



Vigilada Mineducación

MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FASES  
FUNDAMENTALES DEL CLINKER

Microstructure and mechanical properties of the fundamental phases of clinker

Por:

Ing. CAMILA ANDREA CASTRO PUERTA

Trabajo de grado presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería Modalidad  
profundización

Dirigido por:

PhD. Alexander Ossa

UNIVERSIDAD EAFIT

Escuela de Ingeniería

Maestría en Ingeniería

Medellín

2021

## CONTENIDO

1	RESUMEN .....	4
1.1	Abstract .....	4
2	OBJETIVOS .....	5
2.1	Objetivo General .....	5
2.2	Objetivos Específicos.....	5
3	INTRODUCCIÓN .....	6
4	ESTADO DEL ARTE .....	7
4.1	Origen del cemento.....	7
4.2	Proceso de fabricación del clinker .....	7
4.3	Componentes del clinker .....	9
4.4	Proceso de hidratación del clinker .....	11
4.4.1	Etapa I, pre-inducción: .....	13
4.4.2	Etapa II, inducción o periodo durmiente: .....	13
4.4.3	Etapa III, Post-inducción:.....	14
4.4.4	Etapa IV, Desaceleración:.....	14
4.4.5	Etapa V, Difusión estacionaria:.....	14
4.5	Clinker en el microscopio óptico .....	14
4.6	Propiedades micromecánicas de la Alita y la Belita de artículos previos .....	15
5	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y METODO DE ENSAYO .....	18
5.1	Preparación de las muestras .....	18
5.2	Ensayo de dureza .....	19
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
7	CONCLUSIONES .....	32
8	REFERENCIAS.....	33

## FIGURAS

Figura 1-	Reacciones de formación de los compuestos del clinker .....	9
Figura 2 -	Estructuras cristalinas de la Alita y la Belita Ca (verde), O (rojo), Si (amarillo). [9] .....	10
Figura 3 -	Microscopio electrónico de barrido: fase 1 – a=agregados, c=clinker anhidro, ch= hidróxido de calcio, ip= CSH producto interno, op= CSH producto externo [12] .....	12
Figura 4 -	Esquema de hidratación del cemento [13] .....	12
Figura 5 -	Curva de calorimetría del cemento [13] .....	13
Figura 6 -	Chuanlin Hu, Zongjin Li [22]- Fig. 2. Formulas (3), (4) y (5) .....	17
Figura 7 -	Preparación de la muestra en resina epóxica rígida .....	18

Figura 8 - Clinker sin hidratar .....	19
Figura 9 - Clinker hidratado.....	19
Figura 10 - Micro-durómetro Wilson modelo: 401MVD.....	20
Figura 11 - Huella en belita con carga de 100g .....	20
Figura 12 - Curva de Dureza vs Carga de indentación - Alita .....	21
Figura 13 - Curva de Dureza vs Carga de indentación – Belita.....	22
Figura 14 - Aglomeración de Alitas .....	22
Figura 15 - Aglomeración de Belitas.....	23
Figura 16 - Indentación Alita 100gr	Figura 17 - Indentación Belitas a 100gr.....
Figura 18 - Indentación Alita 50gr	Figura 19 - Indentación Belita 50gr .....
Figura 20 - Indentaciones con 10gr en muestras de 21 días de hidratación. ....	25
Figura 21 - Clinker 2 después del ataque donde se pueden diferenciar las fases .....	26
Figura 22 - Clinker 2 antes de ser atacado con ácido nítrico (izquierda), clinker después del ataque (derecha) .....	27
Figura 23 - Indentación Alita 200gr	Figura 24 - Indentación Belita 200gr .....
Figura 25 - Esquema indentación con 100g y con 200g.....	28
Figura 26 - Alita con carga 50gr, grietas en las esquinas de 5,4µm, 11,4µm, 7,1µm y 12,1µm .....	30
Figura 27 - Belita con 50gr, grieta en la esquina de 6,5µm que no sigue la dirección de rotura, grieta sin medida que atraviesa la huella.....	31

## TABLAS

Tabla 1 - Nomenclatura del cemento.....	10
Tabla 2 - Energía de hidratación de la alita, belita, celita y felita [11] .....	11
Tabla 3 - Ataques químicos para la identificación de las fases del clinker [17] .....	15
Tabla 4 - Datos obtenidos por Velez, et al. [20] .....	16
Tabla 5 - Datos obtenidos por Wilson, et. al [21].....	16
Tabla 6 - Dureza de las fases del cemento hidratado .....	17
Tabla 7 - Análisis de varianza Alita con carga de 100gr .....	28
Tabla 8 - Análisis de varianza Belita con carga de 100gr.....	29
Tabla 9 - Resultados de dureza para la carga de 100gr.....	29
Tabla 10 - Factores de varianza carga 50gr.....	29
Tabla 11 - Resultados de dureza para la carga de 50gr.....	30
Tabla 12 - Resultados de tenacidad a la fractura para la carga de 50gr .....	30

# 1 RESUMEN

Debido a la alta importancia que tiene el cemento entre los materiales de construcción, en el presente trabajo se determinaron las propiedades micromecánicas de las fases principales del Clinker.

Se realizó una investigación inicial sobre la historia y fabricación del Clinker, la función de cada una de las fases y su proceso de hidratación, concluyendo que la alita y la belita son las fases que aportan la resistencia mecánica al cemento hidratado y por tanto las fases a las que se les analizó su resistencia. Para tener una referencia se buscó trabajos de investigación previos con datos de Dureza de estas dos fases.

Para la parte experimental se prepararon las muestras de rocas de Clinker embebiéndolas en epóxico y puliéndolas cuidadosamente, se buscaron diferentes químicos de ataque para la diferenciación de las fases, una vez identificadas, se realizó el ensayo de dureza Vickers con un micro-durómetro, con un indentador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada, se explica como obtener la carga ideal a la que se debe indentar este material.

Una vez finalizadas las indentaciones se hizo un análisis de datos por medio de un análisis de varianza de un factor, donde se concluyeron válidos los valores de dureza obtenidos que adicionalmente se encuentran en concordancia con lo encontrado en la literatura y son los siguientes  $Hv_{Alita}=9.26\text{GPa}$  y  $Hv_{Belita}=7.03\text{GPa}$ . Adicional a la dureza se analizó la tenacidad aparente a la fractura, de la cual se obtuvieron datos muy dispersos, en especial en la belita donde las fracturas no se presentaron en las esquinas.

## 1.1 Abstract

Due to the high importance of the cement between the construction material, in the present work the micromechanical properties of the main clinker phases was determined.

There was an initial investigation of the history and fabrication of the Clinker, the function of each of its phases, and its hydration process, concluding that the alite and the belite are the phases that provides the mechanical resistance to the hydrated cement therefore the phases to which their resistance was analyzed. For a reference the hardness of previous research works was sought for both phases.

For the experimental part the samples of clinker rock were prepared, were embedded in epoxy and polished carefully, different attack chemicals were searched for the phase differentiation, once the identification was achieved, the Vickers hardness test was performed with a micro-hardness tester, with a pyramid-shaped diamond indenter with a square base, it is explained how to obtain the ideal load at which this material should be indented.

Once the indentations were completed, a data analysis was performed by means of a one-factor analysis of variance, where the hardness values obtained were concluded to be valid, which additionally are in accordance with those found in the literature and are the following:  $Hv_{Alita}=9.26\text{GPa}$  y  $Hv_{Belita}=7.03\text{GPa}$ . In addition to the hardness, apparent fracture toughness was analyzed, for which very scattered data were obtained, especially in belite where fractures did not occur in the corners.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo General**

Identificar y determinar propiedades a nivel micromecánico de dos de las fases principales del Clinker anhidro,  $C_3A$  (Alita) y  $C_2S$  (Belita).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Establecer procedimientos para lograr la identificación de las fases del Clinker anhidro mediante la utilización de microscopía óptica.
- Establecer niveles de carga adecuados para la efectiva medición de microdureza en las fases del Clinker anhidro.
- Obtener los valores de microdureza Vickers para dos de las fases principales del cemento anhidro, la alita y la belita.

### 3 INTRODUCCIÓN

El cemento es un material versátil, con buenas propiedades mecánicas y asequible. Este al mezclarse con agua genera reacciones químicas complejas, convirtiéndolo en una pasta moldeable que posteriormente se endurece. Estas características lo convierten en el material más usado en la industria de la construcción. La demanda por estructuras cada vez más grandes, edificios más altos y puentes cada vez más largos, ha llevado a la investigación y desarrollo de cementos más resistentes, de aditivos que mejoren su trabajabilidad y de adiciones que disminuyan su impacto ecológico.

En la última década se han desarrollado concretos de ultra alta resistencia más conocidos por sus siglas en inglés UHPC (*ultra high performance concrete*), los cuales siguen utilizando en promedio un 35% de clinker como parte de su composición [1]. También se han elaborado cementos que buscan reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, un ejemplo de estos es el “*Limestone Calcinec Clay Cement LC3*”, el cual reduce las emisiones en un 40% y sigue utilizando clinker en un 50% de su composición [2]. Los estudios del clinker y su relación con otros materiales, es lo que ha permitido avances de este tipo y por esto es importante conocer a fondo las propiedades de este material antes de poder encontrar compatibilidades que traigan mejoras mecánicas o disminuyan impactos ambientales.

El propósito de este trabajo es identificar las fases del clinker anhidro y explorar la dureza a nivel micromecánico de dos de las fases principales, C<sub>3</sub>A (Alita) y C<sub>2</sub>S (Belita). Conocer esta propiedad y los métodos para obtenerla son datos esenciales que buscan dar apertura a futuros trabajos ya sea para encontrar una relación entre la dureza inicial del producto seco y la dureza final de los subproductos hidratados o para tener propiedades de referencia en la búsqueda de materiales compatibles y de menor contaminación.

Primero es necesario documentarse del origen, la fabricación, la composición y la resistencia mecánica de los principales componentes del clinker y qué función juegan estos en el proceso de hidratación. También es importante adquirir conocimientos de trabajos previos en los que se identifican propiedades de estos componentes.

Para determinar la dureza del material es necesario aprender a identificar cada una de las fases del clinker y los métodos experimentales existentes para obtener este dato. Se consultaron posibles reactivos químicos para poder revelar y diferenciar las fases, en el trabajo se utilizaron varias muestras de una cementera y se procesaron según necesidad para los experimentos formulados, se realizaron indentaciones a diferentes aglomeraciones de varias muestras para analizar los resultados arrojados por las mediciones de dureza Vickers. Se realizó una comparación de los resultados experimentales con los datos de investigaciones previas, para obtener conclusiones y posibles estudios futuros a partir de la información obtenida.

## 4 ESTADO DEL ARTE

### 4.1 Origen del cemento

Las mezclas cementantes existen desde hace miles de años atrás. Con el paso del tiempo se ha perfeccionado su elaboración y se han seleccionado distintos materiales en busca de mejores propiedades mecánicas. Estructuras con arcillas, yesos y cales cementantes se pueden evidenciar en civilizaciones antiguas como Grecia, Roma, Egipto e Israel. En el siglo II a.c. los romanos utilizaron cenizas volcánicas (conteniendo sílice y alúmina) combinadas con cal viva creando el cemento romano o puzolánico, este nombre debido a que las cenizas utilizadas eran de la región de Puzzoli, el cual utilizarían para la construcción del coliseo romano y el teatro de Pompeya.

En la edad media y hasta el siglo XVIII no hubo interés por la investigación de este material, hasta que en 1758 John Smeaton un ingeniero de Inglaterra quien fue encargado con la reconstrucción del faro de Eddystone, descubrió que mezclar la puzolana con caliza de alto contenido arcilloso mejoraba la resistencia respecto al agua marina y lograba que el material se endureciese bajo el agua, siendo el primero en conocer las propiedades de la cal hidráulica. A partir de ese momento, se empezaron a investigar estos materiales con mayor interés.

