



Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales

M. Gallardo H.¹, J. M. Almanza R.¹, D. A. Cortés H.¹, J. C. Escobedo B.¹

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coah., México CP. 25900.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v6i1.112>

Artículo recibido el 29 de agosto de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 10 de Diciembre de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2016 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2016.

© 2016 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 6, No. 1, Enero – Abril 2016, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: [Revista ALCONPAT](http://RevistaALCONPAT).

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de última modificación: 30 de marzo de 2016.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

Se sintetizó un clínker de sulfoaluminato de calcio calcinando una mezcla de ceniza volante, fluoryeso, escoria de aluminio y carbonato de calcio a 1250 °C. El clínker fue mezclado con 15, 20 o 25 % e.p. de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Las pastas se prepararon con relaciones agua/cemento de 0.5. Se evaluó la resistencia a la compresión de cementos curados en agua potable y en medios corrosivos a 40 °C. Los cementos curados en agua potable desarrollaron resistencias a la compresión de 38-39 MPa, los inmersos en medios corrosivos presentaron una disminución en esta propiedad después del ataque químico. La etringita fue el principal producto de hidratación. La degradación de los cementos por ataque químico es debida a una descalcificación y dealuminación de las pastas.

Palabras clave: sulfoaluminato de calcio; etringita; resistencia a la compresión; ataque químico.

ABSTRACT

A calcium sulfoaluminate clinker was synthesized calcining a mixture of fly ash, fluorogypsum, aluminum slag, and calcium carbonate at 1250 °C. The clinker was mixed with 15, 20, or 25% e.p. of $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. The pastes were prepared with a water/cement ratio of 0.5. Compression resistance of cements cured in potable water and corrosive mediums at 40 °C was evaluated. The cements cured in potable water developed compressive strengths of 38-39 MPa; those immersed in corrosive mediums showed a decrease in this property after the chemical attack. Etringite was the main product of hydration. The degradation of the cements by chemical attack was due to a decalcification and dealumination of the pastes.

Keywords. calcium sulfoaluminate; ettringite; compressive strength; chemical attack.

RESUMO

Foi produzido um clínquer de sulfoaluminato de cálcio a partir da calcinação a 1250°C de uma mistura de cinza volante, escória de alumínio, carbonato de cálcio e gesso de flúor. Esse clínquer foi misturado com 15%, 20% e 25% e.p. de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. As pastas foram preparadas com relação água/cimento igual a 0,5. Foi avaliada a resistência à compressão das pastas curadas em água potável e em meios corrosivos a 40°C. As pastas curadas em água alcançaram resistências à compressão de 38-39 MPa, enquanto as pastas imersas em meios corrosivos apresentaram uma redução da resistência frente ao ataque químico. A etringita foi o principal produto da hidratação desses cimentos. A degradação dessas pastas de cimento por ataque químico ocorreu devido a uma descalcificação e dealuminização dos produtos hidratados.

Palabras-clave: sulfoaluminato de cálcio; etringita; resistência à compressão; ataque químico.

Autor de contacto: Marisol Gallardo Heredia (marisol.gallardo@uadec.edu.mx)

1. INTRODUCCIÓN

El cemento es un material que se emplea en la construcción de urbes y viviendas las cuales crecen en demanda a la par del crecimiento demográfico. El uso de concretos constituidos con materiales apropiados, convenientemente proporcionados y bien consolidados, aseguran la durabilidad de las construcciones. El material ligante que más se utiliza en la construcción es el cemento Portland, sin embargo en los procesos de su producción se consumen grandes cantidades de combustibles fósiles y, de forma paralela, en el proceso de descarbonatación de las materias primas se emiten grandes volúmenes de CO₂ a la atmósfera, contribuyendo con alrededor del 7 % de las emisiones mundiales de este gas (Roy et al., 1999; Gartner et al., 2004). Existe una variedad de materiales alternativos y viables (desechos industriales) para la sustitución del cemento Portland. El uso de éstos está basado en la importancia de minimizar las emisiones de CO₂, incrementándose el interés en la producción de materiales cementivos que desarrollen buenas propiedades mecánicas y buena estabilidad en ambientes corrosivos.

