



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE  
HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS  
MATERIALES

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZIRCONIA ESTABILIZADA  
CON ITRIA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE FRAGUADO DE  
MICROCONCRETOS BASE CEMENTO PORTLAND TIPO CPC 40 ULTRAFINO

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

GERARDO MANUEL RODRÍGUEZ TORRES

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA

CO-ASESOR

DR. JOSÉ CARLOS RUBIO AVALOS

MORELIA, MICHOACÁN, DICIEMBRE DE 2018

*“Para que surja lo posible es necesario intentar una y otra vez lo imposible”*

Herman Hesse

Dedicado a mi esposa Erika y a mis hijos Gerardo y Alejandra... Mi fuente de inspiración.

Este trabajo representa el resultado del esfuerzo conjunto de muchos actores...

Gracias a Dios por amarme tanto y llevarme en sus brazos en mis momentos de desfallecimiento...

Gracias a mi esposa Erika y a mis hijos Gerardo y Alejandra quienes con entusiasmo y cariño y con el único afán de verme realizado, siempre fueron mi motor, mi motivación y mi combustible. Los Amo...

Gracias a mis padres por creer siempre en mí, pero sobre todo por amarme y brindarme con su actitud de vida los valores necesarios para lograr todas mis metas.

Gracias a mis hermanos por quererme y creer en mí y ser parte de mi vida...

Gracias a la Doctora María Eugenia Contreras García por su apoyo, tiempo y dedicación en este trabajo. Gracias por no permitirme perder el rumbo, por ser el faro que me permitió llegar hasta el final. Siempre estaré agradecido. “Gracias por tu amistad y tu valiosa asesoría”.

Gracias al Doctor José Carlos Rubio Avalos por su valiosa colaboración como Co-Asesor, por sus atinadas aportaciones a este trabajo y su desinteresado apoyo.

Gracias a los Doctores y amigos, José Lemus y Ariosto Medina por el tiempo que desinteresadamente dedicaron para revisar este trabajo y conducirme con sus valiosas aportaciones durante todo el proceso de investigación.

Gracias especiales al Doctor Juan Zarate Medina porque nunca me dejo solo, por su apoyo en todos los sentidos, sin él, este trabajo no habría sido posible. Gracias por ser mi hermano y mi amigo.

Gracias al maestro José Antonio Rodríguez Torres por todo el apoyo técnico y moral brindado. Gracias hermano.

Gracias a todos los profesores investigadores y amigos por todas las facilidades que me brindaron para terminar con éxito este proyecto, especialmente al Dr. Alberto Ruiz Marines,

Gracias especiales al Dr. Víctor Hernández Madrigal por tanto apoyo, por creer en mí, por animarme en mis momentos de flaqueza y por sus valiosas sugerencias. Gracias querido amigo, eres único.

Gracias al doctor Víctor Hugo Garduño Monroy y a la doctora Isabel Israde por su apoyo.

Gracias a todos los técnicos de los equipos y laboratorios por su disponibilidad y valioso tiempo.

Gracias al maestro y compañero Mario Abad, por toda la ayuda que me brindaste y por ser parte de esta travesía. Éxito amigo.

Gracias a la Doctora Elia Mercedes Alonso Guzmán por haberme inducido a este maravilloso mundo de los materiales durante mis estudios de licenciatura y por todos los apoyos que recibí de su parte. Siempre estaré infinitamente agradecido.

Gracias a mis amigos los ingenieros Gerardo Miranda Villanueva y José Jaime García Domínguez por acompañarme siempre en este viaje del conocimiento y todos sus apoyos incondicionales. Gracias amigos.

Gracias al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por albergarme durante mis estudios de posgrado, maestría y doctorado, pues sin lugar a duda, en él, pase más tiempo que en ningún otro lado durante mis estancias de posgrado, siempre en él, recibiendo conocimiento y desarrollo de habilidades.

Gracias a mi patria pues a través de una digna institución “CONACYT” he sido beneficiado con becas que me han permitido llegar hasta este punto de mi vida profesional.

Gracias a la Universidad Tecnológica de la construcción UTEC, por todo el apoyo desinteresado al facilitar los equipos de laboratorio para ensayos mecánicos.

Gracias a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por darme la oportunidad de cultivar mi mente durante mi formación profesional, siempre estarás en mi corazón pues soy y seré siempre orgullosamente un Nicolaíta.

A todos...Gracias

## INDICE GENERAL

INDICE GENERAL .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iii
INDICE DE TABLAS .....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	viii
RESUMEN .....	ix
ABSTRACT .....	xi
<b>CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Justificación .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Objetivos .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.1. General .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.2. Particulares .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3. Hipótesis .....</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Componentes del concreto hidráulico .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1 Materiales cementantes .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2 Agregados pétreos .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.3 Agua de mezclado .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.4. Aditivos .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Propiedades del concreto hidráulico .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3 Nanotecnología en la industria del cemento .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3.1 Empleo de nanopartículas como adición o sustitución parcial del cemento .....</b>	<b>17</b>
<b>2.4. La Zirconia Itria .....</b>	<b>31</b>
<b>2.4.1. Marco teórico .....</b>	<b>31</b>
<b>2.4.2 Fases de la Zirconia Itria .....</b>	<b>32</b>
<b>2.4.3 Características y propiedades superficiales de las partículas de zirconia estabilizada con Itria .....</b>	<b>34</b>
<b>2.4.4 Síntesis de la zirconia Itria .....</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO III METODOLOGÍA .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Metodología general .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Cemento .....</b>	<b>38</b>

3.2.1 Cemento anhidro .....	38
3.2.2 Cemento hidratado .....	42
3.3 Zirconia estabilizada con Itria .....	42
3.3.1 Síntesis y caracterización de la zirconia estabilizada con Itria 7.5ysz .....	42
3.3.2 Caracterización de los polvos .....	44
2.3.3 Determinación de la variación del potencial Z en función del PH .....	45
3.4 Lechadas de las diferentes mezclas .....	46
3.4.1 Tiempo de fraguado del cemento .....	46
3.4.2 Evolución de la temperatura durante el proceso de fraguado .....	46
3.4.3 Caracterización .....	48
<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>51</b>
4.1 Síntesis de la Zirconia estabilizada con Ytria (7.5YSZ) .....	51
4.2 Proceso de molienda del cemento portland .....	58
4.2.1 Tamaño de partícula promedio TPP .....	59
4.2.2 Análisis por MEB .....	61
4.2.3 Área superficial específica por método de BET .....	66
4.2.4 Difracción de rayos X .....	69
4.2.5 Consumo de energía del equipo de molienda .....	70
4.3 Pastas de cemento .....	71
4.3.1 Estado fresco .....	71
4.3.2 Estado endurecido .....	74
4.4 Morteros de prueba .....	78
4.4.1 Propiedades mecánicas .....	78
4.4.2 Difracción de rayos X .....	79
4.4.3 Microscopia electrónica de barrido MEB .....	83
4.5 Discusión general .....	91
4.6 Mecanismo de reacción propuesto .....	93
<b>CAPÍTULO V CONCLUSIONES .....</b>	<b>96</b>
5.1 Proceso de molienda del cemento .....	96
5.2 Síntesis de la Zirconia estabilizada con Itria 7.5YSZ de tamaño nanométrico .....	96
5.3 Efecto de la adición de nano 7.5YSZ en el tiempo de fraguado y las propiedades mecánicas de las pastas y morteros de prueba elaboradas con cemento ultrafino .....	96
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>99</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Nombre	Pag
Figura 2.1	Componentes del concreto hidráulico	5
Figura 2.2	Curva calorimétrica de $C_3S$ (a), cambio de la concentración de iones $Ca^{2+}$ en la fase líquida (b), formación de hidratos (c).	10
Figura 2.3	Izq. Distribución de tamaño de partícula. Der. Grado de hidratación. (dos cementos provenientes de un mismo Clinker)	11
Figura 2.4	Diagrama esquemático del proceso de formación de las rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas.	13
Figura 2.5	Forma usual del avance en la rigidización y endurecimiento del concreto con el tiempo, a temperatura normal	15
Figura 2.6	Micrografías de MEB de: a. Humo de sílice, b. Nano Sílice	18
Figura 2.7	Micrografías MEB. Izq. Cemento Portland Normal (formación de Etringita), Der. Con Nano Sílice $SiO_2$ (estructura más densa).	19
Figura 2.8	Resistencia a la compresión a 28 días de edad de Micro concretos adicionados con nano Sílice	23
Figura 2.9	Trabajabilidad de concretos que contienen nano partículas de $Al_2O_3$ (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%) curados en agua y agua de cal.	23
Figura 2.10	Curvas de evolución de la temperatura de hidratación de los morteros: (a, b, c) composición definida por (0.0 a 1.3 % de nS y de 0.0 a 5.2 % de nT) y (d) 2.0 a 3.0 % de nS y de 8.0 a 12.0 % nT. [	26
Figura 2.11	Evolución de: a) Resistencia a compresión relativa a la resistencia de control de ambos cementos, b) Comparación de penetración de la aguja de Vicat (tiempo de fraguado) entre ambos cementos con proporción de 50-50	29
Figura 2.12	Distribución de tamaño de partícula de mezclas de cemento CPC30OR y UFC	30
Figura 2.13	Esquema de estabilización de la Zirconia con un óxido de Ytrio de estructura cubica tipo fluorita ( $Y_2O_3$ ).	32
Figura 2.14	Diagrama de equilibrio del sistema $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ , mostrando la región de la fase tetragonal t' no transformable	33
Figura 2.15	Curvas de potencial zeta versus pH de los distintos polvos: $Al_2O_3$ , ZYA y ZY (Zirconia estabilizada con 3 mol % $Y_2O_3$ )	34
Figura 2.16	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión MET mostrando la integridad de las partículas nanométricas de Zirconia	35
Figura 3.1	Metodología de investigación	37
Figura 3.2	Micrografía MEB del cemento portland compuesto CPC 40 tal como se recibió.	38
Figura 3.3	Analizador de armónicos empleado para medir la potencia.	40
Figura 3.4	Diagrama de Procedimiento Experimental para síntesis, molienda y caracterización de la fase Zirconia estabilizada con Itria (t') a sometida a tratamiento de térmico 650°C.	44
Figura 3.5	Equipo de medición de potencial Zeta y conductividad eléctrica	45

Figura 3.6	Fotografías en secuencia del dispositivo de medición de temperatura	47
Figura 3.7	Dispositivo de prueba del Módulo de Ruptura [MR]	48
Figura 3.8	Prensa hidráulica Marca ELVEC, utilizada para prueba de compresión de cubos.	49
Figura 3.9	Esquema básico del posicionamiento de la muestra para medir la frecuencia de resonancia flexional usando el método de excitación por impulso.	49
Figura 4.1	Patrones de difracción de RX de la Zirconia estabilizada con Itria en fase t', a) Patrón de difracción de la fase t' de Zirconia estabilizada con Itria y b) Detalle en el rango de 70 ° - 77 ° de 2Theta. (T=Temperatura, P=Con Precipitación y SP= Sin Precipitación)	53
Figura 4.2	Patrones de DRX de la Zirconia estabilizada con Itria <b>a)</b> fase t' sintetizada por técnica sol-gel sin condensación y calcinado a 650 ° C con una permanencia de 1, 5 y 10 h, <b>b)</b> detalle entre 26° y 35° de 2θ para Zr-10, mostrando la posición de los picos de fase monoclinica.	54
Figura 4.3	Micrografías MEB de la Zirconia estabilizada con Itria en fase t', sintetizada mediante la técnica sol-gel con precipitación natural, calcinada <b>a)</b> 1000°C y <b>b)</b> 1300°C.	55
Figura 4.4	Micrografías MEB de Zirconia estabilizada con Itria en fase t', sintetizada mediante la técnica sol-gel con precipitación inducida (formación de cuellos): <b>a)</b> 1000°C y <b>b)</b> 1300°C.	56
Figura 4.5	Evolución de la fase 7.5YSZ en el proceso de calcinación y molienda: <b>a)</b> polvo calcinado durante 10 horas a 650°C después del secado por pulverización, <b>b)</b> polvo obtenido con molienda durante 5 horas a 250 rpm y medios de molienda con diámetro de 3/8" y <b>c)</b> polvo nanométrico recuperado por proceso de sedimentación después del segundo proceso de calcinación a las 10 h.	57
Figura 4.6	<b>a)</b> Potencial Z y <b>b)</b> Conductividad eléctrica de las nanopartículas de 7.5YSZ	58
Figura 4.7	Desarrollo del tamaño de partícula promedio TPP en función del tiempo, de acuerdo con los arreglos de la tabla 7.	60
Figura 4.8	Desarrollo del tamaño de partícula promedio TPP en función de la velocidad, de acuerdo con las combinaciones de la tabla 7.	61
Figura 4.9	Aglomeración de partículas para procesos con velocidades altas: a) aglomeración intensa sobre la superficie del vial, b) micrografía MEB, aglomerados hasta de 30µm (A = 3:1(b/m), B = 1hr, C = 600rpm). (Proceso en seco).	62
Figura 4.10	Micrografías MEB de muestra de cemento molido C = 500 rpm y A = 3/1(b/m). <b>a)</b> 2 horas (proceso en seco) y <b>b)</b> 3 horas, 1.5 ml de alcohol isopropílico.	62
Figura 4.11	Micrografía MEB de la combinación de parámetros A = 3/1(b/m), B = 10hr y C = 200rpm, con medios de molienda de 1/2 pulgada y proceso en seco. Partículas grandes no molidas.	63
Figura 4.12	Volumen diferencial obtenido a partir de la técnica de difracción laser: a) CPC 40 como se recibió y b) combinación de A = 3/1(b/m), B = 10hrs. Y C = 200rpm empleando medios de molienda de 1/2".	64

Figura 4.13	Muestra de combinación de parámetros $A = 3/1$ (b/m), $A = 10$ hrs. y $C = 200$ rpm y diámetro de medios de molienda de $5/8''$ . a) MEB que muestra el tamaño de partícula submicrométrico logrado, b) fragmentos de aglomerados altamente compactos y c) aglomeración sobre la superficie de los medios de molienda, (proceso en seco).	64
Figura 4.14	Micrografía MEB que muestra los tamaños de partícula submicrométricos predominantes, obtenidos mediante el proceso con combinación de parámetros: $A = 3/1$ (b/m), $B = 5$ hrs y $C = 200$ rpm, con medios de molienda de diámetros combinados de $5/8''$ y $1/2''$ , (2/1).	65
Figura 4.15	Micrografía MEB que muestra los tamaños de partícula submicrométricos predominantes, obtenidos mediante el proceso de molienda con combinación de parámetros: $A = 3/1$ (b/m), $B = 5$ hrs y $C = 250$ rpm, con medios de molienda de diámetros combinados de $5/8''$ y $1/2''$ , en relación 2/1, para la capacidad máxima del vial (255gr de CPC 40) y 1.5ml de alcohol isopropílico.	66
Figura 4.16	Imagen de MEB analizada en el software LINCE. Medición de primer bloque de 300 partículas.	68
Figura 4.17	Comparación de la distribución de tamaño de partícula entre el cemento de control CPC 40 y el ultrafino (de TPP submicrométrico).	68
Figura 4.18	Patrones de DRX de los polvos de cemento de control, Ultrafino y aglomerado (PC8) y detalle de los picos característicos de la fase Alita en el rango de $51^\circ$ y $53^\circ$ de $2\theta$ .	70
Figura 4.19	Variación de la consistencia normal de las pastas de cemento ultrafino con diferentes adiciones de nanopartículas (7.5YSZ)	72
Figura 4.20	Variación del tiempo de fraguado en función de la adición de nanopartículas 7.5YSZ. (T.F.i. y T.F.f representan el tiempo de fraguado inicial y final respectivamente)	73
Figura 4.21	Variación de la temperatura en el tiempo para las diferentes mezclas de prueba durante el proceso de fraguado.	74
Figura 4.22	Curva fuerza – deformación, obtenida a partir de la prueba de Módulo de ruptura MR de pasta de cemento a 28 días con 0.25% de adición de nanozirconia (Rel. a/c = 0.58)	75
Figura 4.23	Módulo de ruptura MR de pastas de cemento a 28 días con diferentes adiciones de nano-zirconia (Rel. a/c = 0.58)	76
Figura 4.24	Tenacidad total de pastas de cemento a 28 días con diferentes adiciones de nano – Zirconia (Rel. a/c = consistencia normal)	77
Figura 4.25	Módulo de Yong de pastas de cemento a 28 días con diferentes adiciones de nano – Zirconia. (Rel. a/c = consistencia normal)	77
Figura 4.26	Resistencia a la compresión en morteros con diferentes adiciones de nano - Zirconia. (Rel. a/c = 0.58)	78
Figura 4.27	Tenacidad total de morteros con diferentes adiciones	79
Figura 4.28	Patrones de difracción de las pastas de cemento elaboradas con el agua correspondiente a la consistencia normal, adicionados con nano 7.5YSZ. (Edad de curado 28 días). A = Alita, E = Etringita, T = Tobermorita, P = Portlandita	81



Figura 4.29	Patrones de difracción de los morteros de cemento elaboradas con rel a/C = 0.58 y diferentes adiciones de nano 7.5YSZ. (Edad de curado 100 días).	83
Figura 4.30	Micrografía MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 0.25% de Nanopartículas. <b>1)</b> partículas nanométricas de 7.5YSZ y <b>2)</b> crecimiento de CSH. (Análisis EDS).	85
Figura 4.31	Micrografías MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 0.50% de Nano 7YSZ. Los espectros del 1 al 6 representan EDS de las partículas de adición, el séptimo EDS de CSH.	86
Figura 4.32	Micrografías MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 0.63% de Nano 7YSZ. <b>a)</b> cristales CSH, <b>b)</b> distribución de partículas 7YSZ (90 días de edad)	87
Figura 4.33	Micrografía MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 1.00% de Nano 7YSZ. <b>a)</b> partículas aglomeradas de 7YSZ, <b>b)</b> espectro de zirconio obtenido por Mapeo químico. (90 días de edad)	87
Figura 4.34	Micrografías obtenidas por MEB a) cemento ultrafino sin adición a 3 días de edad, b) Cemento ultrafino con 0.5% de adición a 3 días de edad, c) Cemento ultrafino sin adición a 28 días de edad y d) Cemento ultrafino con 0.50% de adición a 28 días de edad.	88
Figura 4.35	Micrografías por MEB que muestra la morfología de morteros elaborados con cemento submicrométrico, sin adición de nanopartículas y a 3 días de edad.	89
Figura 4.36	Micrografía por MEB que muestra la morfología de morteros elaborados con cemento submicrométrico, sin adición de nanopartículas y a 28 días de edad.	89
Figura 4.37	Micrografía por MEB que muestra la morfología de morteros elaborados con cemento submicrométrico, con adición de 0.5% de nanopartículas y a 3 días de edad (rel a/c = 0.58)	90
Figura 4.38	Micrografía por MEB que muestra la morfología de morteros elaborados con cemento submicrométrico, con adición de 0.5% de nanopartículas y a 28 días de edad (rel a/c = 0.58).	90
Figura 4.39	Micrografía por MEB que muestra la morfología de morteros elaborados con cemento submicrométrico, con adición de 0.63% de nanopartículas y a 28 días de edad (rel a/c = 0.58).	90
Figura 4.40	Representación esquemática del efecto de la adición de nano 7YSZ en el tiempo de fraguado	95

---

## INDICE DE TABLAS

<b>No. Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Pag</b>
Tabla 2.1	Reacciones químicas principales durante la hidratación del cemento	7
Tabla 2.2	Características y propiedades del concreto endurecido relacionadas con su funcionamiento estructural y durabilidad	16
Tabla 2.3	Resistencia a la compresión de los morteros con sustitución del cemento por SF y NS	20
Tabla 2.4	Efectos de las nano partículas en micro concretos base cemento portland (fuente elaboración propia)	21
Tabla 2.5	Resistencia a la compresión de mortero de cemento con nano partículas de $Al_2O_3$	24
Tabla 2.6	Resistencia a la flexión; de concretos normales con y sin adición de nano partículas de $ZrO_2$ .	28
Tabla 2.7	Volumen de poro específico total y diámetro de poro probable de concretos normales con y sin adición de nanopartículas de $ZrO_2$ .	28
Tabla 2.8	Tiempo de fraguado y resistencia a la compresión de mezclas de cemento CPC30OR y UFC	30
Tabla 3.1	Matriz de diseño experimental para los parámetros de molienda, empleando un diámetro de los medios de molienda de $\frac{1}{2}$ "	39
Tabla 3.2	Materias primas utilizadas en la síntesis por sol gel.	42
Tabla 3.3	Proporciones de los materiales utilizados para la elaboración de las mezclas de mortero.	47
Tabla 4.1	Fracción de volumen de la fase monoclinica	52
Tabla 4.2	Propiedades del cemento Portland compuesto CPC 40 (Valores promedio de tres pruebas)	58
Tabla 4.3	Propiedades de los cementos de control y submicrométrico: ASE, TPP y consistencia normal. ASE, TPP y consistencia normal de cemento de control y submicrométrico.	67
Tabla 4.4	Energía consumida por dos diferentes procesos de molienda para obtener cemento ultrafino de TPP submicrométrico	71

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<b>Abreviatura/símbolo</b>	<b>Descripción</b>
CPC	Cemento Portland Compuesto
CPU	Cemento Portland Ultrafino
CPS	Cemento Portland Submicrométrico
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
TPP	Tamaño Promedio de Partícula
ASE	Área Superficial Específica
MF	Módulo de Finura
MR	Módulo de Ruptura
FA	Flying Ash (Ceniza Volante)
SF	Silica Fume (Humo de Sílice)
PIE	Punto Iso-Eléctrico
pH	Potencial Hidrógeno
MBP	Molino de Bolas Planetario
C <sub>2</sub> S	Silicato Dicálcico
C <sub>3</sub> S	Silicato Tricálcico
C <sub>3</sub> A	Aluminato Tricálcico
C <sub>4</sub> AF	Alumino-Ferita Tetracálcica

## RESUMEN

Hoy en día el desarrollo de concretos nanoestructurados ha cobrado interés con el fin de buscar mejorar sus propiedades como durabilidad, tenacidad, resistencia mecánica y mejor apariencia superficial, entre otros, razón por la cual muchos investigadores en el mundo han centrado su investigación en la sustitución o adición de nanopartículas en la pasta de cemento, así como en morteros y concretos, incluido el uso de cementos ultrafinos, submicrométricos y nanométricos. El objetivo de esta investigación fue determinar el efecto de la adición de nanopartículas de Zirconia estabilizadas con Ittria (7.5YSZ) en el tiempo de fraguado del cemento Portland submicrométrico CPS. Se prepararon pastas con diferentes adiciones evaluando el tiempo de fraguado. Se encontró que la disminución en el tamaño de partícula promedio TPP del Cemento Portland Compuesto CPC 40 de  $13.6\ \mu\text{m}$  hasta  $0.83\ \mu\text{m}$  en el CPS, tiene un efecto muy importante como acelerante en el proceso de hidratación, pues disminuye el tiempo de fraguado inicial hasta en un 88%. Con el objeto de estudiar este efecto se evaluó la evolución de la temperatura durante el tiempo de fraguado, además, las pastas endurecidas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido MEB. De lo anterior se concluyó que el efecto de las partículas nanométricas de 7.5YSZ en el CPU, Incrementan el requerimiento de agua de un 26.45% a un 39.50%, así como el tiempo de fraguado inicial en un 300% para un porcentaje de adición de nanopartículas óptimo del 0.5%. Con los resultados de este mismo estudio se observó que en el CPC 40, tal como se recibió, el efecto de la adición de nanopartículas de 7.5YSZ es en la cinética de reacción, generando una reacción más lenta y por lo tanto un tiempo de fraguado mayor. Con el fin de comprender la causa del efecto retardante que produce la adición de nanopartículas en el CPC 40 y en el CPS, se evaluó las propiedades de superficie de éstas, como es el caso del área superficial específica ASE, la evolución del Potencial Z en función del pH, obteniendo el punto isoeléctrico PIE y la conductividad eléctrica de las nanopartículas de 7.5YSZ en un ambiente altamente alcalino. Por otro lado, se pudo observar que las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y módulo de ruptura no se modifican especialmente a edades avanzadas pues a 90 días de edad las resistencias se igualan para todas las adiciones de nanopartículas. El análisis de los resultados obtenidos en todas las pruebas realizadas, así como la discusión de estos y comparación con estudios previos, permitió la elaboración de una propuesta de mecanismo mediante el cual se explica el efecto de retardo que las nanopartículas de 7.5YSZ provocan en el proceso de reacción del cemento, la cual consiste en que las nanopartículas

de 7.5YSZ atraen fuertemente a los iones  $\text{OH}^-$ , provocando que en el seno de la disolución disminuya la concentración de estas especies iónicas tardando más tiempo en alcanzar el límite de solubilidad del sistema requerido para que se genere la precipitación del hidróxido de calcio, terminando con ello el periodo durmiente y de comienzo al fraguado del cemento.

Palabras clave: Cemento Portland ultrafino, tiempo de fraguado, zirconia estabilizada con itria, nanopartículas, mecanismo de disolución

### ABSTRACT

Nowadays the development of nanostructured concrete has gained interest to seek to improve its properties such as durability, tenacity, mechanical resistance and better surface appearance, among others, which is why many researchers in the world have focused their research on substitution. or addition of nanoparticles in the cement paste, as well as in mortars and concretes, including the use of ultra-fine, submicrometric and nanometric cements. The objective of this investigation was to determine the effect of the addition of Zirconia nanoparticles stabilized with Yttria (7.5YSZ) in the setting time of the Ultrafine Portland cement UPC. Pastes with different additions were prepared evaluating the setting time. It was found that the decrease in the average particle size APS of Composite Portland Cement CPC 40 from 13.6  $\mu\text{m}$  to 0.83  $\mu\text{m}$  in the UPC, has a very important effect as an accelerant in the hydration process, as it decreases the initial setting time up to 88%. To study this effect, the evolution of the temperature during the setting time was evaluated, in addition, the hardened pastes were characterized by scanning electron microscopy SEM. From the above it was concluded that the effect of nanoscale particles of 7.5YSZ in the UPC, on the one hand, increases the water requirement and, on the other hand, increases the initial setting time by 300% for an optimum percentage of addition of the 0.5% With the results of this same study it was observed that at CPC 40, as received, the effect of the nanoparticle addition of 7.5YSZ is also retarded. In order to understand the cause of the retarding effect produced by the addition of nanoparticles in the CPC 40 and in the UPC, the surface properties of these, as in the case of the specific surface area SSA, the evolution of the Z Potential in function of the pH, obtaining the isoelectric point IEP and the electrical conductivity of the 7.5YSZ nanoparticles in a highly alkaline environment. The analysis of the results obtained in all the tests carried out, as well as the discussion of these and comparison with previous studies, allowed the elaboration of a mechanism proposal by means of which the delay effect that the 7.5YSZ nanoparticles provoke in the cement reaction process, which consists in that the nanoparticles of 7.5YSZ strongly attract the OH<sup>-</sup> ions, causing that within the dissolution, the concentration of these ionic species decreases taking more time to reach the limit of solubility of the system required for it to be generated the precipitation of calcium hydroxide, ending the dormant period and beginning the setting of the cement.

Keywords: Ultrafine Portland cement, setting time, zirconia stabilized with yttria, nanoparticles, dissolution mechanism

## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

El concreto hidráulico es uno de los materiales de la construcción más utilizados en el mundo, el cual está constituido básicamente por cemento, agua, agregados pétreos y ocasionalmente aditivos. La producción total en el mundo de su componente principal (cemento) para el año 2012 fue de 3.6 billones de toneladas y la tendencia es al alza [1], esta es la razón por la que la investigación en torno a cualquiera de los cuatro componentes o del concreto en sí, ha sido enfatizada.

Actualmente se desarrollan investigaciones en todo el mundo enfocadas a mejorar el rendimiento de los productos base cemento portland, mediante el empleo de la nanotecnología, ya sea adicionando partículas de tamaño nano a mezclas de concreto o bien sustituyendo un porcentaje de cemento portland por nano partículas de diferentes especies tales como: óxido cinc  $ZnO_2$ , circonia  $ZrO_2$ , óxidos de cobre  $Cu_2O_3$ ,  $CuO$ , calcita  $CaCO_3$ , humo de sílice SF, ceniza volante FA por sus siglas en inglés, sílice  $SiO_2$ , Titania  $TiO_2$ , alúmina  $Al_2O_3$ , entre otras [2-9]. En todos los casos se han reportado mejoras ya sea en las propiedades mecánicas de los concretos y morteros o en los tiempos de fraguado de las pastas de cemento empleadas para cada experimento. La adición de nano sílice en 1% respecto al peso del cemento en pastas de cemento con altos contenidos de ceniza volante y escoria de alto horno reduce el tiempo de fraguado hasta en 100 minutos [10]. Por su parte M. Aly y col, [11] encontraron que los morteros elaborados con adición de polvo de vidrio reciclado mejoran su resistencia a la compresión y a la flexión al adicionárseles también partículas de nano sílice coloidal además de disminuir la expansión. Algunos autores consideran que las nanopartículas de sílice amorfa reaccionan con los hidróxidos de calcio de la solución generando hidróxido de silicato de calcio S-C-H [12], sin embargo, otros consideran que las superficies de las nanopartículas constituyen sitios de condensación para unidades de sílice nanométricas liberadas de la fase de Clinker ( $C_3S$ ). En el caso de las partículas de nano  $ZrO_2$ , se ha reportado que presentan gran estabilidad en el ambiente alcalino [13], asimismo, Ali Nazari y col [14] encontraron que con un porcentaje de sustitución de cemento por nanopartículas de  $ZrO_2$  se obtienen incrementos en la resistencia a la compresión de 13.7% a 90 días de curado. En otros estudios se ha observado que la sustitución de nano partículas de  $Al_2O_3$  por el cemento portland en un 1%, incrementa la resistencia a la compresión en un 8.9% a 90 días de curado, mientras que disminuyen el tiempo de fraguado hasta en un 23% y la trabajabilidad en un 33% [15].

En otras investigaciones, se han generado cementos con mayor finura y altos contenidos de aluminato tricálcico, sin embargo, a expensas de una reducción en la durabilidad [16]. También se han desarrollado cementos ultrafinos e incluso de tamaño nanométrico [17], pero, las características de los productos de hidratación se han estudiado sin considerar la adición de otros componentes como el caso de partículas de tamaño nanométrico.

Una de las características en común de todas las investigaciones referidas anteriormente en las que se han adicionado partículas nanométricas de diferentes especies a las mezclas, es que el cemento portland utilizado es de tamaño comercial en el que su granulometría se encuentra entre 1 y 150  $\mu\text{m}$ . Así pues, en este trabajo se ha utilizado cemento portland compuesto tipo CPC 40 de tamaño promedio de partícula de 13  $\mu\text{m}$ , molido hasta obtener un tamaño promedio de partícula submicrométrica (0.80  $\mu\text{m}$ ) al cual se le han adicionado partículas de tamaño nanométrico (80 nm) de Zirconia estabilizada con Itria (7.5YSZ) para evaluar su efecto, asumiendo que las partículas de tamaño nanométrico incluso de cualquier especie tendrán un efecto mayor adicionándolas en un cemento de tamaño de partícula mucho más fino que el de tamaño normal.

De acuerdo con Qui Li y col. [13] las partículas de  $\text{ZrO}_2$  en su fase monoclinica son químicamente estables en la pasta de cemento durante el proceso de hidratación, por lo que en este trabajo se espera que las nano 7.5YSZ no reaccionarán con los productos de reacción del cemento.

### 1.1. Justificación

La mayoría de los estudios desarrollados en los concretos nano-estructurados han sido enfocados a la mejora de las propiedades mecánicas tales como resistencia a la compresión, módulo de ruptura, o resistencia a la tensión, utilizando cementos con granulometrías comunes, sin embargo, existen propiedades funcionales, como el caso de las reológicas que también revisten gran importancia en los productos del cemento portland, además de cementos ultra finos e incluso de tamaño nanométrico, mismos que no han sido evaluados a partir de la adición de partículas nanométricas para obtener concretos de alto rendimiento. Por lo anterior, se ha propuesto en este proyecto de investigación estudiar el desarrollo del tiempo de fraguado de las pastas de cemento de tamaño promedio submicrométrica, con adición de partículas nanométricas que, para este caso



son de Zirconia estabilizada con Itria (7.5YSZ) y relacionarlas con las propiedades mecánicas desarrolladas por morteros o micro-concretos elaborados con el mismo tipo de cemento. En general el mayor número de investigaciones relacionadas con la adición de partículas nanométricas al cemento ha sido con materiales que de alguna manera presentan reacción, especialmente puzolanica como es el caso de humo de sílice, escorias de alto horno, ceniza volante, sílice amorfa derivada de diversos materiales orgánicos calcinados, etc., siendo esta la principal razón para utilizar la 7.5YSZ, la cual de acuerdo a la literatura revisada es un material muy estable en condiciones extremas de pH, como es el caso de las pastas de cemento en donde el pH es del orden de 12.5 a 13 [18].

De lo anterior se espera determinar los mecanismos mediante los cuales la adición de nano partículas de Zirconia estabilizada, modifican las propiedades de cinética de reacción del cemento de tamaño submicrométrico en el concreto.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. General

Determinar el efecto de la adición de nanopartículas de Zirconia estabilizada con Itria 7.5YSZ en el tiempo de fraguado del cemento portland de tamaño promedio submicrométrico, así como elaborar una propuesta del mecanismo mediante el cual la adición de nanopartículas influencia al tiempo de fraguado del cemento y a las propiedades mecánicas de mortero.

### 1.2.2. Particulares

- 1.- Desarrollo de metodología de molienda para obtener partículas de tamaño nanométrico de Zirconia Itria estabilizada en fase tetragonal  $t'$  y del cemento portland.
- 2.- Determinación de la influencia de la adición de partículas de tamaño nanométrico de Zirconia estabilizada para diferentes porcentajes de adición, en el tiempo de fraguado de micro concretos base cemento Portland CPC 40 ultrafino

- 3.- Determinar los mecanismos mediante los cuales la adición de nano partículas de Zirconia estabilizada, modifican las propiedades de cinética de reacción del cemento en el concreto.
- 4.- Determinación de la influencia de la adición de partículas de tamaño nanométrico de Zirconia estabilizada para diferentes porcentajes, en la resistencia a la compresión de micro concretos base cemento portland ultrafino de tamaño promedio de partícula TPP submicrométrico.
- 5.- Determinar los mecanismos mediante los cuales se modifican las propiedades de resistencia mecánica del concreto con base cemento con la adición de nano partículas de Zirconia estabilizada,

### 1.3. Hipótesis

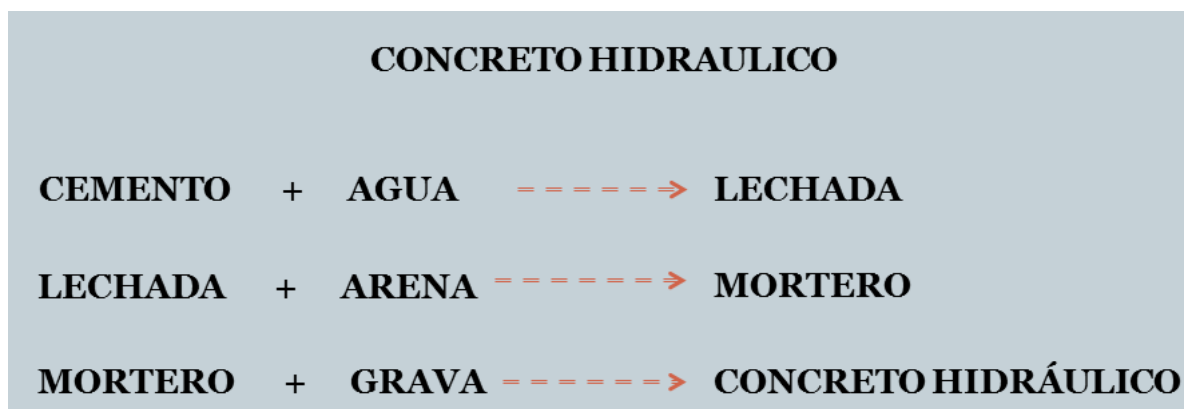
La Zirconia estabilizada con Itria, actuará como refuerzo en el compuesto debido a sus excelentes propiedades de resistencia a la tensión y tenacidad a la fractura. Por otro lado, servirá de núcleo para el desarrollo de los productos de hidratación del cemento, contribuyendo a una mejor homogenización de la microestructura y mayor densificación. Además, la utilización del cemento ultrafino con TPP submicrométrico contribuirá también al incremento de la densidad, esperando un mejoramiento en sus propiedades mecánicas.

## CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

Como ya se ha mencionado, el concreto hidráulico es uno de los materiales más utilizados en el mundo, es por ello que también uno de los materiales compuestos mayormente estudiados; sin embargo, a pesar de que se ha realizado mucha investigación existen muchas dudas respecto a su microestructura, su proceso de reacción, disolución y comportamiento debido a la inclusión de otros materiales en las mezclas. En especial, las investigaciones se han inclinado actualmente al estudio del efecto de la adición de nanopartículas de diferentes especies tanto en sus propiedades mecánicas como de sus propiedades reológicas. Esta revisión bibliográfica tiene por objetivo sustentar los procedimientos y métodos propuestos para el desarrollo de la investigación, dando especial énfasis en los materiales empleados para elaborar las mezclas y probetas de prueba.

### 2.1 Componentes del concreto hidráulico

El elemento principal del concreto hidráulico sin lugar a duda es el cemento, ya sea portland o puzolánico, sin embargo, no dejan de ser importantes el resto de los componentes de este compuesto, como son los agregados pétreos, el agua y los aditivos. La Figura 2.1 muestra la secuencia de mezclado de los diferentes componentes del cemento portland.



**Figura 2.1** Componentes del concreto hidráulico [19]

#### 2.1.1 Materiales cementantes

El autor de cal hidráulica artificial fue L.J. Vicat, quien publicó sus resultados en 1818. Él se reconoce como el precursor de la tecnología de producción de cemento Portland. Joseph Aspdin es reconocido como el inventor de cemento Portland, quien en 1824 patentó el método de producción

de ligante a partir de la mezcla quemada de piedra caliza y arcilla, por primera vez utilizando el nombre de cemento Portland, porque su color se asemejaba a la piedra originaria de Portland. Sin embargo, se quemó la piedra caliza a una temperatura demasiado baja, y la calidad del producto fue mala. El creador real de cemento Portland fue Isaac Charles Johnson, quien después de varios experimentos estableció la proporción correcta de arcilla y piedra caliza, y también describió la ventaja de utilizar en la quema una mayor temperatura, esto fue en el año de 1845 aproximadamente. No obstante, a lo anterior él aprovechó la experiencia de muchos de sus predecesores en Inglaterra, principalmente J. Smeaton, Higgins, J. Parker y J. Frost, y también de Bergmann sueco, el holandés J. Van, y principalmente LJ Vicat. [20].

#### *2.1.1.2 Tipos de cemento*

En la actualidad se conocen diferentes materiales cementosos, sin embargo, los más comunes son el cemento portland y el cemento puzolánico, siendo el primero el más ampliamente utilizado en el mundo de la construcción. Dependiendo de la proporción en que se encuentren cada uno de los compuestos principales, se tendrá un tipo de cemento con características y propiedades específicas. Los tipos de cemento portland más comunes de acuerdo con la norma NMX-C-414-0NCCCE-2014 [21] son:

CPO Cemento Portland Ordinario

CPP Cemento Portland Puzolánico

CPEG Cemento Portland con Escoria Granulada de Alto Horno

CPC Cemento Portland Compuesto

CPS Cemento Portland con Humo de Sílice

#### *2.1.1.3 La química del cemento*

El cemento Portland se compone de cuatro fases principales: alita, silicato tricálcico  $C_3S$ , belita, silicato dicálcico  $C_2S$ , aluminato tricálcico  $C_3A$  y Aluminoferrita Tetracálcica  $C_4$  (A, F). [20, 22]. La Tabla 2.1 enlista los componentes minerales del cemento anhidro y sus principales productos de hidratación.

**Tabla 2.1** Reacciones químicas principales durante la hidratación del cemento (adaptación de Michael S. y col.) [22].

$2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$ Silicato Tricálcico	+	$6\text{H}_2\text{O}$		=	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Silicato de calcio hidratado	+	$3\text{Ca}(\text{OH})_2$ Hidróxido de calcio
$2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$ Silicato Dicálcico	+	$4\text{H}_2\text{O}$		=	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Silicato de calcio hidratado	+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Hidróxido de calcio
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ Aluminato Tricálcico	+	$12\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Hidróxido de Calcio	=	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Aluminato de calcio hidratado	
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ Aluminoferrita Tetracálcica	+	$10\text{H}_2\text{O}$	+	$2\text{Ca}(\text{OH})_2$ Hidróxido de Calcio	=	$6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Aluminoferrita cálcica hidratada	
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ Aluminato Tricálcico	+	$10\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Yeso	=	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Monosulfoaluminato cálcico	

Las fases que proporcionan la resistencia mecánica al cemento son los silicatos de calcio hidratados (S-C-H), los cuales provienen de la reacción exotérmica de la Alita (49%) y la Belita (25%) con el agua, más un hidróxido de calcio (portlandita). Por lo anterior, tanto la Alita como la Belita, representan los componentes principales del cemento. Sin embargo, el aluminato tricálcico aun cuando no representa un alto porcentaje en la composición del cemento, al hidratarse presenta un fraguado muy rápido y mayor generación de calor de hidratación, pudiendo generar agrietamiento por contracción, por lo que es muy importante tenerlo en cuenta y en la medida de lo posible limitarlo. Para contrarrestar este efecto se le adiciona sulfato de calcio (yeso), el cual al reaccionar con el aluminato tricálcico y el agua produce mono-sulfoaluminato de calcio hidratado (etringita), que generalmente crece en donde existe mayor porosidad debido a su forma acicular de sus cristales.

También en la Tabla 2.1 se puede observar que la generación de (S-C-H) es más eficiente a partir de la hidratación de la belita, ya que se producen menos hidróxidos de calcio y los mismos (S-C-H), sin embargo, la reacción de la alita es más rápida, por lo que esta proporciona resistencia a corto plazo mientras que la belita a mediano y largo plazo por ser más lenta su reacción. La portlandita, controla el pH (12-13) del gel generado por la hidratación, además de brindarle protección contra la corrosión en ambientes con cloruro.

