *Cem Conc Res* 29 (1999) 1721 – 1726
- [49] N.P. Gil, Grouting as a repair and strengthening technique, *Constr. Repair* 10 (1996) 24 – 26
- [50] M. Tokyay. Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement. *Cem Concr Res* 29 (1999) 531–535
- [51] ASTM Designation C928, Standard Specification for Packaged, Dry, Rapid-Hardening Cementitious Materials for Concrete Repairs (2000)
- [52] E. Sakai., T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga and M. Saimon. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement. *Cem Concr Res* 36 (2006) 2049 – 2053
- [53] H. Geymayer, J. Tritthart, W. Guo, C. Reimann, Investigations on cements with different levels of fineness, *Zem-Kalk-Gips* 48 (1995) (9 pp.)
- [54] W. Aqin, Z. Chengzhi, and Z. Ningsheng. The theoretical analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. *Cem Conc Res* 29 (1999) 1721 – 1726
- [55] Y-X. Li, Y-M Chen, J-X Wei, X-Y He, H-T Zhang and W-S Zhang. A Study on the relationship between porosity of the cement paste with mineral additives and compressive strength of mortars bases on this paste. *Cem Conc Res* 26 (2006) 1740 – 1743