Una alternativa para sustituir total o parcialmente el uso del cemento Portland, es la manufactura del cemento de sulfoaluminato de calcio (SAC) que presenta una estructura cristalina que consiste de un arreglo tridimensional de tetraedros de AlO₄ entrelazados con iones Ca⁺² y SO₄⁻² localizados en los intersticios existentes (Sharp J.H. et al., 1999). Este tipo de cemento presenta una baja emisión de CO₂, formándose a una temperatura aproximada de 1250 °C, además de desarrollar buenas propiedades mecánicas (resistencia a la compresión) (Older, 2005; Zhou et al., 2006; Garcia-Maté et al., 2015; Hargis et al., 2014). Por otro lado, existe una gran cantidad de desechos tales como escorias, yesos y cenizas entre otros, que presentan en su composición química cantidades considerables de Al₂O₃, CaO, CaSO₄ entre otros, siendo estos los componentes principales para la producción de clinkers de SAC. Una ventaja muy importante derivada de la manufactura de éste clinker a partir de desechos industriales, es la disminución de la contaminación del aire, suelo y visual que éstos originan (almacenados al aire libre) y la disminución de emisiones de CO₂ al medio ambiente. Li et., al reportaron la síntesis de SAC utilizando ceniza de alta alúmina, bauxita y caliza como materiales de partida (Li et al., 2007) donde las principales fases de síntesis fueron SAC y silicato tricálcico (C₃S). Un sulfoaluminato-belita se sintetizó a 1150 °C, a partir de ceniza volante, polvos y lodos recolectados en procesos industriales. El clinker obtenido presentó como producto de síntesis fases como la gehlenita (formada por la descomposición de la belita a temperaturas mayores de 1100 °C) SAC y belita (Li et al., 2001). Durante la síntesis de SAC utilizando desechos industriales, se obtiene la formación de la gehlenita como producto secundario de síntesis, siendo esta fase la responsable de la disminución de formación de SAC (Arjunan et al., 1999). La síntesis de un sulfoaluminoférrico a través del uso de cal, yeso, lodo rojo y bauxita a 1250 °C, presentó fases como C₄(A₃F)₃ $\bar{5}$, C₄AF y C₂F. La densidad de éste aumentó con el incremento de la cantidad de lodo rojo, finalmente los productos de hidratación formados fueron etringita y C₃(AF)H₆ (Singh et al., 1997). El uso de desechos de plantas procesadoras de fertilizantes, bauxita y hierro mineral como materias primas para la síntesis de SAC a 1230 °C, generó fases como SAC, C₄AF, C₂AF, 2C₂S·C $\bar{5}$ y una pequeña cantidad de cal libre. Una mayor cantidad de hierro mineral incrementó la cantidad de C₄AF y disminuyó la cantidad de SAC (Singh et al., 2008). Se ha sintetizado de SAC a partir de una mezcla de la jarosita-alunita y un desecho de un proceso hidrometalúrgico (desarrollado para tratar económicamente menas de óxidos de níquel de bajo grado) a 1300 °C (Katsioti et al., 2005). En general, las pastas elaboradas con los clinkers obtenidos a partir de desechos o subproductos industriales mencionados presentaron buenas propiedades mecánicas. La etringita es el principal producto de hidratación en un cemento de SAC, donde ésta ocurre como un proceso natural de la combinación de este cemento, agua y sulfato de calcio (Mehta, 1967). La morfología característica