#### 2.1.1.4 Proceso de hidratación del cemento

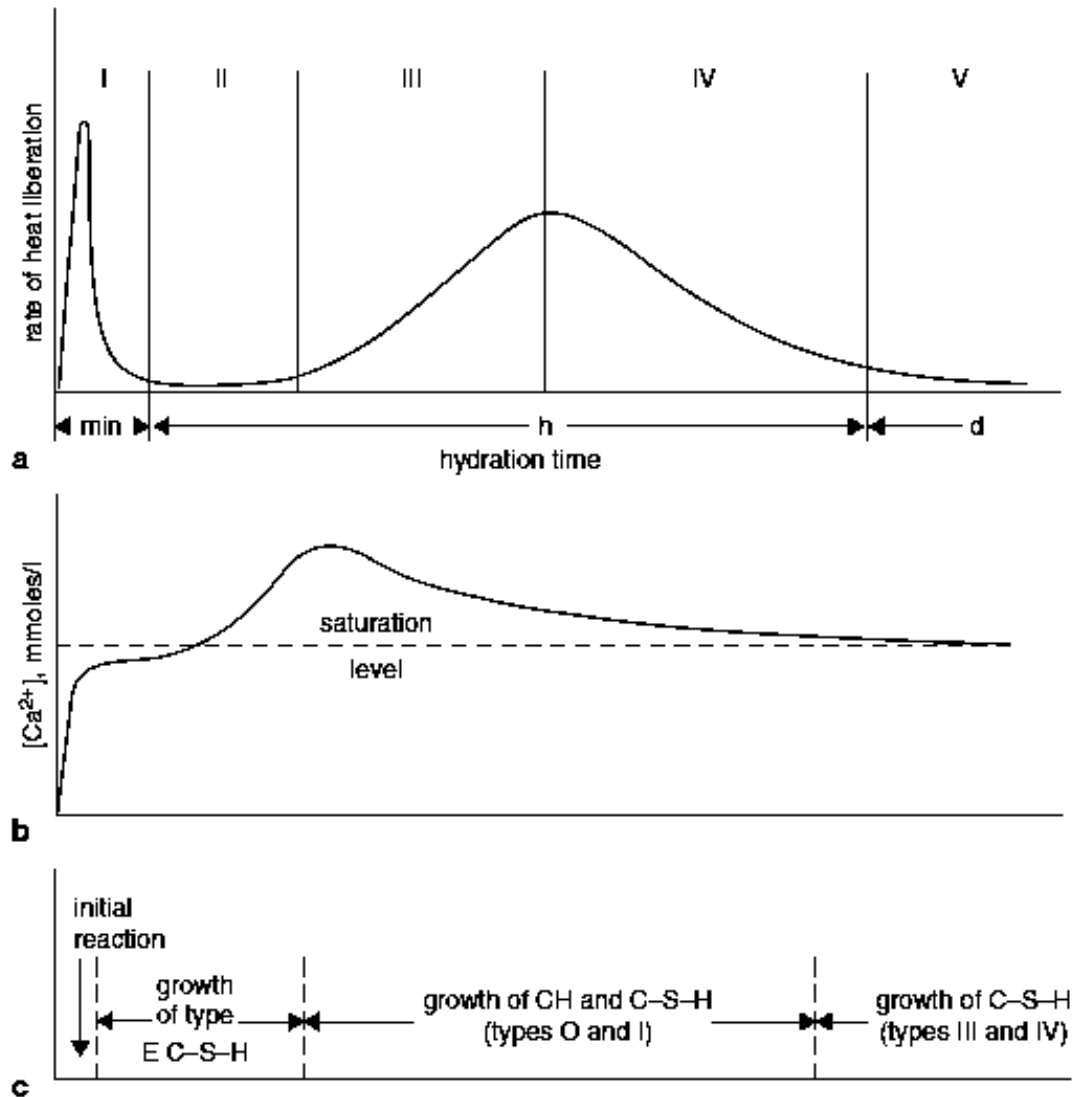
Desde el momento en que se mezclan los componentes del concreto, comienzan las reacciones químicas (exotérmicas), entre el cemento y el agua que conducen a pérdida de fluidez, rigidización de la mezcla y por último al endurecimiento y adquisición de resistencia de ésta. Este proceso se da en tres periodos fundamentales:

- 1) Periodo Inicial (durmiente), en el cual no se presentan cambios en su consistencia o fluidez, siendo esta etapa aprovechada para la manipulación de la mezcla y el moldeado correspondiente.
- 2) Periodo de Fraguado, en el cual la mezcla pierde fluidez y se convierte en una masa rígida y quebradiza.
- 3) Periodo de endurecimiento o de adquisición de resistencia mecánica, el cual puede durar incluso varios años. Jawed, L, in [20, 23].

El final del primer periodo, que marca también el fraguado inicial o inicio del periodo de fraguado, se ubica en el momento en que el concreto presenta una resistencia a la penetración de 35 kg/cm<sup>2</sup>; mientras que este periodo de fraguado termina cuando la resistencia a la penetración es de 280 kg/cm<sup>2</sup>, denominado fraguado final. [23, 24].

El silicato tricálcico C<sub>3</sub>S, representa uno de los componentes más importantes del Clinker de cemento portland constituyendo más del 60%, por tal motivo la hidratación del C<sub>3</sub>S se considera como un adecuado modelo de reacción del cemento con el agua [20]. Existen varias hipótesis que intentan describir el proceso de hidratación, sobresaliendo la denominada “disolución congruente”, la cual fue sustentada en la década de los 80s a través de análisis de la forma peculiar de la curva de variación Ca/Si en función del tiempo de hidratación estudiadas por Barret y col [25]. La Figura 3 muestra la curva calorimétrica de C<sub>3</sub>S, el cambio de la concentración de iones Ca<sup>2+</sup> en la fase líquida y la formación de hidratos de acuerdo con Jawed, L, en [20]. En esta figura, se pueden apreciar las cinco etapas de la reacción, denominadas: I Pre-inducción, II Inducción, III Periodo de aceleración del proceso de hidratación, IV Periodo de deceleración y V Periodo de difusión. En la primera etapa se presenta una rápida evolución del calor de hidratación debida a la gran área superficial del polvo de cemento, la cual dura aproximadamente 15 minutos en un cemento portland ordinario. El silicato tricálcico se disuelve superficialmente suministrando iones de calcio, de

silicato y  $\text{OH}^-$ , sobresaturándose de Silicatos de Calcio Hidratados CSH en los primeros segundos después de mezclar el agua con el cemento, formando una capa poco permeable en la superficie de las partículas [26] y liberando a la solución los iones  $\text{Ca}^+$  y  $\text{OH}^-$  excedentes debido a que la relación Ca/Si del silicato anhidro es igual a 3, mientras que en los CSH es de 1-2 y elevando por consiguiente el PH a valores entre 12 y 13. Una vez que precipitan los CSH en la superficie de la partícula, la reacción se frena ya que ésta capa disminuye la velocidad de difusión de los iones y el agua hacia la solución y hacia la superficie de la partícula respectivamente (periodo II). Después que la concentración de iones  $\text{Ca}^+$  supera el nivel de saturación, comienza a precipitar el hidróxido de calcio en la solución y por consiguiente la velocidad de difusión de los iones calcio y  $\text{OH}^-$  hacia la solución crece, así como la difusión del agua hacia la superficie de la partícula y por consiguiente la velocidad de hidratación, iniciando así el periodo III. En la etapa IV la velocidad de difusión de los iones a través de la capa de CSH se iguala a la velocidad de reacción, Debido a que la capa de CSH comienza a crecer, la velocidad de difusión de los iones también disminuye provocando un proceso lento que dura hasta la edad de 12 a 24 horas. Esta difusión que a cada momento se vuelve más lenta controla el proceso de hidratación del cemento hasta que es consumido por completo, representando al periodo V, el cual representa el más largo, llegando a durar incluso años en completarse, lo cual se puede verificar en la Figura 2.2 al volverse asintóticas tanto la curva de calor de hidratación como la de concentración de iones respecto al nivel de saturación.

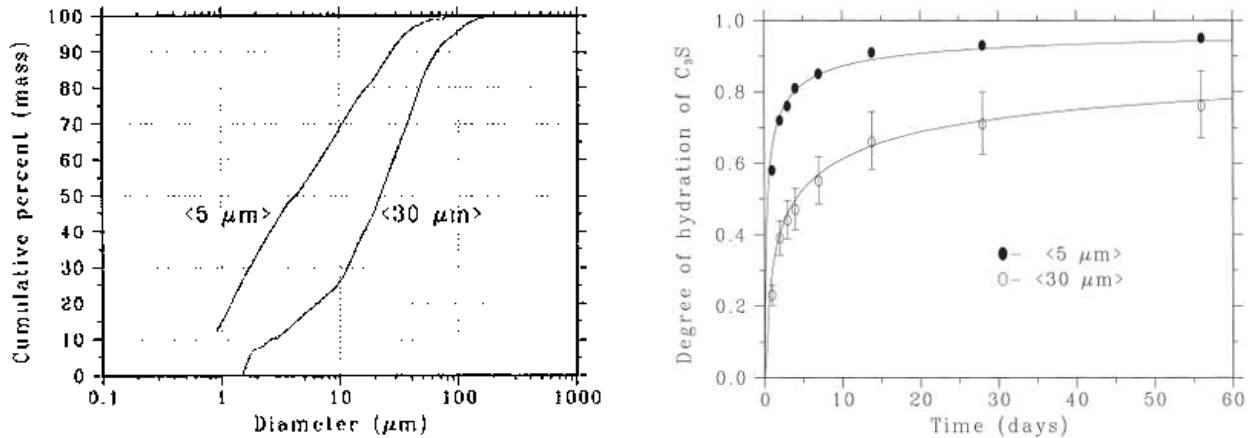


**Figura 2.2** Curva calorimétrica de  $C_3S$  (a), cambio de la concentración de iones  $Ca^{2+}$  en la fase líquida (b), formación de hidratos (c). (Jawed, L, en [20])

### 2.1.1.5 Finura del cemento

Para una relación agua-cemento ( $w/c$ ) dada, una reducción del tamaño medio de partícula generalmente resulta en un aumento de la velocidad de hidratación (Figura 2.3) y, por lo tanto, la mejora de las propiedades a edades tempranas tal como la resistencia. [27]. No obstante, el tamaño de partícula también influye en el calor de hidratación y por consiguiente en la contracción por secado, por lo que es de gran importancia tener en cuenta lo siguiente:





**Figura 2.3** Izq. Distribución de tamaño de partícula. Der. Grado de hidratación. (dos cementos provenientes de un mismo Clinker) [27]

-*Tiempo de fraguado.* Los cementos gruesos requieren más tiempo para lograr aglomerarse, a pesar de que realmente logran establecerse a un menor grado de hidratación. Su desarrollo de la fuerza también se quedará muy por detrás de la de los cementos más finos.

-*La liberación de calor.* El empleo de cementos con tamaño de partícula más grande se traducirá en una velocidad de liberación de calor inicial más baja, lo que podría ser útil cuando el agrietamiento térmico es una preocupación.

#### 2.1.1.6 Molienda del cemento

Varias aplicaciones han sido propuestas por diferentes autores para el desarrollo de materiales compuestos utilizando cemento Portland muy fino. Incluyen recubrimientos delgados con alta adherencia, hormigón limpio y compuestos reforzados con nanopartículas, con la consiguiente mejora en la resistencia y la compatibilidad del cemento con diferentes nanomateriales, como nanotubos de carbón y nano-sílice, entre otros [28]. Actualmente, muchos investigadores han centrado su atención en el desarrollo de concreto basado en cemento Portland con características mejoradas, al agregar nanopartículas de diferentes características físicas y químicas, lo que resulta en una mayor resistencia y durabilidad. [29-30] Un tamaño de partícula medio reducido generalmente da como resultado un aumento en la velocidad de hidratación, así como propiedades mecánicas mejoradas, como resistencia a la edad temprana [17], pero la contracción por secado también

aumenta debido al aumento del calor de hidratación. Juan Carlos Arteaga-Arcos y col. [31] encontraron que al reemplazar parcialmente el cemento que contenía partículas de tamaño normal con cemento ultrafino (un tamaño de partícula inferior a  $11\mu\text{m}$ ), la resistencia a la compresión aumentaba. Otros autores usaron cemento que se molió para obtener partículas de tamaño nanométrico y concluyeron que el tiempo de fraguado inicial se redujo sustancialmente, en comparación con el cemento con partículas de tamaño normal [32]. El aumento en el área de superficie específica de más de  $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ , calculado mediante el procedimiento de Blaine, dio como resultado una disminución en la resistencia a la edad adulta y en un tiempo de fraguado más rápido [33]. Además, al mezclar cemento ultrafino con escoria de alto-horno, fue posible obtener concreto de ultra alto rendimiento.

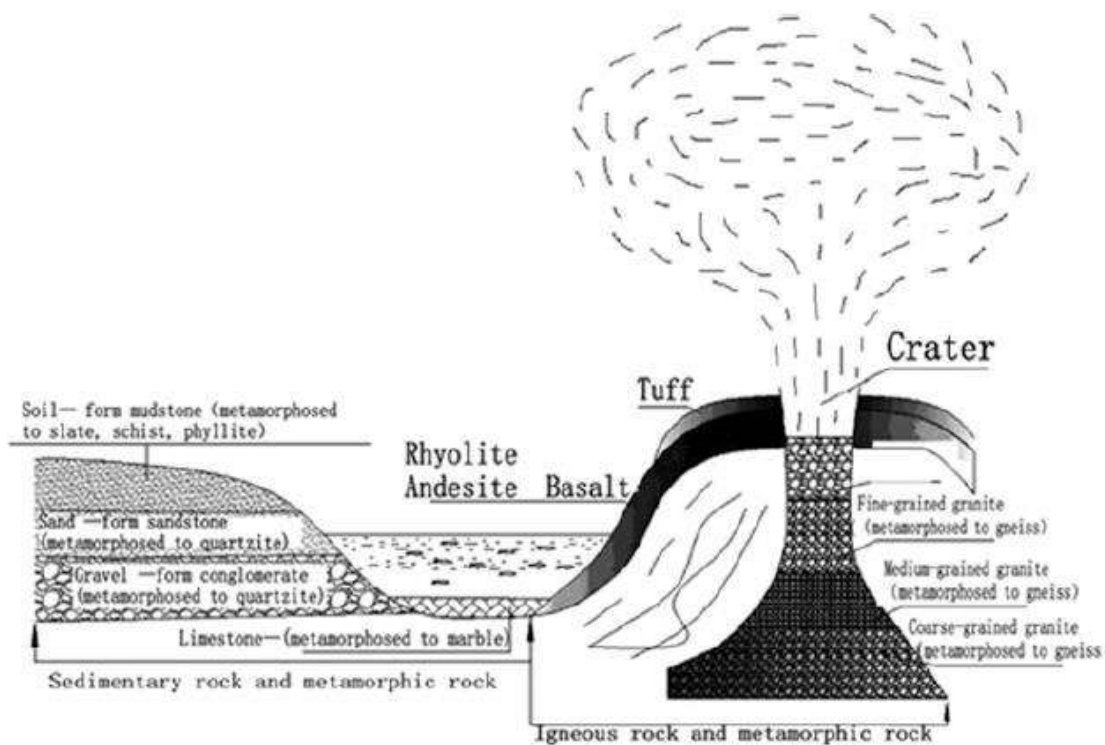
Hay dos formas diferentes de obtener cemento fino: mediante molienda en seco y molienda húmeda. El cemento obtenido mediante molienda en seco tiene una gran finura con un tamaño de partícula máximo inferior a  $20\mu\text{m}$  [34]. Por otro lado, Byung-Wan Jo y col. [35] obtuvieron cemento de finura muy alta utilizando el proceso de molienda de perlas, logrando un tamaño de partícula de aproximadamente  $220\text{ nm}$ , a partir de una partícula a microescala de aproximadamente  $12.57\mu\text{m}$ , usando metanol y etanol como agentes dispersantes. Zhichu Huang y otros [36] obtuvieron cemento fino con un tamaño de partícula máximo por debajo de  $40\mu\text{m}$  a través del método de molienda húmeda. Sin embargo, debido a que el cemento se somete a un proceso de molienda en húmedo con agua, la lechada resultante se debe usar lo más rápidamente posible. N. Bouzoubaa y col. [37] lograron un área específica mayor a través de una mezcla de tamaños de bolas de molienda grandes y medianas que aumentaron progresivamente con el tiempo de molienda.

Las nuevas tendencias para obtener cemento de alto rendimiento (HPC) usando diferentes nanopartículas [34, 36, y 37] requieren la formulación de esos compuestos nuevos, de modo que haya una mayor coherencia de tamaño entre las nanopartículas. Las nanopartículas actuarán como los productos de refuerzo e hidratación del cemento y, a su vez, se convertirán en la matriz. Además de mejorar la pasta de cemento mediante la adición de partículas de tamaño nanométrico, puede haber una contribución aún mayor si se utiliza cemento más fino. En consecuencia, las partículas de cemento tendrán una mejor interacción y una distribución homogénea de nanopartículas. Esta

fue la motivación para llevar a cabo la presente investigación que produjo cemento de tamaño submicrométrico a nivel de laboratorio.

### 2.1.2 Agregados pétreos

Los agregados son una materia prima crucial para la fabricación de concreto, especialmente el agregado grueso, que tiene una serie de efectos importantes en el rendimiento de concreto. Características específicas del concreto, tales como la resistencia al frío, resistencia a la permeabilidad, la retracción de secado, y durabilidad, están estrechamente relacionadas con el agregado. Las rocas que dan origen a los agregados pétreos, empleados en concreto como agregado grueso, son materiales que se encuentran distribuidos ampliamente en la corteza terrestre (Figura 2.4). Estas rocas se pueden dividir en tres tipos: rocas sedimentarias, rocas ígneas y rocas metamórficas. Los diferentes tipos de roca tienen diferente impacto en el concreto. [38]



**Figura 2.4** Diagrama esquemático del proceso de formación de las rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas. [38]

### *2.1.3 Agua de mezclado*

La importancia del agua en la mezcla de concreto es de vital importancia en virtud de que el concreto en si está formado por productos de hidratación del cemento a partir de una reacción exotérmica. Por otro lado, la necesidad del agua para lograr las propiedades reológicas del concreto fresco como el caso de la fluidez y/o trabajabilidad, características que permiten manejar el concreto durante su transporte y colado de los elementos estructurales. El factor que afecta principalmente a la trabajabilidad del concreto es el contenido de agua en la mezcla [39] el cual siempre es superior al requerido únicamente para la hidratación de los compuestos del cemento. Bajo condiciones estándar, un aumento en la relación agua cemento w/c llevaría inevitablemente a una disminución de la resistencia del concreto. [40]

### *2.1.4. Aditivos*

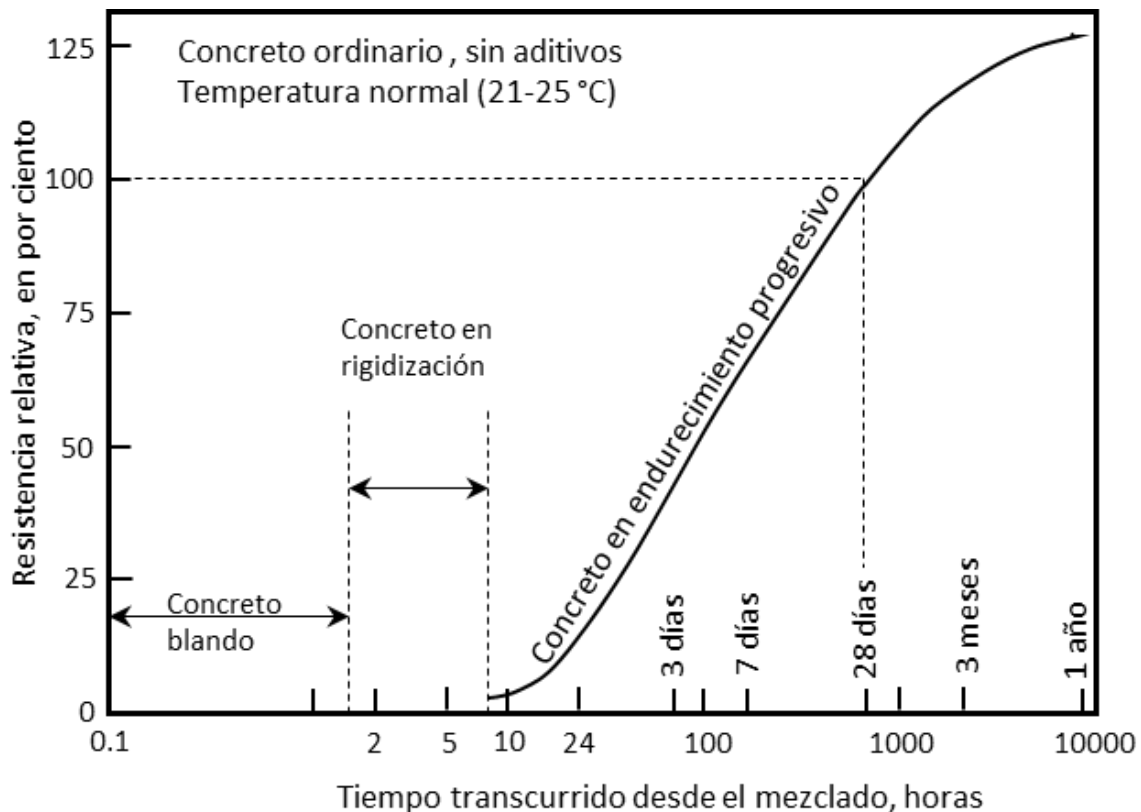
Los aditivos son sustancias que, añadidos al concreto, alteran sus propiedades tanto en estado fresco como endurecido, estos se clasifican en químicos y minerales en función de su naturaleza. Los principales de tipo químico son los plastificantes, los súper plastificantes, incorporadores de aire y los de control de fraguado. En el caso de los minerales se tienen como principales a los naturales, cenizas volantes, silica fume, y escorias de alto horno. [41] Todos los aditivos anteriores son regulados por las normas ASTM, existiendo una especificación para cada uno de ellos. Por otro lado, la norma ACI 116R-85 [42] y la ASTM C 125-86 [43] definen a los aditivos como: “un material que no sea el agua, los agregados pétreos, el cemento hidráulico y los refuerzos de fibras, y que sea utilizado como ingrediente de un concreto o mortero y adicionado a la mezcla inmediatamente antes o durante su mezclado”. El caso de elaboración de micro concretos con nano partículas, la utilización de aditivos de tipo plastificante y específicamente superplastificantes es muy importante, en virtud de que, debido al tamaño de partícula tan pequeño, el área superficial se incrementa fuertemente, afectando propiedades reológicas de la mezcla en fresco (disminución de viscosidad) para una misma relación agua cemento.

## **2.2 Propiedades del concreto hidráulico**

Como ya se mencionó, el cemento hidráulico es el segundo material, después del agua, más usado en el mundo, por lo que el concreto hidráulico adquiere también mucha importancia. Lo anterior es debido a que sus propiedades son hasta ahora inigualables tanto las de índole funcional como

las mecánicas, logradas a bajo costo, de acuerdo con las necesidades de construcción, y por estos motivos este material sigue siendo motivación para nuevos proyectos de investigación y tecnológicos, encaminados a mejorar continuamente sus propiedades.

Debido a que el concreto hidráulico se puede encontrar en dos estados físicos, las propiedades características del mismo dependen de ello. Así pues, las propiedades de mayor interés buscadas en el concreto fresco son las de fluidez y tiempo de fraguado, es decir, el proceso de endurecimiento de la mezcla [44]. La Figura 2.5 muestra la evolución del endurecimiento del concreto con el tiempo, donde se puede observar el periodo en que se tiene el concreto blando, que representa el tiempo de trabajo y moldeado de este, el periodo de rigidización donde se presentan las contracciones plásticas y el periodo de endurecimiento y adquisición de resistencia.



**Figura 2.5** Forma usual del avance en la rigidización y endurecimiento del concreto con el tiempo, a temperatura normal [44]

Las propiedades correspondientes al concreto en estado endurecido están relacionadas con la resistencia mecánica, la durabilidad, la conductividad eléctrica el aislamiento térmico y acústico.

Estas propiedades se muestran en la Tabla 2.2 adaptada del libro de tecnología del concreto, sección 3 CFE [45].

Las características y propiedades del concreto en cualquiera de sus estados físicos son diferentes cuando se trata del empleo de cemento con tamaño de partícula nano y/o la adición de partículas tamaño nano con fines de refuerzo, esto debido al incremento del área superficial y por lo tanto la cinética de reacción, el calor de hidratación, y la densidad del producto final.

**Tabla 2.2** Características y propiedades del concreto endurecido relacionadas con su funcionamiento estructural y durabilidad [45]

Aspectos del comportamiento del concreto	Propiedades y características relativas
1. Funcionamiento estructural	<p>Resistencia mecánica (compresión, tensión, cortante)</p> <p>Deformación bajo carga (módulo de elasticidad, relación de poisson, fluencia)</p> <p>Adherencia con el acero de refuerzo</p> <p>Resistencia a la fatiga</p>
2. durabilidad	<p>Estabilidad dimensional (cambio volumétricos por variaciones de humedad y temperatura)</p> <p>Estabilidad química (reacciones deletéreas cemento-agregado)</p> <p>Resistencia a la congelación y al deshielo</p> <p>Resistencia al ataque de sulfatos</p> <p>Resistencia a la penetración de líquidos y gases (permeabilidad)</p> <p>Protección al acero de refuerzo contra corrosión</p> <p>Resistencia al intemperismo (sanidad)</p> <p>Resistencia a la abrasión mecánica</p> <p>Resistencia a la erosión hidráulica</p>
a) En condiciones más frecuentes	<p>Resistencia al ataque de sustancias químicas diversas</p> <p>Resistencia a las temperaturas elevadas permanentes y ocasionales (incendio)</p> <p>Resistencia a la cavitación</p> <p>Resistencia al impacto</p>
b) En condiciones eventuales	<p>Resistencia a las radiaciones (blindaje)</p> <p>Conductividad eléctrica</p> <p>Aislamiento térmico</p> <p>Propiedades acusticas</p>
3. Misceláneos	

## 2.3 Nanotecnología en la industria del cemento

El comportamiento mecánico del concreto hidráulico depende en gran medida de elementos estructurales y fenómenos que son eficaces en una escala micro y nano métrica. La posibilidad de dirigir las investigaciones relativas a un nivel nano estructural promete ofrecer la optimización del comportamiento de los materiales, así como su rendimiento, necesarios para mejorar significativamente las propiedades mecánicas, de cambio de volumen, durabilidad y sostenibilidad de concreto [46].

Como ya se mencionó la composición granulométrica del cemento portland normal presenta una distribución de sus tamaños en el rango  $0 < 100$  micras (Figura 2.3 Izq) y que en la medida en que el tamaño de partícula disminuya, la velocidad de hidratación se incrementa (Figura 2.3 Der) y por ende la resistencia a edades tempranas. Sin embargo, cuando la distribución de los tamaños de partícula se encuentra en el rango nano métrico, la cinética de reacción varía substancialmente, se incrementa el área superficial, los requerimientos de agua son mayores, entre otros factores; influyendo completamente en las propiedades del concreto tanto en estado fresco como en estado endurecido.

Se han realizado muchas investigaciones en las que a la pasta de cemento con granulometría normal se le adicionan diferentes tipos de materiales de tamaño nano, obteniéndose diferentes características y propiedades de los productos, otros donde se utilizan tamaños de partícula del cemento nano. En todos los casos se ha observado que la principal repercusión es en la cinética de reacción.

A pesar de que existen diversas investigaciones, este campo de investigación se puede considerar que aún está poco explorado y es muy prometedor para los nuevos concretos derivados de la ciencia de la nanotecnología.

### *2.3.1 Empleo de nanopartículas como adición o sustitución parcial del cemento*

#### *2.3.1.1 Tipos de nanopartículas utilizadas*

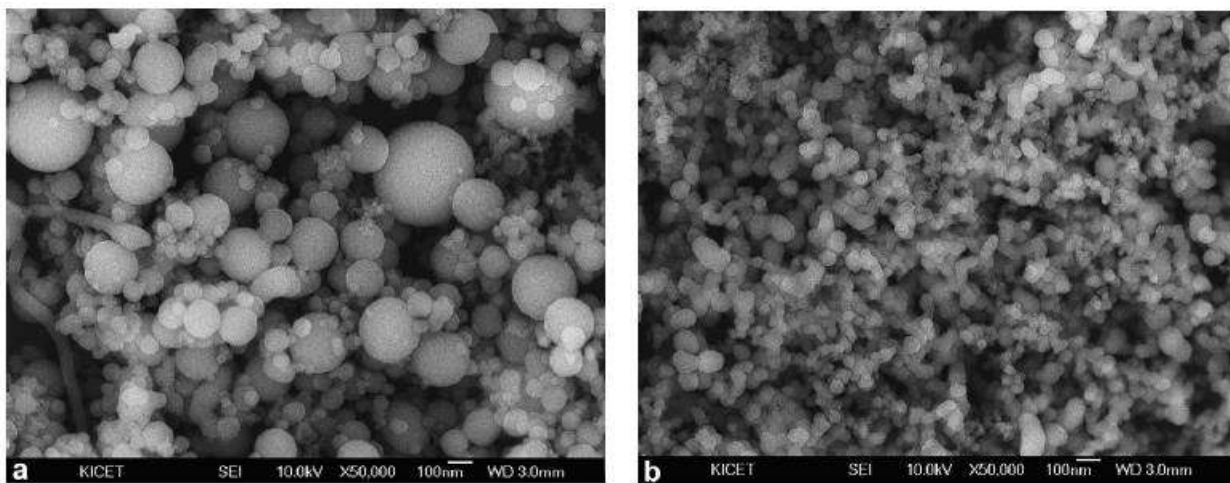
En los últimos años se han realizado diversas investigaciones en las que el factor común ha sido la sustitución parcial del cemento por nano partículas de diferentes materiales entre los que figuran

$ZnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cu_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $CaCO_3$ , SF y FA. Las siglas en inglés de las dos últimas representan a el humo de sílice y la ceniza volante, respectivamente [2]. También la  $SiO_2$  y el cemento portland en tamaño nano se han utilizado en la sustitución parcial por el cemento en peso.

*2.3.1.2 Efecto de la utilización de nanopartículas en las propiedades mecánicas, el tiempo de fraguado de la pasta de cemento y la microestructura.*

En la Tabla 2.3, se enlistan las respectivas influencias sobre micro concretos base cemento portland de los diversos materiales de tamaño nano sustituidos de manera parcial por el cemento en peso por diferentes autores.

El incremento en la resistencia de los micro concretos que contienen  $SiO_2$  es debida a una reacción puzolánica [12]. La presencia de pequeñas cantidades de partículas de sílice coloidal (1% en peso del cemento) parece tener efectos considerables en el proceso de hidratación de la fase de clinker  $C_3S$ , sin embargo, al aumentar a 5% los efectos de aceleración son más pronunciados [47] Las partículas de nano- $SiO_2$  (Figura 2.6a), consumen cristales de hidróxido de calcio (Portlandita), disminuye su orientación, reduce su tamaño en la interfase y mejora la estructura de interfaz con más eficacia que el humo de sílice (Figura 2.6b), o sílica fume SF [48]

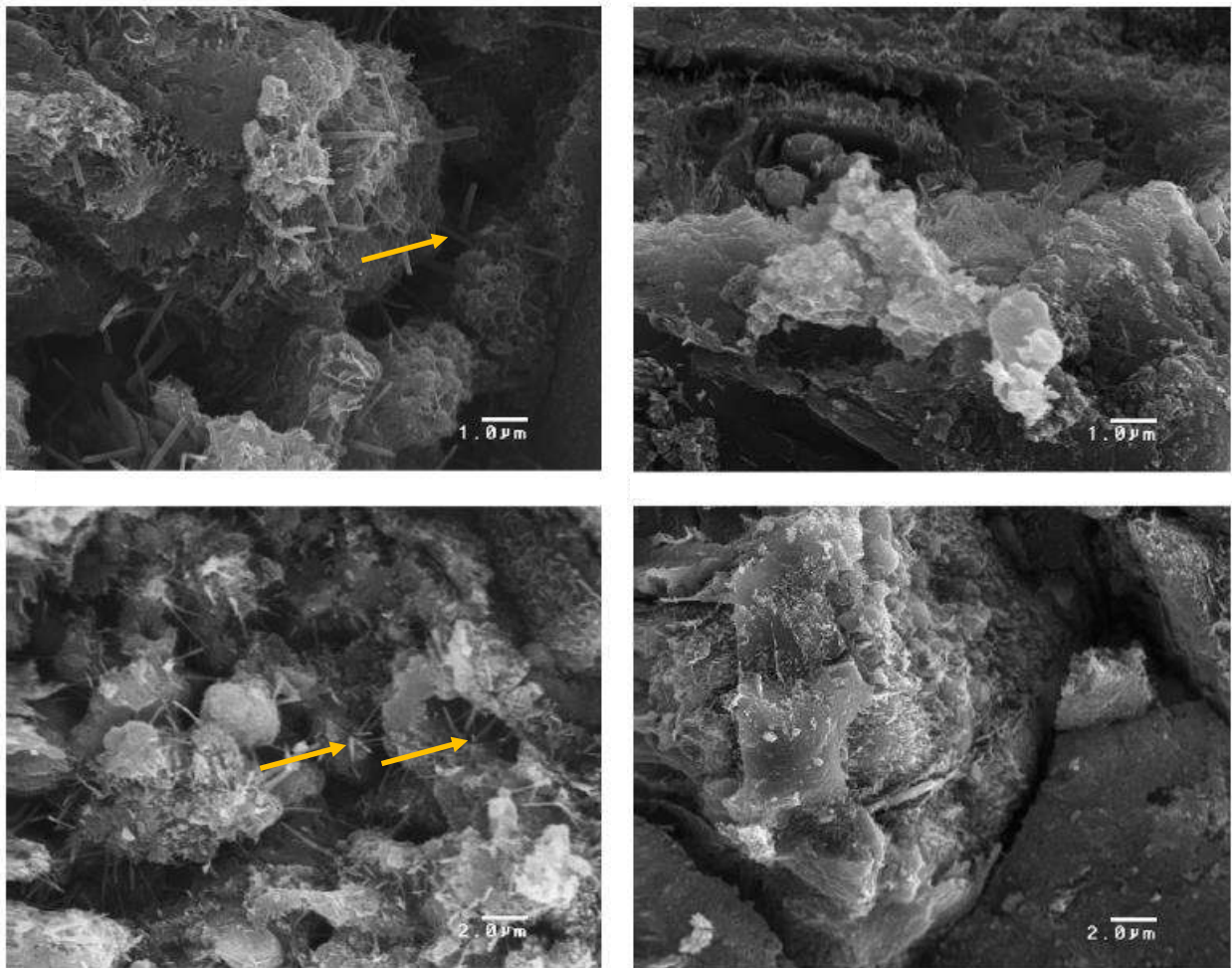


**Figura 2.6** Micrografías de MEB de: a. Humo de sílice, b. Nano Sílice [12]

En las micrografías de la Figura 2.7 izquierda, se aprecia una gran cantidad de etringita, lo que nos indica alta porosidad, mientras que en las micrografías de la Figura 2.7 derecha, se observa que la densidad del micro concreto se incrementó con la adición de nano Sílice. De forma congruente a



lo anterior, en la Tabla 2.3 se puede verificar que el incremento en la resistencia a la compresión del micro concreto elaborado con sustitución parcial de nano Sílice al 10%, fue de 166%, respecto a la resistencia obtenida en el micro concreto de control, siendo rotunda la influencia positiva en la resistencia a la compresión de la nano sílice en el micro concreto.



**Figura 2.7** Micrografías MEB. Izq. Cemento Portland Normal (formación de Etringita), Der. Con Nano Sílice SiO<sub>2</sub> (estructura más densa). [12]

**Tabla 2.3** Resistencia a la compresión de los morteros con sustitución del cemento por SF y NS. [12]

Nombre de muestra	la relación a/c (%)	Agua (gr)	Cemento (gr)	Arena (gr)	SF (gr)	NS (gr)	SP (%)
CPO	50	128	255	625	–	–	1.2
SF5	50	128	242.8	625	12.3	–	1.9
SF10	50	128	231.8	625	23.2	–	2.1
SF15	50	128	221.7	625	33.3	–	2.2
NS3	50	128	247.5	625	–	7.5	1.8
NS6	50	128	240.6	625	–	14.4	2.4
NS10	50	128	231.8	625	–	23.2	2.9
NS12	50	128	227.7	625	–	27.3	3.3
Resistencia a la compresión en Mpa							
				7 días		28 días	
CPO				18.3		25.6	
SF5				22.5		35.1	
SF10				24.7		37.4	
SF15				26.1		38	
NS3				39.5		54.3	
NS6				46.1		61.9	
NS10				49.3		68.2	
NS12				50.7		68.8	

Existe discrepancia en las hipótesis respecto a las causas de los cambios en las propiedades de los concretos, morteros o pastas de cemento, especialmente en el caso de la nano sílice  $\text{SiO}_2$ , Byung-Wan Jo y col. [12], consideran que las nanopartículas de sílice amorfa reaccionan con los hidróxidos de calcio de la solución generando hidróxido de silicato de calcio S-C-H, acelerando el proceso de hidratación del cemento. Por su parte J. Bjornstrom y col. [47], apoyado en análisis de espectrometría de infrarrojo FTIR y calorimetría por escaneo diferencial DSC, por sus siglas en inglés, en adiciones de sílice coloidal de tamaño promedio de 5 nm en pastas de  $\text{C}_3\text{S}$  y relación agua  $\text{C}_3\text{S}$  de 0.4 determinaron que la superficie de las nanopartículas constituyen sitios de condensación para unidades de sílice monoméricas liberadas de la fase de Clinker ( $\text{C}_3\text{S}$ ), ya que observó que con incrementos en la dosificación de sílice coloidal se observa un aumento en el consumo de  $\text{C}_3\text{S}$ , considerando que si la sílice coloidal presentara disolución alcalina la disolución del  $\text{C}_3\text{S}$  se suprimiría.

**Tabla 2.4** Efecto de las nanopartículas en micro concretos de cemento portland (elaboración propia)

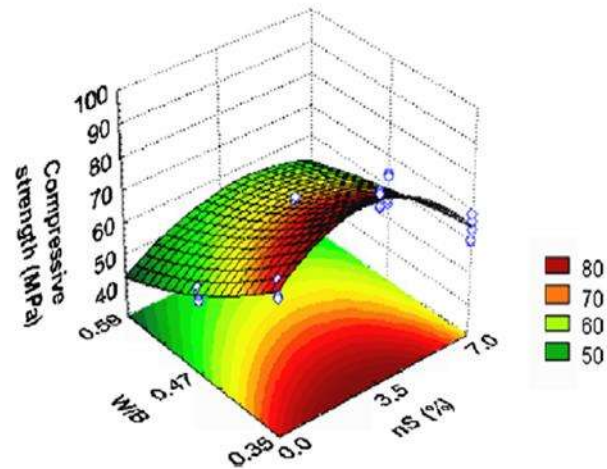
Tipo de nano partícula	% óptimo	Tipo de cemento empleado	Efectos sobre diferentes propiedades					Ref.
			Res. Compresión	Res. flexión	Trabajabilidad	Tiempo de fraguado	Otros	
ZnO <sub>2</sub>	1.0–4.0	Portland	>	>	<	-	<Porosidad	2
CuO	3.0-4.0	Portland	>	>	<	-	< vel liberación calor y <porosidad 3-4%	2, 53
CaCO <sub>3</sub>	3.0	Portland	>		<	-	< contracción por secado y reduce la penetración de ión cloruro	2, 54
SF	30.0	Portland	>		<	<		2
FA	30.0	Portland	>		<	<		2
SiO <sub>2</sub>	Hasta 12%	Portland OPC	> (160%)		<	-	>formación de SCH, reacción puzolanica y mejora la microestructura	2, 47, 48, 50, 51 y 52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	Portland	>		<	<	> Vel de hidratación	2, 4, 15, 52
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0 y 4.0	Portland	>		<	-	<Porosidad	2
TiO <sub>2</sub>	3.0	Portland/ Blast furnace		> (45% escorias de alto horno)	<	-	> Porosidad	5, 6, 55 y 56
ZrO <sub>2</sub>	3.0	Portland	>		<	-		2,7, 8, 9, 14, 57 y 58
Cement	>50.0	Portland	>	>	<	<		32

En otros estudios realizados por Hui Li y col. [49], se encontró que con el 10% de partículas de Nano SiO<sub>2</sub> en sustitución del cemento portland compuesto (CPO), se logró un incremento superior al 25% de resistencia a la compresión del micro concreto con respecto a uno con cemento normal. En el mismo estudio se observó que al sustituir parcialmente con partículas de Nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la mejora en la resistencia a la compresión superior a 25%, se logró con porcentajes de sustitución de 3% en peso. Los mismos autores concluyeron que la razón del incremento de resistencia es debido a lo siguiente:

- 1.- Cuando una pequeña cantidad de nano partículas se dispersa uniformemente en la pasta de cemento, las partículas actúan como un núcleo generando un fuerte vínculo con los hidratos de cemento y promoviendo aún más la hidratación del cemento, debido a su alta actividad, que es favorable para la fuerza de mortero de cemento
- 2.- Las nanopartículas entre los productos de hidratación impiden el crecimiento de cristales, tales como el hidróxido de calcio Ca·(OH)<sub>2</sub> y mono-sulfo-aluminatos AFM por sus siglas en inglés, siendo favorables estos finos cristales para la resistencia de la pasta de cemento.
- 3.- Las nanopartículas llenan los poros de cemento, aumentando así la resistencia, como sucede con el humo de sílice SF.

Ahora bien, cuando el contenido de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es demasiado grande, las partículas no pueden ser bien dispersadas, formando zonas débiles por la agregación de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la microestructura hidratada homogénea no se puede formar. La nano-SiO<sub>2</sub> puede participar en el proceso de hidratación para generar C-S-H a través de la reacción de estas con Ca (OH)<sub>2</sub>. Debido a lo anterior aun cuando la nano sílice no se dispersa bien al aumentar la proporción de sustitución la resistencia se incrementa.