Entre los principales investigadores estuvo Luis Vicat quien investigó y planteó en varias publicaciones las dosificaciones adecuadas de cales y arcillas y su proceso de molienda, marcando el inicio del proceso de fabricación actual. En 1796 James Parker patentó un cemento hidráulico con la combinación de mezclas de caliza, arcilla, sílice y alúmina cocidas a medianas temperaturas, el cual denominó cemento Parker o cemento romano, ya que se creía que este era el que utilizaban los romanos tiempo atrás. En 1842, Joseph Aspdin constructor inglés patenta el conocido hasta ahora como cemento portland, el cual consistió en elevar la temperatura de cocción hasta clinkerizar la mezcla de arcilla y caliza, nombra el cemento debido al color de la roca natural de la región de Portland.

En 1845 Isaac Johnson [3] perfeccionó el proceso de elaboración del cemento aumentando las temperaturas de calcinación (de 1350° a 1450°C) de la arcilla y la caliza, fue él quien llevó la producción del cemento a nivel industrial y presentó el clinker, el cual combinado con retardantes de fraguado es el cemento portland común utilizado hasta la fecha.

### 4.2 Proceso de fabricación del clinker

La fabricación de cemento a nivel industrial empieza con la recolección de las materias primas en canteras, obteniendo los materiales principales: caliza, magra y arcilla. De las primeras dos se obtiene el carbonato de calcio y son aproximadamente un 80% de la mezcla, de la tercera junto con otras materias secundarias (arena, pizarra, bauxita, mineral de hierro, etc.) se obtiene la sílice, el óxido de hierro y la alúmina y son aproximadamente un 20% de la mezcla. Estas materias primas se trituran y se llevan a la cementera donde son almacenadas, posteriormente pasan por un proceso de dosificación y homogenización

para alcanzar las composiciones químicas requeridas, las mezclas se están analizando constantemente para corregir la dosificación en las basculas de ser necesario. Las dosificaciones deben cumplir con ciertas relaciones entre los óxidos mayoritarios (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [4]:

- Módulo hidráulico:  $MH = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) =$  Rango 1.7 – 2.2, valores inferiores dan un cemento de baja resistencia y superiores dan cementos expansivos por el alto contenido de cal libre.
- Módulo de silicatos o de sílice:  $MS = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) =$  Rango 1.2 – 4.0, con valores idealmente entre 2.4 – 2.7, este módulo determina la facilidad de cocción.
- Módulo de alúmina o de fundentes:  $MF = Al_2O_3 / Fe_2O_3 =$  Rango 1.0 – 4.0, con valores idealmente entre 1.5 – 2.5, a menor modulo menor es la temperatura para clinkerizar la mezcla. Un módulo muy alto genera un clinker duro y difícil de moler, un valor muy bajo acelera el fraguado del cemento.
- Módulo de saturación de cal o Estándar de cal, K o SC =  $100 * CaO / (2.8 SiO_2 + 1.1 Al_2O_3 + 0.7 Fe_2O_3) =$  Rango 90 – 102, prefiriendo valores de 97 .

Existen 4 procesos de fabricación del cemento: seco, semisecho, semihúmedo y húmedo [5]. Para las primeras dos se muelen los materiales en seco utilizando los gases calientes salientes de los hornos. Para el semi-húmedo y húmedo se muelen los materiales agregando agua caliente; este proceso requiere posteriormente de una homogenización adicional de la pasta antes de ir al horno.

En el horno giratorio se calienta la mezcla hasta alcanzar los 1450°C, durante el calentamiento se presentan 6 procesos importantes [6], los cuales se pueden ver representados en el esquema de la figura 1:

- Inicialmente a los 100°C - 200°C se evapora toda la humedad contenida.
- Entre los 400°C - 750°C comienza la formación de los óxidos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- A temperaturas mayores a los 800°C se produce el óxido de calcio proveniente del carbonato de calcio, proceso conocido como descarbonatación o calcinación ( $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ).
- Aproximadamente hasta los 1200°C y en fase solida comienza la formación de compuestos bajos en contenido de cal producidos por los óxidos de la arcilla y la caliza:  $(2CaO * SiO_2)$ ,  $(3CaO * Al_2O_3)$  y  $(4CaO * Al_2O_3 * Fe_2O_3)$ .
- Entre los 1260°C hasta los 1450°C se produce la clinkerización y lo que se conoce como la fase fundida, en esta fase se crea  $3CaO * SiO_2$
- Por último, se enfría el clinker en el horno hasta alcanzar al menos los 1200°C. Esta es una fase muy importante, ya que bajar la temperatura de manera acelerada puede provocar bajas resistencias del cemento. Después de esta fase se pasan las rocas del clinker a un enfriador.

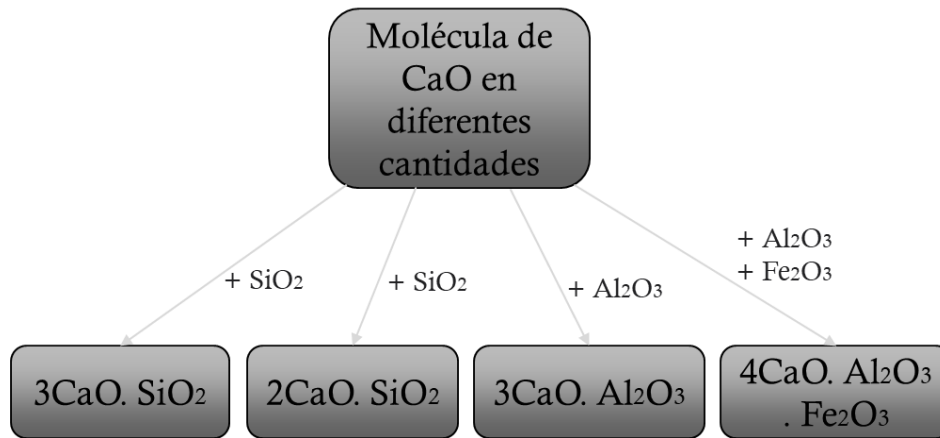


Figura 1- Reacciones de formación de los compuestos del clinker

Finalmente, cuando las rocas de clinker ya se han enfriado, se muelen con yeso, entre otras adiciones para producir el cemento. La molienda del cemento es de vital importancia ya que la finura de este determinará su facilidad de hidratación y el desarrollo de la resistencia a edades tempranas. Sin embargo, obtener altas finuras representa altos costos. Usualmente los granos de cemento después de molidos son inferiores a los 45  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3 Componentes del clinker

El clinker se compone por:

- Silicato Tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 40% - 60%
- Silicato Bicálcico ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 20% - 30%
- Aluminato Tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 7% - 14%
- Ferrito Aluminato Tetracálcico ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 5% - 12%
- Compuestos secundarios: Cal libre (0.5% - 1%), Magnesia (5%), entre otros.

Para asegurar la cercanía a estos porcentajes existen unas relaciones de coeficientes de los óxidos mayoritarios obtenidos de la materia prima (arcilla y calizas), conocidas como calculo potencial de Bogue, pese a que tienen cierto margen de error debido a las condiciones ideales que asume (100% de reacción entre óxidos, materias primas completamente puras), son altamente utilizadas en la industria [7]:

$$\text{C3S} = 4.071\text{CaO} - (7.6\text{SiO}_2 + 6.718\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.430\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.852\text{SO}_3) \quad (1)$$

$$\text{C2S} = 2.867\text{SiO}_2 - 0.7544\text{C3S} \quad (2)$$

$$\text{C3A} = 2.650\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.692\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

$$\text{C4AF} = 3.043\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (4)$$

En el estudio del cemento se utiliza la siguiente nomenclatura simplificada establecida en la tabla 1:

Nomenclatura del cemento	Nombre	Nomenclatura estándar
C	Óxido de Calcio	CaO
S	Óxido de Silicio	SiO <sub>2</sub>
A	Óxido de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	Agua	H <sub>2</sub> O
F	Óxido de Hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M	Óxido de Magnesio	MgO
S̄	Trióxido de Azufre	SO <sub>3</sub>

Tabla 1 - Nomenclatura del cemento

El presente documento hablará de las fases por su nomenclatura simplificada C<sub>3</sub>S (alita), C<sub>2</sub>S (belita), C<sub>3</sub>A (celita) y C<sub>4</sub>AF (felita).

La alita está compuesta por tetraedros de silicatos, unidos por poliedros de Ca-O. Exhibe un polimorfismo complejo dependiendo de la temperatura y del nivel de impurezas, es decir, es capaz de existir en varias estructuras cristalinas cuya diferencia es la orientación de los tetraedros de SiO<sub>4</sub>. Debido a su complejidad solo algunas de sus estructuras polimórficas se han podido crear sintéticamente. La belita existe en 6 estructuras polimórficas, en la temperatura más alta de 1450°C se encuentra como α-belita, a los 1425°C se transforma en αH'-belita, a los 1160°C en αL'-belita y a los 650°C en la forma β, cuando se enfría hasta la temperatura ambiente la β-belita pasa a γ-belita, su forma estable [8]. Debido a la velocidad de enfriamiento en la fabricación las formas más comunes de encontrar en el clinker son la αL'-belita y β-belita.

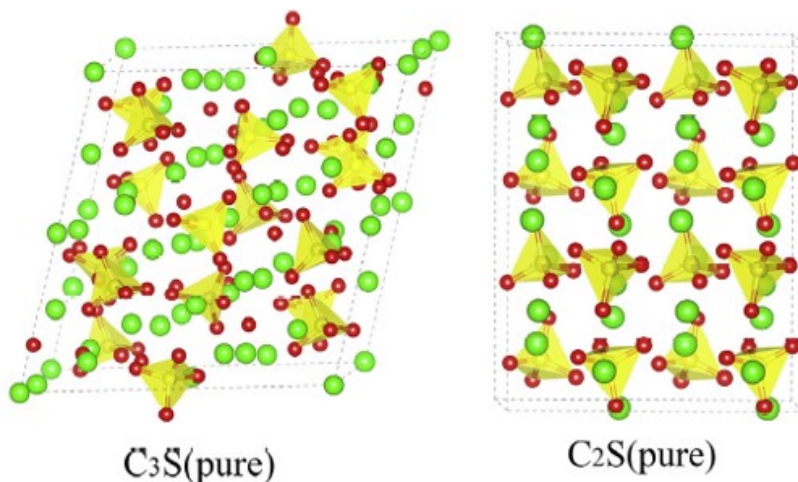


Figura 2 - Estructuras cristalinas de la Alita y la Belita Ca (verde), O (rojo), Si (amarillo). [9]

Cada fase aporta diferentes propiedades al cemento hidratado, tanto la alita como la belita dictan la resistencia mecánica final del cemento. Cuando el cemento lleva 28 días después del contacto con el agua. La alita se ha hidratado un 60% mientras que la belita solo un 20%, la alita se hidrata más rápidamente que la belita por lo que genera una mayor

liberación de calor y proporciona la resistencia a edades tempranas, La belita por el contrario produce mayor resistencia a edades tardías.

Por otro lado, los componentes de la matriz no aportan resistencias considerables, la celita ( $C_3A$ ) tiene la mayor velocidad de reacción de todos los componentes, este es el que genera el fraguado que de no tener retardantes (yeso) es casi instantáneo y tiene una reacción expansiva. La felita ( $C_4AF$ ) no tiene mayor función durante el proceso de hidratación, esta se vuelve parte de la masa fundida y le da al cemento su tonalidad grisácea [10].

#### 4.4 Proceso de hidratación del clinker

El proceso de hidratación del cemento es bastante complejo. En el momento en que el agua tiene contacto con las partículas de cemento se produce una reacción exotérmica en la que cada fase libera una cantidad de calor propia tal como se ve en la tabla 2. Estas fases reaccionan de manera simultánea. Este proceso se ve afectado principalmente por el tamaño de las partículas.