de la etringita se compone de cristales que exhiben prismas hexagonales o placas (Moore et al., 1968). La formación de la etringita en las primeras etapas de hidratación contribuye al desarrollo de las propiedades mecánicas. Sin embargo, el desarrollo o formación de esta fase en etapas tardías (formación de etringita tardía, FET) puede ser perjudicial. La FET en materiales cementivos endurecidos, genera microgrietas deteriorando las propiedades mecánicas debido a que es considerada expansiva. En muchos casos, la FET es atribuida a una excesiva cantidad de sulfatos presente en el cemento (Taylor, 2001; Gallardo M. et al., 2014). El desarrollo de propiedades físicas y químicas de nuevos materiales de construcción en ambientes similares a los que cotidianamente es expuesto el cemento Portland ha despertado un gran interés en el área de la investigación. Se han realizado estudios sobre la durabilidad o estabilidad química de diferentes tipos de cementos, cuya finalidad es el estudio del comportamiento de las reacciones que ocurren sobre éstos materiales de construcción variando las condiciones a la que cotidianamente se expone. Por ejemplo, investigaciones sobre el ataque químico en concretos Portland, puzolánicos y de escoria se llevaron a cabo simulando lluvia ácida con una solución de H_2SO_4 y HNO_3 con un pH de 3.5. Los resultados indicaron que el hidróxido de calcio es el compuesto en el que se inicia el ataque de las soluciones por lo tanto podría actuar como una barrera contra el ataque a los silicatos hidratados. Los concretos puzolanicos presentaron un mayor ataque que aquellos elaborados con escorias. Se incrementó la difusión a altas relaciones de agua/cemento debido a la alta permeabilidad (R. Sersele et al., 1997). Estudios realizados sobre la durabilidad química de un cemento API clase B (utilizado en pozos petroleros) para determinar los efectos resultantes por ataques de iones SO_4^{2-} , Mg^{+2} y Cl^- , fueron llevados a cabo utilizando como medio de curado soluciones acuosas de Na_2SO_4 , $NaCl$ y $MgCl_2$. Se detectó la formación de tobermorita, portlandita etringita y monocloroaluminato como resultado de la transformación de las fases anhidras del cemento. La portlandita incrementó en cantidad con el transcurso del tiempo. La interacción entre los iones SO_4^{2-} y el cemento generó yeso parcialmente soluble el que posteriormente reaccionó con C_3A facilitando la formación de etringita. Los iones Cl^- se fijaron químicamente en los aluminatos de calcio hidratados dando como resultado la formación de la sal de Friedel. Los iones Mg^{2+} propiciaron la descalcificación del cemento, a su vez reaccionaron con hidroxilos dando lugar a la formación de brucita (Martin J.J. et al., 2008). El estudio de la durabilidad química de un geopolímero elaborado con metacaolín, expuesto a solución de HCl durante 10 días con una concentración 0.5 N a 60 °C, dio como resultado una degradación de las pastas debido a la destrucción de la estructura geopolimérica y la liberación de Na, Al y Si hacia la solución ácida. Se evidenció un intercambio de especies iónicas entre H_3O^+ y Na^+ . El ataque químico fue más intenso en pastas con una mayor relación $SiO_2/Al_2O_3=3$ y $Na_2O/Al_2O_3=0.55$ con una pérdida de 33.1 % de su resistencia inicial. Pastas con una menor relación $SiO_2/Al_2O_3=2.6$ y $Na_2O/Al_2O_3=0.55$ solo perdieron el 2 % de su resistencia inicial. El mecanismo involucrado en el deterioro fue el intercambio iónico de la disociación del HCl en iones Cl^- y H_3O^+ donde iones Cl^- neutralizaron cargas con iones Na^+ dando lugar a un precipitado de $NaCl$ (Burciaga-Diaz O. et al., 2007). El objetivo de este trabajo, es la evaluación del desarrollo de la resistencia a la compresión y la estabilidad química de cementos de sulfoaluminato de calcio sintetizado a partir de una mezcla de ceniza volante, escoria de aluminio y fluoryeso a 1250 °C.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales que se utilizaron fueron ceniza volante (cv), escoria de aluminio (ea) y fluoryeso (fy). Los dos últimos se sometieron a un proceso de molienda hasta obtener un tamaño de partícula menor de 106 μm (#140 ASTM mesh). Posteriormente se analizó la composición química de cada material mediante fluorescencia de rayos X (FRX) cuyos resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química en óxidos de las materias primas.

| Óxidos | Escoria de aluminio ea (e.p. %) | Ceniza Volante cv (e.p.%) | Fluor-yeso fy (e.p.%) |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Na ₂ O | 2.496 | - | - |
| MgO | 5.000 | 1.377 | - |
| Al ₂ O ₃ | 63.19 | 24.81 | - |
| SiO ₂ | 11.69 | 59.49 | 0.103 |
| SO ₃ | 0.833 | - | 56.33 |
| Cl ₂ | 4.636 | - | - |
| K ₂ O | 2.203 | 1.716 | - |
| CaO | 7.263 | 4.806 | 43.24 |
| TiO ₂ | 0.983 | 1.663 | - |
| MnO | 0.503 | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 1.203 | 6.126 | - |