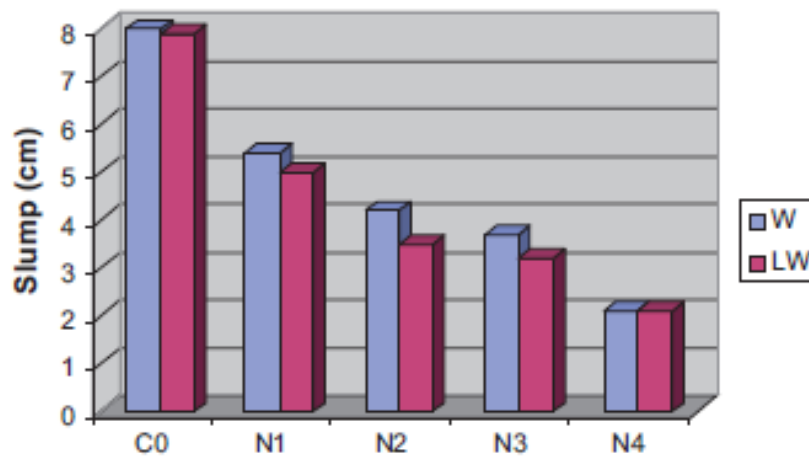
De acuerdo con Luciano Senff y col. [50], en sustituciones de nano SiO<sub>2</sub> mayores a 3.5, la resistencia a la compresión comienza a decrecer, es decir que el valor óptimo es 3.5, lo anterior es debido según el autor a la deficiencia en la dispersión de las partículas de tamaño nanométrico (Figura 2.8).



**Figura 2.8** Resistencia a la compresión a 28 días de edad de Micro concretos adicionados con nano Sílice [50]

Por otro lado, Hui Li y col. [49] y Tao Ji y col. [51], encontraron que al introducir nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mejoró la microestructura disminuyendo la cantidad de poros, es decir, los productos de hidratación se distribuían de manera más densa y compacta.

En el caso de la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el nivel óptimo de reemplazo para las muestras curadas en agua es 1.0% en peso, sin embargo, como se puede ver en la Figura 2.9, la pérdida de trabajabilidad es del 50%, asimismo, los tiempos de fraguado inicial y final se reducen substancialmente en un 35% y 25% respectivamente, para el mismo porcentaje óptimo de sustitución.



**Figura 2.9** Trabajabilidad de concretos que contienen nano partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%) curados en agua y agua de cal. [15]

El incremento de la resistencia a la compresión para las condiciones anteriores fue de 9.0% aproximadamente (Tabla 2.5) [15]. El mismo autor obtuvo un porcentaje de sustitución óptimo de 2.0% para un micro concreto curado en agua de cal, con un alto porcentaje de ganancia en resistencia a la compresión (alrededor de 40%). Por otro lado, Meral Oltulu y col. [52], obtuvieron un valor de sustitución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  óptima de 1.25% para micro concreto que contiene ceniza volante FA, curado con agua de cal, con una ganancia en la resistencia de 4.3%. Existen otros tipos de cemento como lo es el cemento de belita, ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) el cual por su proceso de producción es ecológicamente atractivo, ya que las emisiones de  $\text{CO}_2$  son mucho menores o incluso nulas respecto a la alita (principal componente del cemento portland ordinario), sin embargo, la resistencia ganada a edades tempranas es muy baja. Estudios realizados por I. Campillo y col. [4], han demostrado que con una adición de 1.8% de nano partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en cementos de belita, se ha tenido ganancia en la resistencia a la compresión a los 28 días de 113%, sin embargo, la resistencia del concreto es muy baja (18Mpa), lo cual lo hace poco utilizable.

**Tabla 2.5** Resistencia a la compresión de mortero de cemento con nano partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [15]

Designación de muestra	% de partículas de nano $\text{Al}_2\text{O}_3$	Resistencia a la compresión Mpa		
		7 días	28 días	90 días
CO W control	0.0	27.3	36.8	42.3
N1-W	0.5	30.4	41.1	44.1
N2-W	1.0	31.7	42.3	46.1
N3-W	1.5	31.9	42.8	45.3
N4-W	2.0	27.5	37.7	42.6
CO-LW control	0.0	27.0	35.4	338.8
N1-LW	0.5	31.1	43.5	44.0
N2-LW	1.0	33.3	46.2	46.7
N3-LW	1.5	36.7	48.1	49.0
N4-LW	2.0	39.1	51.0	51.3

Relación agua-ligante [cemento + nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] de 0.40

La W representa los especímenes curados en agua y LW los curados en agua saturada en cal

En el caso de la sustitución parcial del cemento por nanopartículas de  $\text{CuO}$ , se obtuvo un incremento en la resistencia del concreto a 28 días de edad para una sustitución óptima de 4.0%,

de acuerdo con Ali Nazari y col. [53]. Por otro lado, Xiaoyan Liu y col [54] estudiaron la influencia de la adición de nano partículas de  $\text{CaCO}_3$ . De acuerdo a los resultados de sus estudios, la razón del incremento de resistencia debida a la sustitución parcial de estas partículas de tamaño nanométrico es debido a las siguientes razones:

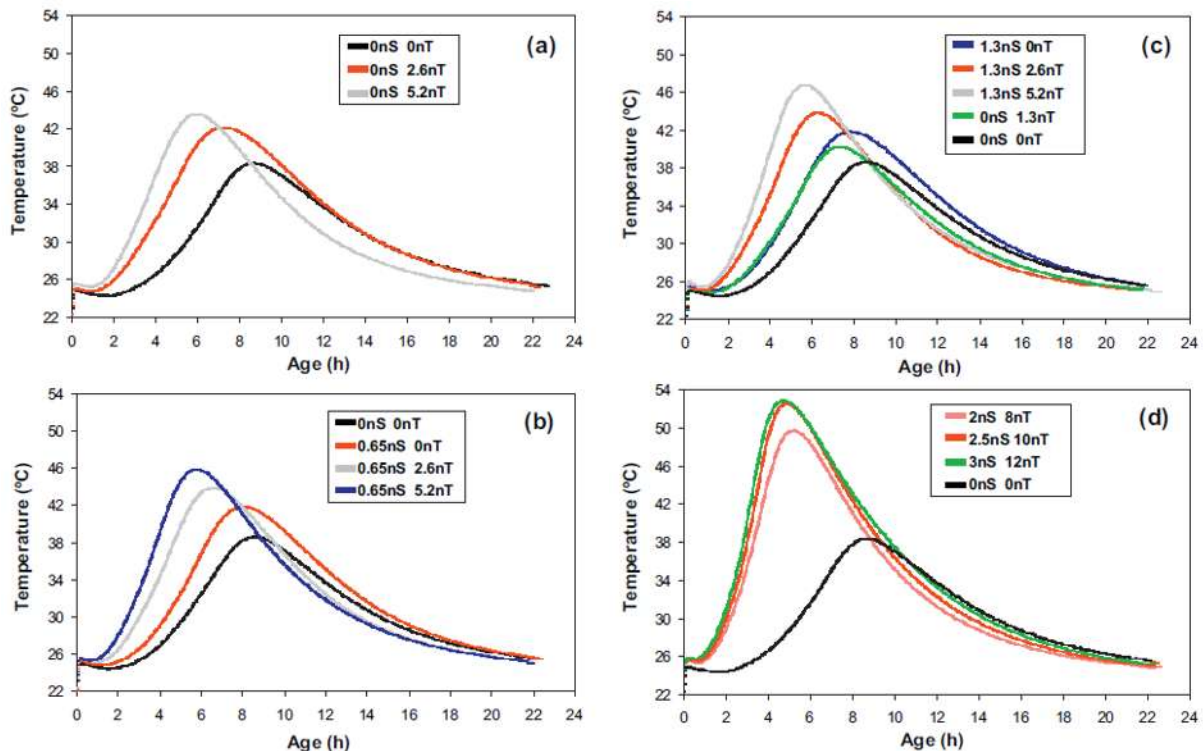
1.- Debido al efecto de superficie, los tamaños de partícula más pequeños y la mayor energía superficial, los cationes de  $\text{Ca}^{2+}$  y los aniones  $\text{OH}^-$  producidos por la hidratación del cemento pueden ser adsorbidos en la superficie de la nano partícula de  $\text{CaCO}_3$  más fácilmente, y la reducción de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  en la pasta de cemento en solución, encabeza la aceleración de la reacción de hidratación de cemento.

2.- Por un lado, las nanopartículas de carbonato de calcio, (NC) llenan los intersticios de la estructura de red alrededor de las partículas de cemento, logrando con ello que parte del agua libre que ocupa los intersticios sea liberada. Por otro lado, la superficie de NC necesita ser cubierta con más agua libre. Como resultado, las NC no tuvieron efecto sobre requerimiento de agua en la consistencia normal del cemento debido al efecto sinérgico de los dos aspectos opuestos. Esta ocupación de los intersticios en la estructura de red por las partículas de tamaño nano permite un incremento en la densidad del cemento.

Otras partículas de tamaño nano como es el caso de la Titania  $\text{TiO}_2$ , se han utilizado como sustitución parcial de cementos portland en concretos con escorias de alto horno, donde el cemento es sustituido hasta por un 45% de las escorias. Ali Nazari y col [5,55] adicionaron partículas de  $\text{TiO}_2$  a estos tipos de concretos, En el caso de los auto-compactables el contenido óptimo para lograr un incremento en la resistencia a la tensión del concreto es de 3.0%, con incrementos en la resistencia a la compresión y a la flexión de 36% y 16%, respectivamente; mientras que en concretos no auto compactables, con el mismo contenido óptimo de  $\text{TiO}_2$  (3%), se alcanzaron resistencias a la compresión hasta de 50% superiores a las de control.

Para el caso de concretos con cemento portland normales, L. Senff y col [6] determinaron que la resistencia a la compresión se incrementó con la adición de nano  $\text{TiO}_2$  en un 4.87% con un contenido de 5.2% de nano- $\text{SiO}_2$ . Rui Shang y col [56], encontraron por su parte que la adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  además de incrementar la resistencia y disminuir el tiempo de fraguado de

las pastas de cemento también disminuye la contracción por secado. Por lo anterior se concluye que estas nano partículas interactúan con las escorias de alto horno, aumentando como se indicó arriba, la resistencia a la compresión en mayor porcentaje que cuando se sustituyen de manera independiente. En sus estudios incluyeron medición de la temperatura de hidratación para las diferentes combinaciones de adición de nanopartículas (Figura 2.10), que indican claramente que en la medida en que se incrementa la proporción de nano partículas independientemente de cuales sean (de ambas en el estudio), se incrementa también la temperatura. Esto es importante debido a que indica una modificación en la cinética de reacción (acelera el proceso de reacción)



**Figura 2.10** Curvas de evolución de la temperatura de hidratación de los morteros: (a, b, c) composición definida por (0.0 a 1.3 % de nS y de 0.0 a 5.2 % de nT) y (d) 2.0 a 3.0 % de nS y de 8.0 a 12.0 % nT. [6]

Otro tipo de material empleado como sustitución parcial del cemento portland es la  $ZrO_2$ , llegando a la conclusión de que los porcentajes de sustitución óptima en función del incremento de resistencia a la compresión, resistencia a la tensión y la resistencia a la flexión en concreto auto-compactable es de 4.00% [57] logrando los autores incremento en la resistencia a la compresión hasta de 50% y de 57% en la resistencia a la flexión, en relación con el micro concreto sin adición de partículas de  $ZrO_2$ . Los autores consideran que el decremento de resistencia con porcentajes de



ZrO<sub>2</sub> mayores a 4% se debe a que la cantidad de nano partículas de ZrO<sub>2</sub> presente en la mezcla es mayor que la cantidad requerida para combinar con la cal liberada durante el proceso de hidratación lo que conduce a un exceso de lixiviación de sílice, causando una deficiencia en el grado ya que sustituye parte del material de cemento, pero no contribuye a la resistencia, lo cual es muy confuso ya que se conoce que la ZrO<sub>2</sub> es un material muy estable químicamente. También, puede ser debido a los defectos generados en dispersión de nano partículas que causa zonas débiles. Estudios de Ali Nazari y col [58] mostraron también que con 1.00% de sustitución de nano partículas de ZrO<sub>2</sub> por cemento portland ordinario en micro concretos, se obtiene el máximo rendimiento en el incremento, pero en la resistencia a la tensión, teniendo ganancia de hasta un 48% a 90 días de edad.

Mohammad Mehdi Kaykha y col [7] al realizar un estudio de evaluación de las propiedades mecánicas y de porosidad en especímenes de concreto hidráulico, encontraron que al sustituir parcialmente el cemento con nano partículas de ZrO<sub>2</sub>, la resistencia a la flexión se incrementa en un 25% hasta un porcentaje óptimo de sustitución de 1.0%, en concretos con cemento portland normal y curados en agua normal durante 28 días. Los autores creen que el valor de 1.0% óptimo, puede ser debido al hecho de que la cantidad de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> presente en la mezcla es mayor que la cantidad requerida para combinar con la cal liberada durante el proceso de hidratación lo que conduce a un exceso de sílice (lixiviación), causando una deficiencia en la resistencia, ya que sustituye parte del material de cemento, pero no contribuye a la resistencia. También, puede ser debido a los defectos generados en la dispersión de nanopartículas que causa zonas débiles. El incremento de la resistencia a la flexión se debe al rápido consumo de Ca(OH)<sub>2</sub>, que se formó durante la hidratación del cemento Portland especialmente en edades tempranas relacionadas con la alta reactividad de las partículas de nano-ZrO<sub>2</sub>. Como consecuencia, la hidratación del cemento se acelera y mayor volumen de productos de reacción se forman. También las nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> recuperan la densidad de empaquetamiento de las partículas del cemento mezclado, dirigiendo a un volumen reducido de los poros más grandes en la pasta de cemento.

En las Tablas 2.6 y 2.7 se puede observar que para una sustitución de 1% de ZrO<sub>2</sub> se obtiene la máxima resistencia a flexión, sin embargo, la máxima reducción de volumen de poro se encuentra en 0.50% de nano ZrO<sub>2</sub> en sustitución.

**Tabla 2.6** Resistencia a la flexión; de concretos normales con y sin adición de nano partículas de  $ZrO_2$ . [7]

Sample designation	nano- $ZrO_2$ particle (%)	Flexural strength (MPa)		
		7 days	28 days	90 days
C0-W (control)	0	4.2	4.4	4.7
N1-W	0.5	4.7	5.0	5.2
N2-W	1.0	5.2	5.5	5.8
N3-W	1.5	4.9	5.3	5.6
N4-W	2.0	4.5	4.7	4.9
C0-LW (control)	0	4	4.1	4.2
N1-LW	0.5	5.0	5.6	5.7
N2-LW	1.0	5.7	6.1	6.2
N3-LW	1.5	6.0	6.4	6.4
N4-LW	2.0	6.5	6.8	6.9
C0-LW-W (control)	0	4	4.1	4.3
N1-LW-W	0.5	5.0	5.6	6.0
N2-LW-W	1.0	5.7	6.1	6.5
N3-LW-W	1.5	6.0	6.4	7.1
N4-LW-W	2.0	6.5	6.8	7.6

Relación agua – ligante [cemento + nano  $ZrO_2$ ] de 0.40

La W representa los especímenes curados en agua y LW los curados en agua saturada en cal

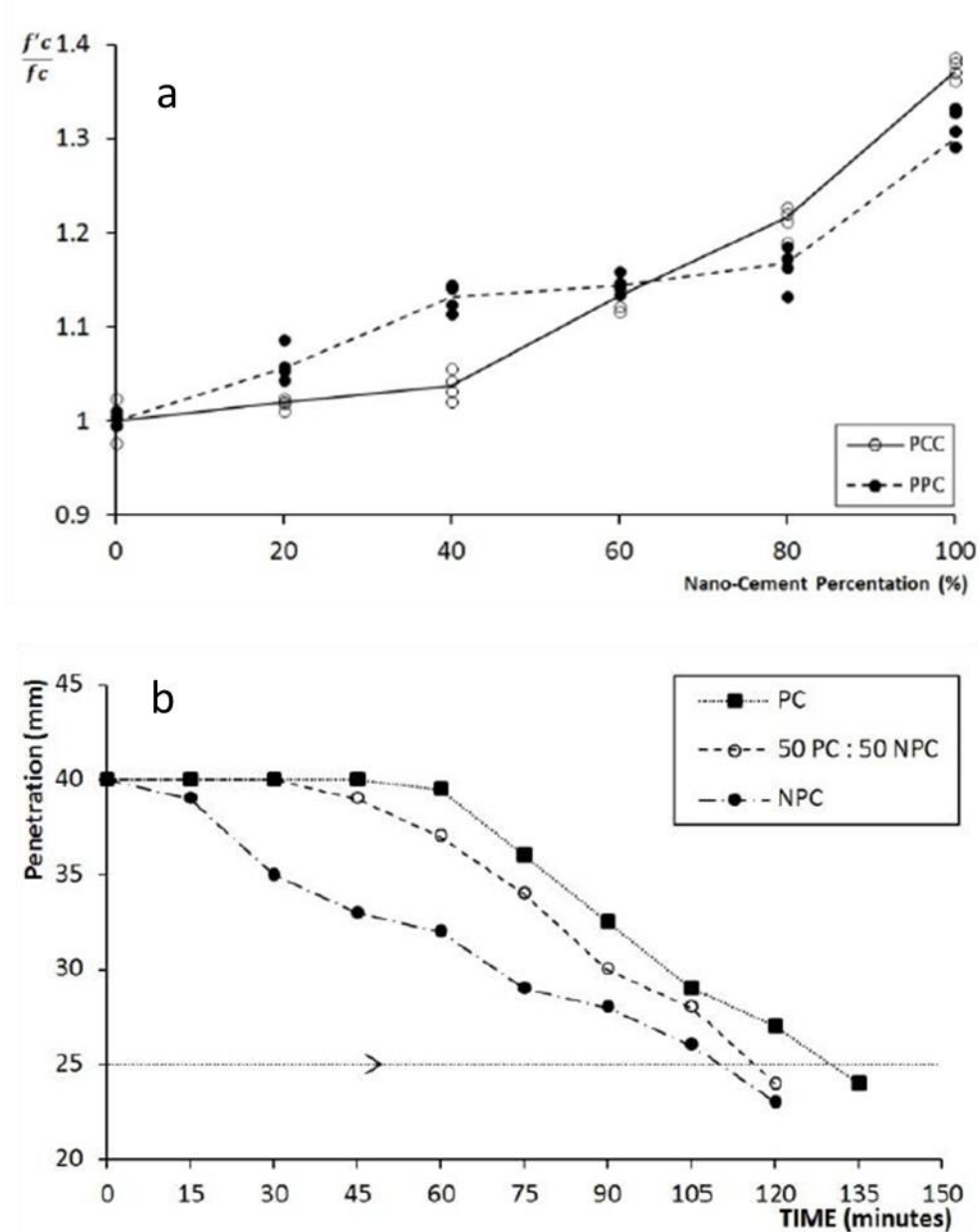
**Tabla 2.7** Volumen de poro específico total y diámetro de poro probable de concretos normales con y sin adición de nanopartículas de  $ZrO_2$ . [7]

Mixture type	Total specific pore volume		Most probable pore diameter	
	Value (mL/g)	Reduced extent (%)	Value (mL/g)	Reduced extent (%)
C0-W (control)	0.0481	0	42	0
N1-W	0.0446	+7.12	34	+19.05
N2-W	0.0451	+6.18	35	+16.67
N3-W	0.0455	+5.24	36	+14.29
N4-W	0.0460	+4.31	39	+7.14
C0-LW (control)	0.0466	0	40	0
N1-LW	0.0426	+8.69	30	+25
N2-LW	0.0431	+7.53	31	+22.5
N3-LW	0.0437	+6.18	34	+15
N4-LW	0.0442	+5.21	36	+10

Relación agua – ligante [cemento + nano  $ZrO_2$ ] de 0.40

La W representa los especímenes curados en agua y LW los curados en agua saturada en cal

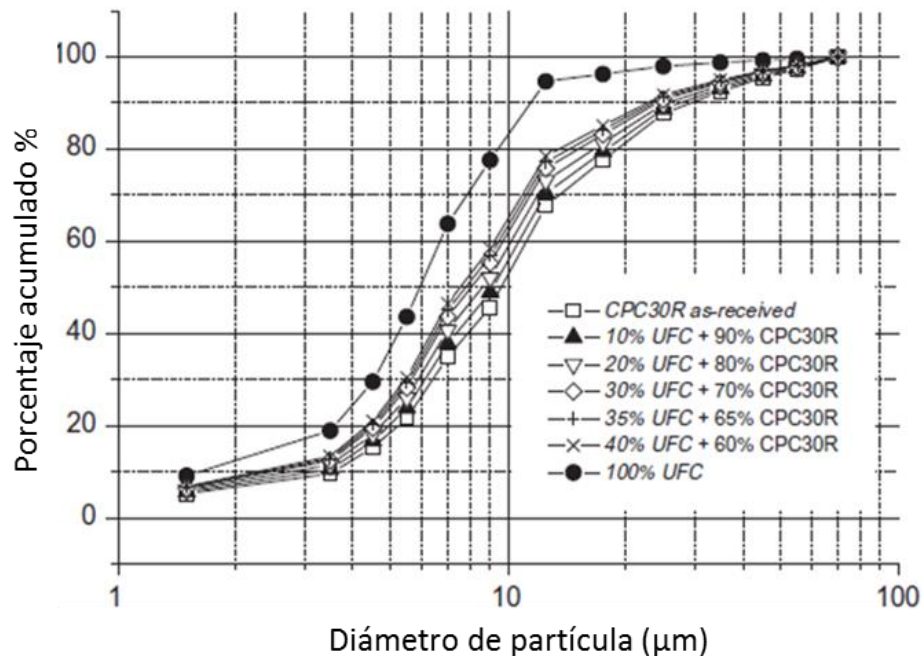
También se han realizado estudios por parte de Parang Sabdon y col. [32] donde se sustituye parcial y totalmente el cemento portland y el cemento puzolanico de tamaño comercial (entre 0 y 150  $\mu m$ ) por tamaño nanométrico (50 nm promedio), en incrementos de sustitución de 20%, evaluando el desarrollo de la resistencia a la compresión. Los resultados obtenidos por los autores indican que en la sustitución total se obtiene el incremento máximo de resistencia a la compresión, logrando 37% de incremento aproximadamente como se puede observar en la Figura 2.11. Los investigadores de este proyecto no mencionan si en la molienda del cemento para obtener el tamaño nano hubo algún tipo de contaminación por las bolas y el vial de acero, ya que se llevó a cabo con un molino de bolas planetario.



**Figura 2.11.** Evolución de: a) Resistencia a compresión relativa a la resistencia de control de ambos cementos, b) Comparación de penetración de la aguja de Vicat (tiempo de fraguado) entre ambos cementos con proporción de 50-50 [32]

Otros investigadores sustituyeron parcialmente el cemento de tamaño normal por cemento con mayor finura también en incrementos de 20%, hasta llegar a 100%, pero en este trabajo el tamaño máximo del cemento ultrafino (UFC) es de 11  $\mu\text{m}$ , por lo que al sustituirlo parcialmente por el

cemento se va cambiando la distribución de tamaño de partícula del cemento utilizado Figura 2.12. Juan Carlos Arteaga-Arcos y col. [31] también ellos encontraron un incremento en la resistencia del cemento a medida que se fue sustituyendo el cemento normal por uno de mayor finura, aunque en este caso a nivel micrométrico Tabla 2.8.



**Figura 2.12** Distribución de tamaño de partícula de mezclas de cemento CPC30R y UFC [31]

**Tabla 2.8** Tiempo de fraguado y resistencia a la compresión de mezclas de cemento CPC30R y UFC [31]

Cement mixtures composition, setting time and compressive strength.

Sample code	wt%UFC	wt%CPC	W/C	wt%SP	Paste flow (%)	Setting time (min)		Compressive strength (MPa)			
						Initial	Final	1 day	3 days	7 days	28 days
0-100-0.485-0.00	0	100	0.485	0.00	104	200	290	5.65	20.20	27.86	37.58
10-90-0.485-0.14	10	90	0.485	0.14	112	120	185	20.00	29.86	33.44	39.58
20-80-0.485-0.16	20	80	0.485	0.16	112	121	189	23.10	32.48	38.41	41.85
30-70-0.485-0.25	30	70	0.485	0.25	104	110	178	22.68	36.61	46.20	49.02
35-65-0.485-0.35	35	65	0.485	0.35	102	107	172	22.55	37.16	46.75	49.71
40-60-0.485-0.60	40	60	0.485	0.60	103	100	166	20.13	36.89	42.13	44.61
100-0-0.485-1.50	100	0	0.485	1.50	104	96	160	19.31	37.58	40.75	42.68
0-100-0.385-1.06	0	100	0.385	1.06	106	285	447	6.07	22.34	27.92	37.51
10-90-0.385-1.42	10	90	0.385	1.42	112	200	320	11.65	28.48	37.23	49.64
20-80-0.385-1.70	20	80	0.385	1.70	108	132	205	17.65	32.20	39.44	54.19
30-70-0.385-2.17	30	70	0.385	2.17	104	150	225	20.41	35.58	42.34	54.88
35-65-0.385-3.00	35	65	0.385	3.00	102	110	200	24.13	39.37	47.58	58.06
40-60-0.385-3.50	40	60	0.385	3.50	104	92	170	31.58	45.09	52.88	60.06
100-0-0.385-5.00	100	0	0.385	5.00	100	19	30	43.51	51.37	56.40	53.99
0-100-0.285-3.00	0	100	0.285	3.00	85	193	335	3.10	37.23	39.72	58.47
10-90-0.285-3.00	10	90	0.285	3.00	70	180	320	4.14	42.89	53.09	64.54
20-80-0.285-4.00	20	80	0.285	4.00	73	120	260	37.72	56.81	58.12	70.54
30-70-0.285-5.00	30	70	0.285	5.00	68	110	180	43.51	59.64	63.64	73.57
35-65-0.285-5.50	35	65	0.285	5.50	70	90	160	38.68	49.30	55.16	61.23
40-60-0.285-6.00	40	60	0.285	6.00	69	72	135	25.10	35.92	47.92	54.13
100-0-0.285-6.50	100	0	0.285	6.50	71	15	26	6.41	20.20	35.37	50.40

## 2.4. La Zirconia Itria

### 2.4.1. Marco teórico

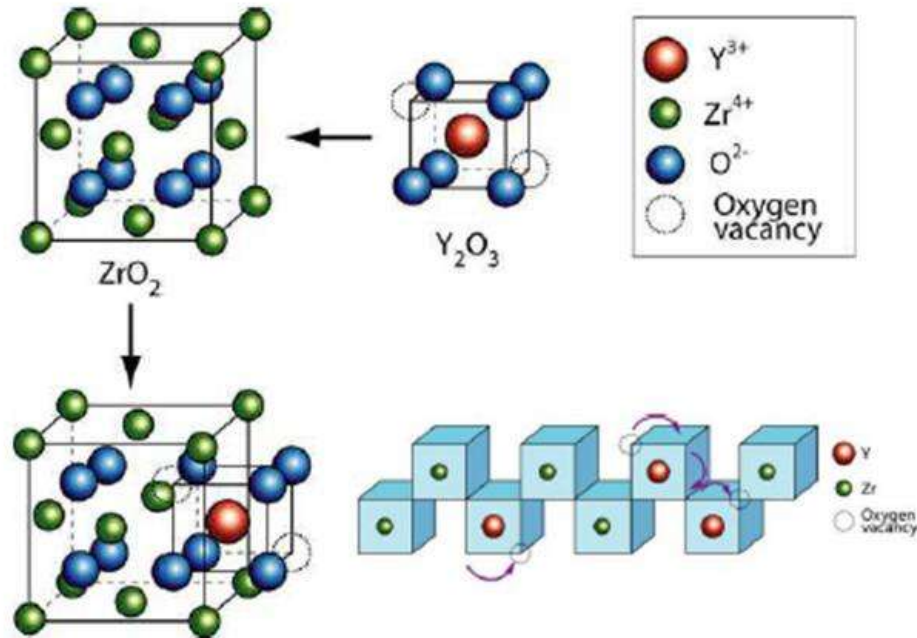
El dióxido de zirconio (Zirconia), es un material cerámico ampliamente utilizado en diferentes ramas de la ingeniería de materiales, esto debido a sus propiedades especiales de alta tenacidad a la fractura y dureza. En materiales cerámicos como la Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se emplea como material de refuerzo, también es utilizado en recubrimientos en aeronáutica, etc.

La Zirconia es polimórfica en función de la temperatura, es decir, a temperatura ambiente presenta una estructura cristalina monoclinica hasta temperaturas entre  $1170 - 1200^\circ\text{C}$ , de aquí hasta  $2300^\circ\text{C}$  presenta una estructura cristalina tetragonal y de  $2370^\circ\text{C}$  hasta su punto de fusión ( $2680^\circ\text{C}$ ) presenta una fase cúbica

La excelente conductividad iónica por vacancias de oxígeno a alta temperatura hace que este material sea útil para sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, pilas y baterías de estado sólido; además, gracias a su gran estabilidad química, térmica y mecánica, es también un material de importancia estructural. Estas propiedades están estrechamente relacionadas con las estructuras cristalinas que presenta la Zirconia, así como sus transformaciones de fases.

La transformación de la fase tetragonal a monoclinica se presenta acompañada con un cambio de volumen (aumento de un 4% aproximadamente), lo cual genera esfuerzos que inducen agrietamiento, comprometiendo al material. Lo anterior hace que la Zirconia pura no sea aplicable para la fabricación de dispositivos [59]. La Figura 2.13 muestra esquemáticamente la estabilización de la Zirconia al doparse con la Itria.

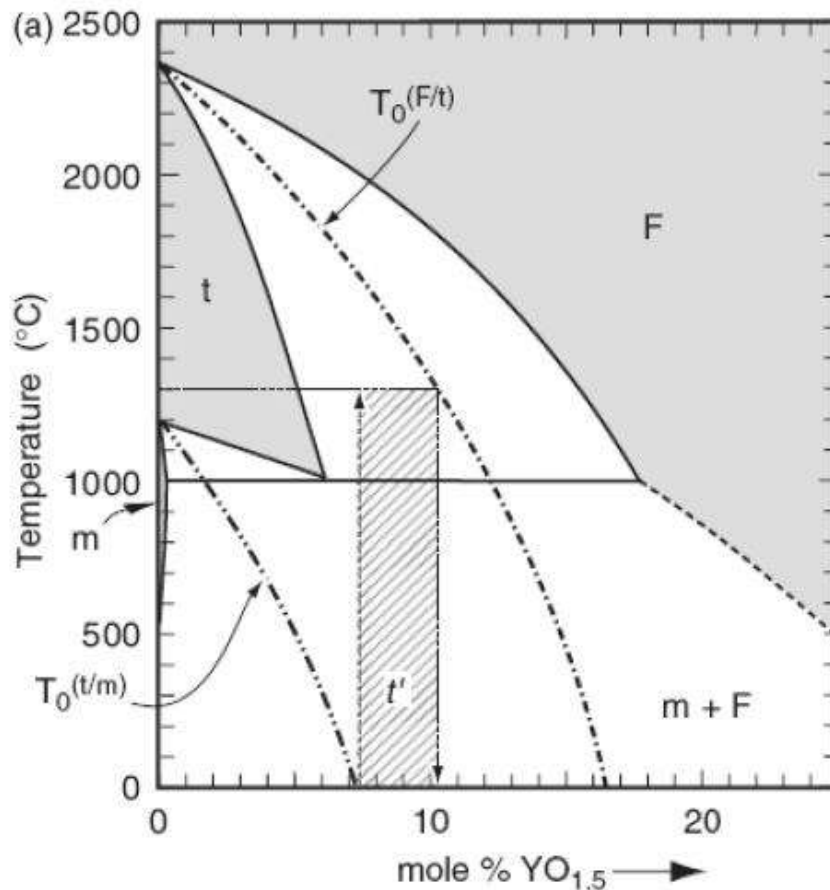
Para resolver el problema anterior, Se han realizado numerosas investigaciones encontrándose que algunos óxidos como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , pueden estabilizarla en su fase cubica o tetragonal a temperatura ambiente [60]. Estos óxidos presentan estructura cubica tipo fluorita y son parcialmente solubles en la Zirconia.



**Figura 2.13** Esquema de estabilización de la Zirconia con un óxido de Ytrio de estructura cubica tipo fluorita ( $Y_2O_3$ ). [59]

#### 2.4.2 Fases de la Zirconia Itria

Como ya se mencionó la Zirconia estabilizada en fase tetragonal  $t'$ , es una fase metaestable a temperatura ambiente como se puede ver en el diagrama de fases de la Figura 2.14. La teoría de endurecimiento por transformación se basa en que la zirconia en fase tetragonal  $t'$  no transformable tienen mayor durabilidad que la que está sometida a endurecimiento ferroelástico. De acuerdo con lo anterior, las composiciones deseables son aquellas que tienen las características descritas a continuación. En la Figura 2.14 se encuentran dos curvas de interés (líneas estilizadas), además de las fronteras de las fases en equilibrio. Estas corresponden a las temperaturas a las cuales las dos soluciones sólidas con la misma composición tienen la misma energía libre, y son denotadas como  $T_0(F/t)$  y  $T_0(t/m)$ . Estas dictan las condiciones para las transformaciones martensíticas de fluorita a tetragonal y de tetragonal a monoclinica, respectivamente. Lo anterior significa que cuando se cruza la línea, las condiciones favorecen el desarrollo de las fases correspondientes mediante un proceso martensítico. Las composiciones tetragonales no transformables 7YSZ (7% mol  $YO_{1.5}$ ) tienen mayor durabilidad ya que presentan reforzamiento ferroelástico [61]



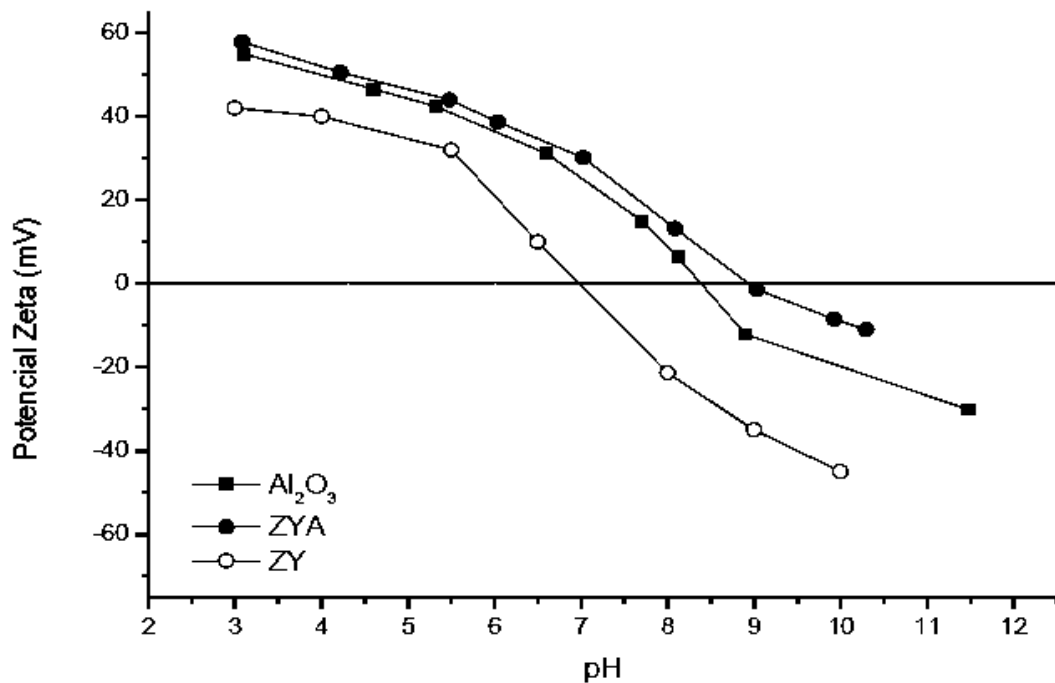
**Figura 2.14** Diagrama de equilibrio del sistema  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ , mostrando la región de la fase tetragonal  $t'$  no transformable [61]

La ferroelasticidad es una propiedad que obedece al siguiente principio: la aplicación externa de una fuerza conduce a una orientación preferencial permanente en el material, teniendo como resultado una deformación física. Para materiales tetragonales, cuando los dominios de la variante tetragonal orientada preferencialmente crecen bajo esfuerzo aplicado, el resultado es una deformación neta en el material. Por lo anterior podemos decir que el efecto ferroelástico es el cambio mecánico de dominios iguales orientados diferentemente bajo una carga aplicada más grande que el esfuerzo crítico  $\sigma_c$ , siendo un proceso completamente reversible.

### 2.4.3 Características y propiedades superficiales de las partículas de zirconia estabilizada con Itria

#### 2.4.3.1 Potencial z

Una de las principales propiedades superficiales de los polvos nanométricos es el potencial Z el cual se define como el potencial eléctrico de superficie ubicado en el punto donde se unen las capas de Stern y la difusa, el cual es relativamente fácil de medir. El parámetro de potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento de un coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides [62-63]. En el punto isoeléctrico (PIE) las partículas no experimentan repulsión, por lo que tenderán a agregarse, resultando difícil la preparación de una suspensión estable a ese pH. En la Figura 2.15 se observa que para la Zirconia estabilizada con 3% Mol de Itria, el PIE se localiza a un valor de pH de 7 [63].



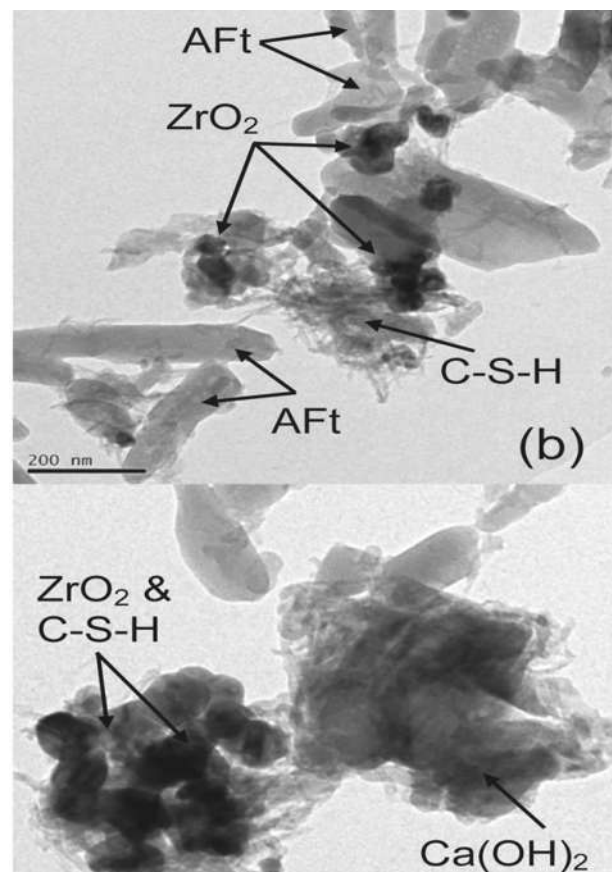
**Figura 2.15** Curvas de potencial zeta versus pH de los distintos polvos: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZYA y ZY (Zirconia estabilizada con 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [64]

En la misma figura se puede observar que la partícula adquiere valores de potencial Z negativos para valores de pH altos, lo que indica que la partícula experimentará gran atracción de los aniones OH<sup>-</sup> siendo esta la razón de su carga negativa.



### 2.4.3.2 Estabilidad química

Qiu LI y col. [13] adicionaron  $ZrO_2$  en fase monoclinica al cemento portland blanco y caracterizaron las pastas por microscopía electrónica de transmisión MET. En la micrografía de la Figura 2.16 se observa como las partículas de  $ZrO_2$  se mantienen intactas, sin que se aprecie ningún halo de reacción a su alrededor. Mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear, por sus siglas en inglés NMR, pudieron confirmar que las partículas de nano- $ZrO_2$  permanecen intactas y que el zirconio no se incorpora en las fases de gel C-S-H, ettringita o portlandita. Abhishek Mukherjee y col. [65] encontraron que la 8YSZ (fase cubica) reacciona con el  $CaCl_2$ -CaO fundido formando zirconato de calcio, sin embargo, se debe considerar que esta reacción química ocurre a temperaturas por encima de los  $772^\circ C$ , temperatura de fusión del cloruro de calcio. Por su parte Lvov, S.N y col [66] determinaron que las celdas electroquímicas utilizadas para mediciones de PH son estables a temperaturas hasta  $350^\circ C$  y en ambientes con PH cercanos a cero.