Fase inicial	Producto de reacción	Energía de hidratación (kJ/mol)
$C_3S+(H)$	$C-S-H+CH$	118
$\beta C_2S+(H)$	$C-S-H+CH$	45
$C_3A+(CH+H)$	$C_4AH_{19}$	314
$C_3A+(H)$	$C_3AH_6$	245
$C_3A+(C\bar{S}H_2+H)$	$C_4A\bar{S}H_{12}$ (Monosulfato)	309
$C_3A+(C\bar{S}H_2+H)$	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (etringita)	452
$C_4AF+(CH+H)$	$C_3(AF)H_6$	203

Tabla 2 - Energía de hidratación de la alita, belita, celita y felita [11]

La alita y la belita al reaccionar con agua producen CSH (hidrato de silicato de calcio o Tobermorita) y CH (hidróxido de calcio o Portlandita), la fase de CH está bien definida mientras que la relación C/S en el CSH va cambiando con el tiempo de hidratación, siendo la máxima en el primer segundo de contacto del agua, liberando una alta cantidad de calor que luego disminuye al bajar la presencia de silicatos.

La celita junto con el agua genera la Etringita. Esta ocupa un 15% del volumen de la pasta, aporta resistencia contra los sulfatos y no ayuda con la resistencia mecánica. El CH que ocupa el 25% del volumen de la pasta, es la reserva alcalina del hormigón, ayuda a proteger las armaduras metálicas y no aporta resistencia mecánica, se conforma por grupos de granos de apenas docenas de nanómetros. El CSH ocupa un 60% del volumen de la pasta y es el encargado de las propiedades mecánicas, se divide en producto interno o de alta densidad y producto externo o de baja densidad.

El CSH interno se puede observar ocupando el espacio previo de los granos de cemento sin hidratar, tiene una tonalidad uniforme generalmente grisácea, el CSH externo se encuentra en poros antes llenos de agua y tiene una textura irregular, los grupos de granos

son de tamaño muy superior a los del CH, estas tres fases se pueden diferenciar en la Figura 3.

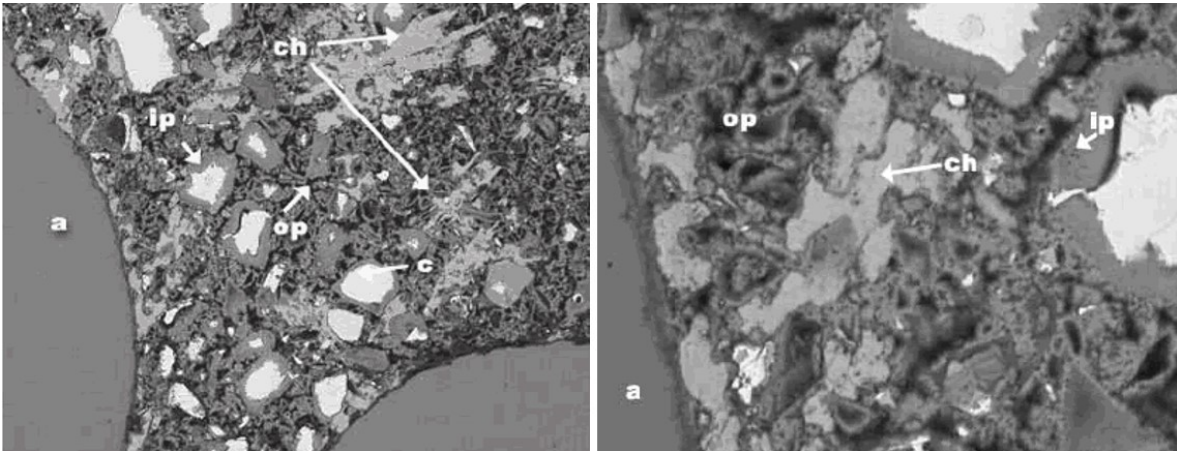


Figura 3 - Microscopio electrónico de barrido: fase 1 – a=agregados, c=clinker anhidro, ch= hidróxido de calcio, ip= CSH producto interno, op= CSH producto externo [12]

Cuando los granos de cemento entran en contacto con el agua, inicialmente se dispersan sin reaccionar (Figura 4.a), al cabo de unos minutos el gel producto de la hidratación (CSH interno) empieza a crecer hacia afuera y hacia adentro de los granos de cemento (Figura 4.b). Luego de unas horas, la capa de gel que estaba deteniendo la entrada de agua se rompe y reacciona con las capas de los otros granos, creando un gel secundario o CSH externo (Figura 4.c). En este momento se produce el fraguado. Durante los días siguientes, la formación de gel va llenando los poros (Figura 4.d).

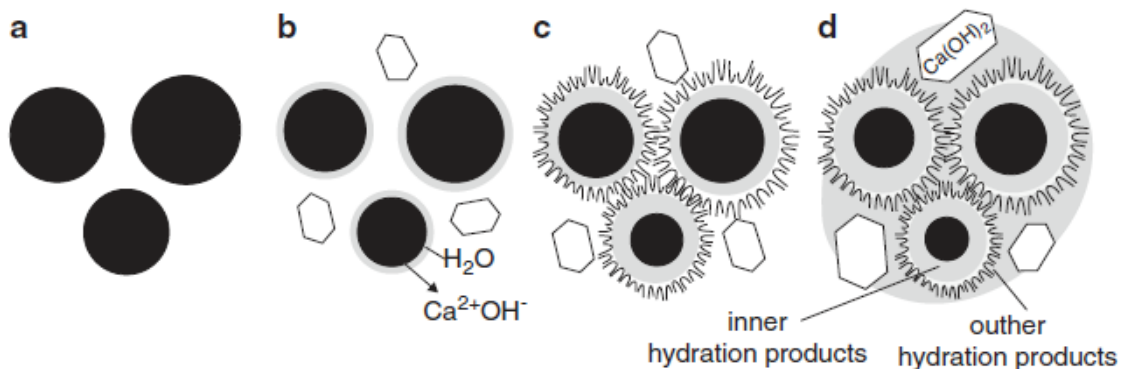


Figura 4 - Esquema de hidratación del cemento [13]

Las etapas por las que pasa el cemento al hidratarse suelen representarse en la curva de calorimetría característica del cemento, en la que inicialmente se observa un primer pico y el más alto, conocido como periodo inicial o de pre-inducción. Luego entra en un periodo de inducción o periodo durmiente. Posteriormente ocurre el periodo de post-inducción, en donde se presenta un segundo pico en el que ocurre el fraguado. La cuarta etapa es la

desaceleración de la hidratación, en la que comienza a disminuir el calor de hidratación. Existe también una quinta etapa conocida como periodo de difusión estacionario, donde el CSH continúa creciendo a una velocidad muy baja. Un esquema de estas etapas se puede ver en la figura 5.

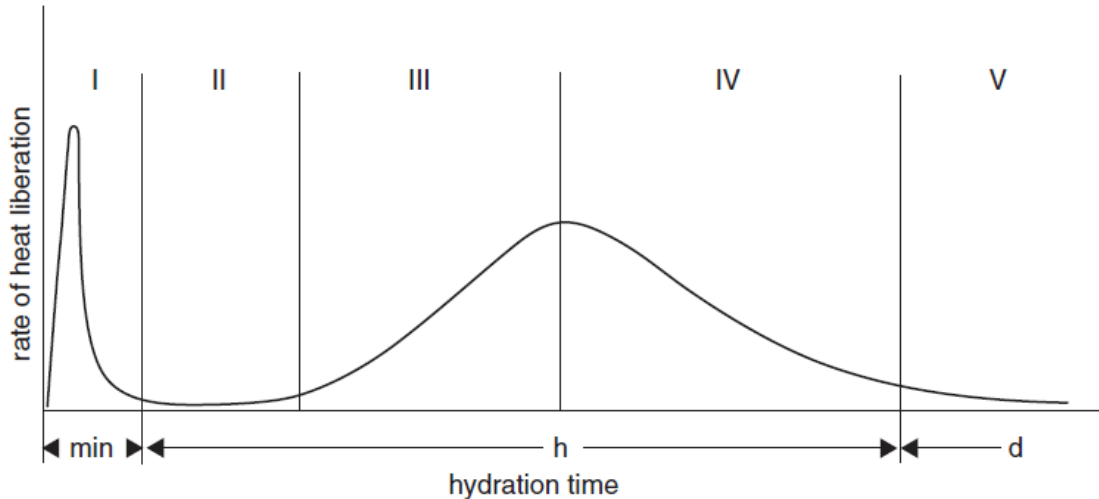


Figura 5 - Curva de calorimetría del cemento [13]

#### 4.4.1 Etapa I, pre-inducción:

Esta ocurre antes de que se cumplan los primeros 15 minutos del contacto con el agua, y sucede debido a la disolución inicial de la superficie de la alita y la celita.

#### 4.4.2 Etapa II, inducción o periodo durmiente:

Esta ocurre entre 2 a 4 horas después del contacto inicial con el agua, se produce una significativa disminución en la velocidad de reacción. En esta etapa la mezcla se encuentra en un estado plástico, haciéndola trabajable. Existen varias teorías de por qué sucede este periodo [8], [13], [14], resumidas a continuación:

- Teoría de la disolución lenta / supersaturación de la solución en relación con CH: la velocidad de disolución de la alita se reduce debido a las altas concentraciones de iones de calcio.
- Teoría de la formación de la fase CASH: por la presencia de alúmina se forma la fase CASH que disminuye la velocidad de nucleación de CSH.
- Teoría de la nucleación de CH y CSH: sugiere que la nucleación de CH no es precipitada, esto debido al "envenenamiento" de los núcleos por los iones de silicatos.
- Teoría de la doble capa: se refiere a una doble capa construida por iones de calcio que impide la continuación de la disolución.
- Teoría de la capa de CSH pobremente permeable / capa protectora: esta es la teoría más aceptada de todas; La alita es cubierta por una capa de un producto intermedio del CSH, pese a que no es posible observar experimentalmente esta capa, existen

varios estudios que confirman la existencia de 2 formas de CSH [15], [16], siendo la forma metaestable la que conforma dicha capa. El periodo de inducción se acaba cuando la relación C/S disminuye y el producto hidratado se vuelve más permeable o cuando se rompe la presión osmótica de la capa impermeable. Por fuera de esta capa los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  se acumulan, mientras que en el interior se encuentran los iones de  $\text{SiO}_4^-$ , por lo que en el momento de rompimiento de la capa ambos iones reaccionan, dando fin a este periodo y dando inicio la formación de gel de CSH en forma tubular.

#### **4.4.3 Etapa III, Post-inducción:**

Esta etapa ocurre entre 4 y 8 horas después del contacto inicial con el agua, representando el tiempo de fraguado. La tasa de hidratación aumenta, la alita y la belita generan CSH y CH tanto hacia el interior del grano de cemento como en los poros entre granos. La pasta deja de ser plástica para endurecerse y crece la resistencia de la mezcla. La velocidad de fraguado depende principalmente de la finura de las partículas.

#### **4.4.4 Etapa IV, Desaceleración:**

Ocurre entre 8 y 24 horas luego del contacto inicial con el agua. Los productos hidratados continúan creciendo, pero a una menor velocidad, esto debido a que el CSH alrededor de los granos sin hidratar controla el proceso de difusión.

#### **4.4.5 Etapa V, Difusión estacionaria:**

Es la última etapa, ocurre 24 horas luego del contacto inicial con el agua y continua a lo largo de la vida útil del cemento. Los productos hidratados crecen a una tasa de hidratación casi nula, algunos granos nunca hidratan completamente.

### **4.5 Clinker en el microscopio óptico**

En el microscopio óptico se pueden identificar las fases del clinker, en el trabajo de Alberto Virella Torras [17] describen la preparación de muestras, los aparatos utilizados y los ataques químicos necesarios para revelar las fases y poder visualizarlas en el microscopio óptico. Describen las fases observadas por transparencia en un microscopio petrográfico de la siguiente manera: la alita como cristales biaxiales, incoloros con contornos poligonales, a la belita como granos redondos de color castaño, a la celita como anaranjada o castaña verdosa y la felita redondeada e incolora.