Basado en la composición química se mezclaron los desechos en la proporción requerida para la obtención de SAC de acuerdo con la siguiente reacción: $ea + cv + fy + CaCO_3 = SAC$ (80 % e.p.) + Ca_2SiO_4 (20 % e.p.). Las proporciones de cada material de partida fueron ajustadas con $CaCO_3$ (97% pureza). Los materiales de partida se homogenizaron en contenedores de plástico con acetona y bolas de alúmina durante 4 horas, posteriormente se secaron a 80 °C por 12 horas. Se conformaron pastillas de 2 cm de diámetro por prensado uniaxial a 45 MPa, las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico a 1250 °C, durante 4 horas. Se corroboró la formación del SAC mediante difracción de rayos X. El clínker obtenido se sometió a molienda hasta obtener un área superficial específica aproximada de 3800 cm²/g (ASTM C-204), posteriormente fue mezclado con 15, 20 o 25 % e.p. de sulfato de calcio ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) para preparar el cemento de SAC. Las pastas se prepararon con una relación agua/cemento de 0.5 de acuerdo al procedimiento indicado en la norma Mexicana NMX-C-085-ONNCCE-2002 (NMX-C-085). La nomenclatura de los sistemas fue la siguiente: 515, 520 y 525 donde el primer dígito indica la relación agua/cemento y los últimos dos el contenido de sulfato de calcio. Las mezclas se vaciaron en moldes de Nyalcero y se vibraron durante 60 s para eliminar porosidad. Los moldes ya llenos se cubrieron con plástico y fueron colocados en cámaras isotérmicas a 40 °C durante 24 horas. Posteriormente se desmoldaron los cubos y se colocaron en contenedores con agua (agua potable) para iniciar el curado en húmedo a la temperatura antes mencionada durante 1, 3, 7, 14 o 28 días, después de cada periodo de curado se evaluó la resistencia a la compresión. Para efectos de comparación, se elaboraron muestras de cemento Portland Ordinario (CPO comercial) como blancos de referencia. Éstas se elaboraron y curaron bajo las mismas condiciones que las preparadas a base de cementos de SAC.

Para las pruebas de durabilidad química, se curaron muestras durante 7 días en agua potable y posteriormente fueron sumergidas en medios corrosivos durante 14, 28 o 42 días para la evaluación de la resistencia química, mediante la medición de su resistencia a la compresión. Las muestras fueron sumergidas en 2 litros de solución (elaborada con agua desionizada) de H_2SO_4 0.5N, $MgCl_2$ 0.6 N y Na_2SO_4 0.04 N a 40 °C para simular condiciones agresivas. Las mediciones de resistencia a la compresión se realizaron en una prensa hidráulica automatizada (Controls modelo 50-C7024) con una capacidad de 250 kN, utilizando una velocidad de carga de 350 N/s. Los ensayos se realizaron conforme al procedimiento que describe la norma ASTM C109/C109-M95 (ASTM-C109). Para identificar las fases presentes, resultantes de las reacciones de hidratación y del ataque químico, se analizaron muestras con 28 (agua potable) y 42 (medio

corrosivo) días de inmersión, mediante difracción de rayos X (DRX). Se seleccionaron fragmentos, preferentemente de la superficie de cada uno de los cubos ensayados en ataque químico, y fueron sumergidos en metanol, secados durante 48 horas en una estufa a 40 °C. Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se analizaron muestras antes y después del ataque químico.

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción del clinker sintetizado a una temperatura de 1250 °C. Se observaron principalmente las reflexiones correspondientes al SAC. Se formaron fases secundarias como la gehlenita ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SiO}_7$), aluminato de calcio (CaAl_2O_4), mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) y preocroita ($\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$). La belita (Ca_2SiO_4) se obtuvo en un porcentaje menor al que se pretendía debido a la estabilidad termodinámica de fases secundarias que se formaron a 1250 °C. Por otro lado la gehlenita y espinela se consideran fases no cementantes por su poca o nula reactividad en presencia de agua, pero éstas pueden actuar como fases de refuerzo.