**Figura 2.16** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión MET mostrando la integridad de las partículas nanométricas de Zirconia [13]

#### 2.4.4 Síntesis de la zirconia Itria

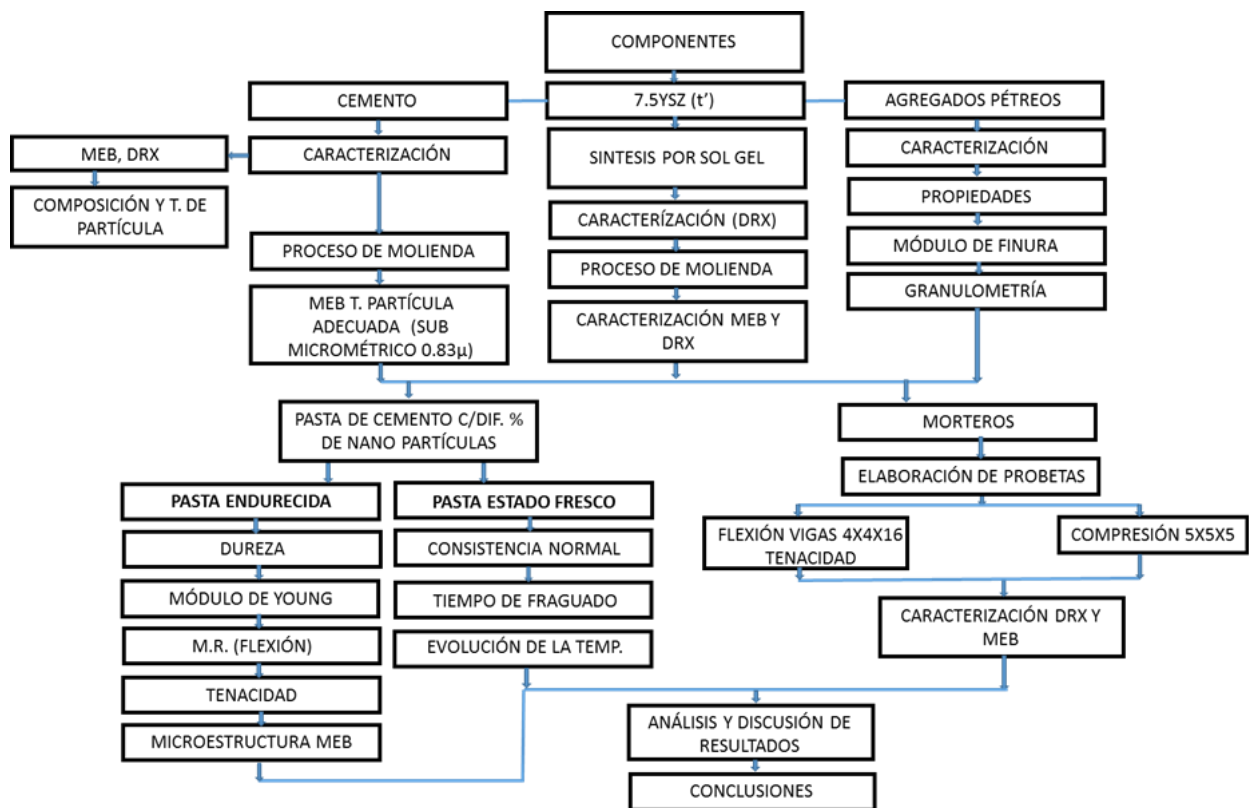
Se han realizado un gran número de investigaciones sobre la síntesis de materiales empleando el proceso denominado Sol-Gel [67]. Esta técnica Representa una de las más utilizadas en la síntesis de materiales cerámicos avanzados de alta calidad y pureza [68]. Asimismo, el proceso de sol-gel utilizado para obtener Zirconia estabilizada con Itria es muy atractivo debido a su bajo costo y facilidad de producción a nivel industrial ya que se efectúa a temperaturas bajas [59], especialmente la síntesis de nanopartículas de Zirconia-Itria en la tetragonal no transformable. fase (t'), ya que el producto se utiliza para el refuerzo de diferentes matrices cerámicas con estructuras nanométricas y submicrométricas, mejorando la resistencia mecánica del material cerámico, proporcionando una mejor distribución de las tensiones en el compuesto [69]. El rango de composición en el sistema  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ , para el cual la fase tetragonal no transformable (t') es estable, está entre 7.5 y 10% en moles de  $YO_{1.5}$  [70]. En el caso de revestimientos de barrera térmica en turbinas de gas, la composición de la fase (t') utilizada está en el rango de  $7.6 \pm 1\%$  mol de  $YO_{1.5}$  (7YSZ) [71]. Por todas las ventajas que presenta el método sol – gel, se ha adoptado para la síntesis de la 7.5YSZ en fase tetragonal t' empleada en esta investigación, describiendo el procedimiento seguido en el capítulo 3 correspondiente a metodología.

## CAPÍTULO III METODOLOGÍA

Para describir los procedimientos empleados en esta investigación, se organizó este capítulo partiendo de los materiales empleados para la elaboración de las pastas de cemento y los morteros de prueba, describiendo en forma general la secuencia, tanto de la caracterización de los componentes como las técnicas empleadas para su análisis. Posteriormente, se describen por separado a los diferentes componentes tanto de las pastas de cemento como de los morteros de prueba.

### 3.1 Metodología general

Un esquema general del procedimiento experimental que se llevó a cabo en esta investigación se presenta en la Figura 3.1.

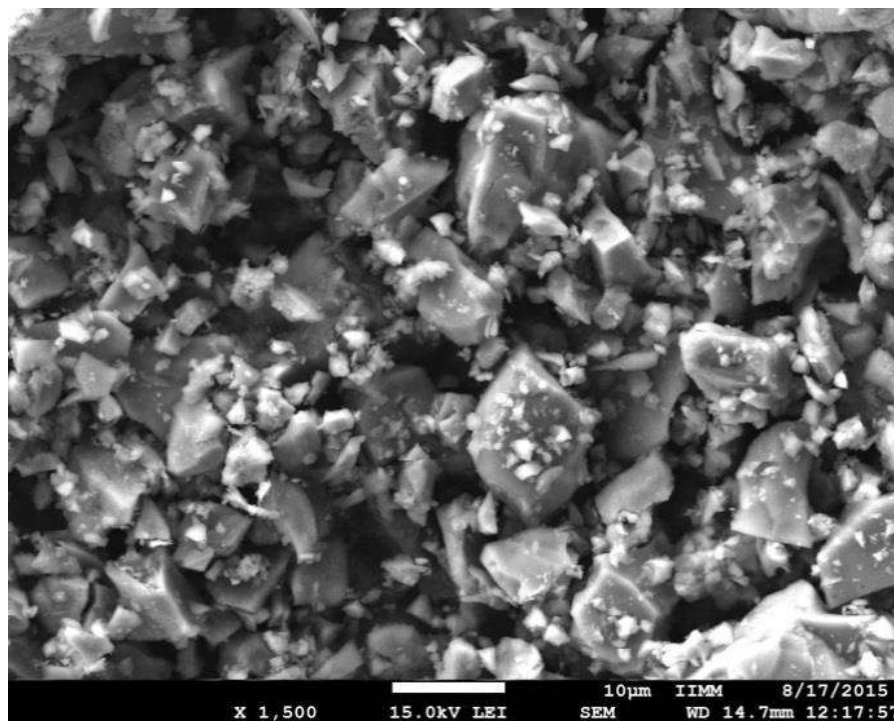


**Figura 3.1** Metodología de investigación

## 3.2 Cemento

### 3.2.1 Cemento anhidro

Se utilizó un cemento Portland compuesto CPC 40 de marca comercial en México, de acuerdo con la norma NMX-C-414-0NNCCE-2014 [21] el cual se muestra en la micrografía de la Figura 3.2, donde se puede observar que las partículas presentan una gama de tamaños que va desde 1  $\mu\text{m}$ , hasta aproximadamente 13 o 15  $\mu\text{m}$ . Este tipo de cemento es comparable con el cemento Portland compuesto CEM II / B-M de acuerdo con la norma europea EN 197-1 [72].



**Figura 3.2** Micrografía MEB del cemento portland compuesto CPC 40 tal como se recibió.

#### 3.2.1.1 Proceso de molienda

Se sometió al proceso de molienda, utilizando un molino de bolas planetario PM 100 modelo RETSCH, con una capacidad de volumen máximo de 500 ml, una velocidad de 650 rpm y la posibilidad de rotación en dos direcciones. Tanto el vial como los medios de trituración fueron de acero y se usaron bolas de 5/8" y 1/2" como medio de trituración. El principio de funcionamiento del molino de bolas está basado en que la rueda principal gira en sentido contrario al recipiente de molienda, con una relación de velocidades de 1 a 2. La diferencia de velocidades entre ambos

dispositivos produce una serie de fuerzas de choque y fricción, liberando una gran cantidad de energía dinámica que se traduce en la trituración de la muestra. Este modelo de molino presenta un contrapeso que permite regular el centro de gravedad del vial, en función de la carga colocada dentro del recipiente.

Teniendo en cuenta el tamaño inicial de los medios de molienda como una constante (1/2" de diámetro), tres factores que influyen significativamente en el proceso de molienda se consideraron en el presente estudio: Factor A: la relación bola-muestra (b/s), Factor B: velocidad de molienda (rpm) y Factor C: tiempo de molienda (h). En este proceso se aplicó un diseño experimental factorial fraccionario en dos niveles de intensidad, alto (+) y bajo (-) a cada factor. el número de combinaciones entre los parámetros de molienda en la presente investigación fue  $R^k$ , donde R representa el número de niveles de intensidad tomados por cada factor (2 en este caso), y k el número de factores involucrados (k=3). Los niveles más bajos (-) fueron: A = 3/1, B = 200 rpm y C = 1 hora. Los niveles altos (+) fueron: A = 10/1, B = 500 rpm y C = 6 horas. los factores para cada experimento y el nivel de muestra correspondiente se presentan en la Tabla 3.1. Los ocho procesos de molienda se realizaron mediante molienda en seco. En este estudio el parámetro que representa a la variable de salida fue el tiempo de molienda. Una vez evaluadas todas las combinaciones iniciales, se identificaron los factores que tuvieron los mayores efectos sobre la molienda y se hicieron nuevas combinaciones. También se incluyó una combinación de medios de molienda con dos diferentes diámetros de bolas (1/2" y 5/8"). En los procesos finales de molienda, se añadieron unas pocas gotas de alcohol isopropílico (1.5 ml / 255 g) como agente dispersante para evitar la aglomeración que se presentó en las pruebas iniciales.

**Tabla 3.1** Matriz de diseño experimental para los parámetros de molienda, empleando un diámetro de los medios de molienda de 1/2"

Peso muestra (g)	Muestra ID	A (b/m ratio)	B (hrs)	C (rpm)
55.00	PC1	3/1(-)	1 (-)	200 (-)
16.50	PC2	10/1(+)	1(-)	200 (-)
55.00	PC3	3/1(-)	6(+)	200 (-)
16.50	PC4	10/1(+)	6(+)	200 (-)
55.00	PC5	3/1(-)	1(-)	500 (+)
16.50	PC6	10/1(+)	1(-)	500 (+)
55.00	PC7	3/1(-)	6(+)	500 (+)
16.50	PC8	10/1(+)	6(+)	500 (+)

La dirección de rotación del vial se cambió cada hora y la molienda se interrumpió durante cinco minutos para evitar el sobrecalentamiento del vial. Como resultado, el tiempo total de trituración para el nivel alto fue de 6 horas y 30 minutos. La muestra se colocó luego en un horno a 100 ° C para eliminar todo el alcohol residual, después de lo cual se caracterizó por difracción de rayos X, difracción láser y MEB, verificando la composición, el TPP y la aglomeración.

### 3.2.1.2 Energía consumida por el equipo de molienda

También se evaluó la energía consumida por el equipo de molienda (PBM) para cada proceso de molienda que produjo un tamaño promedio de partícula submicrométrica. Se usó un analizador de armónicos y energía NANOVIP Plus para medir la potencia, el cual se muestra en la Figura 3.3. Este parámetro permitió evaluar el proceso con mínimo consumo de energía.



**Figura 3.3** Analizador de armónicos empleado para medir la potencia.

### 3.2.1.3 Caracterización del cemento anhidro

La identificación mineralógica del cemento se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un modelo Bruker D8 ADVANCE DAVINCHI con radiación  $\text{CuK}\alpha$ . El análisis

se realizó con radiación monocromática en un monocromador de grafito, exploración de 20 a 85 grados ( $2\theta$ ), un tamaño de paso de 0.02 grados y un paso con tiempo continuo de 0.06 segundos.

El tamaño promedio de partícula (TPP) de todos los cementos se midió en un equipo 100Q LS BECKMAN COULTER, aplicando el principio de difracción láser, que supone que las partículas son esféricas. De acuerdo con la literatura, esta técnica proporciona resultados aceptables [73] mediante proceso en seco. Además, los datos se verificaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La muestra se colocó en un horno a 105°C durante una hora antes de someterse a la prueba.

El análisis de imágenes MEB se realizó utilizando el software LINCE. Se midieron más de 600 partículas en cada imagen MEB, obteniéndose el tamaño de partícula promedio a través de un proceso estadístico de datos. La aglomeración de partículas para los diferentes procesos de molienda se analizó mediante MEB, utilizando un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo FESEM por sus siglas en inglés, con un equipo JEOL JSM 7600F. Se determinó el área superficial específica ASE mediante el método BET, empleando un analizador Quantasorb Jr. (QUANTACHROME CORP.), que permite la adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido en un modo de flujo dinámico. Esta técnica se aplicó al cemento ultrafino de tamaño promedio submicrométrico, obtenido mediante la combinación de parámetros óptimos, así como a la muestra de control de CPC40 de cemento Portland.

También se determinó la densidad, tanto del cemento de control como del ultrafino de TPP submicrométrico, mediante el empleo de un equipo AccuPyc 1330 Pycnometer, Micromeritics, [74] que funciona con la aplicación del principio de Boyle Mariotte, que representa una de las leyes de los gases ideales que relaciona el volumen y la presión de una cierta cantidad de gas mantenida a temperatura constante. En el picnómetro de helio los átomos de Helio son esféricos con diámetros entre 0.20 y 0.23 nm, sin presentar fuerzas de Vander Waals, por lo que se elimina casi en su totalidad la adsorción del gas en la superficie de los sólidos, pudiendo los átomos penetrar en poros de tamaño inferior a 0.30 nm [75].

### 3.2.2 Cemento hidratado

Una vez obtenido el cemento ultrafino mediante el proceso de molienda, se determinaron la consistencia normal y el tiempo de fraguado para los diferentes cementos, así como al de control. Para la determinación de la consistencia normal y tiempo de fraguados se utilizó el aparato Vicat y los procedimientos se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ASTM C 187 [76].

### 3.3 Zirconia estabilizada con Itria

#### 3.3.1 Síntesis y caracterización de la zirconia estabilizada con Itria 7.5ysz

El oxiclورو de circonio octa-hidratado (Sigma-Aldrich, pureza 99%) y óxido de itrio (Sigma-Aldrich, pureza 99,9%), se usaron como materia prima en el proceso de síntesis. El óxido de itrio se disolvió en ácido clorhídrico y agua. Después de que las sales se hidrolizaran, la suspensión se secó por pulverización y los agregados esféricos nano estructurados obtenidos se calcinaron a 650° C, 1000° C y 1300° C, en un horno a temperatura de calentamiento controlada. Las características de los materiales utilizados como materias primas se muestran en la Tabla 3.2.

**TABLA 3.2.** Materias primas utilizadas en la síntesis por sol gel.

Materia prima	Pureza %	Fórmula química	Peso molecular g/mol
<b>Oxicloruro de zirconio octa-hidratado</b>	99	ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	322,25000
<b>Oxido de ytrio</b>	98	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225,81000
<b>Ácido clorhídrico</b>	-	HCl	36,46094
<b>Agua</b>	Desionizada	H <sub>2</sub> O	18,01528

La identificación de fase se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), en un equipo BRUKER, modelo D8 ADVANCE DAVINCHI de radiación CuK $\alpha$ . Los análisis se realizaron utilizando radiación monocromática de rayos X con monocromador de grafito escaneando de 20 a 85 (2 $\theta$ ) grados, con un tamaño de paso de 0.02 grados y un tiempo continuo por paso de 0.06 segundos. Además, la microestructura y el tamaño de partícula se analizaron por microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM), en un microscopio JEOL JSM 7600F. El proceso de trituración de la Zirconia estabilizada con Itria se llevó a cabo utilizando un molino planetario de bolas (MBP), modelo RETSCH PM 100, capacidad máxima en volumen de 500 ml



y velocidad de 650 RPM, con posibilidad de rotación en ambos sentidos. El diámetro de bolas utilizado para este estudio fue de 3/8".

La Zirconia estabilizada con Itria, dopada a  $x$  mol%  $YO_{1.5}$  ( $x = 7.5$ ) en su fase no transformable  $t'$ , se sintetizó mediante la técnica de sol gel. La suspensión resultante se sometió a secado por pulverización con un mayor y menor grado de precipitación, dando como resultado dos tipos de suspensiones: con precipitación inducida y con precipitación natural. Con el fin de determinar la temperatura de calcinación, el tratamiento térmico se llevó a cabo a tres temperaturas de calcinación, 650°C, 1000°C y 1300°C, evaluadas de ese modo. El grado de sinterización, el tamaño de partícula, así como la fracción de volumen de la fase monoclinica se estimaron a partir de los resultados de MEB y DRX.

### *3.3.1.1 Técnica sol-gel con precipitación inducida*

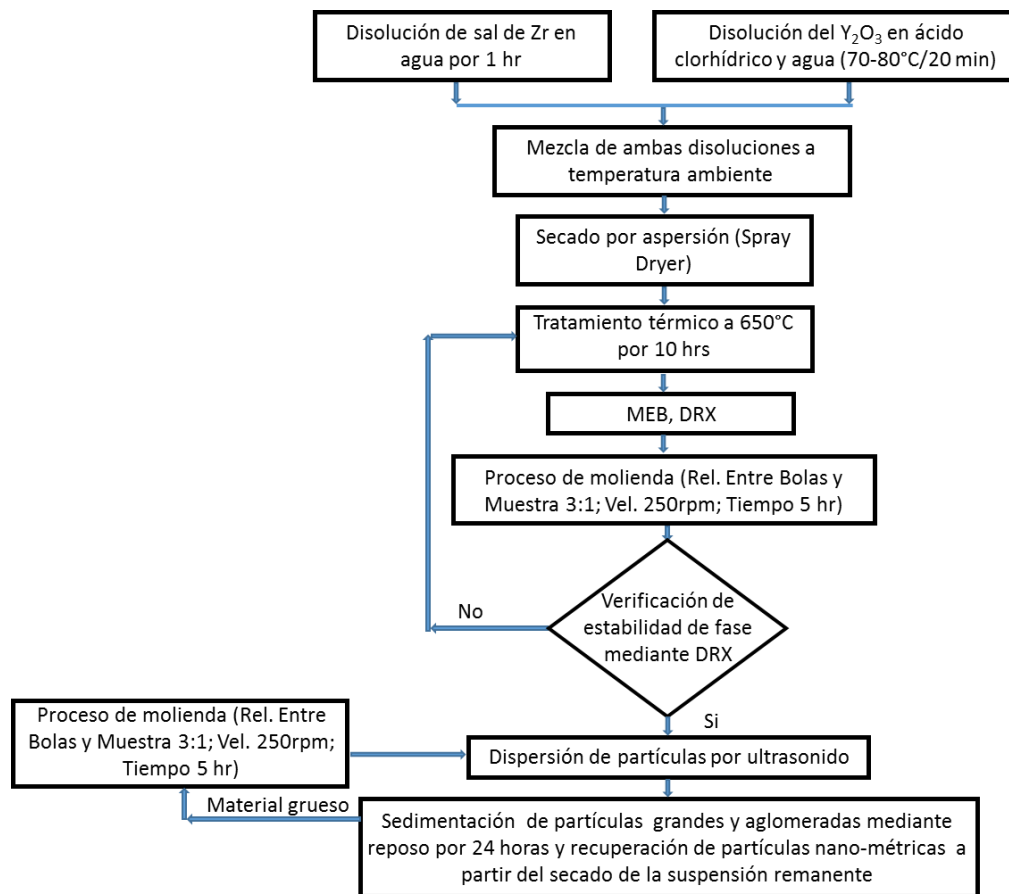
El óxido de itrio se disolvió primero con ácido clorhídrico y agua a una temperatura de 70°C, por otro lado, el oxiclورو de zirconio se disolvió con agua durante 15 minutos y luego se añadieron ambas soluciones con agitación continua, luego 25% en peso de hidróxido de amonio se añadió gota a gota para evitar la aglomeración y controlar el pH, manteniendo el pH aproximadamente a 7. La suspensión se sometió a un proceso de secado por pulverización, y luego la muestra se sometió a tratamiento térmico a 1000°C y 1300°C durante una hora. En ambos casos, la velocidad de calentamiento fue de 5°C / min [59].

### *3.3.1.2 Técnica sol-gel con precipitación natural*

En este proceso, después de disolver ambas sales en agua, la solución se secó por pulverización y el polvo obtenido se sometió a tratamiento térmico a 650°C, 1000°C y 1300°C. La muestra tratada térmicamente a 650°C se mantuvo durante 10 horas y para las muestras tratadas a 1000°C y 1300°C durante solo una hora, manteniendo en ambos casos la velocidad de calentamiento a 5°C por minuto. A baja temperatura, por encima de 300°C, se presenta la transformación de la fase amorfa en la fase tetragonal metaestable. Aunque esta fase es estable a un rango de temperatura entre 1100°C y 2370°C, se obtiene a baja temperatura debido a la gran pérdida de agua estructural del amorfo [77]. Después de la síntesis de ZrO<sub>2</sub> estabilizado con Itria, la morfología y la composición de fase se estudiaron mediante MEB y DRX.

### 3.3.2 Caracterización de los polvos

Los productos sintetizados con tratamiento térmico a  $650^{\circ}\text{C}$  se caracterizaron por DRX y MEB, para verificar la estabilidad de la fase  $t'$ , el grado de sinterización y el tamaño de partícula. El polvo obtenido después del secado por pulverización se sometió a un proceso de molienda por MBP con los siguientes parámetros de molienda: relación en peso entre bolas y muestra de 3: 1, velocidad de 200 rpm y tiempo de 5 horas, obteniendo un tamaño de partícula nanométrico. Después del proceso de molienda, los polvos se caracterizaron nuevamente por DRX y MEB y en función de la proporción de la fase monoclinica obtenida se sometió a un segundo tratamiento térmico, con el mismo procedimiento que el primero para disminuir la cantidad de fase monoclinica. Los pasos del proceso metodológico para la síntesis de Zirconia estabilizada con Itria en la fase  $t'$  con tratamiento térmico a  $650^{\circ}\text{C}$  y tamaño de partícula nanométrica, se pueden observar en el diagrama de bloques de la Figura 3.4



**Figura 3.4** Diagrama de Procedimiento Experimental para síntesis, molienda y caracterización de la fase Zirconia estabilizada con Itria ( $t'$ ) a sometida a tratamiento de térmico  $650^{\circ}\text{C}$ .

La fracción de volumen de la fase monoclinica se determinó empleando metodología propuesta en la literatura. Los picos  $t'(111)$ ,  $m(111)$  y  $m(111)$  son usados para obtener la fracción de volumen de la fase monoclinica  $v_m$ , la cual fue determinada de acuerdo con las ecuaciones siguientes (3.1) y (3.2) [78-80]

$$v_m = \frac{1.311x_m}{1 + 0.311x_m} \quad (3.1)$$

Donde  $x_m$  es la relación de la intensidad integrada y se determina con la ecuación 3.2

$$x_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t'(111)} \quad (3.2)$$

$I_m$  intensidad de las fases monoclinica.

$I_t'$  intensidad de la fase tetragonal no transformable.

### 2.3.3 Determinación de la variación del potencial Z en función del PH

La determinación del Punto Isoeléctrico PIE de las nanopartículas de Zirconia estabilizada con Itria en fase tetragonal  $t'$  se realizó con equipo marca Colloidal Dynamics ZetaProbe Analyzer (Figura 3.5) [81]. El rango de pH en la prueba fue de 4.79 a 12.98, las concentraciones de nanopartículas variaron de 2.00 a 1.95 por ciento y la base titulante utilizada fue hidróxido de sodio NaOH, lográndose una variación de conductividad eléctrica de 0.216 ms/cm a 3.66 ms/cm.



**Figura. 3.5.** Equipo de medición de potencial Zeta y conductividad eléctrica [81]

### 3.4 Lechadas de las diferentes mezclas

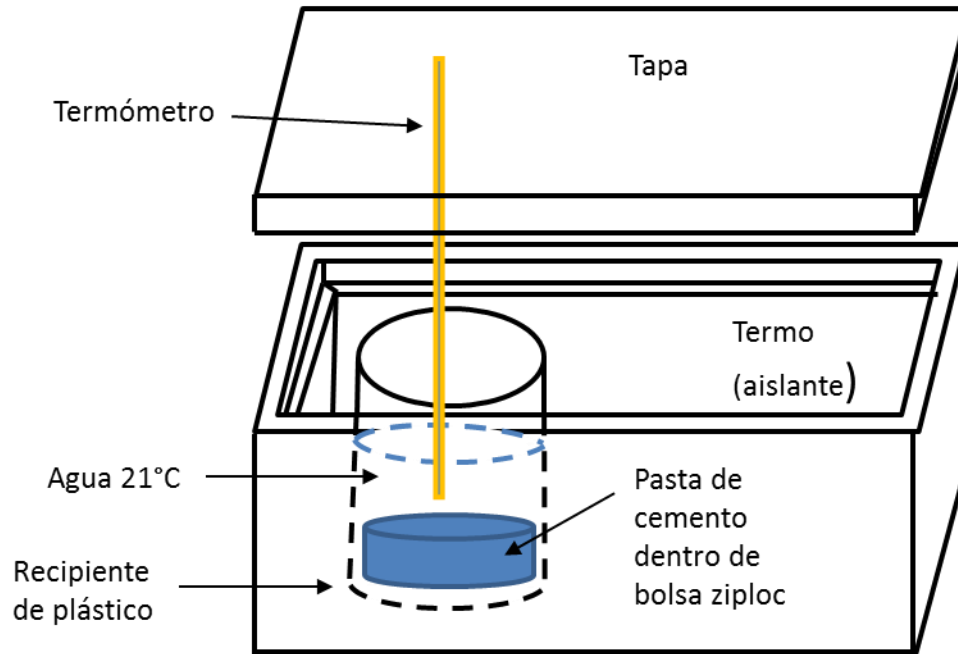
#### 3.4.1 Tiempo de fraguado del cemento

Se elaboraron diferentes mezclas de lechada (pasta de cemento) y morteros, todas con diferentes adiciones de nanopartículas de 7.5YSZ, variando de 0 a 1%, caracterizando tanto en estado fresco como en estado endurecido a cada una de ellas. A las pastas de cemento en estado fresco, de cada una de las combinaciones, así como al cemento tal y como se recibió se les determinó la Consistencia normal y tiempo de fraguado inicial y final de acuerdo con la normatividad ASTM C 187 – 11E1 [76].

#### 3.4.2 Evolución de la temperatura durante el proceso de fraguado

Mediante el empleo de un termo, al cual se le adaptó un termómetro, se midió la variación de temperatura en el tiempo para cada una de las pastas de cemento: CPC 40 de control, CPC 40 submicrométrico, CPC 40 con adición de 0.5% de nanopartículas y CPC 40 submicrométrico con adición de 0.5% de nanopartículas. La proporción de agua empleada para cada pasta de prueba corresponde a la Consistencia normal determinada con anterioridad. Las proporciones de las mezclas se muestran en la Tabla 3.3. Primero se pesó el agua a temperatura de 19 °C y se vertió en el tazón de la mezcladora, posteriormente se pesó el cemento, el cual también se mantuvo a 19°C y se adicionó sobre el agua e inmediatamente después se sometió a proceso de mezclado durante 30 segundos a velocidad media, después se desprendió la pasta de cemento de la paleta y las paredes con una espátula (en un tiempo no mayor a 15 segundos) para posteriormente someterlo a mezclado por 60 segundos a velocidad media. Este procedimiento coincide con el proceso de elaboración de pastas para tiempo de fraguado y consistencia normal acorde con la norma ASTM C 187-11E1 [76]. Posteriormente se introdujo la pasta de cemento a una bolsa de plástico tipo Ziploc para posteriormente introducirlo a un recipiente con 250 ml de agua a 19°C ( $T_0$ ). Este recipiente a su vez se introdujo al termo, se colocó la tapa y se comenzó a monitorear la temperatura del agua, registrando el intervalo de tiempo entre cada medio grado de incremento de temperatura. El calor desprendido por la reacción exotérmica de hidratación del cemento incrementará la temperatura en la pasta de cemento la cual inicialmente se encontrará a la misma temperatura que el agua ( $T_0=19^\circ\text{C}$ ), definiendo el flujo de calor desde la pasta hacia el agua por conducción. En la Figura

3.6 se muestra el mecanismo del dispositivo utilizado para medir el desarrollo de la temperatura durante el proceso de fraguado de la pasta de cemento.



**Fig. 3.6.** Esquema del dispositivo de medición de temperatura empleado

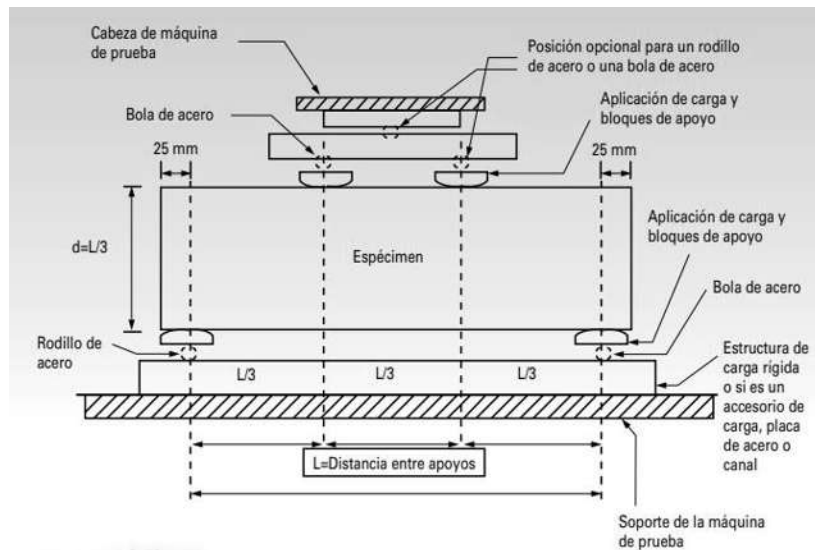
**Table 3.3.** Proporciones de los materiales utilizados para la elaboración de las mezclas de mortero.

Muestra	Relación a/c	Relación A/C	% Nano 7.5YSZ
CO	0.58	1.30	0.00
SM-0.00	0.58	1.30	0.00
SM-0.25	0.58	1.30	0.25
SM-0.50	0.58	1.30	0.50
SM-0.63	0.58	1.30	0.63
SM-1.00	0.58	1.30	1.00

Nota: a/c=Relación agua/cemento; A/c=Relación Arena/cemento; 7.5YSZ=Zirconia estabilizada con Itria

### 3.4.3 Caracterización

A los morteros endurecidos se les caracterizó mecánicamente obteniendo el módulo de ruptura MR, también denominado resistencia a tensión por flexión, utilizando la técnica de flexión en cuatro puntos de acuerdo a la norma NMX-C191-ONNCCE [82,83], la prueba se realizó utilizando una maquina universal, marca Zwick / Roell de Zwick GmbH Co. cuyo principio de funcionamiento se presenta en la Figura 3.25 en probetas de 2.5 cm de ancho, 2.5 cm de alto y 10 cm de largo.



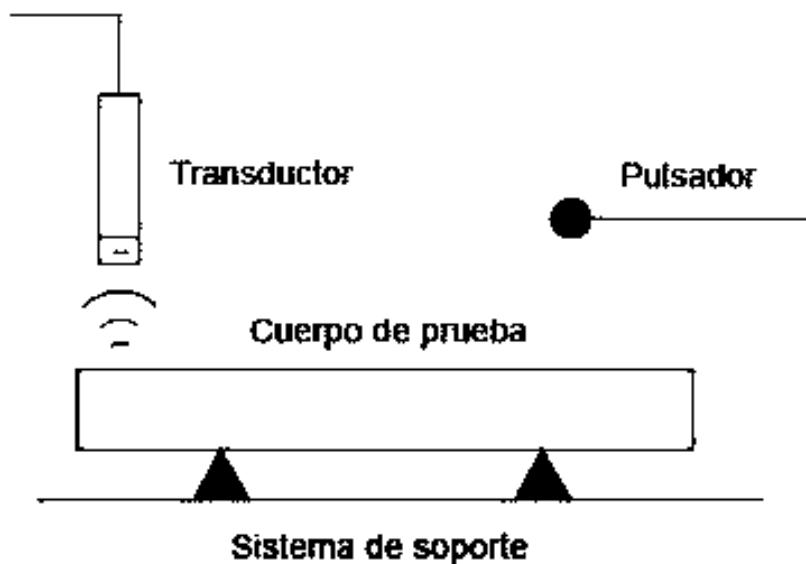
**Figura 3.7.** Dispositivo de prueba del Módulo de Ruptura [MR]

La resistencia a la compresión  $f'_c$ , se determinó en cubos de 5 X 5 X 5 cm de acuerdo con la norma NMX-C486-ONNCCE-2014 [84], empleando una prensa hidráulica marca ELVEC, modelo E659-2, análoga para ensaye a compresión, alcance de medición 120 toneladas, bomba con válvula regulable de aplicación de carga; manómetro Helicoid. Como la que se muestra en la Figura 3.8



**Figura 3.8.** Prensa hidráulica Marca ELVEC, utilizada para prueba de compresión de cubos.

La tenacidad a la fractura total de las probetas de pasta de cemento y mortero se determinó mediante el cálculo del área bajo la curva fuerza-deformación obtenida con la prueba de MR, descrita en la figura 3.7 [85]. Asimismo, se determinó el Módulo de Young, de cada uno de los morteros mediante la prueba sónica utilizando un equipo marca Grindosonic. Para cada una de las combinaciones se elaboraron 3 probetas de prueba, obteniéndose el promedio de los resultados. El principio de funcionamiento del equipo es denominado método de excitación por impulso, el cual se puede apreciar en la Figura 3.9.



**Figura 3.9.** Esquema básico del posicionamiento de la muestra para medir la frecuencia de resonancia flexional usando el método de excitación por impulso.

Tanto las pastas de cemento como los morteros de prueba fueron analizados mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, por sus siglas en inglés, FESEM, usando un microscopio JEOL JSM 7600F, y la técnica de Difracción de Rayos X, DRX, empleando un equipo Bruker modelo D8 ADVANCE DAVINCHI con radiación  $\text{CuK}\alpha$ .



## CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por todas las pruebas y análisis realizados se han ordenado de acuerdo con la metodología general presentada en el capítulo anterior; partiendo de la síntesis de la zirconia estabilizada con itria 7.5YSZ y su caracterización, para después continuar con la caracterización de los componentes de las pastas de cemento y morteros de prueba. Una vez presentados los resultados de la caracterización de los componentes, se presentan los resultados de la caracterización de las pastas de cemento y mortero elaborados, concluyendo con el correspondiente análisis de resultados y discusión de estos, considerando propiedades mecánicas, tales como resistencia a la compresión, módulo de ruptura, tenacidad y módulo de Young. Asimismo, se presentan resultados de difracción de rayos X, tanto de las pastas de cemento como de los morteros de prueba, correlacionando estos resultados con las propiedades mecánicas y con la microestructura encontrada mediante análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB). También se correlacionan las propiedades y características de las partículas nanométricas adicionadas y las propiedades de tiempo de fraguado de las pastas de cemento modificadas por la adición de nanopartículas. Por último, en la discusión de resultados se considera los resultados encontrados en la literatura consultada para esta investigación.

### 4.1 Síntesis de la Zirconia estabilizada con Itria (7.5YSZ)

La Figura 4.1 muestra el patrón de difracción de muestras con composición de 7.5YSZ con un 7.5% mol de  $YO_{1.5}$  obtenido a partir de la síntesis de sol-gel con y sin precipitación inducida; En ambos casos, las muestras fueron calcinadas a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora. Este patrón corresponde a la fase tetragonal no transformable denominada  $t'$ , lo que se confirma con la presencia de los picos de difracción en el rango de  $70^{\circ}$  a  $77^{\circ}$  de  $2\theta$ , donde están presentes las reflexiones características de los planos  $(004) t'$  y  $(400) t'$ , que diferencian esta fase de la cúbica, concordando con Dana L. Trejo [59]. Esta composición es muy cercana al contenido mínimo aceptable de Itria sin transformación presente a la fase monoclinica, de acuerdo con Schaedler y col. [86]. Por otro lado, los resultados de DRX de las muestras obtenidas a partir de la síntesis por sol-gel sin precipitación inducida y a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  con permanencia de 1, 5 y 10 h, se presentan en la Figura 4.2a. En la Figura 4.2b se puede observar el detalle del pico de mayor intensidad de la fase  $t'$  para un tiempo de calcinación de 10 horas y se identifican muy levemente los picos de la fase

monoclínica. La difracción de rayos X revela que la fase deseada (t') se obtiene por ambos métodos; sin embargo, a todas las temperaturas de calcinación, se encontró la fase monoclínica, excepto en muestras tratadas térmicamente a 1000°C y 1300°C y sin precipitación inducida, como se puede ver en la Tabla 4.1, que muestra la fracción de volumen de la fase monoclínica para todas las muestras.

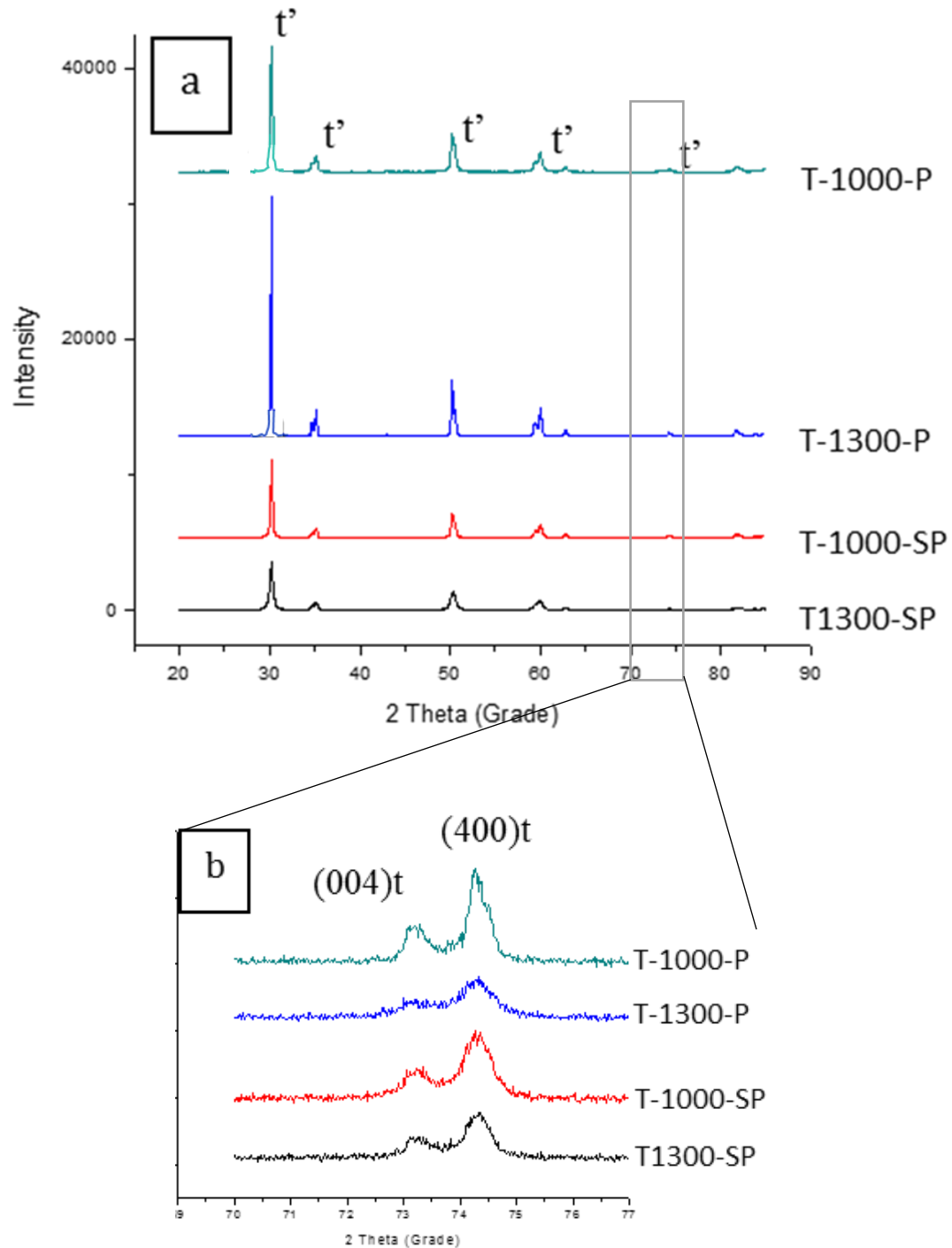
En la Tabla 4.1 también se puede observar que la fase t' de la muestra calcinada a 650°C bajo un proceso de molienda de baja energía presentó una transformación a la fase monoclínica, aumentando la fracción de volumen de esta fase de 5.5% a 42.7%. Se puede deducir de lo anterior que, si una muestra calcinada a una temperatura más alta se somete a un proceso de molienda, sería necesario aumentar la energía suministrada en el proceso para obtener el tamaño de partícula nanométrica. Esto se debe a la formación de cuellos de sinterización, como se muestra en las Figuras 4.3 y 4.4. También se observa que, para los procesos de síntesis de precipitación natural y calcinado a 1000 ° C y 1300 ° C, no aparece la fase monoclínica, además de presentar un mayor grado de sinterización, debido a una distribución más homogénea de los mismos. Los diámetros más pequeños se obtuvieron secando directamente los primeros productos de condensación, en mayor grado que en el caso de la síntesis con precipitación inducida. En este caso, es evidente que se requiere más energía de molienda para obtener el tamaño nanométrico.