Para preparar las muestras embebieron los granos de cemento en 2 tipos diferentes de resina transparente, esperaron a que solidificara y pasaron a pulir las muestras cuidadosamente. Realizaron diferentes ataques químicos a cada muestra, los cuales hicieron por inmersión de la muestra en el químico durante un tiempo definido, luego removían el químico con alcohol absoluto o con agua destilada y se secaba la muestra con aire. Algunos de los químicos utilizados y sus reacciones se pueden ver resumidos en la tabla 3:

Químico (Reactivo)	Tiempo de ataque	Reacción obtenida
1% NO <sub>3</sub> H (ácido nítrico) en solución alcohólica	2 segundos	Reaccionan principalmente los silicatos, cambiando el color de la alita y la belita.
0.5% ClH (cloruro de hidrogeno) en solución alcohólica	De 5 a 15 segundos	Vuelve a los silicatos de color café, la alita y la belita se diferencian ya que esta última es más oscura.
1% Bórax en solución acuosa	15 segundos	Reacciona la alita principalmente, delimita las fases, deja la felita brillante.
1% SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (ácido sulfúrico) en 85% alcohol y 15% agua	2 segundos	Reacciona la celita, se torna castaña, el tono oscurece proporcional al tiempo de ataque.
Agua destilada	De 2 a 3 segundos	Reacciona la cal libre.
10% ácido oxálico en solución alcohólica	15 segundos	A los 10 segundos reaccionan los silicatos, si se pasa a los 20 segundos reacciona la celita y los silicatos quedan sin estructura definida.
2% NaOH (hidróxido de sodio) en solución acuosa	De 10 a 15 segundos	Reacciona la celita, no es muy empleado.
10 %KOH (hidróxido de potasio) en solución acuosa	15 segundos	Reacciona la celita, no es muy empleado.
2% S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> en solución acuosa	información inexistente	Reacciona la alita. A la belita reacciona solo cuando esta no está en su forma β.

Tabla 3 - Ataques químicos para la identificación de las fases del clinker [17]

Entre otros trabajos de referencia en los que utilizaron ataques químicos para la observación de la muestra en el microscopio se encuentra el de Ángel Rodríguez Rey [18] donde utilizaron 1% ClH (cloruro de hidrogeno) en solución alcohólica y el de María Fernández Díaz Burbano [19] donde utilizaron Nital (ácido nítrico al 1% en alcohol isopropílico). El tiempo de ataque no se especificó en ninguno de estos.

#### 4.6 Propiedades micromecánicas de la Alita y la Belita de artículos previos

Son pocos los estudios que abordan directamente la propiedades micromecánicas de las fases anhidras del clinker. Uno de los artículos más concretos en este tema es el de Velez, et al. [20], en el que sintetizaron por separado cada una de las fases C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A y C<sub>4</sub>AF. También sintetizaron en conjunto C<sub>3</sub>S (Alita) y C<sub>2</sub>S (Belita) con dosificaciones industriales.

Utilizaron muestras en polvo, por lo que fueron compactadas, siendo el sinterizado necesario para obtener buenas densidades. Luego las muestras fueron embebidas en resina epóxica y posteriormente fueron pulidas. Para las indentaciones usaron una punta de diamante de 3 lados, con la cual indentaban el material en una secuencia que implicaba una carga variable con un periodo de sostenimiento dependiendo del tiempo de aplicación, el indentador se encontraba conectado directamente a un computador para la obtención de datos. La dureza (H) fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (5)$$

donde  $P_{max}$  es la carga máxima aplicada y  $A_c$  el área de contacto. Las fases exhibían inicialmente un comportamiento elastoplástico. Los resultados obtenidos presentaban una desviación estándar cercana al 7% como se muestra en la tabla 4:

Hardness ( $H$ ) of calcium silicates, calcium aluminate, and calcium aluminoferrite present in Portland cement clinker

	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$	Alite	Belite
$H$ (GPa)	8.7	8	10.8	9.5	9.2	8.8
S.D.	0.5	1.0	0.7	1.4	0.5	1.0

Tabla 4 - Datos obtenidos por Velez, et al. [20]

Otro artículo que provee datos respecto a las características micromecánicas de las fases anhidras es el de Wilson, et al. [21] donde utilizaron cemento convencional curado durante un año. En este caso no embebieron la muestra en resina epoxica para que este no alterara los resultados, la pulieron y limpiaron con un baño ultrasónico. Nanoindentaron las muestras en áreas que acogían el CH, CSH y granos de cemento no hidratados y después de asegurar que la muestra estuviese seca utilizaron SEM (*scanning electron microscopy / microscopia electrónica de barrido*) para obtener un mapeo químico de las áreas indentadas. Por último, utilizaron diferentes métodos de deconvolución para separar los datos de cada fase de la muestra, los cuales se presentan en la tabla 5:

Results of the deterministic determination of points associated to "pure" phases, defined as the theoretical values  $\pm 10\%$  of the maximal value for each chemical variable.

Phase	M (GPa)	H (GPa)	C (GPa)	Si/Ca (at.)	(Fe + Al)/Ca (at.)	S/Ca (at.)	Mg/Ca (at.)	SOX (wt.)	N
Alite	122.8 $\pm$ 16.2	9.91 $\pm$ 0.59	9961 $\pm$ 2863	0.35 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.00 $\pm$ 0.00	0.03 $\pm$ 0.00	1.01 $\pm$ 0.01	9
Belite	85.3 $\pm$ 8.8	3.90 $\pm$ 0.66	1143 $\pm$ 431	0.50 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.02	0.01 $\pm$ 0.00	0.02 $\pm$ 0.00	0.93 $\pm$ 0.02	6
Ferrite	81.9 $\pm$ 27.4	5.54 $\pm$ 2.79	2224 $\pm$ 1783	0.10 $\pm$ 0.00	0.77 $\pm$ 0.03	0.01 $\pm$ 0.01	0.14 $\pm$ 0.04	0.98 $\pm$ 0.02	3
Aluminate	79.6	5.68	2010	0.10	0.64	0.01	0.04	0.95	1
CH	44.6 $\pm$ 5.2	1.78 $\pm$ 0.33	704 $\pm$ 324	0.04 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.00	0.01 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.73 $\pm$ 0.03	9
C-S-H	31.7 $\pm$ 4.7	0.98 $\pm$ 0.22	181 $\pm$ 37	0.55 $\pm$ 0.01	0.04 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.02	0.71 $\pm$ 0.02	13

Tabla 5 - Datos obtenidos por Wilson, et. al [21]

La baja dureza de la belita es explicada debido a la hidratación parcial evidenciada en la relación Si/Ca más alta de lo que debería tener la belita anhidra.

No se encontraron muchos más estudios concretos de la dureza de las fases anhidras del Clinker. Por otro lado, los componentes hidratados del clinker han sido altamente estudiados, en especial el CSH y son muchas las referencias que se pueden encontrar respecto a sus propiedades mecánicas (tabla 6). Los procedimientos utilizados en los artículos para obtener estas propiedades son similares, su detalle puede ser encontrado en el artículo de Hu, Li [22]. Inicialmente las muestras deben tener una preparación ya que los ensayos de nanoindentación requieren de superficies de bajas rugosidades. Normalmente las muestras se cortan, se pulen y se limpian, la rugosidad es chequeada con AFM (*Atomic force microscope / microscopia de fuerza atómica*), pese a este proceso los poros siguen generando una superficie irregular y los datos tomados en estos deben ser desechados. Se mencionan 4 métodos principales de nanoindentación:

- Análisis clásico: en este la carga de indentación se aplica con un crecimiento constante. Al llegar al máximo, esta carga se sostiene por un tiempo determinado y luego se aplica un decrecimiento constante. De este proceso se obtiene una gráfica típica de carga vs profundidad de penetración de la punta. Con la carga máxima y

el área de contacto en ese punto se obtiene la dureza. Con la pendiente evidenciada de la recuperación elástica se puede obtener el módulo de indentación y con este y otros valores propios de la punta del indentador se puede obtener el módulo elástico del material.

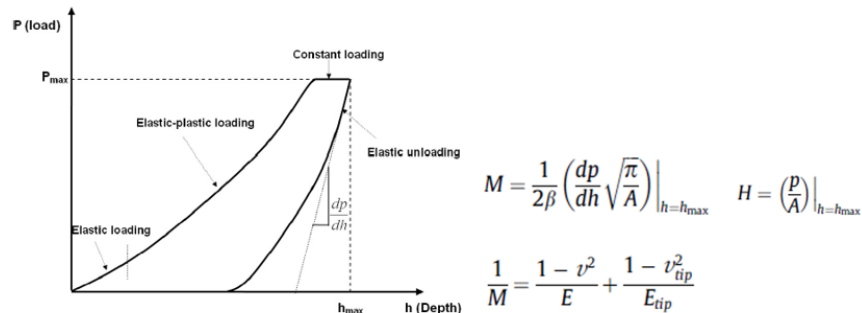


Figura 6 - Chuanlin Hu, Zongjin Li [22]- Fig. 2. Formulas (3), (4) y (5)

- Nanoindentación en cuadrícula: consta de una gran cantidad de indentaciones en un área definida, el espaciado entre indentaciones debe ser pequeño pero suficiente para no afectar la indentación contigua, también la carga utilizada debe ser tal que cada indentación no sea mayor que el área de la fase. La computadora permite visualizar las propiedades elásticas de cada indentación en el área definida.
- Nanoindentación estadística: para este caso no es necesario conocer la ubicación de cada fase, se utiliza una distribución normal o gaussiana para obtener los parámetros desconocidos.
- Nanoindentación junto con otras técnicas: se combina la nanoindentación clásica con otras técnicas de caracterización para identificar las fases, por ejemplo, la utilización de AFM o de SEM.

Relación agua / cemento	Fase	Dureza	Referencia
0.3	CSH (Producto externo)	0.68 ± 0.18	[23]
	CSH (Producto interno)	1.01 ± 0.16	
0.4	CSH (Producto externo)	0.561 ± 0.121	[24]
	CSH (Producto interno)	0.812 ± 0.131	
0.4	CSH (Producto externo)	1.25 ± 0.14	[25]
	CSH (Producto interno)	1.55 ± 0.22	
0.4	CSH (Producto externo)	0.88 ± 0.13	[26]
	CSH (Producto interno)	1.21 ± 0.20	
0.4	CSH (Producto externo)	0.45 ± 0.20	[27]
	CSH (Producto interno)	1.17 ± 0.46	
0.4	CSH (Producto externo)	0.74 ± 0.13	[28]
	CSH (Producto interno)	1.06 ± 0.17	
0.2	CSH (Producto externo)	≈1.3	[29]
	CSH (Producto interno)	≈1.7	

Tabla 6 - Dureza de las fases del cemento hidratado

## 5 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y METODO DE ENSAYO

### 5.1 Preparación de las muestras

Se utilizó Clinker antes de ser molido para su fácil manejo, la roca se colocó en un molde cilíndrico y se hizo una mezcla que constaba de una proporción de 0.88g de endurecedor epóxido por cada 1g de resina epóxica, ambas partes se revolvían y la mezcla se vaciaba en el molde cilíndrico con la roca, como se muestra en la figura 7. Se esperó 24 horas a que esta endureciera, se sacó la muestra del molde y se usó una pulidora manual para preparar la superficie de la muestra. El pulido se realizó con papeles de lija de No. 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 en el orden enunciado. Durante el pulido se humedecía el papel de lija con gotas de agua constante, en cuanto se terminaba de pulir la muestra se secaba con una corriente de aire a temperatura ambiente y se revisaba en el microscopio óptico para garantizar que estas no se encontraran con rayones en diferentes sentidos antes de continuar con el siguiente tamaño de papel. Por último, se pulió con un paño y alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$  de diámetro.