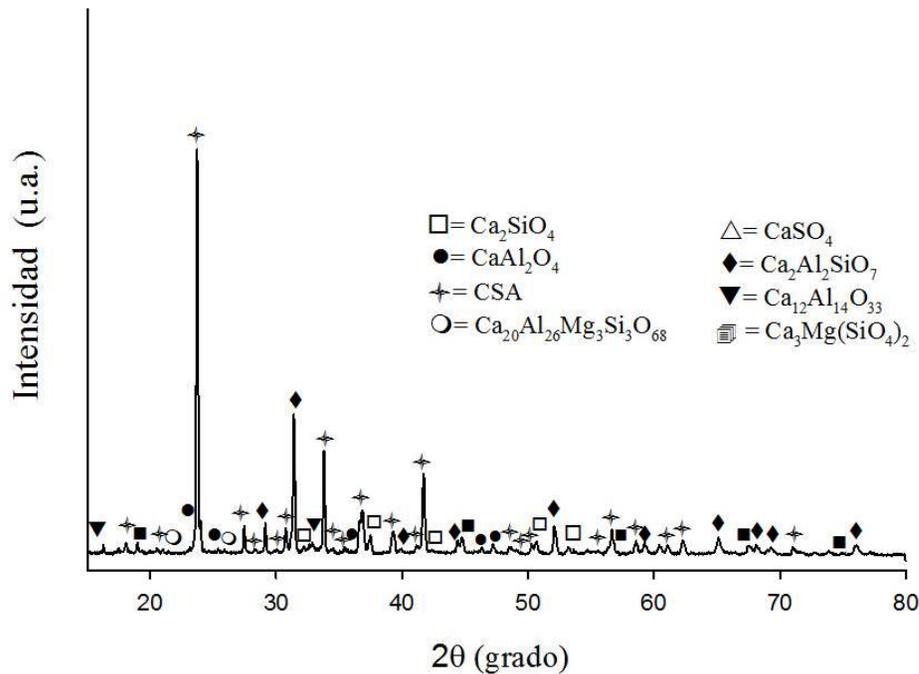


Figura 1. Patrón de DRX del sintetizado a 1250 °C.

En la Figura 2 se presentan los resultados de resistencia a la compresión de los sistemas 515, 520 y 525 curados de 1 a 28 días a 40 °C. En el sistema 515 se observó un paulatino desarrollo de resistencia a la compresión del primer y hasta los 14 días; a los 28 días disminuyó la resistencia a la compresión, propiciado por la formación de etringita tardía. El sistema 520 presentó una disminución en la resistencia a la compresión a los 7 días con un ligero incremento de ésta a los 14 y 28; sin embargo se desarrolló una baja resistencia finalizando con 24.25 MPa. En el sistema 525 se observó un incremento de la resistencia a la compresión en función del tiempo (de 1 a 14 días), a tiempos posteriores se mantuvo la misma resistencia con 38.9 MPa a los 28 días. Posiblemente la etringita se formó casi en su totalidad en los primeros días de curado, y el posterior aumento se debió al crecimiento de esta fase dentro de poros y zonas débiles (microgrietas). La presencia de un remanente de yeso y de SAC en días posteriores al inicio del curado indican que las reacciones de hidratación continuarán conforme pase el tiempo. Este sistema presentó los mejores valores de

resistencia a la compresión. Con base a lo anterior, una mayor cantidad de yeso incrementa la resistencia mecánica debido a la formación de la mayor cantidad etringita desde los primeros días de curado. Los resultados de resistencia a la compresión obtenidos se encontraron dentro del valor establecido en la norma NMX-C-061-ONNCCE-2001 (20-40 MPa a los 28 días de curado). El valor obtenido experimentalmente para el cemento de CPO fue de 38 MPa.