**Tabla 4.1** Fracción de volumen de la fase monoclínica

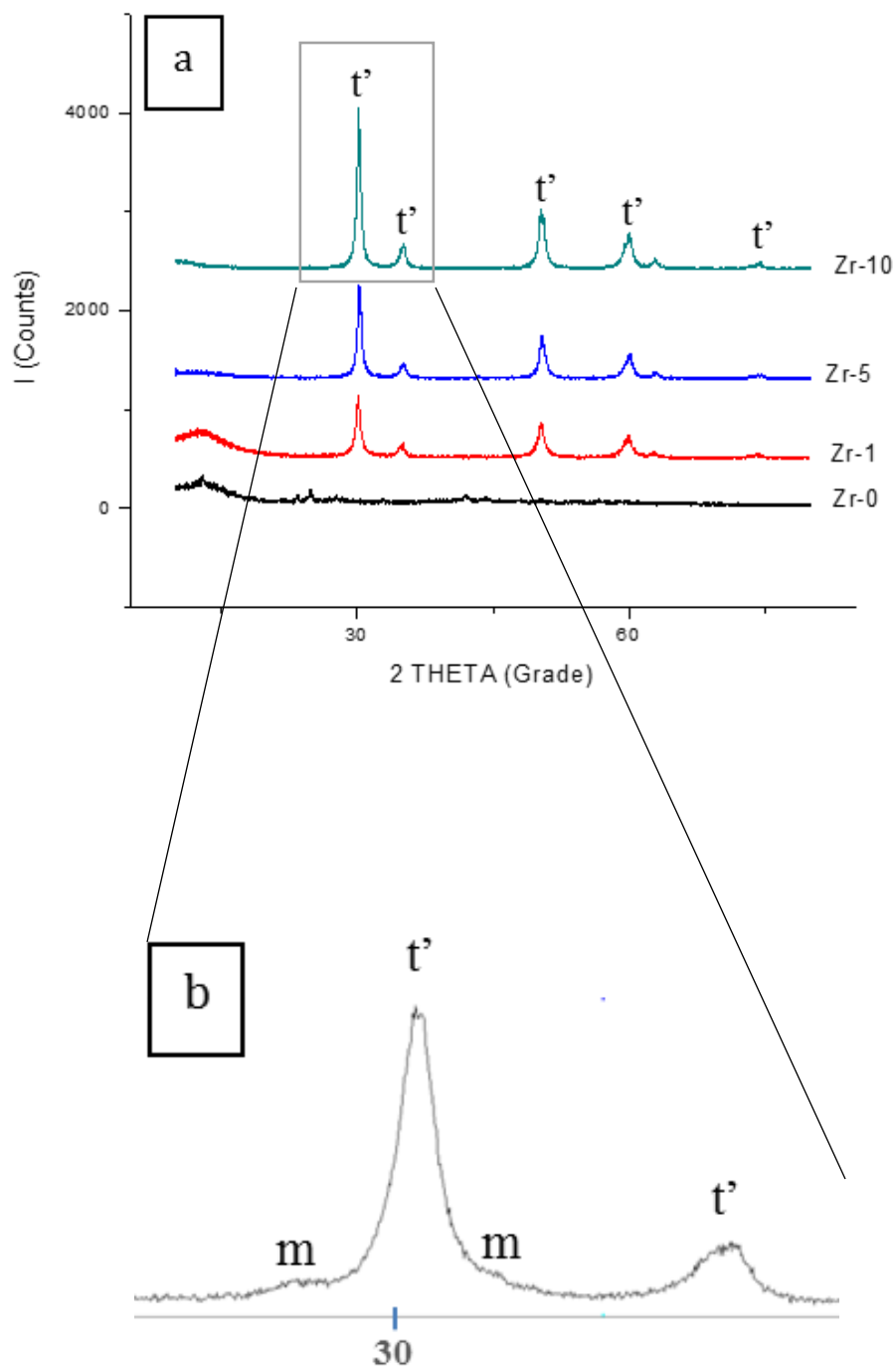
Muestra	Zr-10 Antes de molienda	Zr-10 Después de molienda	Zr-10 Calcinada después de molienda	T-1000-P	T-1000-SP	T-1300-P	T-1300-SP
Fracción de Volumen de la fase Monoclínica (%)	5.5	42.7	9.5	4.3	0	2.1	0

T-1000-P y T-1300-P temperatura de 1000°C y 1300°C en proceso con precipitación inducida

T-1000-SP y T-1300-SP, temperatura de 1000°C y 1300°C en proceso sin precipitación inducida

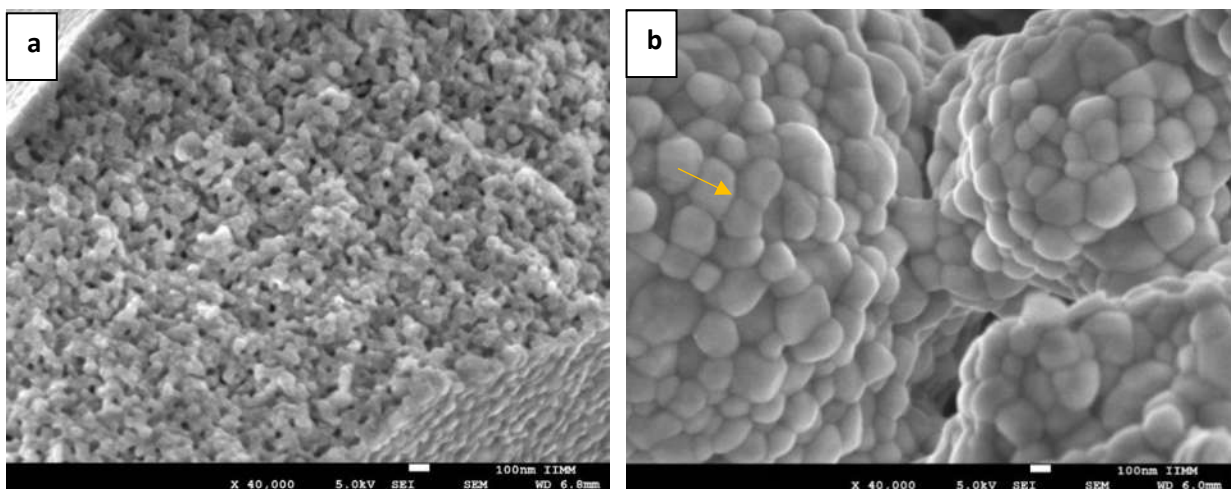


**Figura 4.1** Patrones de difracción de RX de la Zirconia estabilizada con Itria en fase  $t'$ , a) Patrón de difracción de la fase  $t'$  de Zirconia estabilizada con Itria y b) Detalle en el rango de  $70^\circ - 77^\circ$  de  $2\theta$ . (T=Temperatura, P=Con Precipitación y SP= Sin Precipitación)

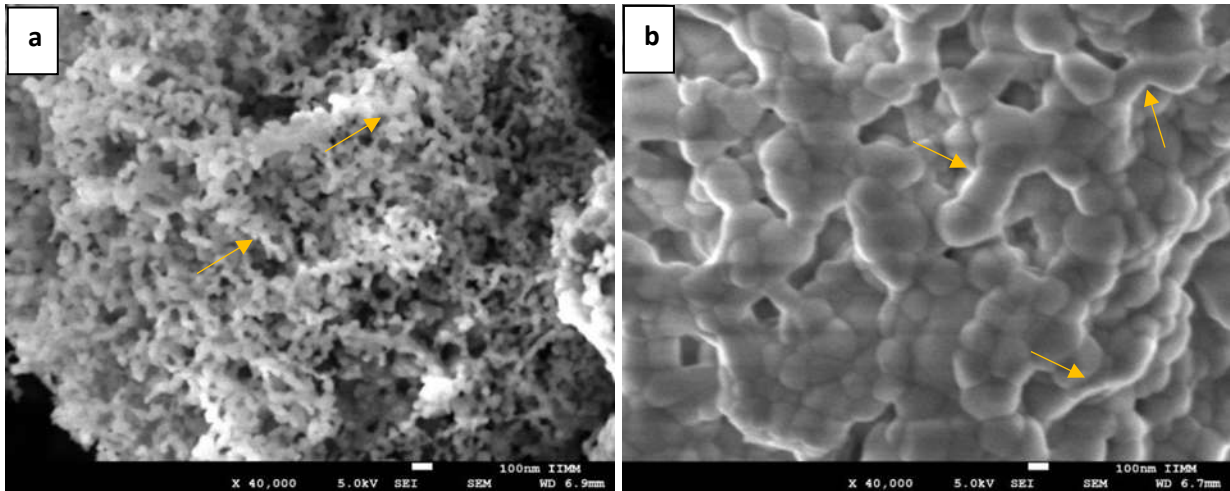


**Figura 4.2** Patrones de DRX de la Zirconia estabilizada con Itria **a)** fase  $t'$  sintetizada por técnica sol-gel sin condensación y calcinado a  $650^\circ\text{C}$  con una permanencia de 1, 5 y 10 h, **b)** detalle entre  $26^\circ$  y  $35^\circ$  de  $2\theta$  para Zr-10, mostrando la posición de los picos de fase monoclinica.

Las micrografías MEB en las figuras 4.3 y 4.4 muestran la morfología de los polvos obtenidos mediante secado por pulverización y calcinados a 1000 ° C y 1300 ° C. Se puede observar en los aglomerados el tamaño de partícula nanométrica desarrollado a partir del secado por pulverización y sinterizado parcialmente por el proceso de calcinación. También se observa una diferencia en la morfología de los productos de calcinación debido a que el método de sol-gel con precipitación natural produce un material con menor empaquetamiento, con menor grado de sinterización, mientras que con el método sol-gel, con precipitación inducida, se obtuvo un material con mayor grado de sinterización. En micrografía de la Figura 4.4, se observan cuellos de sinterización bien definidos formados entre las partículas, los cuales son indicados por flechas, mientras que en la micrografía de la Figura 4.3, se observa que las partículas se encuentran bien empaquetadas, pero, no se observa indicio de sinterización entre las mismas. Se obtuvieron polvos endurecidos a ambas temperaturas de calcinación, 1000 ° C y 1300 ° C, en ambos procesos, sol-gel con precipitación natural y sol-gel con precipitación inducida. Se puede concluir que la homogeneidad en la solución y el menor tamaño de los primeros productos de condensación para el proceso con precipitación natural son factores importantes que disminuyen la tendencia a la formación de cuellos de sinterización.

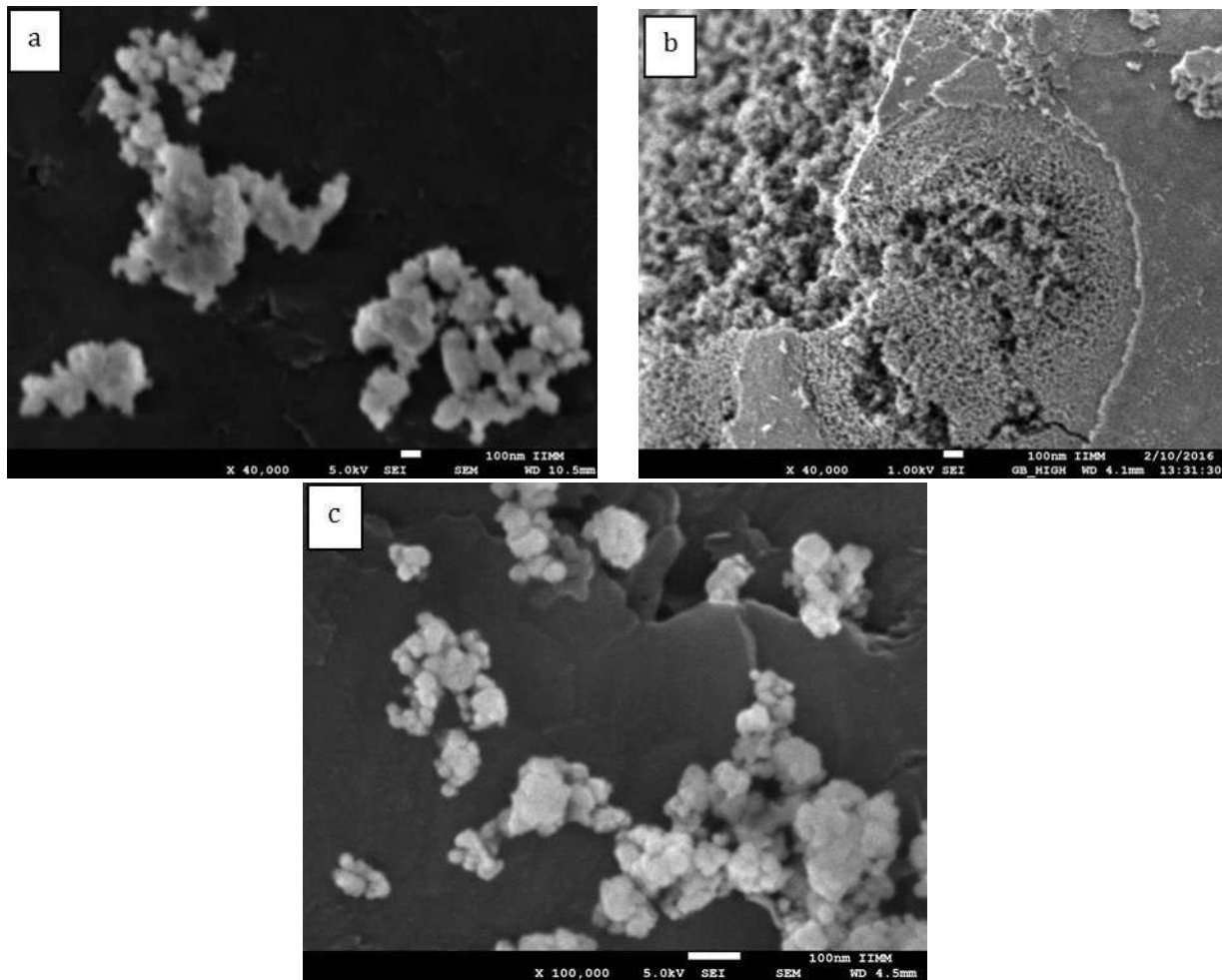


**Figura 4.3** Micrografías MEB de la Zirconia estabilizada con Itria en fase t', sintetizada mediante la técnica sol-gel con precipitación natural, calcinada a) 1000°C y b) 1300°C.



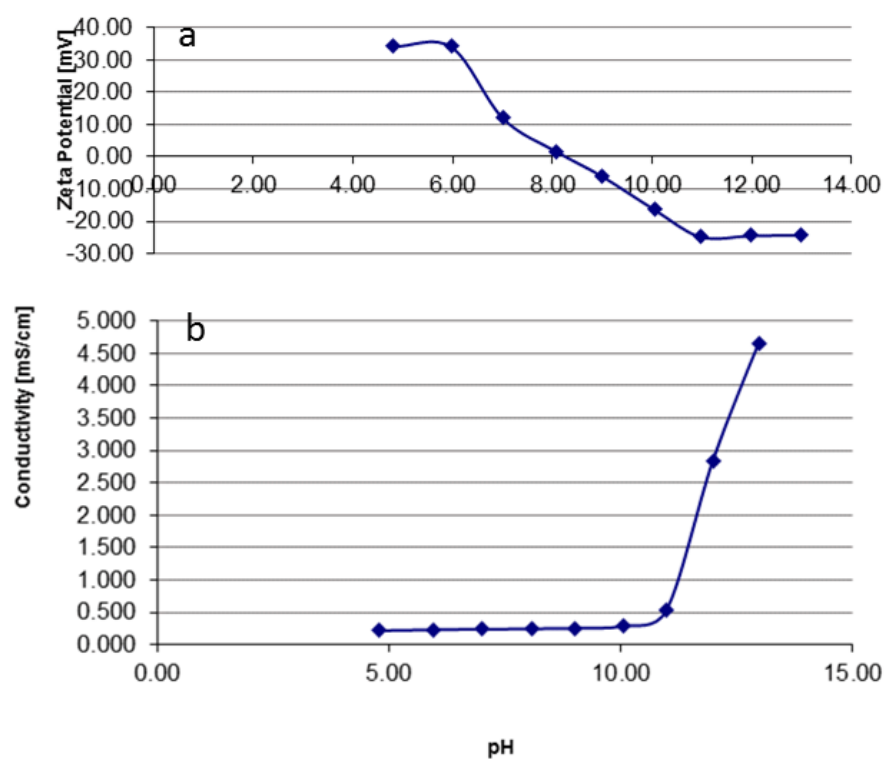
**Figura 4.4** Micrografías MEB de Zirconia estabilizada con Itria en fase t', sintetizada mediante la técnica sol-gel con precipitación inducida (formación de cuellos): **a)** 1000°C y **b)** 1300°C.

En el caso de las muestras sintetizadas por el proceso sol-gel con precipitación natural y calcinadas a 650 ° C, también se obtuvo la fase t', pero con la formación de fase monoclinica, a diferencia de las muestras calcinadas a mayor temperatura con el mismo proceso, las micrografías obtenidas por MEB de la Figura 4.5, muestran que la formación de cuellos por sinterización parcial es menor a baja temperatura, lo que indica que este material será más fácil de moler que el calcinado a mayor temperatura, no obstante, se observa una mayor fracción de volumen de la fase monoclinica. Cuando se sometió al proceso de molienda se presentó la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica, por lo que se requirió de un tratamiento térmico durante 10 horas a 650°C después del proceso de molienda, recuperando nuevamente parte de la fase tetragonal, sin embargo, el aumento en la fracción de volumen de la fase monoclinica después del proceso de molienda, antes y después de la calcinación, fue superior al 70%, como se muestra en la Tabla 4.1.



**Figura 4.5** Evolución de la fase 7.5YSZ en el proceso de calcinación y molienda: **a)** polvo calcinado durante 10 horas a 650°C después del secado por pulverización, **b)** polvo obtenido con molienda durante 5 horas a 250 rpm y medios de molienda con diámetro de 3/8" y **c)** polvo nanométrico recuperado por proceso de sedimentación después del segundo proceso de calcinación a las 10 h.

Una vez obtenidos los polvos con el tamaño nanométrico, se determinó la variación del potencial Z en función del pH además de la conductividad eléctrica de las nanopartículas 7.5YSZ. En la Figura 4.6(a) se puede observar que las nanopartículas de 7.5YSZ presentan el PIE cercano a 8, lo cual es congruente ya que algunos autores reportan que la  $ZrO_2$  (monoclínica) tiene un PIE igual a 7 y la Itria de 8.7. [87,88]. Como se observa en la Figura 4.6a, para pH superior 11, las nanopartículas adquieren carga negativa muy intensa ( $\sim 25mV$ ) llegando a su máxima capacidad de adsorción de aniones, por lo que a partir de ese momento comienza a crecer la concentración de aniones libres, para el caso de iones  $OH^-$ , generando un electrolito y por ende incrementando la conductividad eléctrica de la suspensión (Figura 4.6b).



**Figura 4.6 a)** Potencial Z y **b)** Conductividad eléctrica de las nanopartículas de 7.5YSZ

#### 4.2 Proceso de molienda del cemento portland

Como ya se mencionó en el apartado de metodología, el cemento que se utilizó para la investigación fue el denominado por la norma NMX-C-424-ONNCCE-2014 como CPC 40, el cual fue caracterizado tal como se recibió, obteniendo su densidad, el área superficial específica ASE, el tamaño de partícula promedio TPP y su consistencia normal, mostrándose los resultados en la Tabla 4.2. Estos resultados fueron comparados con los del cemento sometido a proceso de molienda en seco y discutidos más adelante.

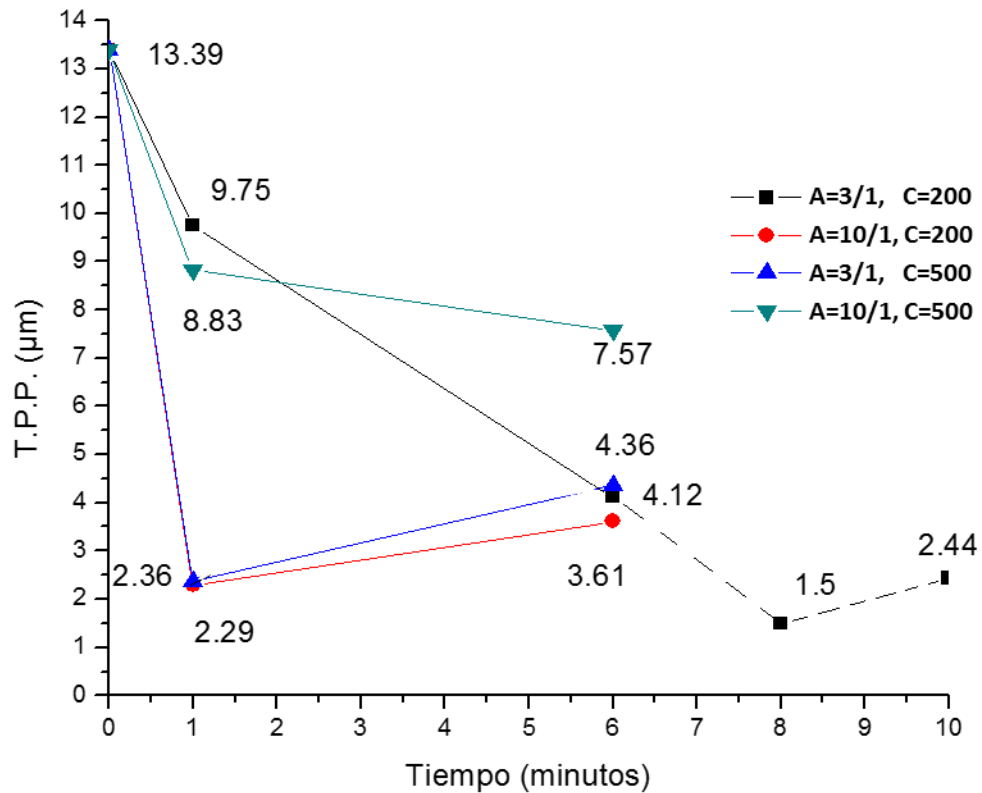
**Tabla 4.2** Propiedades del cemento Portland compuesto CPC 40 (Valores promedio de tres pruebas)

Densidad g/cm <sup>3</sup>	BET Área Superficial Específica (ASE) m <sup>2</sup> /g	TPP (μm)	Tamaño máximo de partícula μm	Consistencia Normal %
3.13	1.718	13.45	40	26.45



#### *4.2.1 Tamaño de partícula promedio TPP*

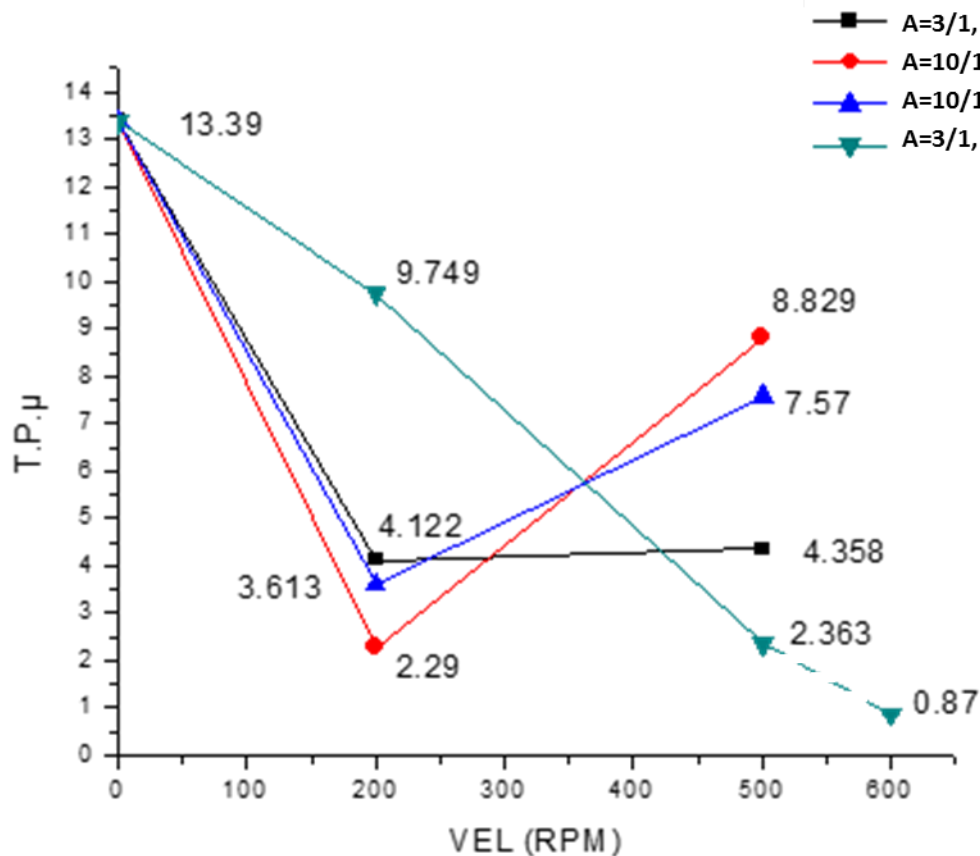
Para evaluar los diferentes procesos de molienda de acuerdo con la Tabla 3.1 mostrada en el capítulo 3, se relacionó el TPP con respecto al tiempo (factor B) para cada combinación de los dos factores restantes A (relación bolas/muestra) y C (Velocidad); y el TPP respecto a la velocidad (factor C), para cada combinación de los dos factores restantes A y B, información que se presenta en las Figuras 4.7 y 4.8, respectivamente. Se puede observar en la Figura 4.7 que para las combinaciones (A=10/1, C=200), (A=3/1, C=500) y (A=10/1, C=500), con 6 horas de molienda, el TPP crece, mientras que para la combinación (A=3/1, C=200) disminuye. Lo anterior es consecuencia de la aglomeración que las partículas sufren al aumentar la energía en el proceso de molienda, así, se puede decir que los procesos con combinaciones (A=3/1, C=200) representan los de menor energía y los procesos con combinaciones (A=10/1, C=500) corresponden a los de mayor, incrementándose en ese orden la aglomeración de las partículas. Lo anterior, se puede explicar en función de la capacidad de aglomeración que las partículas van adquiriendo al disminuir su tamaño, absorbiendo la energía a través de deformaciones en el volumen de los aglomerados, disminuyendo con ello la energía neta destinada al fracturamiento de cada partícula individual. La curva que representa las combinaciones (A=3/1, C=200), de la Figura 4.7, que relaciona el tamaño de partícula promedio y el tiempo de molienda, es la que representa el proceso de molienda más cercano al óptimo para obtener el tamaño submicrométrico sin que se presente aglomeración durante el proceso, lo cual concuerda con lo arriba descrito ya que esta curva es la de menor energía inducida, sin embargo, el costo de no obtener aglomeración para un proceso en seco es el tiempo largo requerido de molienda. Para determinar el comportamiento de este proceso, se evaluó el TPP a mayor tiempo, encontrándose que continúa disminuyendo hasta obtener el tamaño de 1.5  $\mu\text{m}$  en un tiempo de 8 horas, para luego incrementar a 2.44  $\mu\text{m}$  con 10 horas de molienda, lo que significa que, después de 8 horas de molienda comienza la aglomeración de las partículas.



**Figura 4.7** Desarrollo del tamaño de partícula promedio TPP en función del tiempo, de acuerdo con los arreglos de la Tabla 3.1.

En la Figura 4.8 se puede apreciar que la combinación ( $A=3:1$ ,  $B=1$  y  $C=500$ ), presenta una tendencia de disminución del tamaño de partícula con el incremento de velocidad. Por lo anterior se incrementó la velocidad a  $C=600$  rpm, manteniendo la relación bola/muestra ( $A$ ) y el tiempo ( $B$ ) iguales, lográndose un tamaño de partícula submicrométrico, sin embargo, de acuerdo con el análisis por MEB se observó que este arreglo presenta excesiva aglomeración, lo cual es debido a la alta energía producida por las altas velocidades del molino y la condición en seco del proceso. En esta condición, los aglomerados de partículas se adhirieron a las paredes del vial y a los medios de molienda, (Figura 4.9a) recuperándose únicamente las partículas sueltas y teniéndose un rendimiento muy bajo. Al observar al microscopio electrónico de barrido el material aglomerado en las paredes del vial, se distinguen claramente los aglomerados formados (Figura 4.9b). En este proceso de molienda se observó que la temperatura se elevó mucho debido a la alta energía, por lo

que no fue posible mantener de manera continua el proceso de molienda, requiriéndose tiempos largos para enfriar el vial.



**Fig. 4.8.** Desarrollo del tamaño de partícula promedio TPP en función de la velocidad, de acuerdo con las combinaciones de la tabla 3.9.

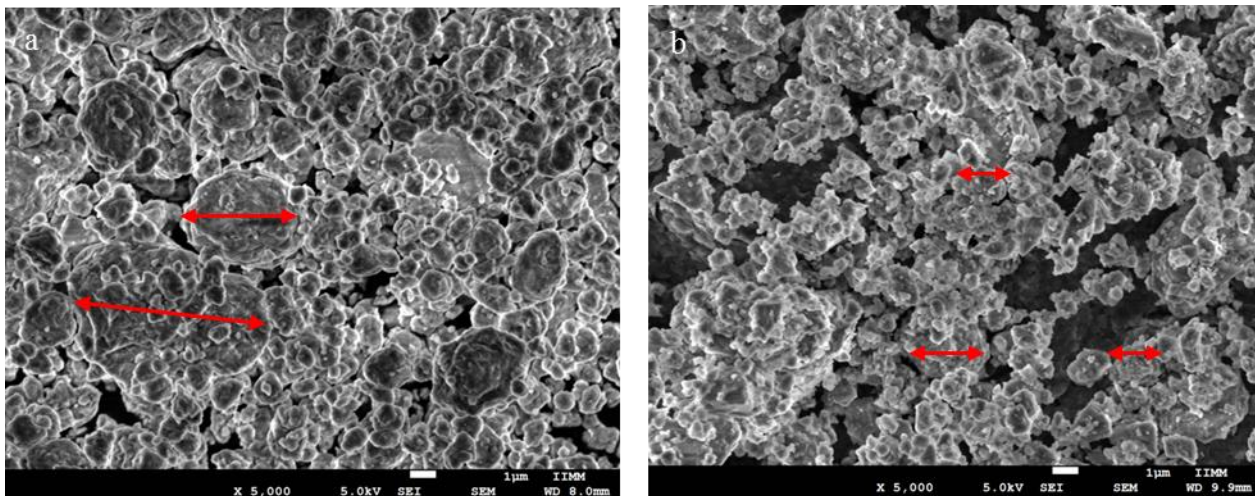
#### 4.2.2 Análisis por MEB

El análisis de tamaño de partícula mediante el método de difracción laser debe ser complementado con MEB, especialmente cuando se trata de partículas que presentan aglomeración al ser sometidos a proceso de molienda, de lo contrario los resultados obtenidos podrían ser erróneos. De la Figura 4.8 se tiene que para la combinación de parámetros:  $A=3/1$  (b/m),  $B=1$  h y  $C=600$  rpm, el TPP obtenido fue de  $0.87 \mu\text{m}$ , sin embargo, como se puede ver en la Figura 4.9a, el material de molienda se encuentra altamente aglomerado, habiéndose recuperado una fracción muy pequeña de la muestra y observándose aglomerados con diámetro mayor a  $20 \mu\text{m}$  Figura 4.9b. Asimismo, el proceso con la combinación  $A=3/1$  (b/m) y  $B=500$  rpm se sometió a molienda para tiempos de

1, 2 y 3 horas, encontrándose que a dos horas el tamaño promedio de partícula TPP es de  $2.36 \mu\text{m}$  Figura 4.7, sin embargo, comienza a aglomerarse el material, y a tres horas el tamaño de partícula aumentó a  $4.12 \mu\text{m}$  con excesiva aglomeración en las paredes del vial y los medios de molienda, teniéndose poca recuperación. Con la intención de eliminar la aglomeración se le adicionaron unas gotas de alcohol isopropílico como agente dispersante, lográndose reducir la aglomeración, pero, sin eliminar por completo, como se puede observar en las micrografías de la Figura 4.10.



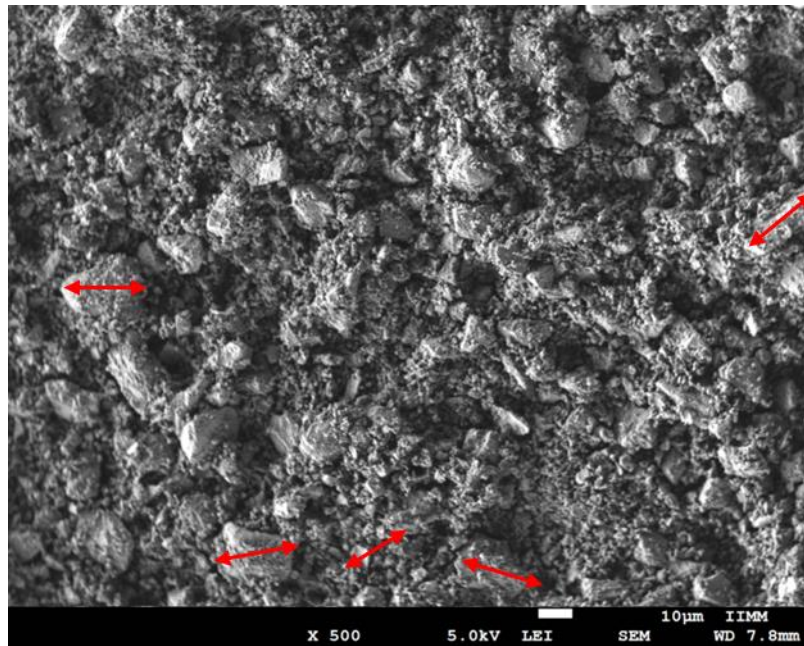
**Figura 4.9** Aglomeración de partículas para procesos con velocidades altas: a) aglomeración intensa sobre la superficie del vial, b) micrografía MEB, aglomerados hasta de  $30\mu\text{m}$  ( $A = 3:1(\text{b/m})$ ,  $B = 1 \text{ h}$ ,  $C = 600 \text{ rpm}$ ). (Proceso en seco).



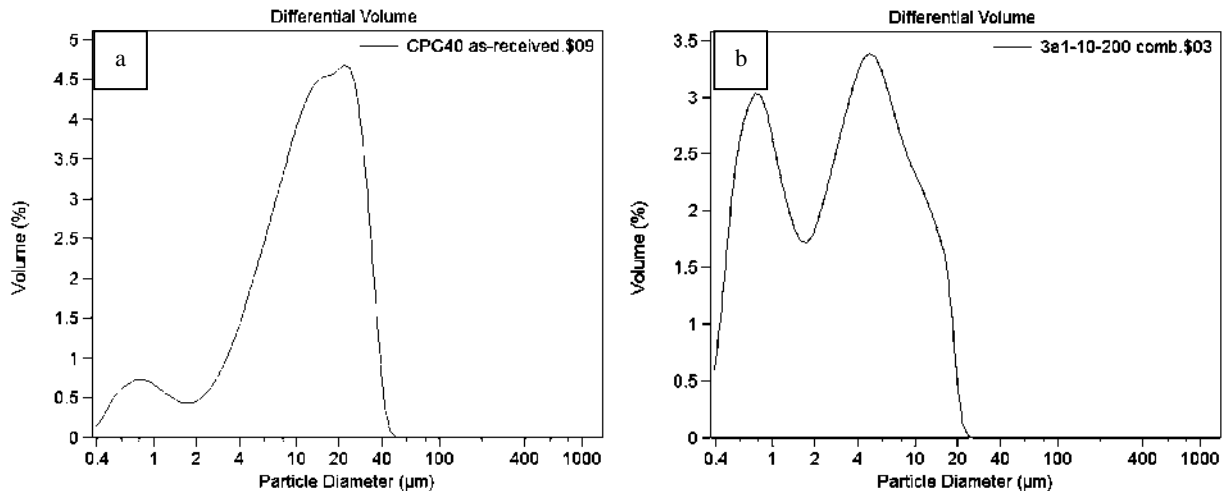
**Figura 4.10** Micrografías MEB de muestra de cemento molido  $C = 500 \text{ rpm}$  y  $A = 3/1(\text{b/m})$ . a) 2 h (proceso en seco) y b) 3 horas, 1.5 ml de alcohol isopropílico.

En la curva tiempo vs TPP mostrada en la Figura 4.7, para la combinación  $A = 3/1(\text{b/m})$  y  $C = 200 \text{ rpm}$ , se puede observar que durante todo el proceso hasta  $B = 10 \text{ h}$  la aglomeración fue pequeña, corroborándose con microscopía electrónica de barrido MEB (Figura 4.11), en este proceso se

alcanza un TPP de  $2.44\ \mu\text{m}$ , sin embargo, en la misma micrografía se observan partículas muy grandes (hasta  $15\ \mu\text{m}$ ), sugiriendo que los medios de molienda actúan en las partículas pequeñas, fracturando muy poco a las grandes, y teniéndose una distribución de partículas bimodal como se puede observar en Figura 4.12, indicando que se requieren medios de molienda con diámetro mayor para actuar sobre las partículas grandes de la muestra. Lo anterior concuerda con lo presentado por Seyfý A. Erdem y col. [89], quienes encontraron que el tamaño de las partículas de la muestra guarda una relación muy fuerte con respecto al tamaño de las partículas de los medios de molienda. Así pues, los medios pequeños  $1/2''$  son incapaces de fracturar a las partículas grandes de la muestra, por lo tanto, el tamaño promedio se encuentra con un límite para continuar disminuyendo.



**Figura 4.11** Micrografía MEB de la combinación de parámetros  $A = 3/1(b/m)$ ,  $B = 10\ \text{h}$  y  $C = 200\ \text{rpm}$ , con medios de molienda de  $1/2$  pulgada y proceso en seco. Partículas grandes no molidas.



**Figura 4.12** Volumen diferencial obtenido a partir de la técnica de difracción laser: a) CPC 40 como se recibió y b) combinación de  $A = 3/1$ (b/m),  $B = 10$  h. Y  $C = 200$  rpm empleando medios de molienda de  $1/2''$ .

Atendiendo al análisis anterior se optó por someter al cemento CPC40 a un proceso de molienda manteniendo la misma combinación  $A = 3/1$ (b/m),  $B = 10$  h y  $C = 200$  rpm, pero con diámetros de los medios de molienda más grandes ( $5/8''$ ), encontrándose que las partículas grandes fueron trituradas con mayor facilidad que con los diámetros de  $1/2''$ , logrando un material con un TPP de  $0.83 \mu\text{m}$ , como se puede observar en la Figura 4.13, aunque con excesiva aglomeración en las paredes del vial y los medios de molienda, recuperándose poco material.

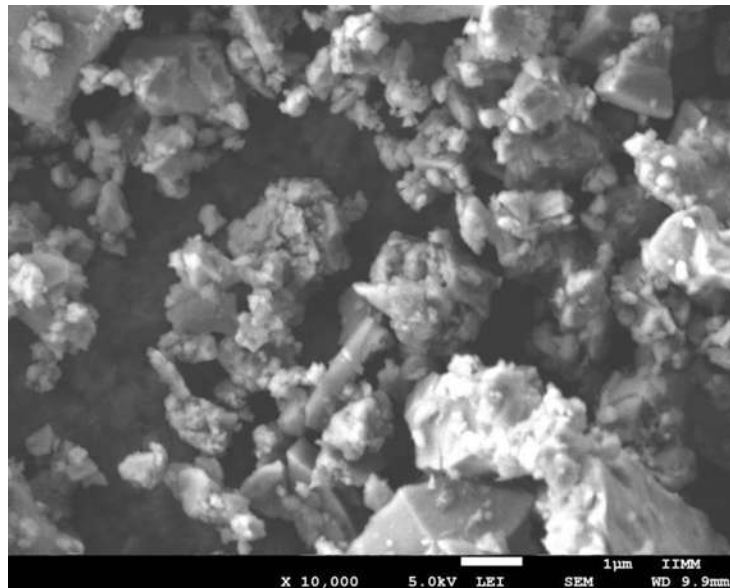


**Figura 4.13** Muestra de combinación de parámetros  $A = 3/1$ (b/m),  $A = 10$  h. y  $C = 200$  rpm y diámetro de medios de molienda de  $5/8''$ . a) MEB que muestra el tamaño de partícula submicrométrica logrado, b) fragmentos de aglomerados altamente compactos y c) aglomeración sobre la superficie de los medios de molienda, (proceso en seco).

Nedeljko Magdalinovic y col. [90], demostraron que la distribución de los tamaños de los diámetros de los medios es directamente proporcional a la distribución de los diámetros de las partículas a moler, lo cual indica que, si en la muestra antes de someterla a molienda existe una distribución de

partículas determinada, los medios de molienda deben tener una distribución de diámetros proporcional.

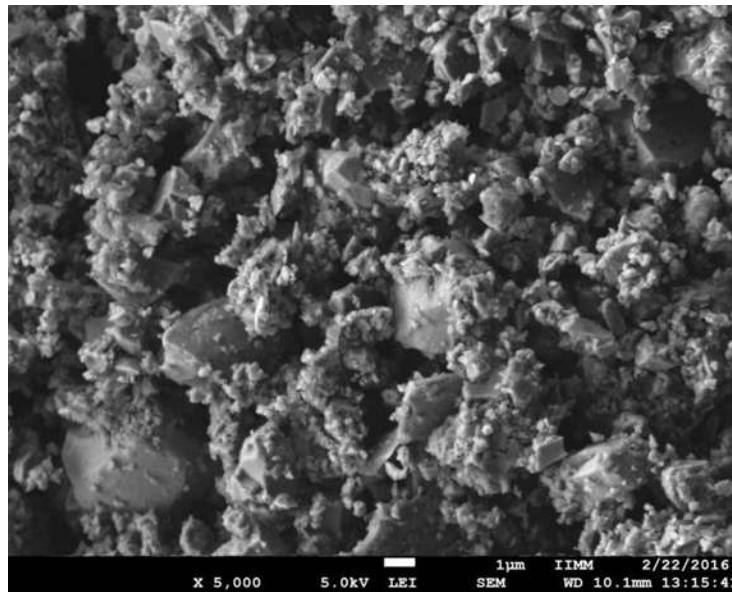
Tomando en consideración a N. Magdalinovis y col. [90] y los resultados obtenidos en esta investigación utilizando únicamente un diámetro de medios de molienda de 1/2", se realizaron otros procesos de molienda con combinaciones de  $A = 3/1(b/m)$ ,  $B = 5 h$  y  $C = 200 rpm$ , es decir, manteniendo únicamente la velocidad y disminuyendo el tiempo, además de utilizar diámetros de los medios de molienda combinados de 5/8" y 1/2" con relación de 2 a 1, respectivamente. A este proceso se le adicionó alcohol isopropílico como agente dispersante, lográndose un tamaño de partícula promedio TPP de  $0.84 \mu m$  como se puede observar en la Figura 4.14.



**Figura 4.14** Micrografía MEB que muestra los tamaños de partícula submicrométricos predominantes, obtenidos mediante el proceso con combinación de parámetros:  $A = 3/1(b/m)$ ,  $B = 5 h$  y  $C = 200 rpm$ , con medios de molienda de diámetros combinados de 5/8" y 1/2", (2/1).

Es claro que si se utilizara una distribución de diámetros de los medios de molienda proporcional a la distribución de los diámetros de las partículas a moler, sería posible obtener una mayor eficiencia en el proceso de molienda, sin embargo, en virtud de que el interés de esta investigación es obtener un tamaño promedio de partícula TPP submicrométrico, lo cual se ha logrado utilizando solo la combinación de medios de molienda con los diámetros descritos, no se ha realizado la molienda con dichas distribuciones de diámetros de medios de molienda.