Figura 7 - Preparación de la muestra en resina epóxica rígida

El proceso de pulido se les realizó a 7 muestras diferentes, 3 de estas fueron analizadas en su estado seco (Figura 8) y 3 se sumergieron en agua en un recipiente cerrado por 21 días (Figura 9). Las muestras secas no requerían ningún procedimiento adicional antes de observarlas en el microscopio, a las muestras húmedas se les retiró cuidadosamente el exceso de humedad con un paño seco y se esperó a que adquirieran una tonalidad gris antes de observarlas en el microscopio, aproximadamente 10 minutos. La última muestra se sumergió durante 10 segundos en un recipiente con ácido nítrico al 1% en alcohol isopropílico [19], en cuanto se sacaba la muestra esta se ponía bajo agua corriendo y se secaba con una corriente de aire a temperatura ambiente, con el fin de diferenciar la alita (C3S) y la belita (C2S) de la matriz de felita (C4AF) y celita (C3A). Esta última muestra no se utilizó para obtener datos de la mecánica del material debido a que este ataque puede comprometer la resistencia de las fases.

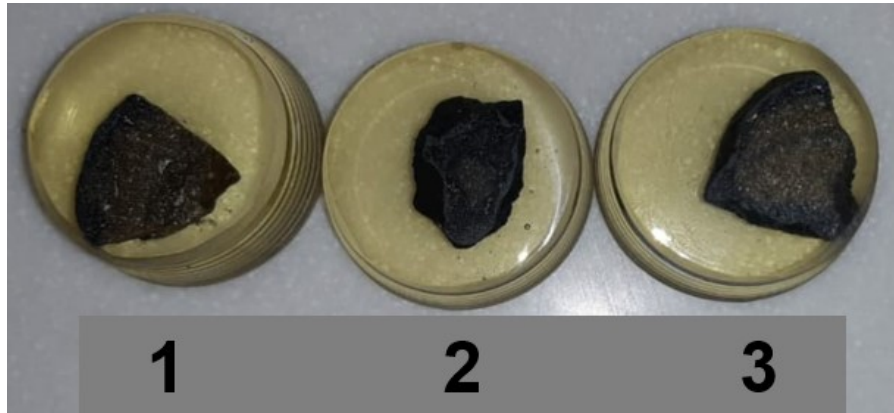


Figura 8 - Clinker sin hidratar

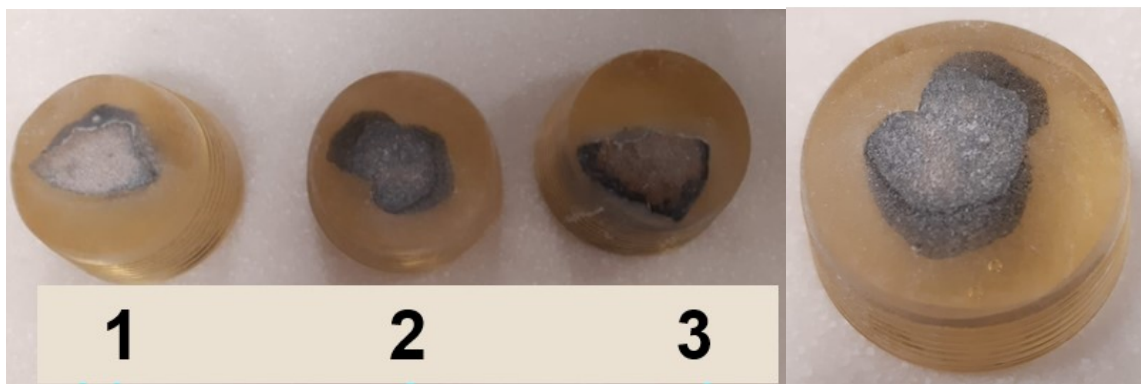


Figura 9 - Clinker hidratado

## 5.2 Ensayo de dureza

Al tener las muestras con la superficie pulida adecuadamente se procede a estudiar la dureza Vickers en las diferentes aglomeraciones (de belitas o de alitas) encontradas en cada una de las muestras, esto se hace por medio del uso de un micro-durómetro de marca Wilson, modelo: 401MVD (Figura 10). Con un indentador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada se indentan las fases de estudio de la muestra (alita y belita) con cargas de 25g, 50g, 100g y 200g.



Figura 10 - Micro-durómetro Wilson modelo: 401MVD

La carga se aplica, se sostiene y se retira en el transcurso de 10 segundos, estas indentaciones dejan en la muestra una marca conocida como huella, la forma de esta varía según el tipo de punta utilizado. En este caso queda en la muestra una huella en forma de rombo con diagonales de esquina a esquina, esta se puede apreciar señalada de color blanco en la figura 11.

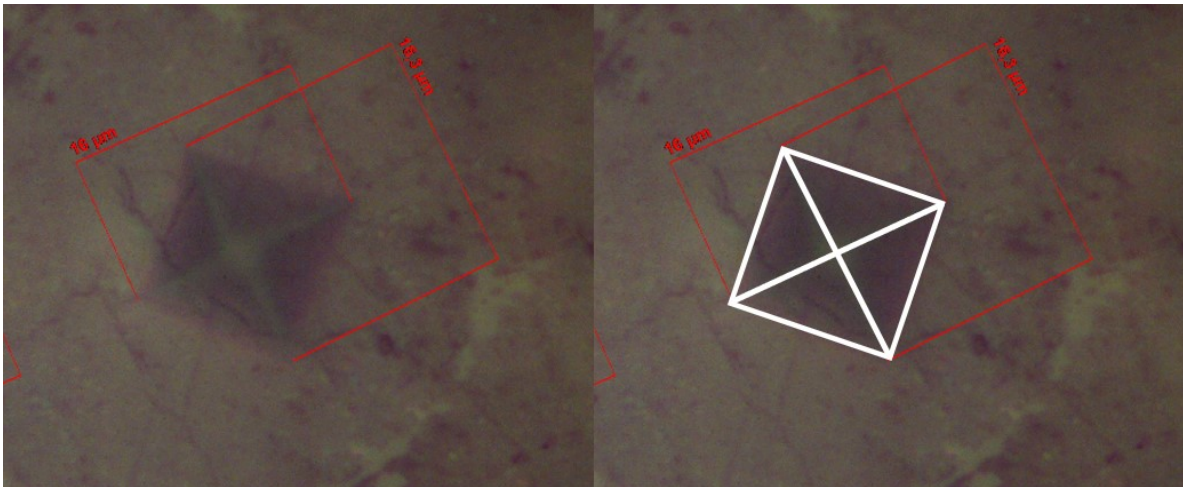


Figura 11 - Huella en belita con carga de 100g

Después de realizar las indentaciones, la muestra se lleva al microscopio óptico donde se miden las diagonales de la huella de la punta de diamante. Es importante que estas diagonales tengan medidas lo más similares posible, de lo contrario esto significa que la

superficie de la muestra esta inclinada y esto debe corregirse mediante el pulido. Con estos datos y junto con la carga utilizada se obtiene la dureza Vickers como:

$$HV = \frac{1.8544 * F}{L^2} \quad (6)$$

Siendo F la carga aplicada en gramos y L la longitud de las diagonales en  $\mu\text{m}$ .

Es importante encontrar la carga adecuada para la muestra, ya que cargas muy bajas pueden arrojar datos erróneos debido a la recuperación elástica del material. La herramienta utilizada para encontrar la carga ideal es la curva de dureza vs carga que consiste en realizar varias indentaciones con diferentes cargas, obteniendo una dureza Vickers por cada nivel de carga. Estos datos posteriormente se organizan en una gráfica con la dureza en el eje Y y la carga en el eje X.

Se debe encontrar desde qué carga se estabiliza la curva y se obtiene una dureza constante, sabiendo que es desde esta carga que el material deja de tener una recuperación elástica. En el laboratorio se realizaron 10 indentaciones por cada carga, exceptuando la carga de 200g para la cual solo se realizaron 2 indentaciones, y se promediaron las durezas encontradas, como se muestra en las figuras 12 y 13.

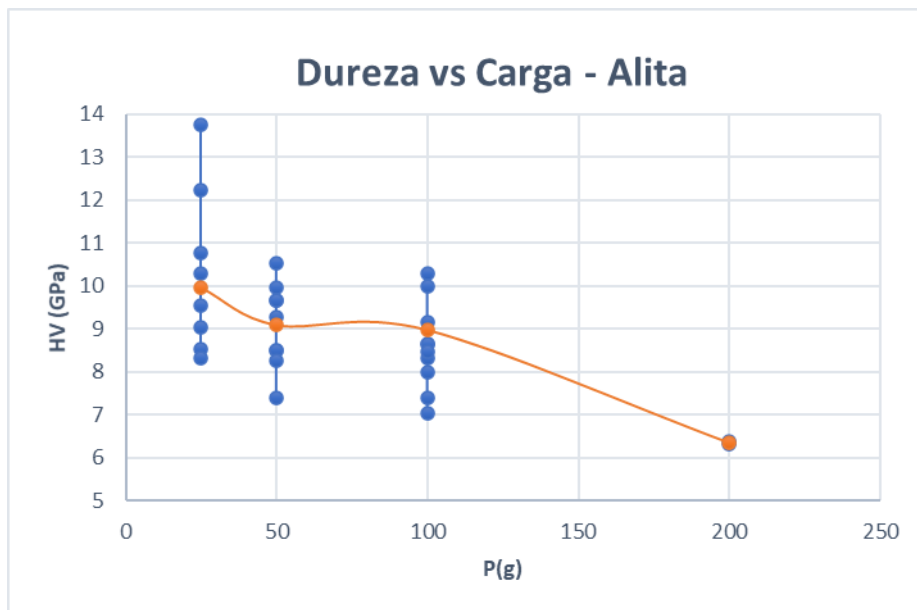


Figura 12 - Curva de Dureza vs Carga de indentación - Alita

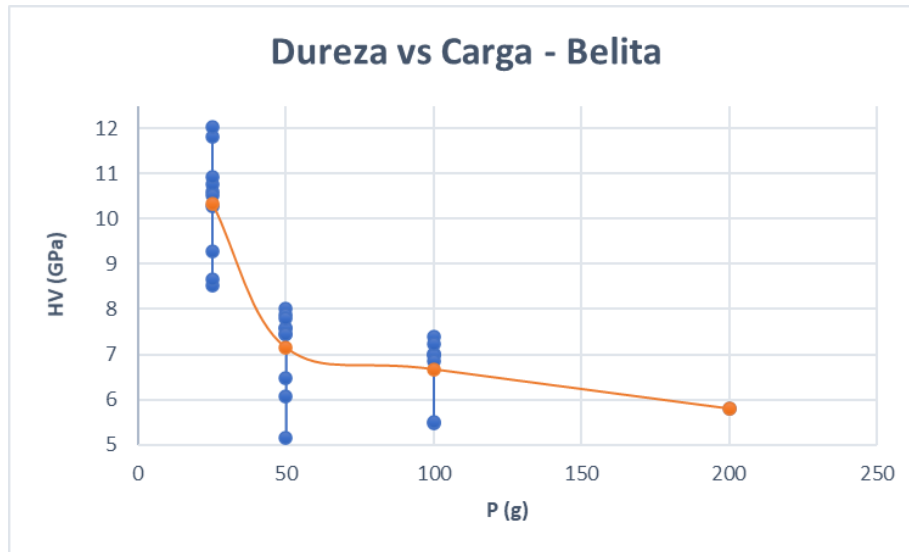


Figura 13 - Curva de Dureza vs Carga de indentación – Belita

A los 50g y 100g se observa un aplanamiento de la curva, es decir, se encuentran durezas similares, por lo que se decide usar la carga de 100g ya que el tamaño de la huella aún cabe dentro de la fase y en esta carga ya no se presenta una recuperación elástica significativa. Una vez definida la carga de 100g como carga de ensayo, se realizaron 36 indentaciones en total, repartidas en 3 aglomeraciones, es decir, 3 grupos distintos de fases definidas para las belitas y 40 indentaciones en total repartidas en 3 aglomeraciones distintas para las alitas, en las figuras 14 y 15 se pueden observar las aglomeraciones de alitas y belitas respectivamente, a las cuales se les realizaron indentaciones.

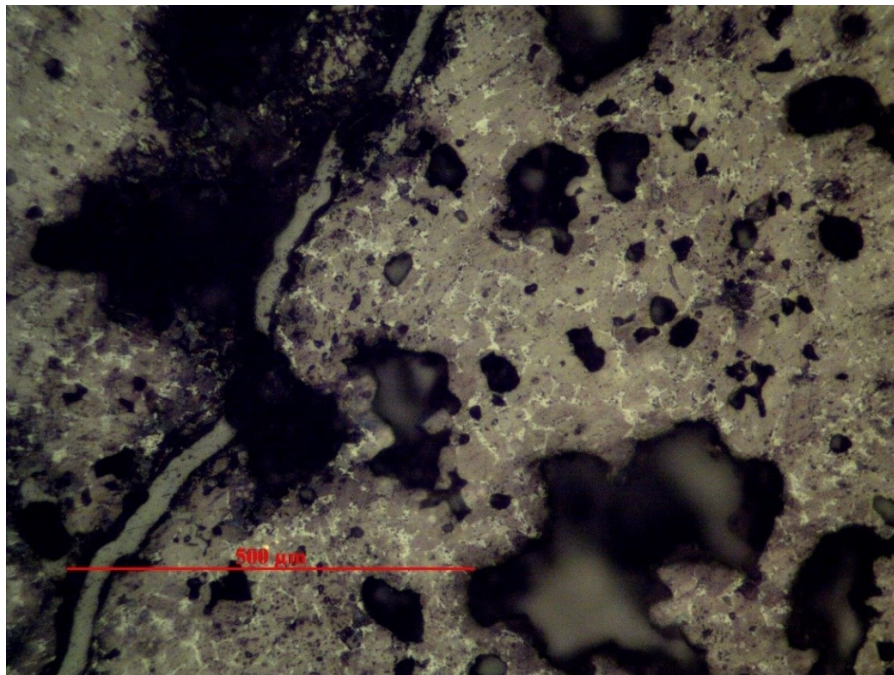


Figura 14 - Aglomeración de Alitas



Para obtener la tenacidad a la fractura aparente es necesario medir las grietas que se evidencian en las esquinas (Figuras 18 y 19), con la carga de 100g las grietas llegan al final de la fase, por lo que los datos no son confiables para la obtención de la tenacidad y es necesario realizar indentaciones con 50gr, para esta carga se realizaron un total de 37 indentaciones para la alita y 38 indentaciones para la belita repartidas en 3 aglomeraciones distintas para cada fase. Se utiliza la metodología descrita por Rivera, et. al [30]:

$$Kc = 0.0084 * \left(\frac{E}{HV}\right)^{2/5} * \left(\frac{2 * F}{L}\right) * \frac{1}{C^{1/2}} \quad (7)$$

Donde Kc=tenacidad, E corresponde al módulo de Young según la literatura  $E_{Alita}= 125\text{GPa}$ ,  $E_{Belita}=127\text{GPa}$  [20], C corresponde al tamaño promedio de las grietas en las esquinas de la indentación.

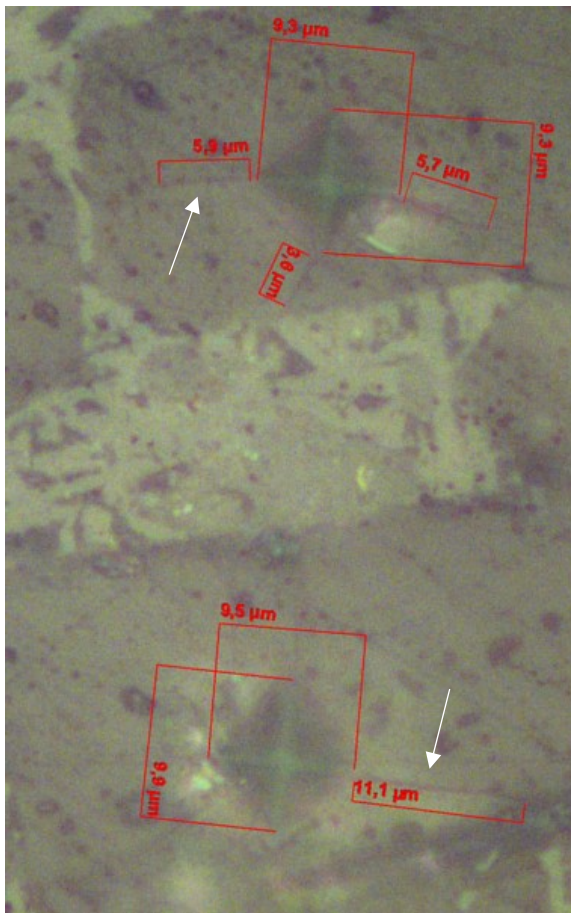


Figura 18 - Indentación Alita 50gr

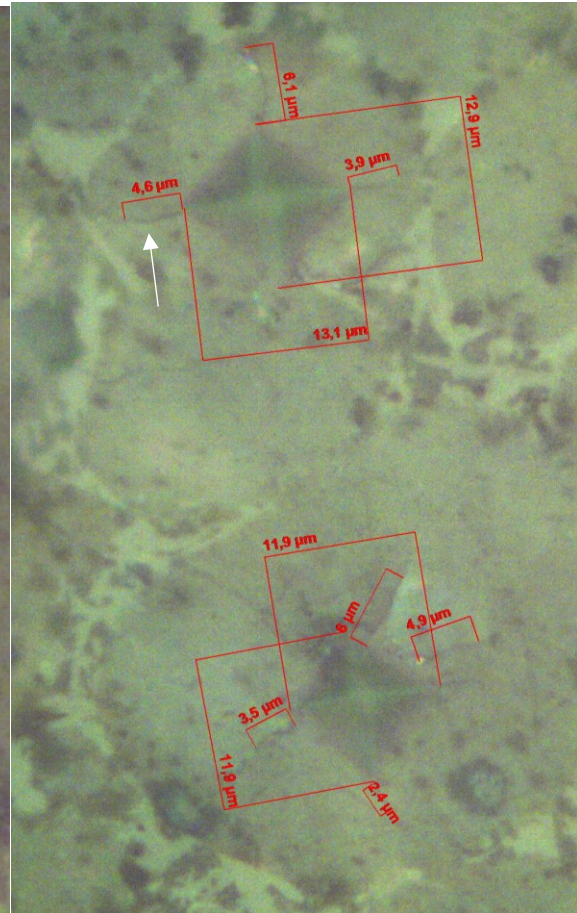
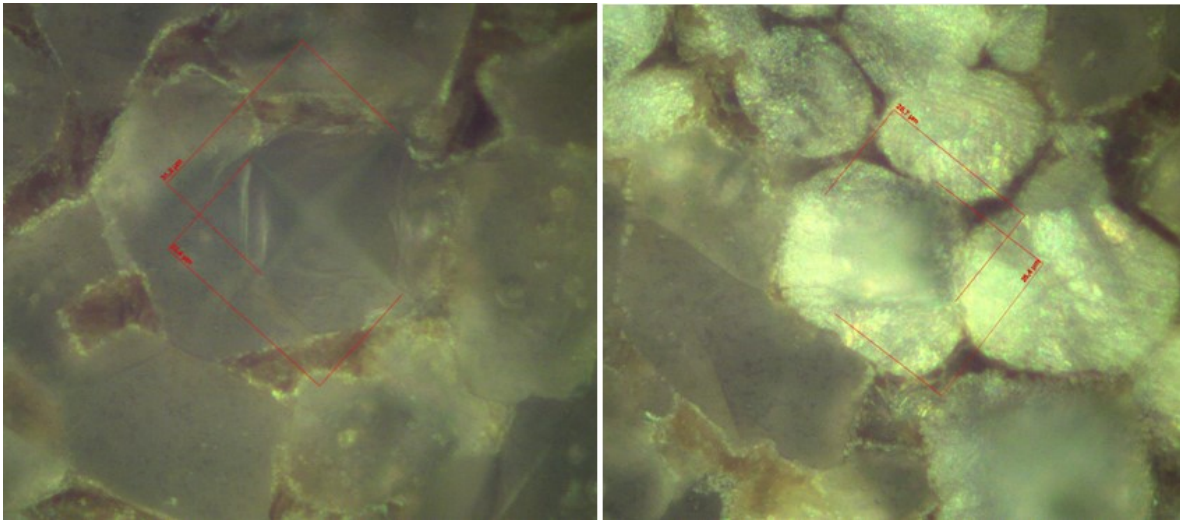


Figura 19 - Indentación Belita 50gr

Al realizar las indentaciones en las muestras secas, teniendo en cuenta los tamaños de las huellas con relación a las durezas obtenidas, y los anteriores trabajos encontrados que daban durezas de productos hidratados muy inferiores a las de las fases anhidras se

determinó que no sería posible obtener datos confiables de los productos hidratados, pues la mínima carga que se puede aplicar con el indentador utilizado es 10gr y aun con esta, la huella es muy grande para ser confiable, como se observa en la figura 20:



*Figura 20 - Indentaciones con 10gr en muestras de 21 días de hidratación.*

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La celita y la felita forman una matriz en la que se encuentran repartidas las fases de alita y belita (figura 21), los cristales de la alita se caracterizan por su forma angulada, son cristales biaxiales con contornos poligonales, su tamaño se encuentra en un rango de 25 a 82 $\mu\text{m}$  con un promedio de 50  $\mu\text{m}$ , mientras que la belita tiene forma redondeada sin cristales definidos, su tamaño varía en un rango de 15 a 40  $\mu\text{m}$  con un promedio de 29  $\mu\text{m}$ . Es posible diferenciar estas fases de una manera más clara al atacar el clinker durante 20 segundos con ácido nítrico al 1% [19], donde la alita toma una tonalidad azul/verdosa y la belita un color marrón/cobrizo. De la matriz se puede identificar la celita con tonalidades más oscuras ya que esa es menos reflectiva que la felita. Se puede ver un comparativo del efecto de este ácido en la figura 22.