Por último, como la capacidad de trabajo del vial recomendada por el fabricante es de 80% de su volumen, incluyendo a la muestra y a los medios de molienda, además de considerar que el volumen del vial es de 500 ml; a partir del análisis de relaciones volumétricas de los materiales correspondientes, el tamaño de muestra se ajustó a la máxima capacidad del equipo, siendo este de 255 gr. Por lo anterior, se llevó a cabo un proceso de molienda incrementando un poco la velocidad, de  $C = 200$  rpm a  $C = 250$  rpm, manteniendo los dos parámetros restantes igual  $A = 3:1(b/m)$  y  $C = 5$  h) logrando con ello mantener el TPP de  $0.84 \mu\text{m}$  como se puede observar en la Figura. 4.15.



**Figura 4.15** Micrografía MEB que muestra los tamaños de partícula submicrométricos predominantes, obtenidos mediante el proceso de molienda con combinación de parámetros:  $A = 3/1(b/m)$ ,  $B = 5$  h y  $C = 250$  rpm, con medios de molienda de diámetros combinados de  $5/8''$  y  $1/2''$ , en relación  $2/1$ , para la capacidad máxima del vial (255gr de CPC 40) y 1.5ml de alcohol isopropílico.

#### 4.2.3 Área superficial específica por método de BET

El área superficial específica (ASE) se determinó mediante la técnica de BET y se obtuvo tanto para la muestra de control como para la obtenida con el proceso de molienda óptimo, con un TPP submicrométrico, la cual corresponde a la combinación de parámetros de molienda de:  $A = 3/1(b/m)$ ,  $B = 5$  h y  $C = 250$  rpm. Los resultados se presentan en la Tabla 4.3 y muestran que el ASE de la muestra obtenida a través del proceso de molienda a baja velocidad (250 rpm) tuvo un aumento del 76% en comparación con la muestra de control.

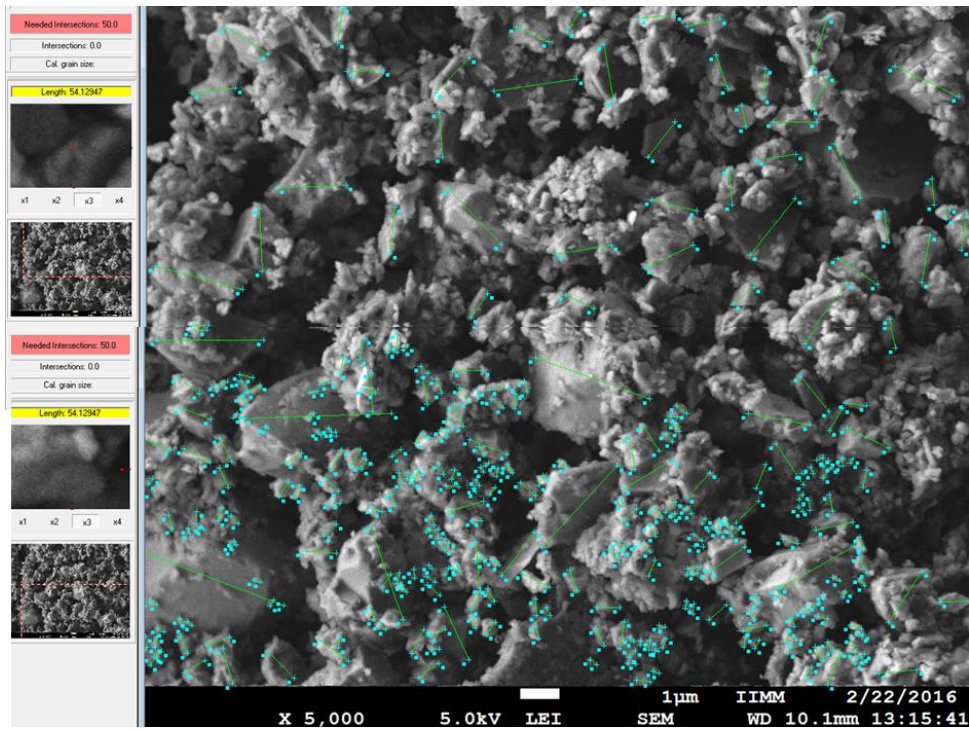


**Tabla 4.3** Propiedades de los cementos de control y submicrométrico: ASE, TPP y consistencia normal.

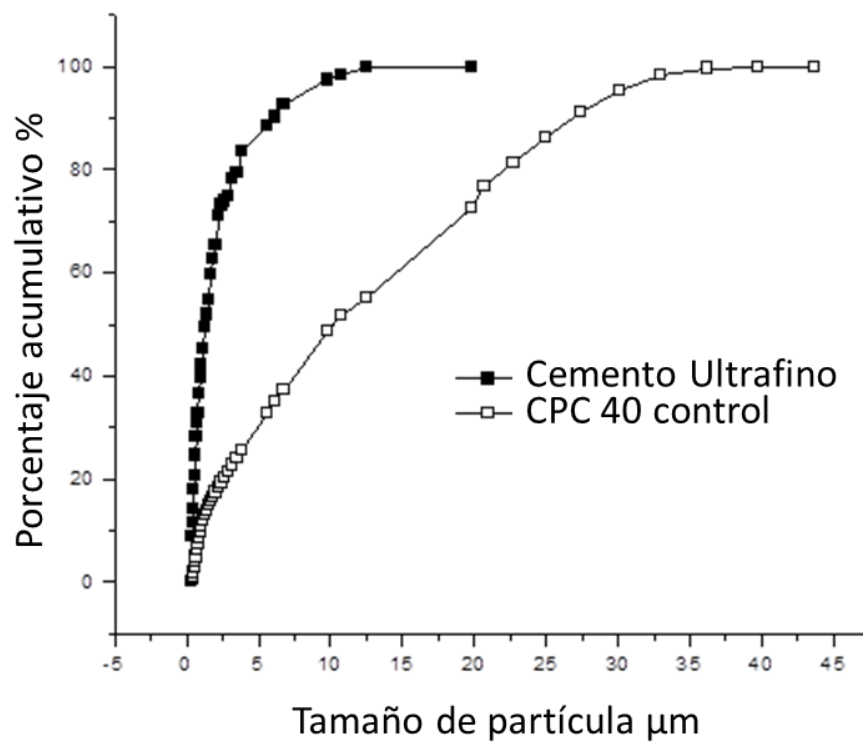
Muestra	Alcohol Isopropílico	ASE por BET (m <sup>2</sup> /gr)	TPP (μm)	Consistencia Normal % agua
CPC 40 Control	--	1.718	13.45 (2.735)	26.45
PC7 (5/8" y 1/2")	2.0ml/255g CPC40	3.453	Aglomerado	41.60
PC13 (5/8" y 1/2")	1.5ml/255g CPC40	3.018	0.84 (1.79)	39.50

( ) desviación estándar

La distribución del tamaño de partícula obtenida para la muestra de cemento submicrométrico se determinó a través del análisis de imágenes MEB mediante un analizador de imágenes denominado LINCE. En el software se midieron los tamaños de partícula observados en la imagen MEB analizada (Figura 4.16) y posteriormente los datos obtenidos fueron sometidos a un proceso estadístico mediante Excel. Los resultados se presentan en la Figura 4.17, encontrando una distribución de tamaño de partícula más cerrada en la muestra de cemento ultrafino de tamaño promedio de partícula TPP submicrométrico que en el cemento de control. De los resultados estadísticos se encontró que la distribución de tamaños es la siguiente: 10% de partículas menores de 0.40 μm, 45.35% de partículas menores de 1.00 μm y 91.92% de partículas menores de 3.60 μm. El tamaño máximo fue de 14.10 μm, representando solo el 1.38% de la muestra. Para el análisis estadístico de cada imagen, se consideraron 600 mediciones de diámetro de partícula. Debido a que el programa solo admite 300 mediciones, se midió una parte, se capturo la imagen y posteriormente se midió el resto de las partículas contenidas en la fracción de imagen restante.



**Figura 4.16** Imagen de MEB analizada en el software LINCSE. Medición de primer bloque de 300 partículas.



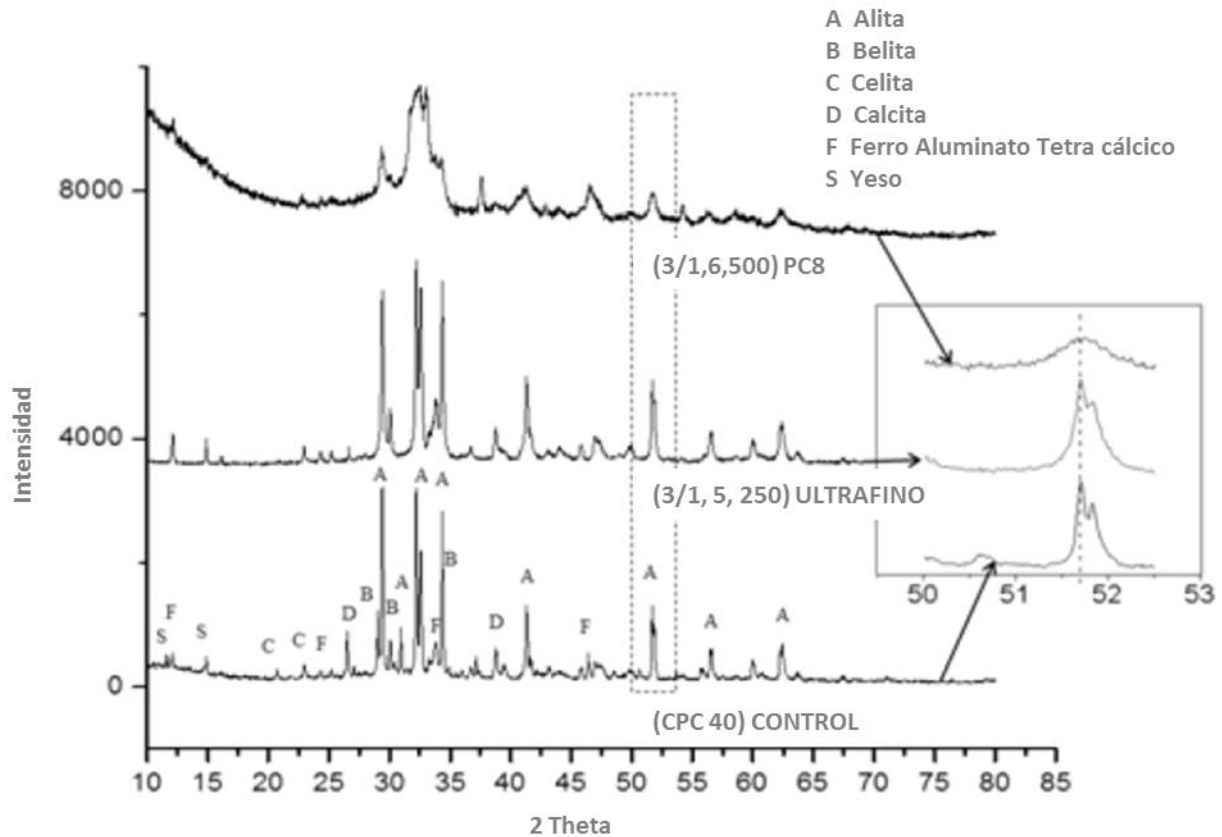
**Figura 4.17** Comparación de la distribución de tamaño de partícula entre el cemento de control CPC 40 y el ultrafino (de TPP submicrométrico).

#### 4.2.4 Difracción de rayos X

La Figura 4.18 muestra los patrones de difracción de rayos X del cemento Portland con la combinación óptima de los parámetros de molienda:  $A = 3/1(\text{b/m})$ ,  $B = 5 \text{ h}$  y  $C = 250 \text{ rpm}$  (ultrafino), PC8 de acuerdo con las combinaciones presentadas en la Tabla 3.1 (muestra aglomerada) y CPC 40 de control. Las fases presentes fueron: (celita) aluminato tricálcico  $\text{C}_3\text{A}$  (C), (alita) silicato tricálcico  $\text{C}_3\text{S}$  (A), (belita) silicato dicálcico  $\text{C}_2\text{S}$  (B), (calcita) carbonato cálcico  $\text{CaCO}_3$  (D), (yeso) sulfato cálcico  $\text{CaSO}_4$  (S) y aluminoferrita tetracálcica  $\text{C}_4\text{AF}$  (F), coincidiendo los picos característicos de cada fase con lo reportado por Stutzman PE y col. [91].

A medida que la energía suministrada a la muestra aumentó durante el proceso de molienda, hubo un ensanchamiento de los picos y una disminución de su intensidad, como se muestra en el rango de  $52^\circ$  a  $54^\circ$  de  $2\theta$  de la Figura 4.18, (detalle del pico de Alita en el rango  $52^\circ$  a  $54^\circ$  de  $2\theta$ ). Esto se debe a una disminución en el tamaño del cristalito y a la amorfización de diferentes fases incrustadas en la muestra inducidas por el proceso de molienda y es consistente con los hallazgos de Juan Carlos Arteaga-Arcos y col. [31], A. Hamouda y col. [92], y Konstantin Sobolev y col. [93].

Puede haber diferencias en el grado de amorfismo entre las fases minerales en el cemento Portland compuesto, CPC 40 sometido a un proceso de molienda, que posiblemente se deba a la diferencia en la tenacidad de las fases. Para el proceso de molienda con la combinación óptima de parámetros ( $A = 3/1(\text{b/m})$ ,  $B = 5 \text{ h}$  y  $C = 250 \text{ rpm}$ ), hubo poca influencia en la disminución de la intensidad y la amplificación de los picos en el patrón de difracción porque la magnitud de los parámetros era pequeña, lo que indica baja energía en el proceso de molienda, reduciéndose substancialmente la aglomeración de las partículas y el calentamiento en el vial y por consiguiente una disminución en el tiempo de enfriamiento del sistema entre cada ciclo de molienda.



**Figura 4.18** Patrones de DRX de los polvos de cemento de control, Ultrafino y aglomerado (PC8) y detalle de los picos característicos de la fase Alita en el rango de 51° y 53° de 2θ.

#### 4.2.5 Consumo de energía del equipo de molienda

La Tabla 4.4 muestra que, al aumentar la velocidad del proceso, se disminuyó el tiempo de molienda requerido para obtener un área superficial específica superior a 3 m<sup>2</sup>/gr. Sin embargo, la potencia requerida por el equipo también se incrementó. Por lo tanto, la energía total consumida (KWH) por el equipo durante todo el proceso se obtuvo multiplicando la potencia requerida por el tiempo de molienda. La misma tabla muestra que el proceso que requirió menos energía para obtener el TPP deseado fue el correspondiente a la velocidad de 250 rpm. Es importante considerar que a 500 revoluciones por minuto se tiene alta aglomeración, problema que habría que considerar para su solución durante el proceso, mientras que, con 250 rpm, se tiene aglomeración mínima.

**Tabla 4.4** Energía consumida por dos diferentes procesos de molienda para obtener cemento ultrafino de TPP submicrométrico

Velocidad (RPM)	Potencia (W)	ASE por BET (m <sup>2</sup> /gr)	Tiempo de Molienda (H)	Energía consumida (KWH)
250	180	3.018	5	0.9
500	616	3.453	3	1.848

### 4.3 Pastas de cemento

#### 4.3.1 Estado fresco

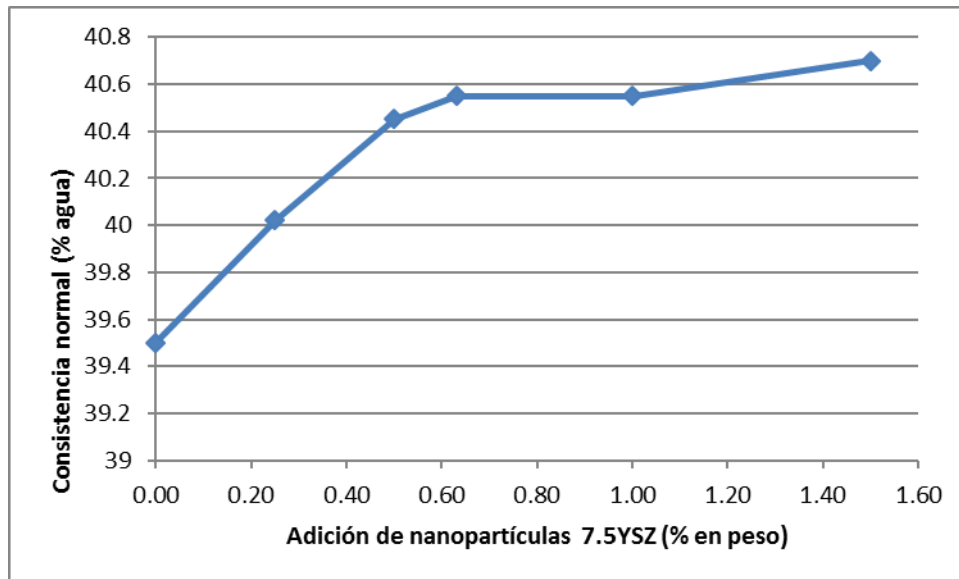
##### 4.3.1.1 Consistencia normal y tiempo de fraguado

En virtud de que el tiempo de fraguado es una de las propiedades que mayormente se afecta al incrementar la finura del cemento, a saber, disminución del tiempo de fraguado [04], en este trabajo se determinó la consistencia normal tanto del cemento de control como del submicrométrico de acuerdo con la norma ASTM C 187-11E1 [76], dado que con el porcentaje de agua correspondiente a la consistencia normal, se realiza la pasta de prueba para la determinación del tiempo de fraguado del cemento. La Tabla 4.3 presenta los resultados de la prueba tanto del cemento de control como del ultrafino sin adición. Se puede observar que el requerimiento de agua para dar la consistencia normal se incrementó substancialmente de 26.45 a 39.50%, debido al incremento del área superficial específica. Sin embargo, de acuerdo con Abla Zayed [94], aun cuando el área superficial específica sea igual en dos cementos, si cambia la distribución de tamaño de partícula, también cambiará la demanda de agua (consistencia normal).

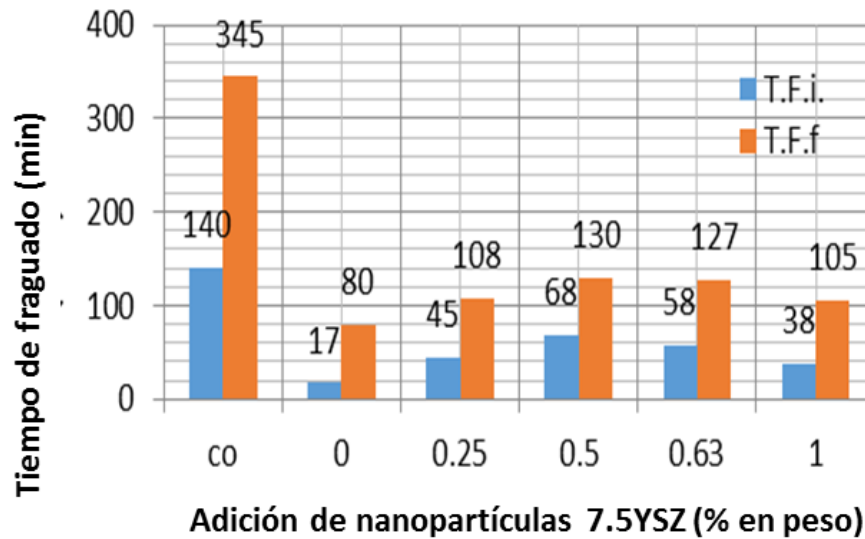
La Figura 4.19 muestra los resultados de la prueba de consistencia normal, tanto del cemento de control como del submicrométrico con diferentes porcentajes de adición de nanopartículas 7.5YSZ. Se observó a partir de la prueba de consistencia normal, que la demanda de agua se incrementó en función del incremento en la adición de nanopartículas en el cemento ultrafino, lo cual es debido al incremento del área superficial que genera la adición.

En la Figura 4.20, se puede observar que tomando en cuenta solo el incremento de área superficial específica (incremento de finura del cemento), existe una disminución drástica del tiempo de fraguado, concordando con Maekawa, K y col. [95].

En la misma Figura 4.20, se presenta el efecto de la adición de nanopartículas 7.5YSZ en el tiempo de fraguado, en ella se observa un máximo en la curva para una adición de 0.50% de nanopartículas, que representa el porcentaje óptimo para obtener el mayor «retardo» en el proceso de fraguado del cemento ultrafino. En la literatura no se ha determinado el tiempo de fraguado con partículas de zirconia, únicamente se reporta que con la adición de nanopartículas de Alúmina el tiempo de fraguado se disminuye [15], lo cual es contrario a lo encontrado en esta investigación, a pesar de que estas dos especies de partículas presentan propiedades de carga altamente negativa a pH altos, no siendo congruentes los resultados de los autores por lo que se recomienda experimentar un poco más con las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta recomendación es reforzada con los hallazgos de Gerrit Land y col. [96] quienes encontraron que al adicionar nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el tiempo de fraguado de las pastas de cemento se incrementa.



**Figura 4.19** Variación de la consistencia normal de las pastas de cemento ultrafino con diferentes adiciones de nanopartículas (7.5YSZ)

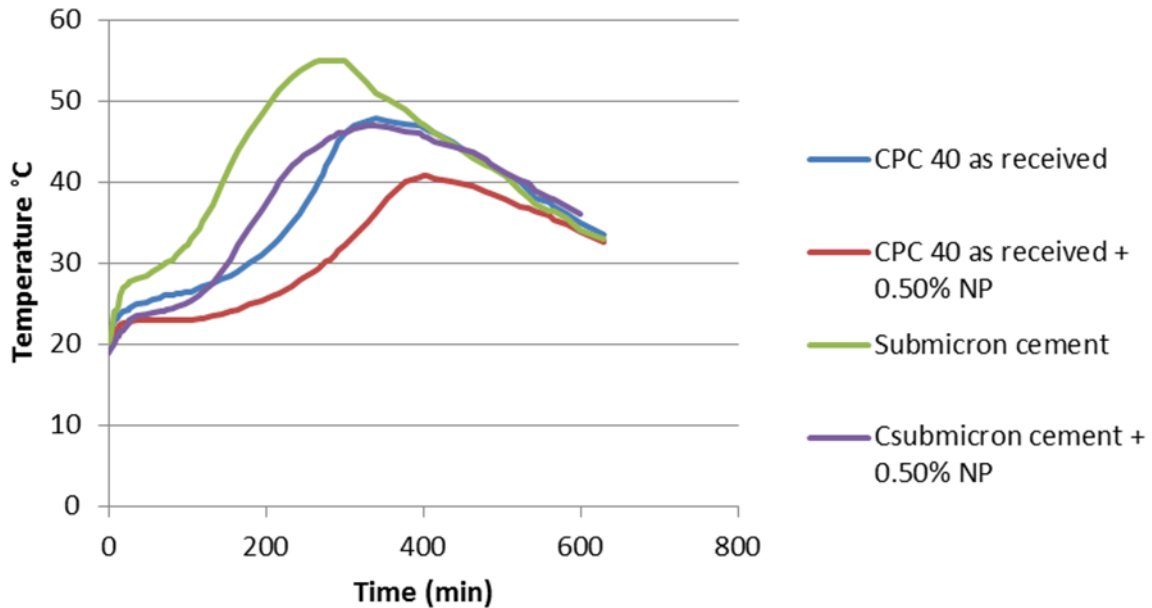


**Figura 4.20** Variación del tiempo de fraguado en función de la adición de nanopartículas 7.5YSZ. (T.F.i. y T.F.f representan el tiempo de fraguado inicial y final, respectivamente)

#### 4.3.1.2 Evolución de la temperatura durante el proceso de fraguado

Los resultados de la prueba de variación de la temperatura durante el proceso de reacción de las diferentes mezclas que se presentan en la Figura 4.21, corroboran claramente el efecto de la adición de nanopartículas a las pastas de cemento en el tiempo de fraguado, pues se aprecia que el efecto de la adición de nanopartículas hasta un porcentaje de 0.50% disminuye el calor de hidratación liberado de manera importante, provocando que la temperatura en la pasta disminuya también, asimismo, se puede observar que este efecto tiene lugar en las primeras horas. Este efecto es contrario a lo encontrado por L. Senff y col. [6], al adicionar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a la pasta de cemento de tamaño normal. La curva de desarrollo de temperatura del cemento ultrafino (TPP submicrométrico), indica un incremento en la velocidad de hidratación del cemento respecto al cemento de control, lo cual es congruente ya que se ha incrementado el área superficial específica, permitiendo una disolución más rápida de las partículas del cemento, lográndose alcanzar las concentraciones de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  en la disolución y por ende iniciando más rápido la precipitación de las fases del cemento hidratado. Lo anterior es congruente con Wadsö, L y col. [97], en sus estudios de aplicación de calorímetro en el proceso de hidratación del cemento, considerando que la diferencia de temperatura entre la muestra y el entorno da como resultado un flujo de calor para mantener los dos sistemas a temperatura constante, principio que se aplicó en el

dispositivo utilizado en la determinación de la variación de la temperatura de fraguado en esta investigación.



**Figura 4.21** Variación de la temperatura en el tiempo para las diferentes mezclas de prueba durante el proceso de fraguado.

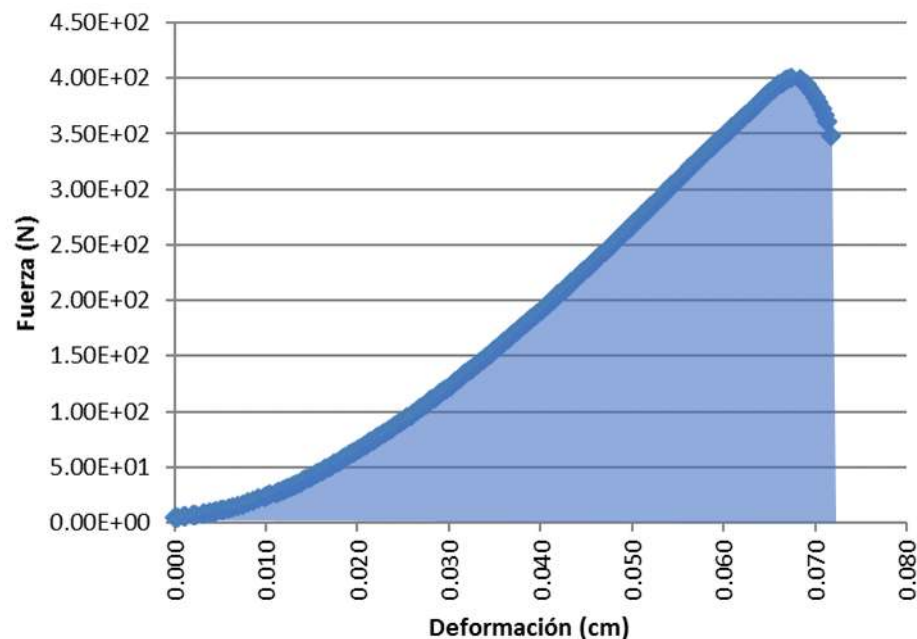
#### 4.3.2 Estado endurecido

##### 4.3.2.1 Propiedades mecánicas de las pastas de cemento

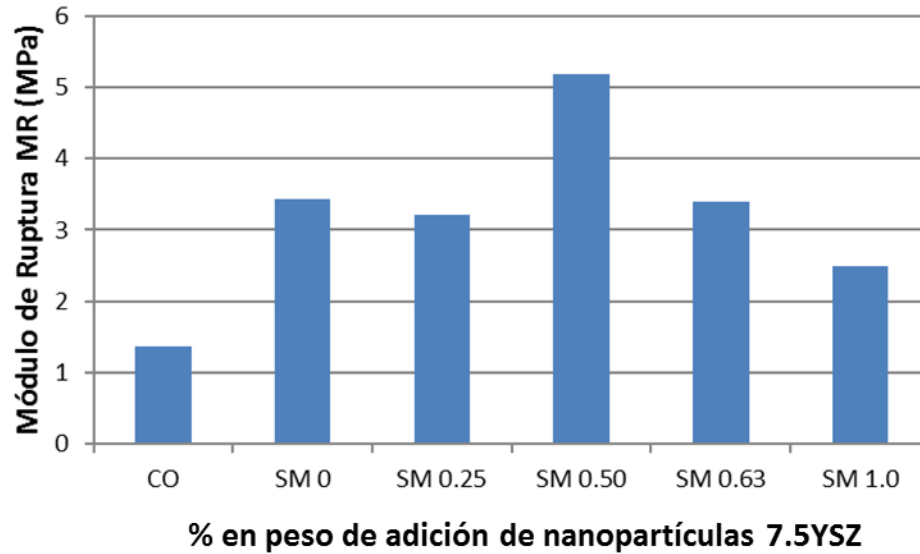
En general, las propiedades mecánicas de los cementos se prueban a través de probetas de mortero, en el caso de la resistencia a la compresión es mediante la norma NMX-C486-ONNCCE-2014. [98], lo cual se discutirá más adelante. Como se describió en el capítulo de metodología, el módulo de ruptura se determinó de acuerdo con la norma NMX C-191-ONNCCE-2015 [99], y a partir de la gráfica fuerza-deformación obtenida, se determinó la tenacidad total, mediante el cálculo del área bajo la curva como se muestra en la Figura 4.22. Por último, el módulo de Young se determinó mediante el equipo marca Grindosonic. Las Figuras 4.23 y 4.24, muestran los resultados obtenidos de las pruebas de módulo de ruptura y tenacidad de las pastas endurecidas, respectivamente, en ellas se observa claramente una tendencia de comportamiento debida a la influencia de la adición de nanopartículas de Zirconia estabilizada con Itria. Se puede distinguir que tanto la máxima resistencia a la flexión como la máxima tenacidad a 28 días de edad de las pastas de cemento



endurecidas se obtienen con el porcentaje de adición de nanopartículas óptima de 0.5; sin embargo, la variación del módulo de Young mostrado en la Figura 4.25 indica que el porcentaje óptimo de adición es de 0.63, un poco mayor que en las otras dos propiedades mecánicas. Aunque existe poca diferencia en los porcentajes óptimos, es indudable que con la adición de nanopartículas en todos los casos y con valores cercanos a 0.5%, las tres propiedades se ven mejoradas. El incremento de la resistencia a la tensión por flexión, denominado Módulo de ruptura (MR) concuerda con lo obtenido por Mohammad Mehdi Kaykha y col. [7] al adicionar  $ZrO_2$  en fase monoclinica a concreto de cemento portland, variando únicamente en el porcentaje óptimo ya que para el autor fue de 1.0%, lo cual pudo ser debido a los procedimientos de dispersión empleados en cada caso y a que las pruebas fueron realizadas en morteros de prueba, mientras que los resultados presentados aquí son obtenidos en pastas de cemento endurecidas.

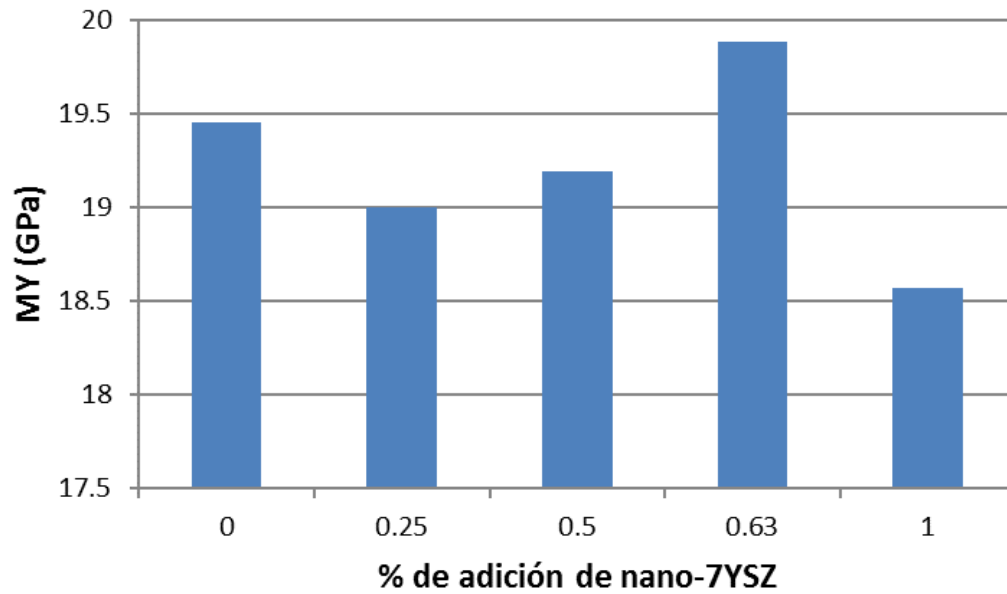


**Figura 4.22** Curva fuerza – deformación, obtenida a partir de la prueba de Módulo de ruptura MR de pasta de cemento a 28 días con 0.25% de adición de nanozirconia (Rel. a/c = 0.58)

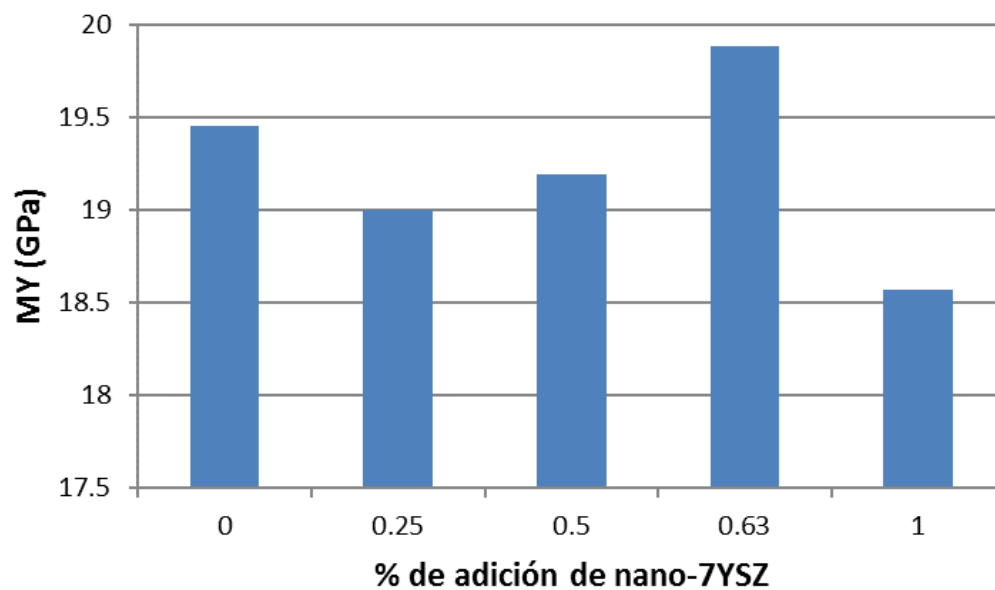


**Figura 4.23** Módulo de ruptura MR de pastas de cemento a 28 días con diferentes adiciones de nano-zirconia (Rel. a/c = 0.58)

La mejora de las pastas en la Tenacidad a la fractura, puede estar ligada con la capacidad de la zirconia estabilizada con Itria 7.5YSZ para frenar a la grieta o desviarla sin sufrir una transformación de fase, ya que tiene un comportamiento ferroelástico [61], pero, esto no se ha podido observar a través de las imágenes MEB debido a la alta porosidad que por naturaleza presenta la pasta de cemento, sin embargo, el resultado sugiere que las nanopartículas actúan desde el principio de la formación de las grietas en la parte densa de la pasta donde las fisuras en su inicio pueden ser de tamaño nanométrico. Por último, el incremento del Módulo de Young (E) óptimo con porcentaje de adición de 0.63%, (Figura 4.51) parece indicar un comportamiento de mayor rigidez de la pasta de cemento endurecida, que no favorece a una mejora en el módulo de ruptura.



**Figura 4.24** Tenacidad total de pastas de cemento a 28 días con diferentes adiciones de nano – Zirconia  
(Rel. a/c = consistencia normal)

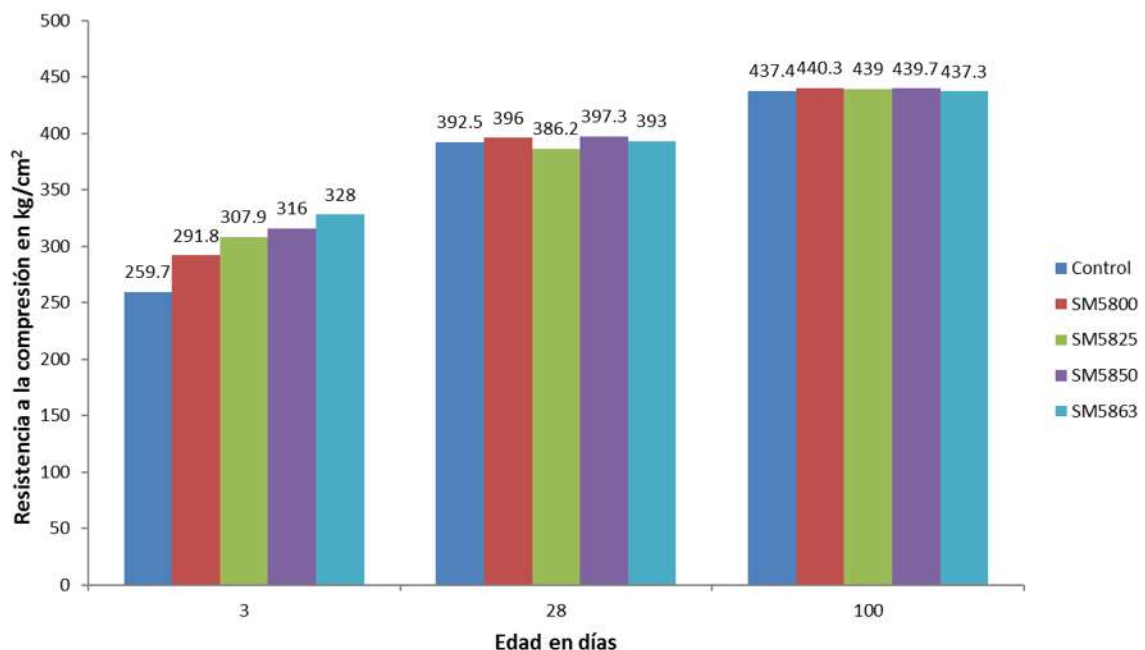


**Figura 4.25** Módulo de Yong de pastas de cemento a 28 días con diferentes adiciones de nano – Zirconia  
(Rel. a/c = consistencia normal)

## 4.4 Morteros de prueba

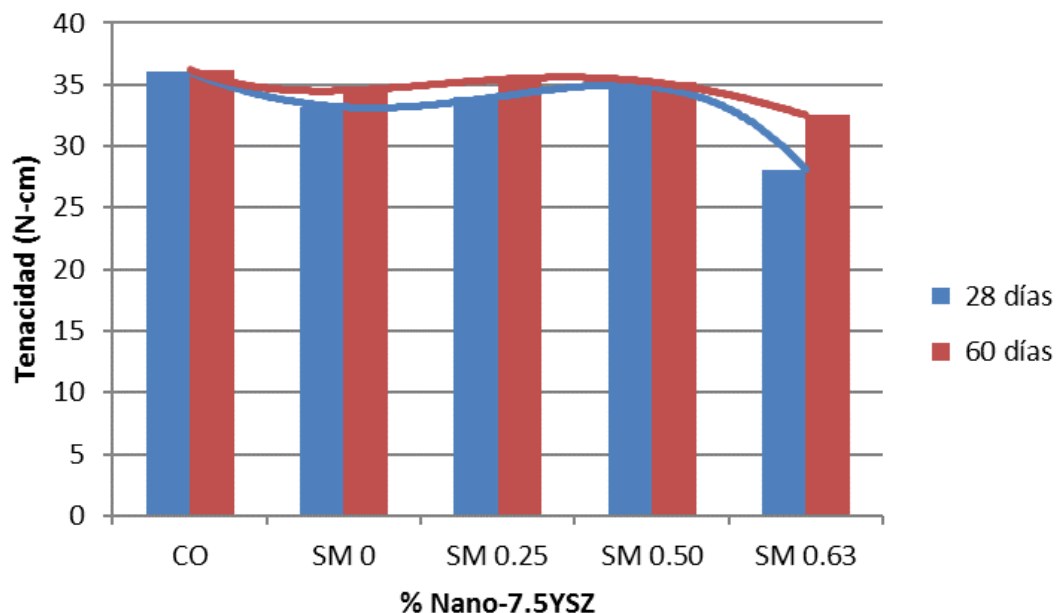
### 4.4.1 Propiedades mecánicas

De los resultados de la prueba de compresión (Figura 4.26), se puede deducir que el efecto tanto de la finura del cemento como de la adición de las nanopartículas presenta principalmente en el tiempo de fraguado, apreciándose que, a mayor edad de curado, las resistencias tienden a igualarse. El incremento de la resistencia de los morteros a temprana edad (3 días), es debido al incremento en la finura del cemento, concordando con F. Kontoleontos y col. [100]. A edad de 28 días, las diferencias en la resistencia a la compresión son muy pequeñas y a 100 días de edad prácticamente no existen diferencia en la resistencia. Estos resultados no concuerdan con la mayoría de lo reportado en la literatura al sustituir nanopartículas de otras especies por el cemento portland [3-8, 14-15, 32, 47-48, 50-52, 55], incluso cuando se ha utilizado la zirconia en fase monoclinica de tamaño nanométrico [2, 9, 57-58], ya que todos los autores reportan incremento de la resistencia, sin embargo, es importante mencionar que en todos los casos de la literatura se trabajó con sustitución parcial del cemento portland por nanopartículas, además de utilizar cemento portland con distribución de tamaño normal, Cemento Portland Ordinario (CPO).



**Figura 4.26** Resistencia a la compresión en morteros con diferentes adiciones de nanopartículas de 7.5YSZ (Rel. a/c = 0.58), SM = Submicrométrico

La misma tendencia observada en la resistencia a la compresión se puede apreciar con los resultados de la prueba de tenacidad. El efecto de la presencia de nanopartículas en los morteros de prueba es más difícil de visualizar debido a la influencia de la arena, especialmente en el caso de la tenacidad y el Módulo de Ruptura (MR). En la Figura 4.27 se muestra que a 28 días de curado los valores tienden a igualarse para todas las adiciones de nanopartículas, disminuyendo aún más las diferencias a edad de 60 días para todas las adiciones, demostrándose que las nanopartículas de 7.5YSZ adicionadas a las mezclas de prueba no incrementan la resistencia final adquirida por los morteros, sin embargo, modifican substancialmente el tiempo de fraguado, es decir, que la acción de la nanopartícula es durante el proceso de fraguado del cemento en estado fresco.