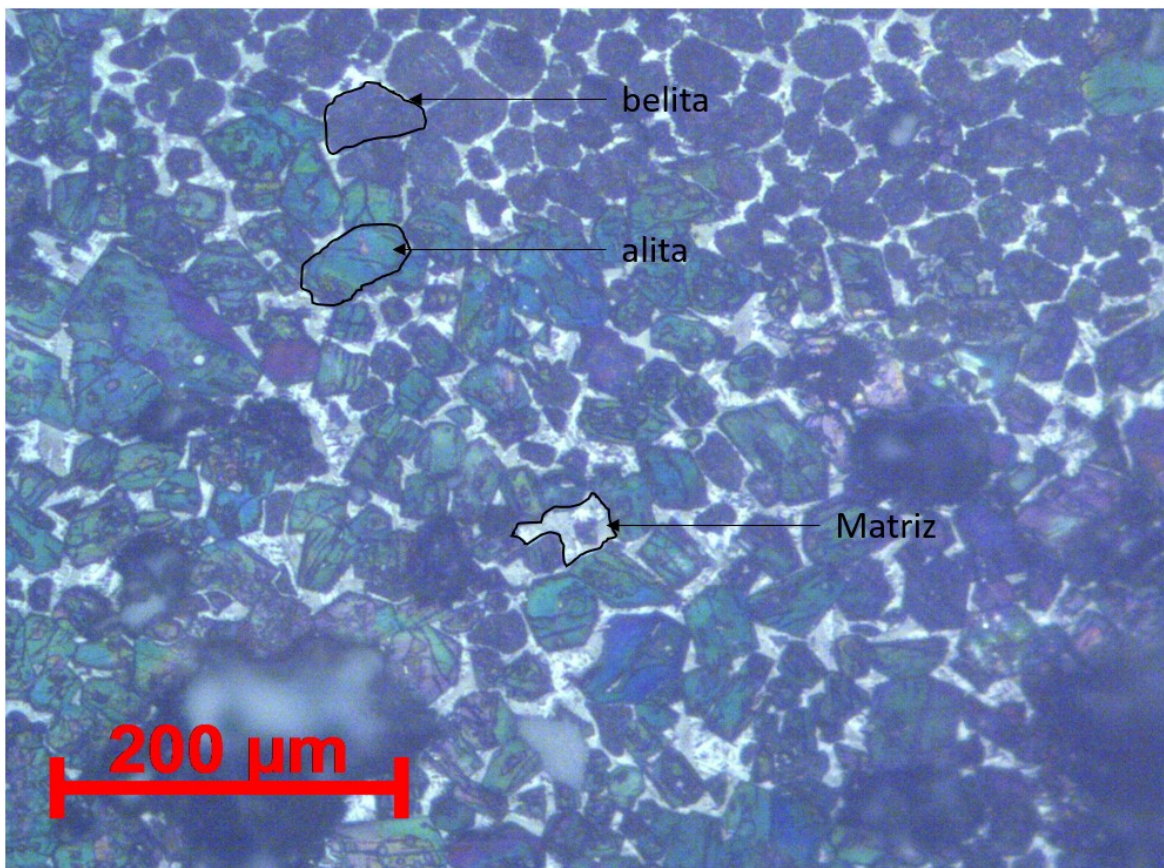


Figura 21 - Clinker 2 después del ataque donde se pueden diferenciar las fases

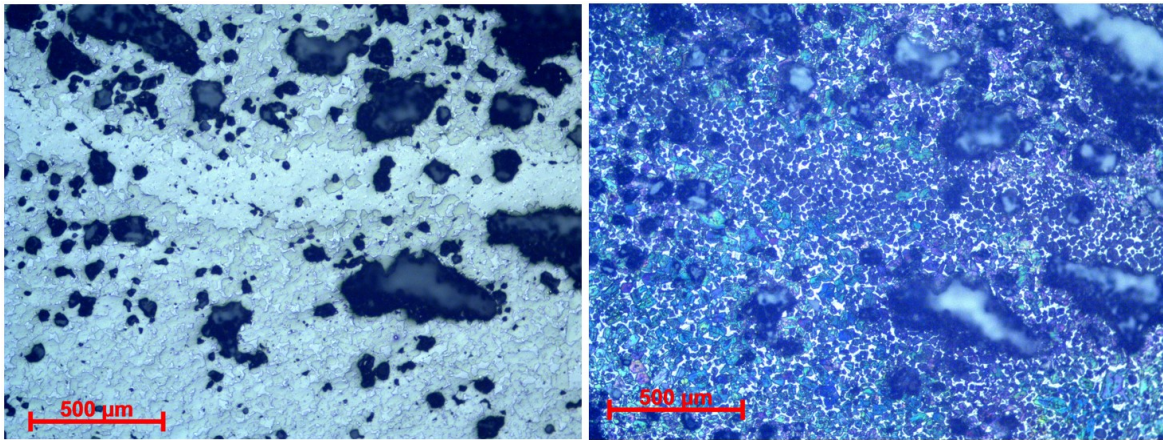


Figura 22 - Clinker 2 antes de ser atacado con ácido nítrico (izquierda), clinker después del ataque (derecha)

De las figuras 12 y 13 del ensayo de fuerza de indentación, se puede analizar que tanto para la belita como para la alita se encontró que en la carga de 25g se presentaba una recuperación elástica, por lo que se obtienen unas durezas más altas a las reales. Se puede observar también una caída en la dureza al alcanzar los 200g. En ambas fases las indentaciones a esta carga se pueden observar en las figuras 23 y 24. La caída a los 200gr posiblemente se debe a que el material es bastante poroso y la carga sea tan pesada que no solo este afectando la fase objetiva sino también la matriz y los poros que se encuentran debajo de esta fase. La figura 25 presenta un esquema para clarificar lo ocurrido, adicionalmente es difícil encontrar fases con un tamaño adecuado para la utilización de esta carga.

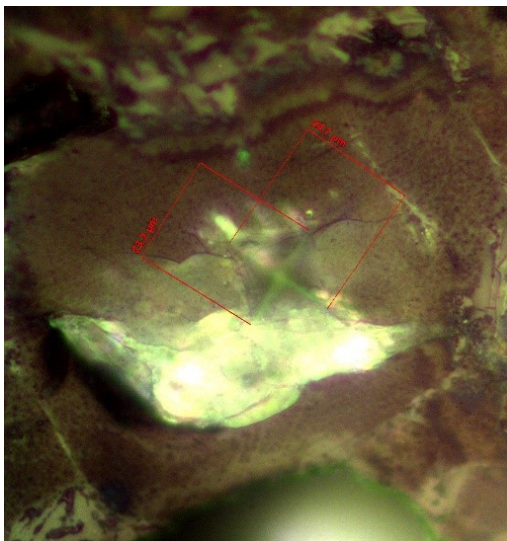


Figura 23 - Indentación Alita 200gr

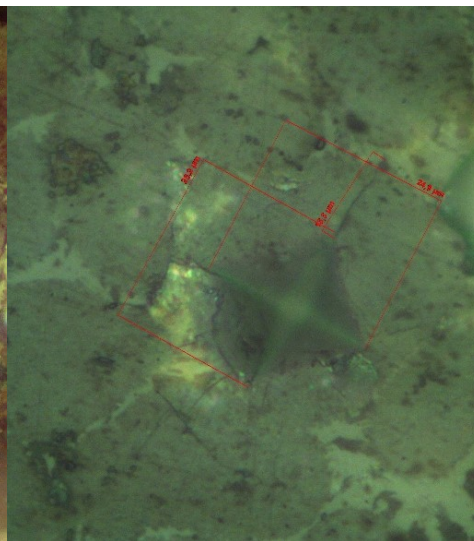


Figura 24 - Indentación Belita 200gr

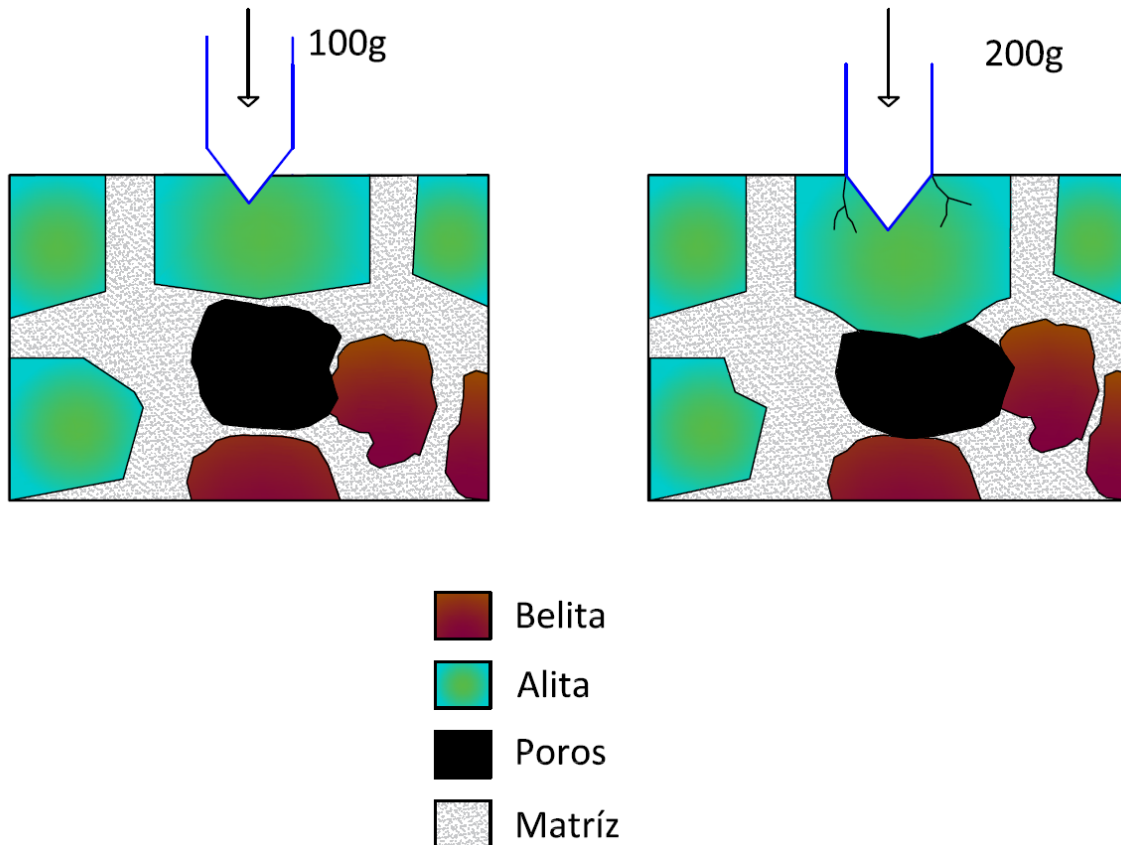


Figura 25 - Esquema indentación con 100g y con 200g

Para confirmar la validez de los datos se realizó un análisis de varianza de un factor entre los diferentes grupos, con el fin de determinar si existía una diferencia estadística importante entre los diferentes conjuntos de alitas y belitas, el análisis se basa en obtener inicialmente la varianza de los datos de cada una de los grupos de las fases que indica que tan dispersos están los datos con respecto a la media, luego de obtener la varianza de cada uno, se utiliza el valor F para determinar la igualdad de las medidas, los resultados de estos análisis se pueden observar en las tabas 7 y 8:

RESUMEN DUREZA ALITA

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Aglomeracion1	11	87.997	8.000	1.729
Aglomeracion2	13	115.167	8.859	2.315
Aglomeracion3	16	143.544	8.972	1.446

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	6.861	2.000	3.431	1.901	0.164	3.252
Dentro de los grupos	66.757	37.000	1.804			
Total	73.619	39.000				

Tabla 7 - Análisis de varianza Alita con carga de 100gr

## RESUMEN DUREZA BELITA

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Aglomeracion 1	10	65.944	6.594	0.476
Aglomeracion 2	13	87.770	6.752	0.219
Aglomeracion 3	13	87.853	6.758	0.248

## ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.185804166	2	0.093	0.310	0.736	3.285
Dentro de los grupos	9.890556194	33	0.300			
Total	10.07636036	35				

Tabla 8 - Análisis de varianza Belita con carga de 100gr

Se puede notar que los valores de varianza para las distintas aglomeraciones de las alitas son muy superiores a los valores de varianza de las belitas, es posible que esto se deba a que las alitas son de las primeras fases en reaccionar al contacto con el agua, por lo que pudo suceder una ligera hidratación en algunas alitas cuando se retiraba la alúmina al final del pulido. También cabe resaltar que lo que verifica si estos resultados son o no válidos estadísticamente es la prueba F, la cual corresponde a la siguiente proporción:

$$F = \frac{\text{variacion entre las medias de las muestras}}{\text{variacion dentro de las muestras}} \quad (8)$$

El valor  $F_{\text{Crítica}}$  indica la F a la cual las medias de los grupos tienen una diferencia significativa, en este caso se busca que no exista dicha diferencia y que al usar diferentes rocas de clinker como son las muestras 1, 2 y 3 de la figura 8, no arroje diferentes resultados. Para ambos casos podemos observar que la varianza de dureza entre distintas aglomeraciones de diferentes rocas no es significativa ( $F < F_{\text{Crítica}}$ ) por lo que se toman como validos los datos. Con la carga de 100gr se obtienen las durezas de la tabla 9:

Dureza Alita	Dureza Belita
Hvprom (GPa)	Hvprom (GPa)
8.67	6.71

Tabla 9 - Resultados de dureza para la carga de 100gr

El mismo análisis de varianza se realizó para los 50gr tanto para la dureza como para la tenacidad, estos resultados se evidencian en la tabla 10:

Propiedad mecánica	Cantidad de indentaciones	F	F crítica
Hv – Alita	37	1.65	3.28
Kc – Alita	83	1.33	3.11
Hv – Belita	38	1.34	3.27
Kc – Belita	62	4.02	3.15

Tabla 10 - Factores de varianza carga 50gr

Los valores de dureza se pueden considerar confiables para los 50g. Como se esperaba, son ligeramente mayores a los encontrados con la carga de 100g y se pueden encontrar en la tabla 11:

Dureza Alita	Dureza Belita
Hvprom (GPa)	Hvprom (GPa)
9.26	7.03

Tabla 11 - Resultados de dureza para la carga de 50gr

Tenacidad Alita	Tenacidad Belita
Kc (Mpa)	Kc (Mpa)
0.105	0.128

Tabla 12 - Resultados de tenacidad a la fractura para la carga de 50gr

Los valores de tenacidad mostrados en la tabla 12, para la alita cumplen con la variación aceptable entre aglomeraciones. Para la belita sobrepasan lo aceptable, pues a diferencia de la dureza los rangos en los que se encuentran son extremadamente diferentes, la  $F \rightarrow F_{\text{Crítica}}$ . La validez de los datos de la alita se explica debido a que esta es más frágil y la fractura se presenta de manera intracristalina, esto se evidencia también en la forma en la que se presentan las fracturas, en la alita la fractura ocurre directamente en las esquinas de la indentación (figura 26.).