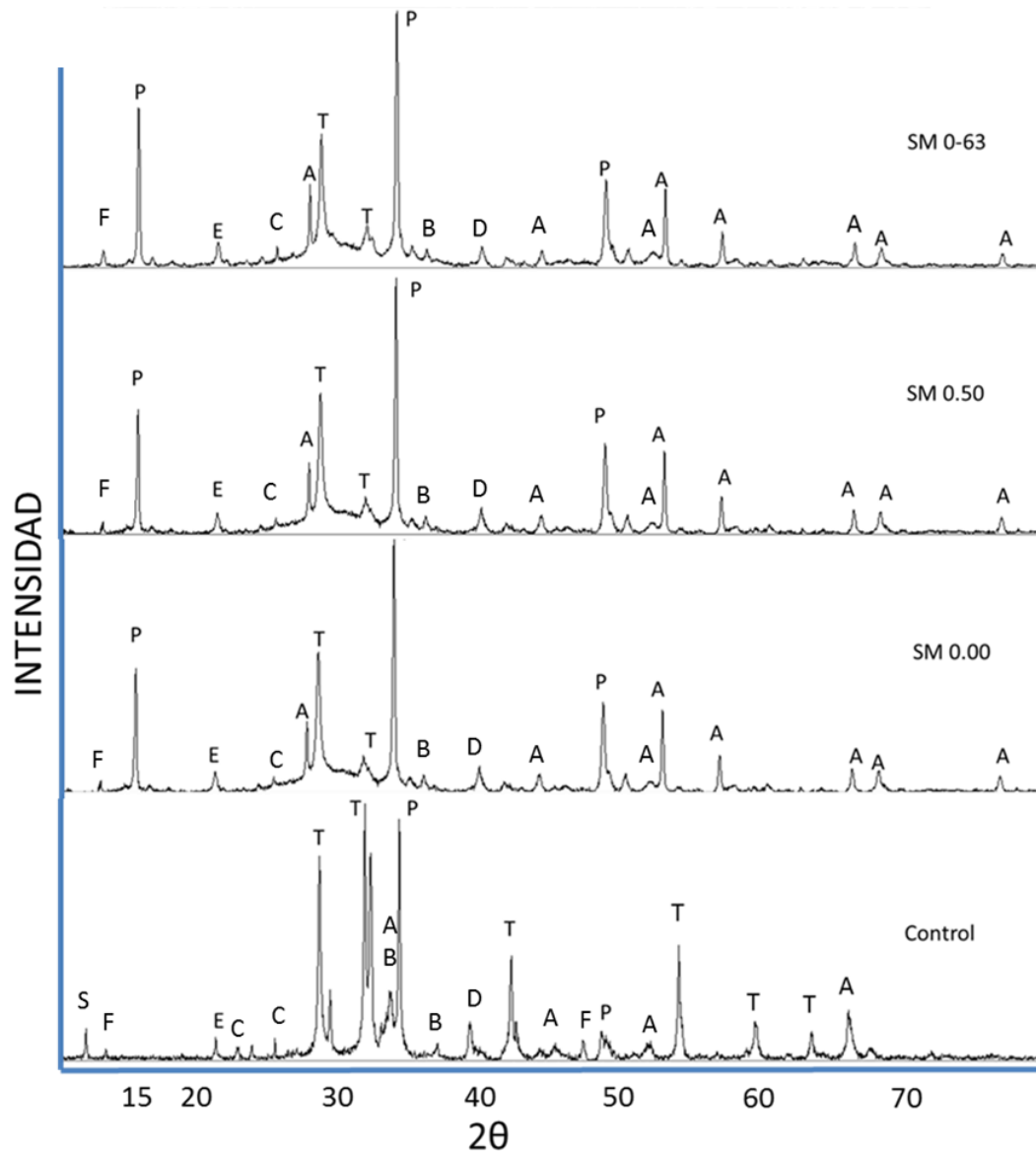
**Figura 4.27** Tenacidad total de morteros con diferentes adiciones

#### 4.4.2 Difracción de rayos X

Tanto las pastas de cemento con las que se determinó el tiempo de fraguado, el desarrollo de la temperatura durante el fraguado y sus propiedades mecánicas como los morteros elaborados para determinar la resistencia a la compresión y la tenacidad, fueron caracterizadas por difracción de

rayos X (DRX), obteniendo los patrones y su respectiva identificación de las fases presentes. En la Figura 4.28 se muestran los patrones de difracción de las pastas de cemento elaboradas con el agua correspondiente a su consistencia normal, habiéndose identificado las fases que coinciden con las reportadas por otros autores [101-105]. Se puede observar que en la pasta de control los picos característicos de la tobermorita se encuentran bien definidos, así como una alta proporción de ésta respecto a la portlandita, sin embargo, en los cementos submicrométricos los picos característicos de la tobermorita disminuyen su intensidad bruscamente, incluso llegando algunos de ellos a valores de intensidad de cero. Por otro lado, los picos de portlandita incrementan su intensidad presentando mejor definición. Asimismo, sucede con la fase de alita cuyos picos no aparecen en el espectro del cemento portland de control, mientras que, en los cementos submicrométricos además de incrementar su intensidad, presentan mejor definición, lo que denota mayor cristalinidad.

Es importante resaltar que los patrones de difracción de las pastas de cemento ultrafino con las diferentes adiciones de nanopartículas 7.5YSZ a 28 días de edad son muy parecidas, presentando variaciones pequeñas e insignificantes, lo que sugiere que la relación agua cemento es un factor importante en el proceso de hidratación de la alita y por ende en la generación de los productos de hidratación del cemento CSH, ya que la relación agua cemento correspondiente al cemento de control fue de 0.265, mientras que en las pastas de cemento ultrafino fue de 0.395 con incrementos menores provocados por la adición de nanopartículas y su correspondiente incremento en el área superficial específica (ASE). La resistencia a la compresión está ligada especialmente a la fase de tobermorita, y de acuerdo con Jumate y col. [102], la intensidad de la fase alita va disminuyendo en la medida que se va hidratando, dando paso a la formación de tobermorita, lo cual reafirma que la adición de las nanopartículas de 7.5YSZ no genera efecto alguno en las pastas de cemento ya que ambas fases en los tres patrones de la Figura 4.54 son idénticos, por lo que no se aprecia un efecto substancial por la presencia de las nanopartículas 7.5YSZ y tampoco se identifican reflexiones correspondientes a la fase tetragonal de la Zirconia estabilizada con Itria.



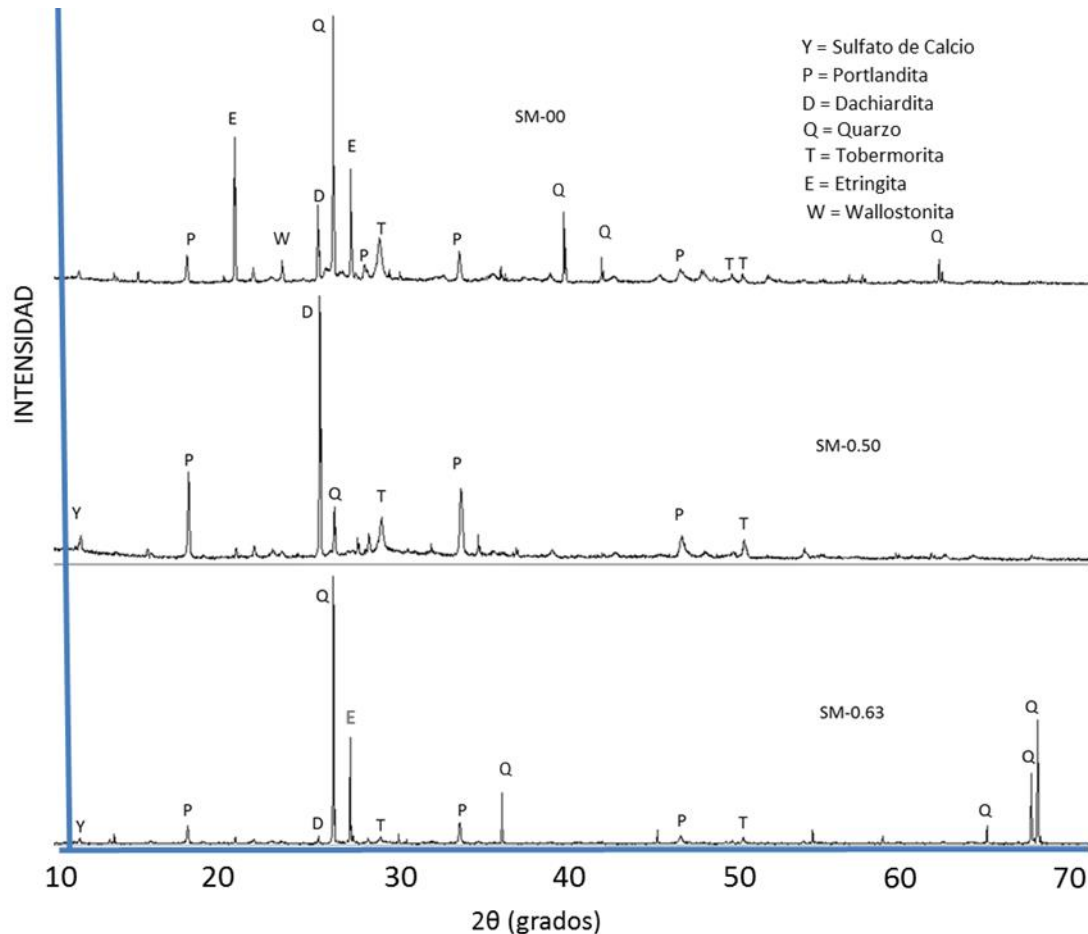
**Figura 4.28** Patrones de difracción de las pastas de cemento elaboradas con el agua correspondiente a la consistencia normal, adicionados con nano 7.5YSZ. (Edad de curado 28 días). A = Alita, E = Etringita, T = Tobermorita, P = Portlandita, D = Calcita, C = Celita, F = FerroAluminato tetracálcico

En los patrones de Rayos X de los morteros elaborados con arena sílice Figura 4.28, se puede observar de manera clara que, con el incremento de la adición de nanopartículas, se incrementa la intensidad de los picos de portlandita hasta llegar a 0.5% y con 0.63% disminuyen drásticamente. El pico de la etringita se observa en el mortero sin adición de nanopartículas, no encontrándose en la muestra con adición 0.5% de adición de nanopartículas, volviendo a observarse con incremento

de 0.63%. Quizá el aspecto más relevante es la variación de la tobermorita en las pastas de cemento, disminuyendo notoriamente con la adición de las nanopartículas y la disminución aún mayor en los morteros. Cabe también mencionar que en los morteros no se observa variación significativa en los picos de tobermorita en función de la adición de nanopartículas como sucedió en el caso de las pastas de cemento. Lo anterior se puede explicar mediante la hipótesis de que la generación de los cristales de tobermorita (CSH) está gobernada mayormente por la relación agua cemento, ya que en las pastas de cemento las muestras fueron elaboradas con el agua correspondiente a la consistencia normal, siendo relaciones agua cemento menores para el cemento de control y aumentando con la finura del cemento y con la adición de nanopartículas debido al incremento del área superficial específica ASE. De igual manera, los morteros se elaboraron con relación agua cemento mayor que las correspondientes a las pastas de cemento (0.58), esto debido a que no se emplearon aditivos fluidificantes, disminuyendo aún más la intensidad de los picos de tobermorita a edades tempranas.

El hecho de que la intensidad de los picos de la fase de portlandita presente variación en las diferentes muestras tanto de las pastas de cemento como de los morteros de prueba, no necesariamente representa efecto de las nanopartículas, pues tanto las pastas como los morteros son muy heterogéneos en su microestructura. Lo anterior explica también por qué los picos correspondientes a la arena sílice, como son los de cuarzo y wallostonita, varían para cada muestra analizada.





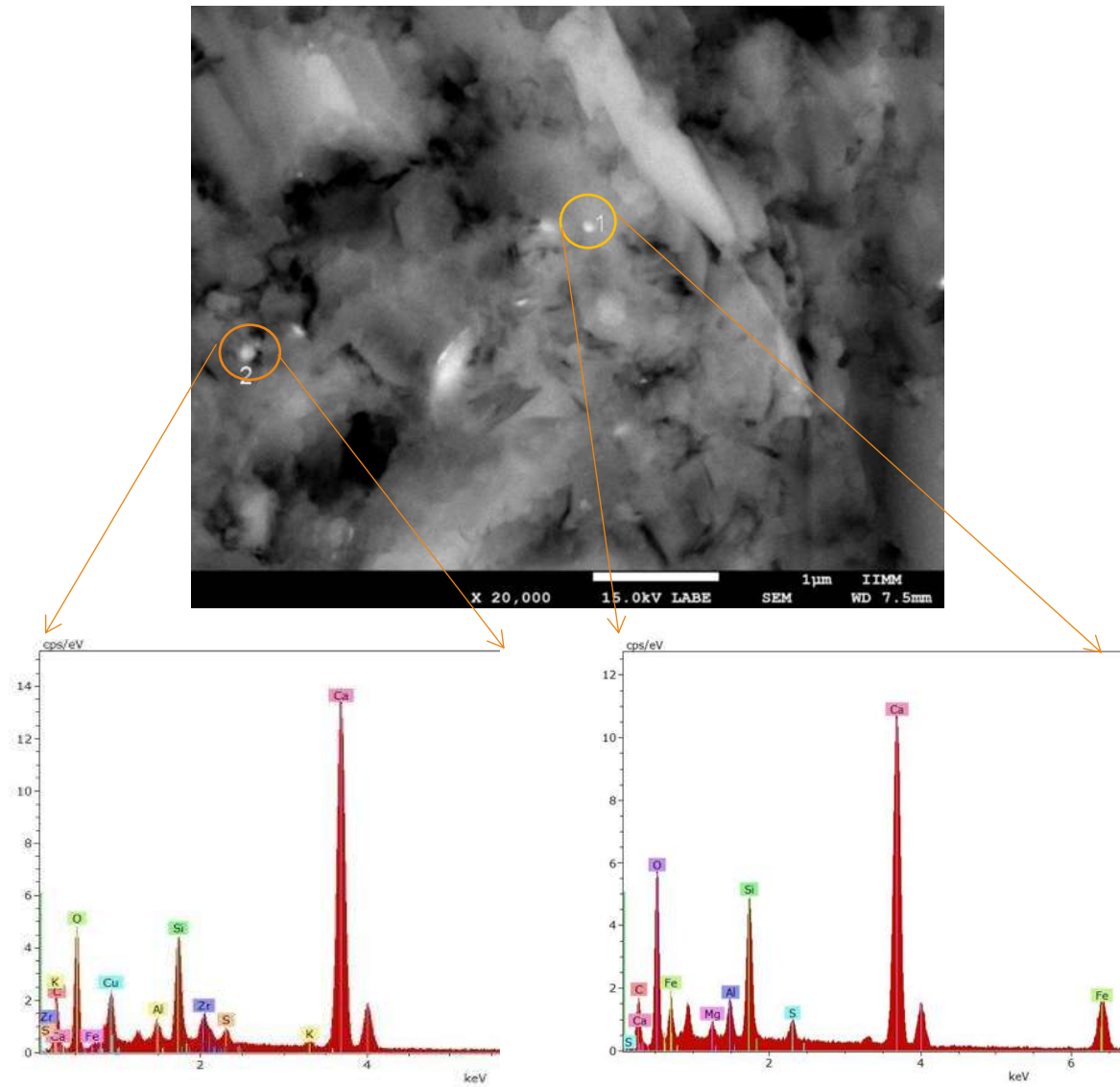
**Figura 4.29** Patrones de difracción de los morteros de cemento elaboradas con rel a/C = 0.58 y diferentes adiciones de nano 7.5YSZ. (Edad de curado 100 días).

#### 4.4.3 Microscopía electrónica de barrido MEB

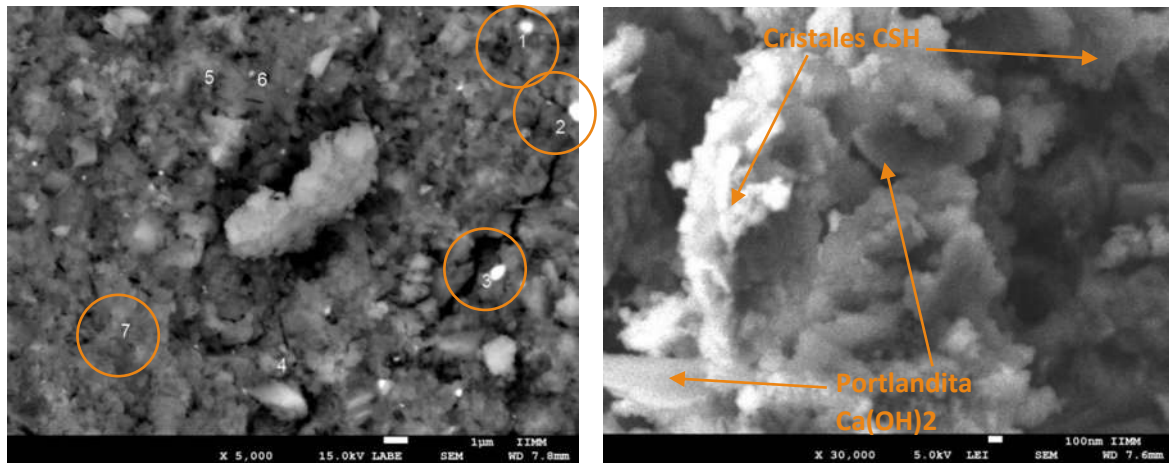
Se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FESEM) fragmentos de muestras de las diferentes mezclas elaboradas con las proporciones presentadas en la Tabla 3.3, a edades de 3 y 28 días en un microscopio JEOL JSM 7600F. Se observó la distribución de las partículas nanométricas en la pasta, así como también se observaron sus características microestructurales y morfológicas. En las pastas de lechada elaboradas con diferentes adiciones de nanopartículas, primeramente, se identificaron a las partículas de nano 7.5YSZ, con la intención de verificar su estabilidad o algún indicio de crecimiento preferencial de fases de hidratación del cemento alrededor de las partículas, además de la posible aglomeración de estas. Se localizaron mediante la técnica de análisis químico semicuantitativo EDS o mediante

mapeo químico. Las zonas encerradas con círculos de la micrografía presentada en la Figura 4.30 muestran dos puntos que morfológicamente son muy parecidos, sin embargo, como lo muestra el análisis EDS de cada punto, el representado con el número 1 es una nanopartícula de 7.5YSZ ya que claramente en el análisis aparece el Zr, mientras que en el punto número 2 el Zr no se hace presente en el análisis EDS, sugiriendo que se trata de la fase tobermorita. Lo anterior nos muestra que es fácil confundirse si solo se hace uso de la morfología ya que aspectos como el contraste o el tipo de técnica empleada para tomar la imagen puede inducir errores importantes.

Los análisis EDS y de mapeo químico realizados a las muestras de pasta de cemento con diferentes adiciones de nanopartículas 7.5YSZ, permitieron verificar que lo observado en la morfología corresponde a las partículas de nano 7.5YSZ y con ello determinar su distribución en matriz de cemento hidratado. En la Figura 4.31, se identificaron con la técnica mencionada 6 partículas de nanopartículas y se realizó el análisis químico puntual por microsonda EDS en un punto donde morfológicamente no se observa la nanopartícula 7, corroborándose al no aparecer el pico del Zirconio en el patrón. En general no se aprecia que las nanopartículas presenten algún indicio de disolución y tampoco que presenten en su periferia productos de reacción del cemento creciendo de manera preferencial. También se puede corroborar que las nanopartículas no influyen en el desarrollo de mayor resistencia ya que la morfología encontrada es similar a la del cemento de control a edad de 28 y 100 días. Como se puede observar en la micrografía derecha de la Figura 4.58, siendo congruente con lo determinado mediante el análisis de DRX.

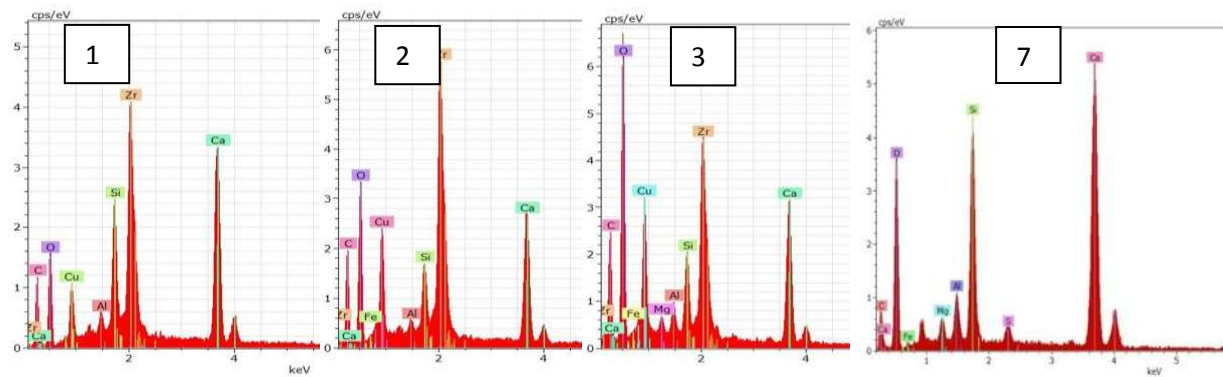


**Figura 4.30** Micrografía MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 0.25% de Nanopartículas. 1) partículas nanométricas de 7.5YSZ y 2) crecimiento de CSH. (Análisis EDS).



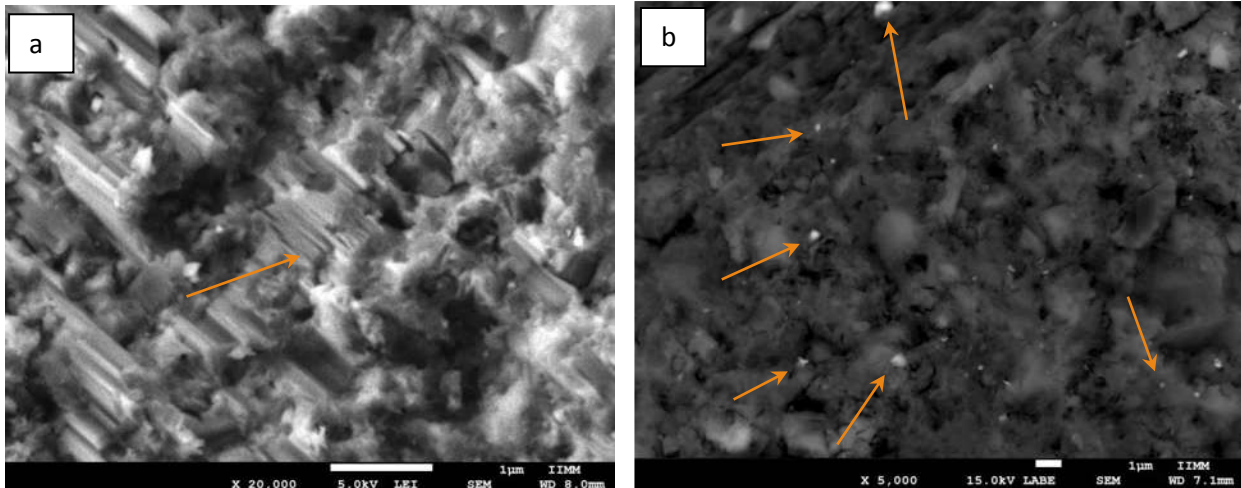
Izq.

Der.

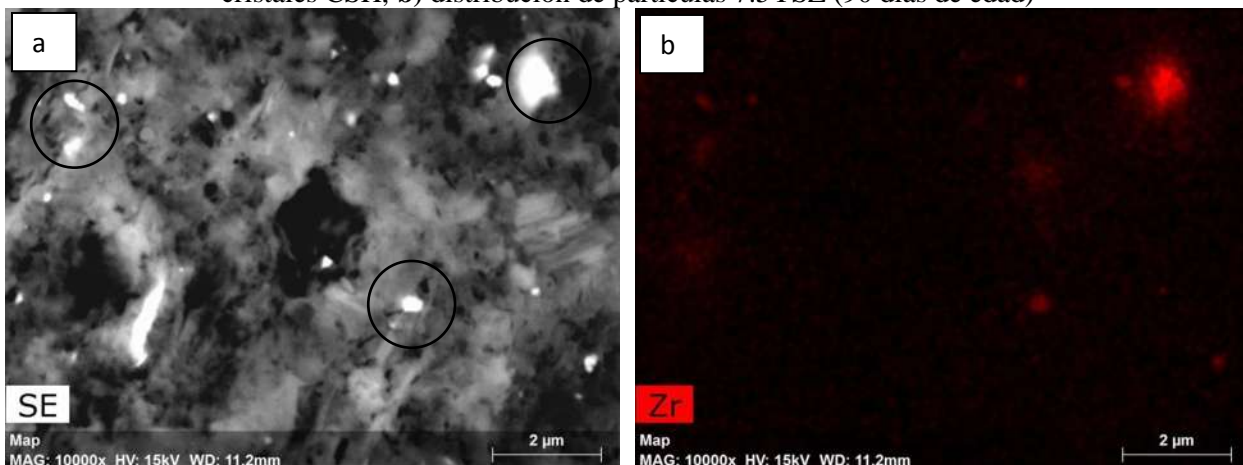


**Figura 4.31** Micrografías MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 0.50% de Nano 7YSZ. Los espectros del 1 al 6 representan EDS de las partículas de adición, el séptimo EDS de CSH.

En las micrografías de la Figura 4.32 y 4.33, se observan las partículas aglomeradas para la adición de 0.63 y 1.0 %, asimismo, se presenta un mapeo químico donde se pueden identificar claramente los aglomerados de 7.5YSZ, sin embargo, no se observan diferencias en las morfologías de las pastas de cemento elaboradas con diferentes porcentajes de adición.



**Figura 4.32** Micrografías MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 0.63% de Nano 7YSZ. **a)** cristales CSH, **b)** distribución de partículas 7.5YSZ (90 días de edad)



**Figura 4.33** Micrografía MEB del Cemento Submicrométrico con adición de 1.00% de Nano 7YSZ. **a)** partículas aglomeradas de 7.5YSZ, **b)** espectro de zirconio obtenido por Mapeo químico. (90 días de edad)

Para el caso de las pastas de prueba analizadas a 3 días de edad tampoco se observan cambios substanciales en la microestructura con las diferentes adiciones. La Figura 4.34 muestra la microestructura de la pasta elaborada con cemento submicrométrico y sin la adición de nanopartículas 7.5YSZ. En ambas imágenes, a los 3 y 28 días de edad no se observan cambios substanciales en la microestructura, coincidiendo con lo que se encontró en las pruebas de resistencia a la compresión.

En las micrografías 4.34a y 4.34b, se puede observar la microestructura de los morteros con y sin adición de nanopartículas a los 3 días de curado, sin identificar grandes diferencias, en estas se

observa la presencia de crecimiento de cristales de Etringita. En el caso de los 28 días de edad, la microestructura se observa más homogénea como se observa en las micrografías 4.34c y 4.34d.

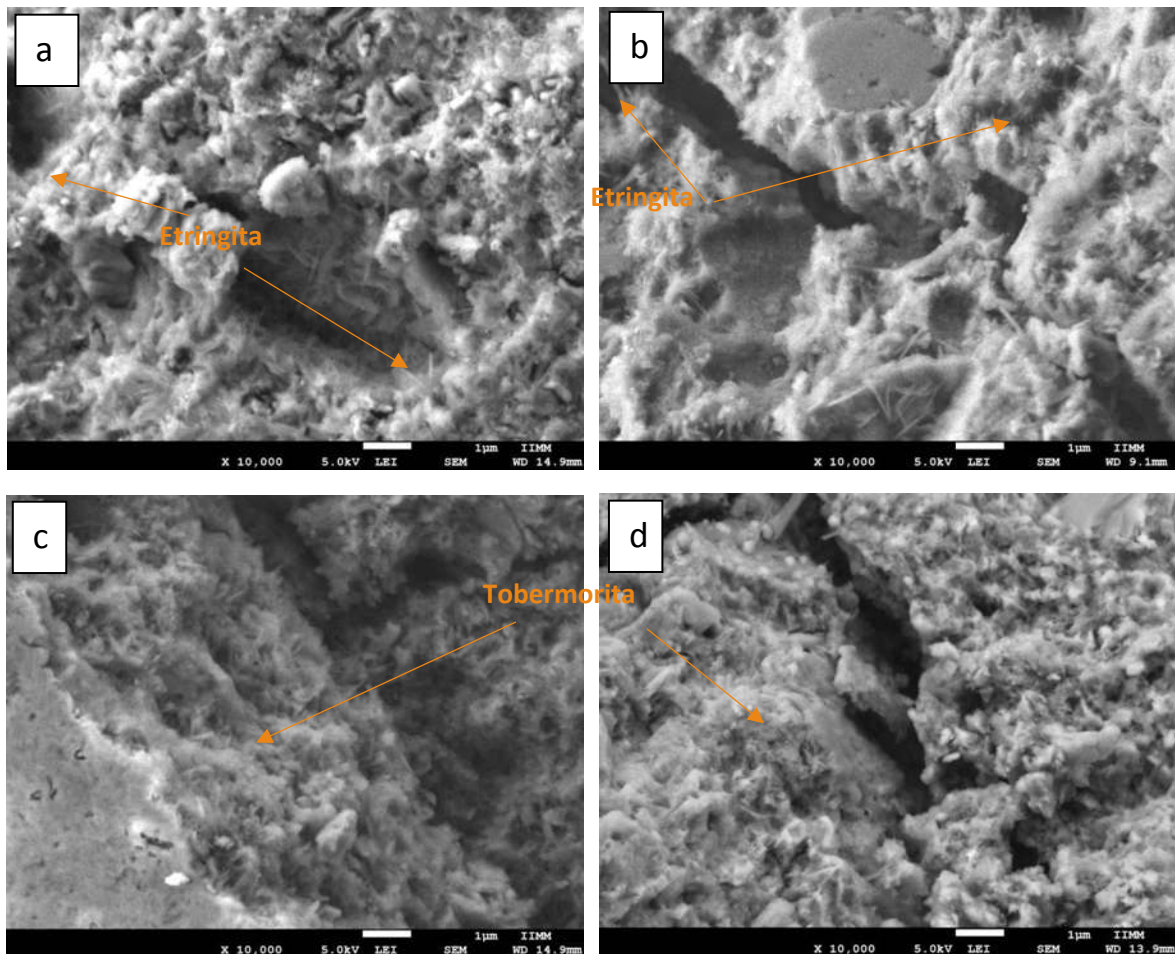
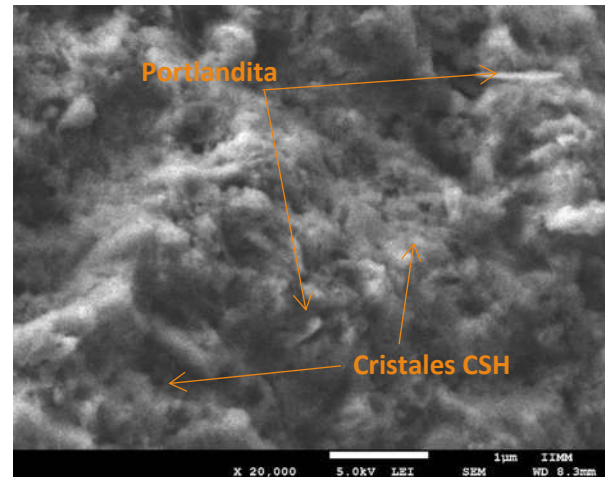
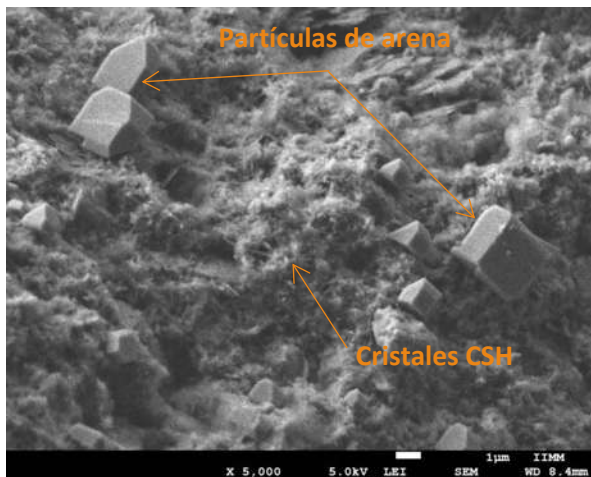


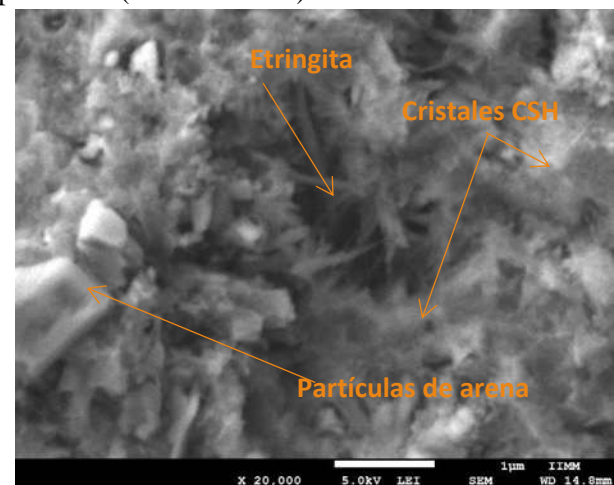
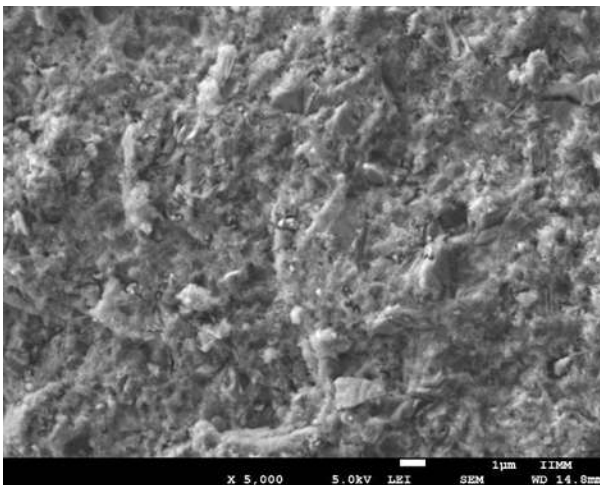
Fig. 4.34 Micrografías obtenidas por MEB a) cemento ultrafino sin adición a 3 días de edad, b) Cemento ultrafino con 0.5% de adición a 3 días de edad, c) Cemento ultrafino sin adición a 28 días de edad y d) Cemento ultrafino con 0.50% de adición a 28 días de edad.

En la Figura 4.35a se puede observar las partículas de arena con apariencia amorfa, mientras que en la Figura 4.35b se aprecia la portlandita en su forma hexagonal característica, así como la tobermorita CSH en forma de matriz amorfa de acuerdo con las morfologías encontradas por D. Gastaldi y col. [106]. También en los cristales de etringita en forma de agujas se puede observar que se desarrolla en los poros dentro de la matriz de CSH a edad de 28 días para la muestra de cemento submicrométrico a 28 días de edad y sin adición de nano 7.5YSZ (Figura 4.36), estos cristales aciculares también se observan en las muestras de cemento submicrométrico a 3 días de edad y con 0.50% de adición de nano 7.5YSZ (Figura 4.37). Con adición de 0.5% de nanopartículas

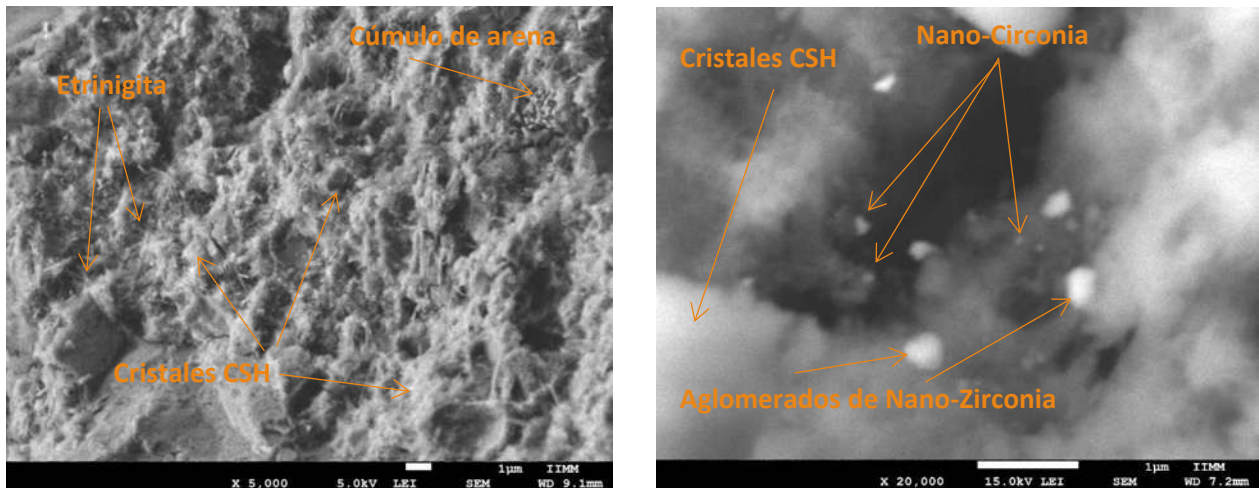
y a 28 días de edad ya no se observan cristales de etringita, como se puede observar en las micrografías de la figura 4.38. La Figura 4.39 correspondiente a la muestra elaborada con cemento submicrométrico a 28 días de edad y con adición de 0.63% de adición y en ella no se aprecia la aparición de etringita.



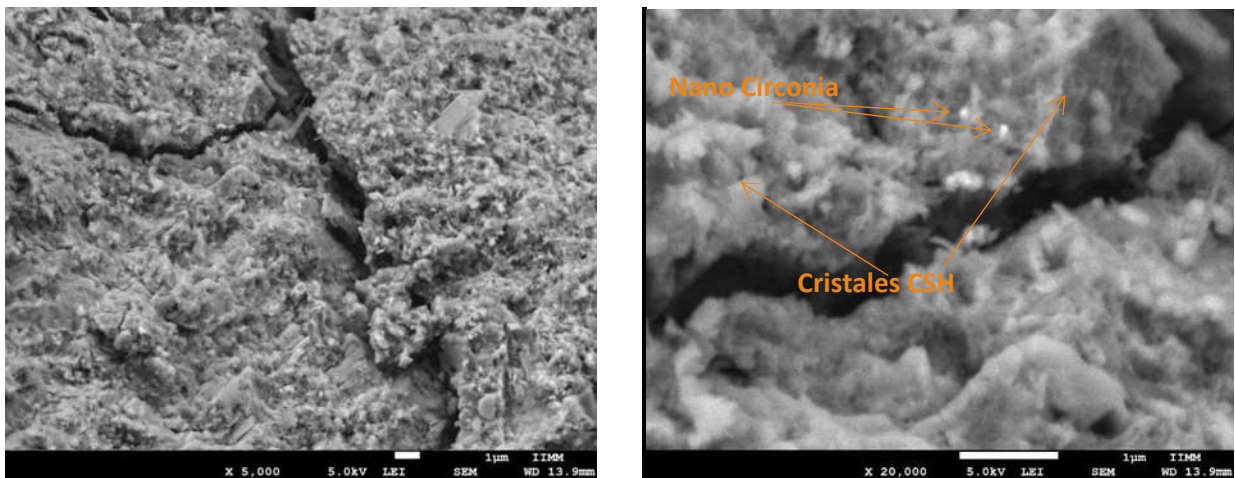
**Figura 4.35** Micrografías por MEB que muestran la morfología de morteros elaborados con cemento ultrafino sin adición de nanopartículas (3 días de edad).



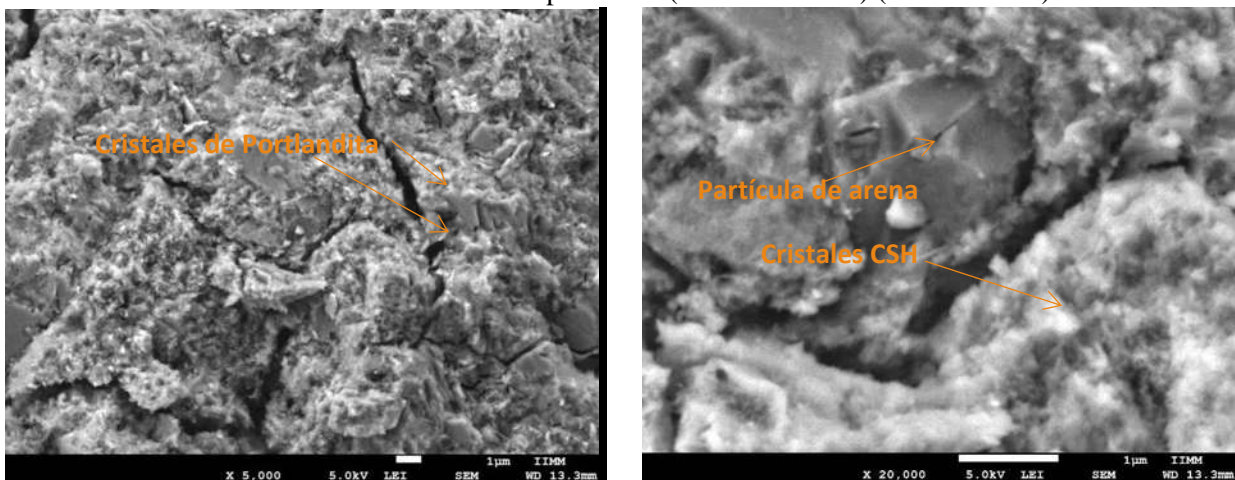
**Figura 4.36** Micrografías por MEB que muestran la morfología de morteros elaborados con cemento ultrafino sin adición de nanopartículas (28 días de edad).



**Figura 4.37** Micrografías por MEB que muestran la morfología de morteros elaborados con cemento ultrafino con adición de 0.5% de nanopartículas (3 días de edad) (rel a/c = 0.58)



**Fig. 4.38** Micrografía por MEB que muestran la morfología de morteros elaborados con cemento ultrafino con adición de 0.5% de nanopartículas (28 días de edad) (rel a/c = 0.58).



**Fig. 4.39** Micrografía por MEB que muestran la morfología de morteros elaborados con cemento ultrafino con adición de 0.63% de nanopartículas (28 días de edad) (rel a/c = 0.58).



Es claro que la etringita se encuentra presente en la mayoría de las muestras de mortero, pero en ninguna de las pastas de cemento. Asimismo, en los patrones de difracción de rayos X, para las pastas de cemento los picos de Etringita presentan poca intensidad, mientras que para los morteros de prueba los picos son intensos y bien definidos. Lo anterior está relacionado directamente con la porosidad de las pastas o morteros, ya que los poros forman ambientes óptimos para formación de etringita y, la porosidad está íntimamente ligada con la relación agua cemento, así pues, ya que los morteros de prueba se elaboraron con una relación agua cemento de 0.58, éstos presentan mayor densidad de huecos, los cuales son el producto del agua en exceso, mientras que las pastas se elaboraron con relaciones de 0.26 y 0.40, las cuales corresponden a el agua de consistencia normal. De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis morfológico mediante MEB, no se aprecia efecto en la microestructura tanto de las pastas de cemento como de los morteros de prueba, lo cual es congruente con lo encontrado en la resistencia a la compresión la cual no se modifica, especialmente a edades avanzadas.

#### 4.5 Discusión general

Como se pudo verificar en la literatura, no existe mucha investigación relativa a la influencia en el tiempo de fraguado de pastas de cemento con sustitución parcial o en forma de adición de nanopartículas, menos aún en cementos ultrafinos con TPP submicrométrica. (Tabla 2.4). En esta tabla se puede observar que de acuerdo con la referencia [2], el humo de sílice SF, la ceniza volante FA son las únicas que presentan modificación del tiempo de fraguado, además de las nanopartículas de  $Al_2O_3$  [96]. Para los dos primeros se ha reportado una disminución substancial del tiempo de fraguado inicial, funcionando como acelerantes del proceso de reacción, mientras que para la adición de nano-alúmina se ha reportado un incremento en el tiempo de fraguado, funcionando como retardador de la reacción. En la Figura 4.20 se presenta el tiempo de fraguado de la pasta de cemento en función del porcentaje de adición de nano partículas de 7.5YSZ, mostrando que los tiempos de fraguado inicial y final se han incrementado substancialmente en las pastas de cemento submicrométrico, compensando la disminución de estos tiempos generada por la finura del cemento. Estos resultados se corroboraron al determinar las curvas de evolución de temperatura generada por la reacción de hidratación del cemento, los cuales se muestran en la Figura 4.21 en la

que se puede apreciar que para ambos, cementos control y submicrométrico, los picos de máxima temperatura se ven disminuidos en su intensidad así como recorridos hacia la derecha cuando se les adiciona la cantidad de nanopartículas optima obtenida en la prueba de tiempo de fraguado, lo que significa menor calor liberado y por consiguiente menor cantidad de fases del cemento anhidro reaccionando con el agua, lo cual coincide con lo encontrado en los resultados de DRX y MEB. Este proceso se puede explicar de la siguiente manera: Partiremos de que las nano partículas de 7.5YSZ son estables químicamente en las condiciones de temperatura encontradas (80°C) en el seno de la pasta y pH alcalino, como se puede apreciar en las micrografías de las Figuras 4.30 y 4.33, donde las partículas de 7.5YSZ se ven bien definidas, tanto en las partículas nanométricas como en los aglomerados concordando con lo encontrado por Qiu Li y col [13] quienes a través de análisis MET encontraron las nanopartículas de Zirconia intactas y sin ningún halo de reacción Figura 2.16. Asimismo y tomando en cuenta que las nanopartículas de 7.5YSZ presentan una carga eléctrica superficial altamente negativa [107], debido al pH de 13 del gel de hidratación Figura 4.6, y en concordancia con [64], en el momento de mezclarse las partículas en la pasta, éstas atraen a los aniones  $\text{OH}^-$  a su superficie provocando en la disolución incremento de concentración de  $\text{Ca}^+$ , lo cual de acuerdo con L. Nachbaur y col. [108] provoca que disminuya la disolución del  $\text{SiO}_2$  contenido en las partículas del cemento. Por otro lado, de acuerdo con H. Viallis-Terrisse y col. [109] el incremento de la concentración de iones  $\text{Ca}^+$  en la disolución provoca que estos sean atraídos por las nanopartículas de CSH ya formadas por la disolución inicial de la superficie de las partículas de cemento y alargando por lo tanto el tiempo requerido para que la solución llegue al nivel de saturación (Figura 2.2) [20] y con ello puedan precipitar los  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y reactivar el proceso de disolución de las partículas de cemento como lo plantean W. Kurdowski y J. G. M. de Jong, [20, 110]. En la medida que se incrementa la adición de nano 7.5YSZ, el tiempo de fraguado inicial aumenta, hasta llegar a un valor máximo con 0.5% de adición, decreciendo después. La distribución y aglomeración de las nanopartículas se puede observar en las Figuras 4.30 y 4.31. Por último, el punto isoeléctrico PIE de la Zirconia se encuentra en pH menor a 8, (Figura 4.6), siendo cercano a el pH del agua de mezclado (desionizada), por lo que al adicionar las nanopartículas en el agua de mezclado estas tienden a aglomerarse, siendo insuficiente la dispersión ultrasónica a la que se le somete antes de mezclarse con el cemento, para el caso de concentraciones mayores de 0.5% de adición.

#### 4.6 Mecanismo de reacción propuesto

Este modelo parte del hecho ya mencionado en el párrafo anterior, de que las nanopartículas 7.5YSZ son químicamente estables. En las Figuras 4.30-4.31, ambas, las partículas y aglomerados de 7.5YSZ están bien definidos, resultados que concuerdan con lo que encontraron Qiu Li y col [13] quienes a través del análisis por microscopía electrónica de transmisión MET encontraron a las partículas de Zirconia intactas y sin halo de reacción. Por otro lado, las nanopartículas 7.5YSZ tienen un punto isoeléctrico PIE cercano a 8, (Figura 4.6), que es congruente ya que algunos autores informan que la  $ZrO_2$  monoclinica tiene un PIE igual a 7 y la Itria de 8.7. [87-88]. Las nanopartículas de 7.5YSZ se cargan de manera altamente negativa debido a la fuerte atracción ejercida sobre los iones  $OH^-$ , generando así una alta acumulación de cationes de calcio en la capa difusa, causando un incremento en la concentración de iones de  $Ca^{2+}$  en la solución y, por lo tanto, alargando el tiempo del periodo durmiente debido a la deficiencia de aniones  $OH^-$  necesarios para que la solución alcance el nivel de saturación requerido para la precipitación del hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$  (Figura 4.40). que, de acuerdo con Jawed, y col. in [11], es necesario para reactivar el proceso de disolución de las partículas de cemento como proponen Barret y de Jong [25 -26]. A medida que aumenta la adición de nanopartículas de 7.5YSZ, el tiempo de fraguado inicial aumenta, hasta alcanzar un valor máximo con una adición de 0.5%, disminuyendo posteriormente, lo cual se debe a la aglomeración de las nanopartículas de 7.5YSZ, que ocasiona una disminución en el área efectiva para la adsorción de iones.

En base a la discusión anterior y con fundamento en los resultados obtenidos en esta tesis, se propone el modelo presentado en la figura 4.40, el cual pretende explicar esquemáticamente el mecanismo de interacción de las nanopartículas de Zirconia estabilizada con Itria en el proceso de hidratación del cemento Portland ultrafino de tamaño promedio de partícula (TPP) submicrométrico.

En el estado A del esquema mostrado en la Figura 4.40, se puede observar como en un primer momento, en que se mezcla el cemento con el agua, esta última se adsorbe en la superficie de las partículas del cemento, iniciando la disolución, lo cual genera la liberación de iones calcio, silicato,  $OH^-$ , entre otros más, característicos del proceso de hidratación del cemento. Debido a que el potencial Z de las nanopartículas de 7.5YSZ en ambientes alcalinos es altamente negativo, como se mostró en la Figura 4.6 al inicio de este capítulo, éstas atraen una gran cantidad de iones

negativos, especialmente a los iones  $\text{OH}^-$ , generando una disminución de esa especie iónica en el seno de la disolución y por ende aumentando la concentración de cationes  $\text{Ca}^+$ . Para este momento los primeros iones silicato han formado una coraza de cristales de tobermorita con el hidróxido de calcio en la superficie de las partículas del cemento, disminuyendo en gran medida la adsorción del agua en la superficie de la partícula de cemento, desacelerando sustancialmente con ello la disolución de la partícula e iniciando así el periodo “durmiente”, el cual terminará cuando la disolución iónica llegue al límite de solubilidad, especialmente de las especies  $\text{Ca}^+$  y  $\text{OH}^-$  (Estado B de la Figura 4.40). De lo anterior es fácil intuir que debido a la gran área superficial específica de las nanopartículas de 7.5YSZ, éstas atraerán una gran cantidad de iones  $\text{OH}^-$ , retardando con ello la reactivación de la disolución del cemento.

Los resultados de la prueba de tiempo de fraguado obtenida para los cementos de control y ultrafino adicionados con nanopartículas, indican que el retardo generado por la adición de nanopartículas es de 51 minutos, ya que el tiempo de fraguado inicial del cemento ultrafino es de 17 minutos, mientras que el mismo cemento adicionado con 0.50% de nanopartículas tuvo un tiempo de fraguado inicial de 68 minutos.

Como ya se ha mencionado las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo con la literatura presentan un efecto similar a las de la 7.5YSZ en las pastas y morteros de cemento portland en el tiempo de fraguado. Jing-Bo Zhang [111] y col. encontraron que las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a edades tempranas frenan la velocidad de hidratación, pero a edades tardías contribuyen en mejora del proceso de hidratación, concordando solo a edades tempranas con los resultados encontrados en esta investigación. Por otro lado, resultados encontrados por Mojdeh Mehrinejad Khotbehsara y col [112], muestran que con un 4% de nanopartículas adicionadas a morteros de cemento portland, la resistencia a la compresión se incrementa en un 33% a 28 días de edad, lo cual no concuerda con los resultados en esta investigación. La diferencia que puede explicar estos resultados tan diferentes es el tamaño de nanopartícula utilizada. Los autores emplearon un tamaño promedio de partícula de 20 nanómetros, mientras que el promedio de las utilizadas en este trabajo fue de 80nm.

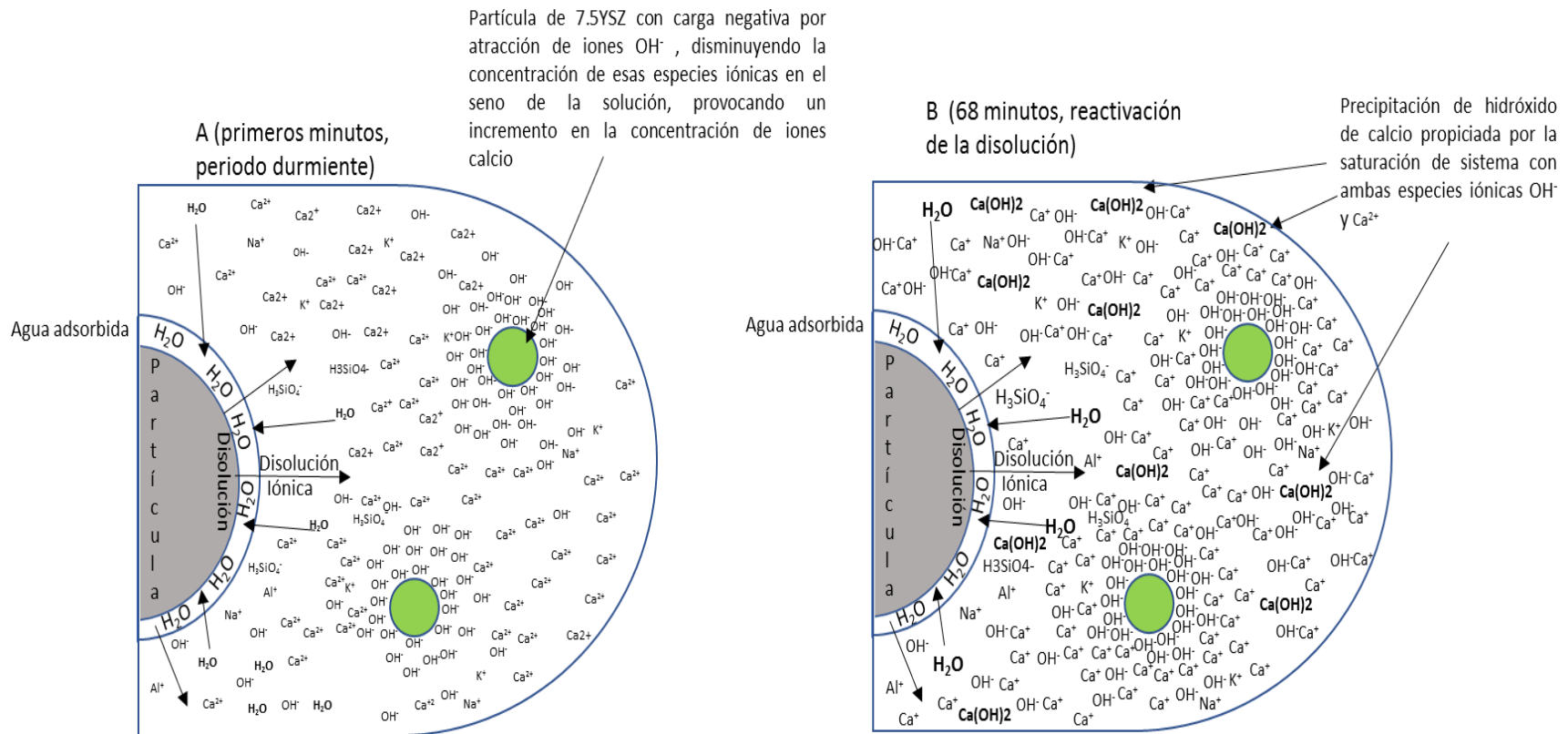


Figura 4.40 Representación esquemática del efecto de la adición de nano 7.5YSZ en el tiempo de fraguado

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES

### 5.1 Proceso de molienda del cemento

El cemento ultrafino obtenido con los parámetros de molienda óptimos no presentó activación mecánica, pues se puede ver en los patrones de difracción de RX que los picos de las fases presentan poco o nulo achatamiento, indicando poco amorfismo en las partículas de cemento, por lo que la reducción del tiempo de fraguado de las pastas elaboradas con el cemento ultrafino fue únicamente debido a la reducción del tamaño de partícula.

### 5.2 Síntesis de la Zirconia estabilizada con Itria 7.5YSZ de tamaño nanométrico

Fue posible obtener la fase tetragonal metaestable no transformable de Zirconia estabilizada con Itria (t') por medio del proceso de síntesis de sol-gel, con condensación natural y a una temperatura de 650 ° C, facilitando así el proceso de molienda para obtener el tamaño de partícula nanométrico, por otro lado, una suspensión más homogénea obtenida por éste proceso y, el menor tamaño de los primeros productos de condensación, contribuye de manera importante en la obtención del tamaño de partícula nanométrico, además de optimizar el proceso de sinterización.

El efecto generado por la molienda en polvos de  $ZrO_2$  estabilizados con Itria (t') está vinculado a la transformación de fase tetragonal a monoclinica incluso a bajas velocidades de molienda, lo que puede estar directamente relacionado con la baja temperatura de calcinación a la que se sintetizó la 7.5 YSZ.

### 5.3 Efecto de la adición de nano 7.5YSZ en el tiempo de fraguado y las propiedades mecánicas de las pastas y morteros de prueba elaboradas con cemento ultrafino

La disminución en el tamaño promedio de partículas TPP del cemento CPC 40 de 13.6 a 0.83  $\mu m$ , tiene un efecto retardante en la hidratación del cemento, disminuyendo el tiempo de fraguado inicial hasta en 88% y aumentando el requerimiento de agua hasta en 49%. Por otro lado, las partículas nanométricas de 7.5YSZ en cemento ultrafino de tamaño submicrométrico CPC 40 aumentan el tiempo de fraguado inicial en 300% para un porcentaje de adición óptimo de 0.5%.

La evaluación de la resistencia a la compresión de los morteros de prueba en cubos de 5X5X5 cm, con diferentes adiciones de nanopartículas 7.5YSZ, indican que, a edades de 28 y 90 días, tanto la

resistencia a la compresión, como la tenacidad tienden a igualarse, lo que sugiere que las nanopartículas actúan únicamente en las pastas y morteros durante su proceso de fraguado, actuando como centros de captación de iones de  $\text{OH}^-$ , reduciendo con ello la concentración de éstos el seno del medio acuoso, relentizando las reacciones de hidratación y no en el proceso de endurecimiento y evolución de resistencia.

Las propiedades superficiales de las nanopartículas de zirconia Itria, especialmente la evolución del potencial Z y su conductividad eléctrica, son muy similares a las de la Alúmina. De acuerdo con lo reportado en la literatura el efecto de las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es muy parecido a lo encontrado en este trabajo.

**Por último, en este trabajo se ha estudiado el efecto real de la adición de nanopartículas de Zirconia estabilizada con Itria en las pastas de cemento portland compuesto ultrafino con tamaño promedio de partículas submicrométrico, ya que la presencia de las nanopartículas realmente afecta el comportamiento de hidratación del cemento durante su estado fresco debido al aumento del área superficial específica y la redistribución de iones alrededor de las partículas de 7.5YSZ que afectan la interacción entre las diferentes fases iónicas, especialmente con un efecto retardante en el proceso de hidratación del cemento, representando un efecto benéfico en este tipo de cemento portland. Por un lado, al disminuir el tamaño de partícula del cemento a valores del orden submicrométrico, se obtiene una disolución de estas más homogénea, que a su vez permite un crecimiento de las fases de hidratación del cemento con mayor orden, propiciando una microestructura mejor; sin embargo, esta mejora tiene como precio que el tiempo de fraguado disminuya a valores que no permiten la manipulación de las pastas o morteros. El efecto de las nanopartículas 7.5YSZ contribuye a que estas pastas o morteros presenten un tiempo de fraguado dentro de los valores aceptables para su manipulación, pero, sin afectar las propiedades mecánicas de las pastas y morteros.**

### *Trabajo futuro*

Se pretende llevar a procesos de molienda de alta energía al cemento con la intención de activarlo mecánicamente de manera que la interacción con el resto de los componentes sea más eficiente.

Las nanopartículas de Zirconia estabilizada con Itria adicionadas al cemento portland resulta muy costosa, aun cuando el efecto retardante es muy sustancioso, por lo que, a partir del conocimiento de las propiedades de las nanopartículas y su efecto en el cemento ultrafino, se buscará otras substancias con las mismas propiedades que resulten económicamente más rentables, como es el caso de las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para poder ser utilizadas como adiconantes del cemento con la finalidad de lograr efectos retardantes similares.



## REFERENCIAS

- [1] CEMBUREAU Activity Report: "The Cement Sector: a Strategic Contributor to Europe's Future". (Asociación Europea del Cemento) 2012
- [2] ALAA M. RASHAD. Effects of ZnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, CaCO<sub>3</sub>, SF, FA, cement and geothermal silica waste nanoparticles on properties of cementitious materials –A short guide for Civil Engineer. Review. Construction and Building Materials. 2013.
- [3] LUCIANO SENFF, DACHAMIR HOTZA, WELLINGTON L. REPETTE, VICTOR M. FERREIRA, JOAO A. LABRINCHA. Mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and micro-SiO<sub>2</sub> investigated by experimental design. Construction and Building Materials. 2010
- [4] I. CAMPILLO, A. GUERRERO, J.S. DOLADO, A. PORRO, J.A. IBÁÑEZ, S. GOÑI. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. Materials Letters. 2007
- [5] ALI NAZARI, SHADI RIAHI. The effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder. Materials Science and Engineering. 2011
- [6] L. SENFF, D. HOTZAB, S. LUCAS, V.M. FERREIRA, J.A. LABRINCHA. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. Materials Science and Engineering. 2012
- [7] MOHAMMAD MEHDI KAYKHA AND FARZAD SOLEYMANI. Assessments of the effects of ZrO<sub>2</sub> nanopowders on porosimetry and mechanical properties of concrete. Journal of American Science, 2012
- [8] FARZAD SOLEYMANI. Filler effects of ZrO<sub>2</sub> nanopowders for improving split tensile damage and pore structure of lightweight cementitious composites. Journal of American science. 8(7) pp. 240-246. 2012
- [9] ALI NAZARI, SHADI RIAHI, SHIRIN RIAHI, SEYEDEH FATEMEH SHAMEKHI AND A. KHADEMNO. Embedded ZrO<sub>2</sub> nanoparticles mechanical properties monitoring in cementitious composites. Journal of American Science 2010.
- [10] MIN-HONG ZHANG, JAHIDUL ISLAM. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. Construction and Building Materials 29, pp 573–580, 2012.
- [11] M. ALY, M.S.J. HASHMI, A.G. OLABI, M. MESSEIRY, E.F. ABADIR, A.I. HUSSAIN. Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behavior of waste-glass cement mortar. Materials and Design 33, pp 127–135. 2012.

- [12] BYUNG-WAN JO, CHANG-HYUN KIM, GHI-HO TAE, JONG-BIN PARK. Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles. *Construction and Building Materials*. 2007.
- [13] QIU LI, ANDREW D. DEACON AND NICHOLA J. COLEMAN. The impact of zirconium oxide nanoparticles on the hydration chemistry and biocompatibility of white Portland cement. *Dental Materials Journal*; 32(5), pp 808–815, 2013.
- [14] ALI NAZARI, SHADI RIAHI, SHIRIN RIAHI, SEYEDEH FATEMEH SHAMEKHI AND A. KHADEMNO. An investigation on the Strength and workability of cement based concrete performance by using ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of American Science* 2010.
- [15] ALI NAZARI, SHADI RIAHI. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*. 2011.
- [16] PIERRE-CLAUDE AÛÈTCIN. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*. 2000.
- [17] DALE P. BENTZ, EDWARD J. GARBOCZI, CLAUS J. HAECKER, OLE M. JENSEN. Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. Vol. 29, pp. 1663-1671. 1999.
- [18] PACHECO-TORGAL, F., AND JALALI, S. Nanotechnology: advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 25(2), pp 582 – 590. 2011
- [19] GERARDO M. RODRÍGUEZ TORRES. Análisis de la interfase agregado pétreo – pasta de cemento por MEB, de concreto hidráulico fabricado con materiales pétreos de la región Zitacuaro- Querendaro- Morelia. Tesis de Maestría. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH. 1997.
- [20] WIESLAW KURDOWSKI. INSTYTUT SZKŁA I, MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH. KRAKÓW, POLAND. Cement Hidration, in: *Cement and Concrete Chemistry*. Springer. Chapter 4, pp. 205 – 277. 2013.
- [21] Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-2014. Industria de la construcción, cemento hidráulico, especificaciones y métodos. ONNCCE; pp. 17. 2014
- [22] MICHAEL S. MAMLOUK / JOHN P. ZANIEWSKI. Fases del cemento anhidro. En: *Materiales Para Ingeniería Civil*. (2ªed.). PRENTICE HALL. Book. 2009.
- [23] Manual de Tecnología del concreto Sección 1. Comisión Federal de Electricidad, UNAM. Limusa. Book. 1994.
- [24] ASTM C 403. Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance. 2010.

- [25] P. BARRET , D. MÉNÉTRIER , D. BERTRANDIE. Mechanism of  $C_3S$  dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on. Cement and Concrete Research. Volume 13, Issue 5, September, Pp 728-738. 1983
- [26] J. G. M. DE JONG, H. N. STEIN, J. M. STEVELS. Hydration of tricalcium silicate. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Volume 17, Issue 9, September, Pages 246–250. 1967.
- [27] DALE P. BENTZ, EDWARD J. GARBOCZI, CLAUS J. HAECKER, OLE M. JENSEN. Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. Cement and Concrete Research. 29, pp. 1663–1671, 1999.
- [28] PERUMALSAMY BALAGURU AND KEN CHONG, Nanotechnology and concrete: research opportunities. National Science Foundation, USA. Proceedings of ACI Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent developments and Future Perspectives” November 7, , Denver, USA pp. 15-28. 2006.
- [29] YE QING, ZHANG ZENAN, KONG DEYU, CHEN RONGSHEN. Influence of nano- $SiO_2$  addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. Construction and Building materials Vol 21, pp. 539-545. 2007.
- [30] L. SENFF, D. HOTZAB, S. LUCAS, V.M. FERREIRA, J.A. LABRINCHA. Effect of nano- $SiO_2$  and nano- $TiO_2$  addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. Materials Science and Engineering A. SciVerse ScienceDirect. Vol 532, pp. 354-361. 2012.
- [31] JUAN CARLOS ARTEAGA-ARCOS, OBED ARNOLDO CHIMAL-VALENCIA, HERNANI TIAGO YEE-MADEIRA, SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE. The usage of ultra-fine cement as an admixture to increase the compressive strength of Portland cement mortars. Construction and Building Materials. 42, pp. 152–160. 2013.
- [32] PARANG SABDONO, FRISKY SUSTIAWAN, DION AJI FADLILLAH. The effect of nano-cement content to the compressive strength of mortar. Procedia Engineering. 95, pp. 386 – 395. 2014.
- [33] SHONDEEP L. SARKAR, JOHN WHEELER. Important properties of an ultrafine cement - Part I. Cement and Concrete Research. Vol 31, pp. 119-123. 2001.
- [34] JUAN CARLOS ARTEAGA-ARCOS, OBED ARNOLDO CHIMAL-VALENCIA, DAVID JOAQUIN DELGADO, HERNANI TIAGO YEE-MADEIRA, SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE. High energy ball mill parameters used to obtain ultra-fine Portland cement at laboratory level. ACI Materials Journal. V. 108, No. 4, pp. 371-377. 2011.
- [35] BYUNG-WAN JO, SUMIT CHAKRABORTY, KI HEON KIM, AND YUN SUNG LEE. Effectiveness of the Top-Down Nanotechnology in the Production of Ultrafine Cement (~220 nm). Hindawi Publishing Corporation. Journal of Nanomaterials. Volume 2014, pp 1-9. 2014.

- [36] ZHICHU HUANG, MINGXIANG CHEN, XURONG CHEN. A developed technology for wet-ground fine cement slurry with its applications. *Cement and Concrete Research* volume 33, pp. 729–732. 2003.
- [37] N. BOUZOUBAA, M.H. ZHANG, A. BILODEAU, AND V.M. MALHOTRA. The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. Vol. 27, No. 12, pp. 1861 – 1874. 1997.
- [38] WENKE YANG. *The Issues and Discussion of Modern Concrete Science*. Springer Heidelberg New York Dordrecht London. 2013.
- [39] A.M. NEVILLE. *Tecnología del Concreto tomo 2*. Limusa, 1989.
- [40] H. AIT-AIDER, N.E. HANNACHI, M. MOURET. Importance of W/C ratio on compressive strength of concrete in hot climate conditions. *Building and Environment* 2007.
- [41] TEODORO E. HARMSEN. *Diseño de estructuras de concreto armado*. 4ta. ed. Pontificia Universidad Católica del Perú. fondo editorial 2005.
- [42] *Cement and Concrete Terminology*. ACI 116R-85
- [43] *Standard Definitions of Terms Relating to concrete and concrete aggregates*. ASTM C125-86
- [44] UNAM *Manual de Tecnología del concreto Sección 2*. Comisión Federal de Electricidad, Limusa. Book. 1994
- [45] UNAM *Manual de Tecnología del concreto Sección 3*. Comisión Federal de Electricidad, Limusa. Book. 1994
- [46] BJORN BIRGISSON, ANAL K., MUKHOPADHYAY, GEORGENE GEARY, MOHAMMAD KHAN, KONSTANTIN SOBOLEV. *Nanotechnology in Concrete Materials A Synopsis*. Transportation Research Board Circular. Dec 2012.
- [47] J. BJORNSTROM, A. MARTINELLI, A. MATIC, L. BÆORJESSON, I. PANAS. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*. Vol. 392, pp. 242–248. 2004.
- [48] YE QING, ZHANG ZENAN, KONG DEYU, CHEN RONGSHEN. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building materials*. Vol. 21, pp. 539–545. 2007
- [49] HUI LI\*, HUI-GANG XIAO, JIN-PING OU. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*. Vol. 34, pp. 435–438. 2004
- [50] LUCIANO SENFF, DACHAMIR HOTZA, WELLINGTON L. REPETTE, VICTOR M. FERREIRA, JOAO A. LABRINCHA. Mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and micro-SiO<sub>2</sub> investigated by experimental design. *Construction and Building Materials*. Vol. 24, pp. 1432–1437. 2010

- [51] TAO JI. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research*. Vol. 35, pp. 1943 – 1947. 2005
- [52] MERAL OLTULU, REMZI S, SAHIN. Effect of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study. *Energy and Buildings*. Vol. 58, pp. 292–301 2013
- [53] ALI NAZARI† AND SHADI RIAHI. J. Effects of CuO Nanoparticles on Microstructure, Physical, Mechanical and Thermal Properties of Self-Compacting Cementitious Composites. *Mater. Sci. Technol*. Vol. 27(1), pp. 81-92. 2011
- [54] XIAOYAN LIU, LEI CHEN, AIHUA LIU, XINRUI WANG, Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub> on Properties of Cement Paste. *International Conference on Future Energy, Environment, and Materials*. *SciVerse ScienceDirect Energy Procedia* Vol 16, pp. 991-996. 2012
- [55] ALI NAZARI, SHADI RIAHI. TiO<sub>2</sub> nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder. *Energy and Buildings*. Vol. 43, pp. 995–1002, 2011
- [56] RUI ZHANG, XIN CHENG, PENGKUN HOU, ZHENGMAO YE. Influences of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage. *Construction and Building Materials*. Vol. 81, pp. 35–41, 2015.
- [57] ALI NAZARI; SHADI RIAHI. The effects of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength self compacting concrete *Mat. Res* vol.13 no.4. 2010
- [58] ALI NAZARI AND SHADI RIAHI. J. Computer-aided Prediction of the ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Effects on Tensile Strength and Percentage of Water Absorption of Concrete Specimens. *Mater. Sci. Technol*. vol. 28(1), 83–96. 2012
- [59] DANNA LIZETH TREJO ARROYO. Síntesis y procesamiento de medios de molienda de alúmina reforzada con zirconia a partir de pseudoboehmita sembrada in-situ con semillas de  $\alpha$ -alúmina. IIMM, UMSNH, Tesis Doctoral 2015.
- [60] J. ZÁRATE MEDINA. Procesamiento Selectivo del Compósito ZrO<sub>2</sub>-3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su Caracterización. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de México. 2002.
- [61] TOBIAS A. SCHAEGLER, RAFAEL M LECKIE, STEPHAN KRÄMER, ANTHONY G. EVANS, CARLOS G. LEVI. Toughening of Non-Transformable t'-YSZ by Addition of Titania. *Journal of the American Ceramic Society*. Pp. 1-21, 2007.
- [62] Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos. Zeta-Meter Inc. (ficha técnica). <http://www.zeta-meter.com>

- [63] BLEIER A. AND WESTMORELAND C.G. Effects of pH and Particle Size on the Processing of and the Development of Microstructure in Alumina-Zirconia Composites. *J. Am Ceram. Soc.* 74 3100-11 (1991)
- [64] MARÍA P. ALBANO A, N, HEIDY L. CALAMBÁS PULGARIN A , LILIANA B. GARRIDO A , EMANUELA PRADO FERRAZ B , ADALBERTO L. ROSA B , PAULO TAMBASCO DE OLIVEIRA. Effect of ZrO<sub>2</sub> content on ageing resistance and osteogenic cell differentiation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *Ceramics International*, 42, pp 11363–11372. 2016.
- [65] ABHISHEK MUKHERJEE, NICOLO' CAMPAGNOL, JORIS VAN DYCK, JAN FRANSAER, BART BLANPAIN. Stability of yttria stabilized zirconia membrane in molten CaCl<sub>2</sub>-CaO melt. *Materials Science and Technology (MS&T)*. October, Pp. 823 -830. 2014
- [66] LVOV, S.N., G.C. ULMER, H.L. BARNES, D.D. MACDONALD, X.Y. ZHOU, S.M. ULYANOV, L.G. BENNING, D.E. GRANDSTAFF, M.F. MANNA, & E. VICENZI. Electrochemistry and structure of Yttria-stabilized Zirconia sensors for hydrothermal pH Measurements, *Chemical Geology*, 2001.
- [67] AGUILAR, D. H. – TORRES-GONZALEZ, L. C. – TORRES-MARTINEZ, L. M.: A Study of the Crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the Sol-Gel System: ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 158, No. 2, pp. 349-357 (2000)
- [68] KLEIN, L. C.: Sol-Gel Processing of Silicates. *Annual Review of Materials Science*. Vol. 15, pp. 227-248. (1985)
- [69] SCHAEGLER, T. A. – LECKIE, R. M. – KRAMER, S. – EVANS, A. G. – LEVI, C. G.: Toughening of Non-Transformable t' -YSZ by Addition of Titania. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 90, No. 12, pp. 3896-3901, (2007)
- [70] STECURA, S. (1985): Optimization of the NiCrAl-Y/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier system. NASA Report No. TM-86905 1985, Cleveland, OH.
- [71] RASHAD, M. M. – BAILOUMY, H. M.: Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 195, No. 1-3, pp. 178-185, (2008)
- [72] DIN EN 197-1 Standard Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. 2011-11
- [73] CHIARA FERRARIS AND EDWARD GARBOCZI, DIGEST BY HALEH AZARI, RESPONSIBLE SENIOR PROGRAM OFFICER: E. T. HARRIGAN, Measuring Cement Particle Size and Surface Area by Laser Diffraction. National Cooperative Highway Research Program, National Academies of Science. April, pp. 1-11. 2013.
- [74] Manual de operación de equipo picnómetro, modelo AccuPyc 1330 V3.03. marzo 2001.

- [75] Cedex., La piconetría de Helio. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental, P 8-10, (2007)
- [76] Normal consistency of Hydraulic Cement ASTM C 187-11E1. American Society for Testing and Materials. 2011.
- [77] M.M. RASHAD, H.M. BAI OUMY. (2008). Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes. *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 195, No. 1-3, pp. 178–185, 2007.
- [78] C. ZHU, P. LI, A. JAVED, G.Y. LIANG, P. XIAO. An investigation on the microstructure and oxidation behavior of laser remelted air plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface & Coatings Technology* 206, 3739–3746. (2012)
- [79] HIDEO TORAYA, MASAHIRO YOSHIMURA, AND SHIGEYUKI SOMIYA. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-Ray Diffraction. *Communications of the American Ceramic Society*. June. Pp 119-121. 1984
- [80] JAEYUN MOON, HANSHIN CHOI, YOUNGDO KIM, CHANGHEE LEE. Cooling rate effect on phase transformation of plasma sprayed partially stabilized zirconia. *Journal of Materials Science Letters*. September, Volume 20, Issue 17, pp 1611–1613. 2001
- [81] Colloidal Dynamics ZetaProbe Analyzer. ZetaProbe, 2010
- [82] Norma Mexicana NMX-C-191-ONNCCE-2015. Industria de la construcción-concreto-determinación de la resistencia a la flexión del concreto usando una viga simple con carga en los tercios del claro. ONNCCE; 2015.
- [83] IMCYC. El concreto en la obra, Determinación de la resistencia a la flexión del concreto. *Revista del Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto*, Vol. 16, diciembre 2008.
- [84] Norma Mexicana NMX-C486-ONNCCE-2014, Determinación de la resistencia a la compresión de morteros. Industria de la construcción.
- [85] MANUEL FIGUEROA ANDRADE. Comparativa de la tenacidad entre hormigón convencional, hormigón reforzado con fibras de acero y hormigón reforzado con fibras de polipropileno. Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de Madrid. 2013.
- [86] TOBIAS A. SCHAEGLER, RAFAEL M LECKIE, STEPHAN KRÄMER, ANTHONY G. EVANS, CARLOS G. LEVI. Toughening of Non-Transformable t'-YSZ by Addition of Titania. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 90 No. 12, pp. 3896-3901, 2007.
- [87] TANG FENGQIU, HUANG XIAOXIAN, ZHANG YUFENG, GUO JINGKUN. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions. *Ceramics International* 26, pp 93-97. 2000

- [88] LINGLING JIN, XIAOJIAN MAO, SHIWEI WANG, MANJIANG DONG. Optimization of the rheological properties of yttria suspensions. *Ceramics International* 35, 925-927. 2009
- [89] SEYFÝ A. ERDEM, LEVENT S. ERGÜN HAKAN A. BENZER. The effect of feed particle size on breakage rate parameter in a pilot scale ball mill. *Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem.* 2009, 48, 4, pp 34-37.
- [90] NEDELJKO MAGDALINOVIC, MILAN TRUMIC, MAJA TRUMIC, LJUBISA ANDRIC. The optimal ball diameter in a mill. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 48(2), pp 329–339, 2012
- [91] STUTZMAN PE. GAITHERSBURG. Guide for X-ray powder diffraction analysis of Portland cement and clinker. (MD, USA): National Institute of Standards and Technology (NISTIR 5755); March, Pp. 1 – 35. 1996
- [92] A. HAMOUDA, S. ALLEG, S. AZZAZA, R. BENSALÉM AND J. J. SUNÖL. Structural evolution of the mechanically alloyed Fe<sub>62</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>30</sub> powder mixtures *Algerian Journal of Advanced Materials*. Vol. 4, pp. 173 – 176. 2008.
- [93] SOBOLEV K. Effect of complex admixtures on cement properties and the development of a test procedure for the evaluation of high-strength cements. *Adv Cement Res*;15(2) pp. 67–75. 2003
- [94] ABLA ZAYED. Effects of portland cement particle size on heat of Hydration. Report. Department of Civil & Environmental Engineering University of South Florida. The Florida Department of Transportation Research Center. Dec. Pp 1-75, 2013
- [95] MAEKAWA, K., CHAUBE, R., & KISHI, T. *Modeling of Concrete Performance, Hydration, Microstructure Formation, and Mass Transport*. London: E & FN Spon. (1999).
- [96] GERRIT LAND, DIETMAR STEPHAN. Controlling cement hydration with nanoparticles. *Cement & Concrete Composites*. Vol. 57, march, pp. 64-67, 2015.
- [97] WADSÖ, L. Applications of an Eight-channel Isothermal Conduction. Calorimeter for Cement Hydration Studies. *Cement International*, issue 5, p. 94–101. (2005).
- [98] Norma Mexicana NMX-C-486-ONNCCE-2014. Industria de la construcción-concreto-determinación de la resistencia a la compresión cemento portland. ONNCCE; 2014.
- [99] NMX C-191-ONNCCE-2015. Determinación del Módulo de Ruptura de concreto hidráulico. Industria de la construcción. 2015
- [100] F. KONTOLEONTOS, P.E. TSAKIRIDIS, A. MARINOS, V. KALOUIDAS, M. KATSIOTI. Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. *Construction and Building Materials*. 35, pp. 347–360. 2012.
- [101] GRISEL GARCÍA GUILLEN. Estudio del proceso de hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolin, utilizando



dos aditivos superplastificantes. Universidad Autónoma de Nuevo León facultad de ingeniería mecánica y eléctrica, división de estudios de posgrado. Tesis Maestría. 2011.

[102] JUMATE ELENA, MANEA DANIELA LUCIA. X-Ray diffraction study of hydration processes in the portland cement. JAES\_1(14). pp.79-86. 2011

[103] FRANCISCO RUIZ MÉRIDA. Determinación cualitativa de los componentes del cemento portland cem I 52,5 r endurecido. Proyecto final de carrera. Universidad Autónoma de Barcelona. 2009.

[104] ANDRÉ NONAT. The structure and stoichiometry of C-S-H. Cement and Concrete Research. 34, pp. 1521–1528. 2004.

[105] MUNASIR, TRIWIKANTORO, MOCHAMAD ZAINURI, DARMINTO. Synthesis of SiO<sub>2</sub> nanopowders containing quartz and cristobalite phases from silica sands. Materials Science-Poland, 33(1), pp. 47-55. 2015.

[106] D. GASTALDI, G. PAUL, L.MARCHESE, S. IRICOC, E. BOCCALERI, S. MUTKE, L. BUZZI, F. CANONICOA. Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR. Cement and Concrete Research. 90, pp. 162–173. 2016.

[107] CALAMBÁS PULGARÍN, HEIDY LORENA. Materiales compuestos de alumina–zirconia para aplicaciones biomédicas. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata Facultad de Ciencias Exactas Departamento de Química. Argentina. p. 86. 2015

[108] L. NACHBAUR, P.C. NKINAMUBANZI, A. NONAT, J.C. MUTIN, Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, J. Colloid Interface Sci. 202 261– 268. (1998)

[109] H. VIALIS-TERRISSE, A. NONAT, J.C. PETIT, Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, J. Colloid Interface Sci. 244 (1) 58– 65. (2001)

[110] J. G. M. DE JONG, H. N. STEIN, J. M. STEVELS. Hydration of tricalcium silicate. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Volume 17, Issue 9, September, pp. 246–250. 1967

[111] Jing-Bo ZHANG, Qi WANG<sup>1</sup>, Lu LU<sup>1</sup>, Zhen-Ren MA. Investigation of Nano-alumina on Hydration Properties of C<sub>3</sub>S. 2nd International Seminar on Applied Physics, Optoelectronics and Photonics. pp 507-212, (2017).

[112] Mojdeh Mehrinejad Khotbehsara, Bahareh Mehdizadeh Miyandehi, Farzad Naseri, Togay Ozbakkaloglu, Faezeh Jafari, Ehsan Mohseni. Effect of SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and CaCO<sub>3</sub> nanoparticles on water transport and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash: Experimental observations and ANFIS predictions. Construction and Building Materials, 158, pp 823–834 (2018).