La razón por la que los datos de tenacidad de la belita no son válidos se evidencian en la forma de la fractura (figura 27.) que ocurre de manera aleatoria, esto debido a que “la belita es menos frágil que la fase intersticial (la matriz), por lo que se fragmenta por fractura de esta última” [17]. Es decir, los datos no corresponden exclusivamente a la tenacidad a la fractura de la belita, sino que es la combinación de la resistencia de esta con la matriz.

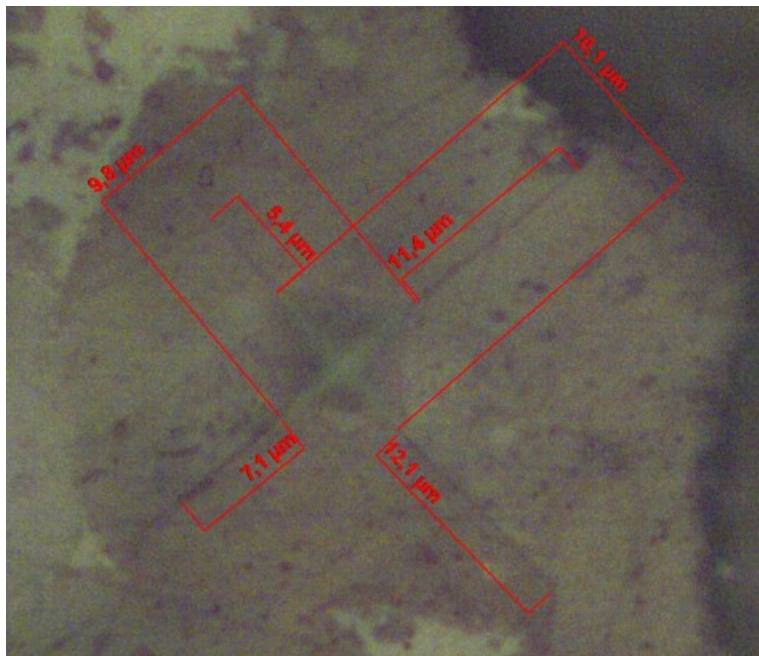


Figura 26 - Alita con carga 50gr, grietas en las esquinas de 5,4μm, 11,4μm, 7,1μm y 12,1μm

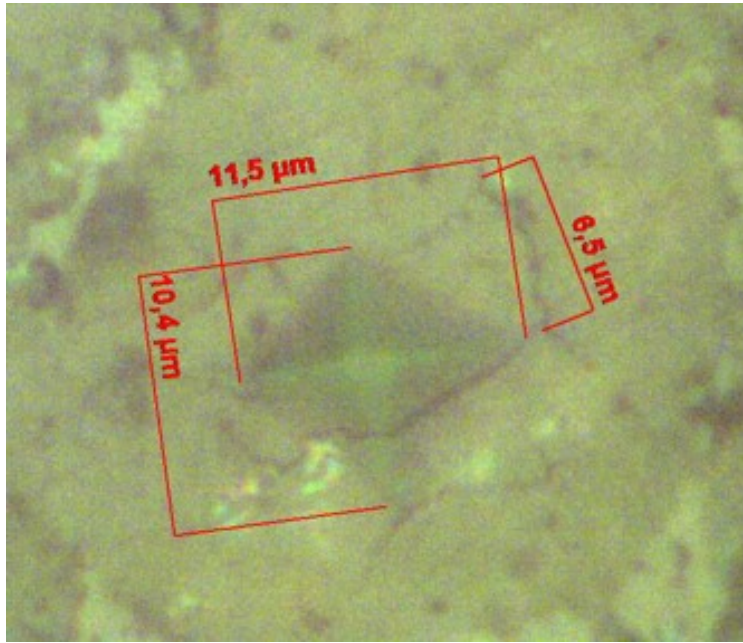


Figura 27 - Belita con 50gr, grieta en la esquina de  $6,5\mu\text{m}$  que no sigue la dirección de rotura, grieta sin medida que atraviesa la huella

## 7 CONCLUSIONES

El uso del ácido nítrico al 1% es efectivo en la identificación de las fases del Clinker y una vez familiarizado con el material es posible identificar las fases aun sin ayuda de este reactivo.

Como se evidencia, son pocos los estudios disponibles para comparar la dureza obtenida. Sin embargo, los valores de dureza calculados con la carga de 100g y 50g son similares a los encontrados anteriormente en la literatura  $Hv_{Alita}=9.2\text{GPa}$  y  $Hv_{Belita}=8.8\text{GPa}$  [20],  $Hv_{Alita}=9.91\text{GPa}$ ,  $Hv_{Belita}=3.9\text{GPa}$  [21]. Se recomienda en proyectos futuros obtener los valores de dos clinker de fábricas diferentes con el mismo proceso para tener una mejor base de comparación.

No se recomienda el uso de la tenacidad a la fractura como referente del Clinker pues los datos obtenidos por medio del micro-durómetro son demasiado variables como para ser estandarizados.

No fue posible obtener propiedades micromecánicas del clinker hidratado. Los ensayos deben realizarse con indentadores que permitan un menor rango de aplicación de carga debido a la disminución de la dureza de los productos hidratados. Cabe resaltar que, aunque se pierde dureza, se gana la adhesión necesaria para que el cemento sirva de aglutinante de materiales de cantera, permitiendo la construcción en altos volúmenes a bajos costos.

Por último, existen varios artículos conectando las propiedades micromecánicas y macromecánicas del clinker hidratado. Sin embargo, no se encuentran para el clinker anhidro, por lo tanto, se recomienda realizar ensayos macro al clinker sin hidratar, para desarrollar conexiones con los datos obtenidos.

## 8 REFERENCIAS

- [1] Ultra-high performance concrete: From fundamental to applications. N.M. Azmee, N. Shafiq. December of 2018
- [2] Physico-chemical properties of Kenyan made calcined Clay -Limestone cement (LC3). Joseph Mwiti Marangu. 2020
- [3] Revista construcción y tecnología en concreto, Artículo: De La Historia del Cemento. E. Vidaud. noviembre de 2013  
(<http://www.revistacyt.com.mx/pdf/noviembre2013/ingenieria.pdf>)
- [4] Diseño de un crudo que permita la utilización de neumáticos usados como combustible alternativo en la empresa cemento Chimborazo. Raúl Marcelo Carrera Cabezas. 2013
- [5] Libro: Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland. Miguel Ángel Sanjuán Barbudo y Servando Chinchón Yepes.
- [6] Modelamiento termodinámico del proceso de clinkerización en una planta de producción de cemento a partir de un análisis basado en balances de masa y energía. Yuri Esther Estrella Condezo. 2017
- [7] Replanteamiento de las ecuaciones de bogue en el cálculo mineralógico del clinker para una cementera colombiana. Jorge Iván Tobón / Fredy López. 2007
- [8] Research review of cement clinker chemistry. Horst-Michael Ludwig, Wensheng Zhang. 2015
- [9] Comprehending the occupying preference of manganese substitution in crystalline cement clinker phases: A theoretical study. Yong Tao, Wenqin Zhang, Dechen Shang, Zhongsheng Xia, Neng Li, Wai-Yim Ching, Fazhou Wang, Shuguang Hua. 2018
- [10] Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación. Manuel Alejandro Giraldo M. 2006
- [11] Tiempo de fraguado del hormigon. María Anabela Gabalec. 2008
- [12] Petrographic Methods of Examining Hardened Concrete: A Petrographic Manual. Chapter 14: Sample preparation for and examination with the scanning electron microscope. Paul E. Stutzman. 2004
- [13] Libro: Cement and Concrete Chemistry. Wieslaw Kurdowski. 2014
- [14] Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. Patrick Juilland, Emmanuel Gallucci, Robert Flatt, Karen Scrivener. 2010
- [15] Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate. Frank Bellmann, Denis Damidot, Bernd Möser, Jørgen Skibsted. 2010
- [16] Analysis of the surface of tricalcium silicate during the induction period by X-ray photoelectron spectroscopy. F. Bellmann, T. Sowoidnich, H.-M. Ludwig, D. Damidot. 2012
- [17] Observación microscópica del clinker de cemento portland. Alberto Virella Torras. Marzo de 1964
- [18] Interpretación textural de dos clinker de cemento portland de distinta velocidad de fraguado. Ángel Rodríguez Rey. 1983
- [19] Estudio del efecto conjunto de la Fluorita y el Yeso como mineralizadores en la fabricación de cemento Portland I. María Fernanda Díaz Burbano. 2012
- [20] Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of portland cement clinker. Karine Velez, Sandrine Maximilien, Denis Damidot, Gilbert Fantozzi, Francois Sorrentino. 2001
- [21] Automated coupling of NanoIndentation and Quantitative Energy-Dispersive Spectroscopy (NI-QEDS): A comprehensive method to disclose the micro-chemo-mechanical properties of cement pastes". William Wilson, Luca Sorelli, Arezki Tagnit-Hamou. 2018
- [22] A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation. Chuanlin Hu, Zongjin Li. 2015
- [23] Nanogranular origin of concrete creep. Vandamme M, Ulm FJ. 2009

- [24] Nanogranular packing of C–S–H at substoichiometric conditions. Vandamme M, Ulm FJ. 2010
- [25] Property investigation of calcium–silicate–hydrate (C–S–H) gel in cementitious composites. Hu CL, Han YG, Gao YY, Zhang YM, Li ZJ. 2014
- [26] Mapping of mechanical properties of cement paste microstructures. Howind T, Hughes JJ, Zhu W, Puertas F, Goñi S, Hernández MS. 2011
- [27] Investigation on microstructures of cementitious composites incorporating slag. Hu CL, Li ZJ, Gao YY, Han YG, Zhang YM. 2014
- [28] Nanoindentation as a tool to measure and map mechanical properties of hardened cement pastes. Hu CL. 2015
- [29] A coupled nanoindentation/SEM–EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: evidence for C–S–H/Ca(OH)<sub>2</sub> nanocomposites. Chen JJ, Sorelli L, Vandamme M, Ulm FJ, Chanvillard G. 2010
- [30] Indentation damage and crack repair in human enamel. C. Rivera, D. Arola, A. Ossaa. 2013