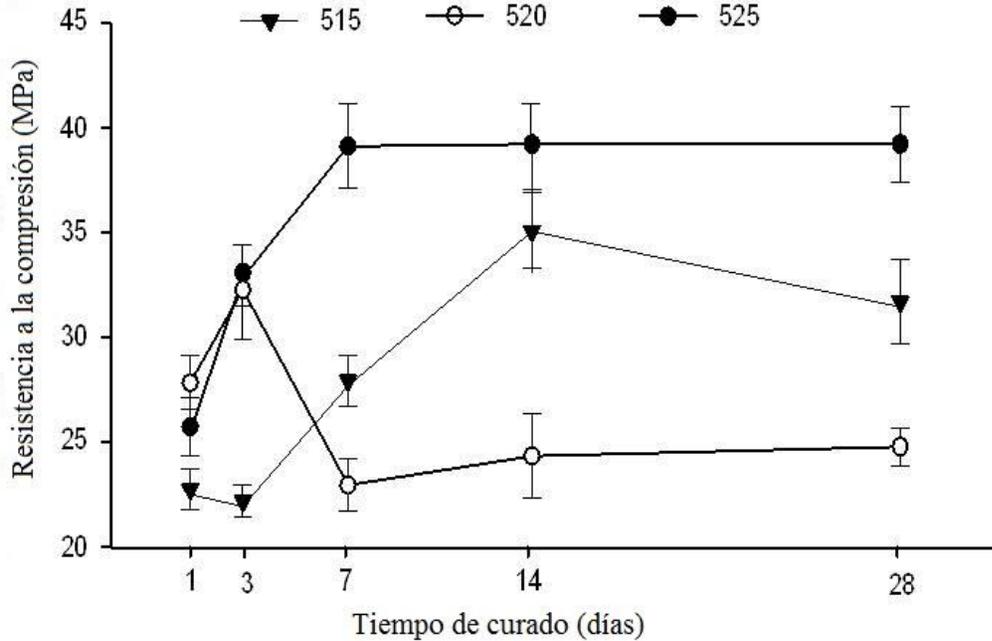


Figura 2. Resistencia a la compresión de los sistemas 515, 520 y 525 curados a 40 °C.

En las Figuras 3 y 4 se presentan los patrones de DRX de los sistemas 515 y 525 curados durante 1, 14 y 28 días a 40 °C. En el sistema 515 (Figura 3) al primer día se observaron reflexiones correspondientes a la etringita y éstas se incrementaron en intensidad a los 14 y 28 días de curado. En el sistema 525 (Figura 4), al primer día se observaron las reflexiones correspondientes al SAC y al yeso, éstas últimas se observaron hasta los 14 días. Las reflexiones correspondientes a la etringita fueron visibles al un día de curado e incrementaron su intensidad a los 14 y 28 días. El gradual aumento en la intensidad de las reflexiones de los productos de hidratación indicó la formación de etringita tardía. Ésta no fue suficiente para afectar las propiedades mecánicas ya que posiblemente el incremento de esta fase se llevó a cabo dentro de los poros presentes. Para ambos sistemas se observaron reflexiones correspondientes a la espinela y a la gehlenita sin cambios aparentes en la intensidad de reflexiones en función del tiempo de curado debido a que estas dos fases son inertes frente al agua.

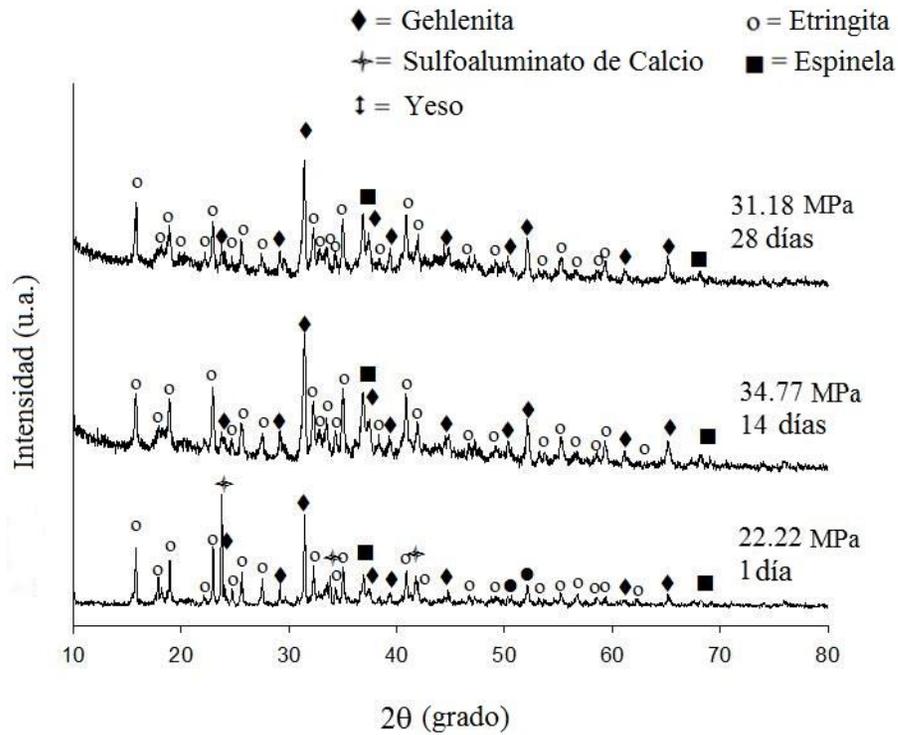


Figura 3. Patrones de DRX del sistema 515 curado durante 1, 14 y 28 días a 40 °C.

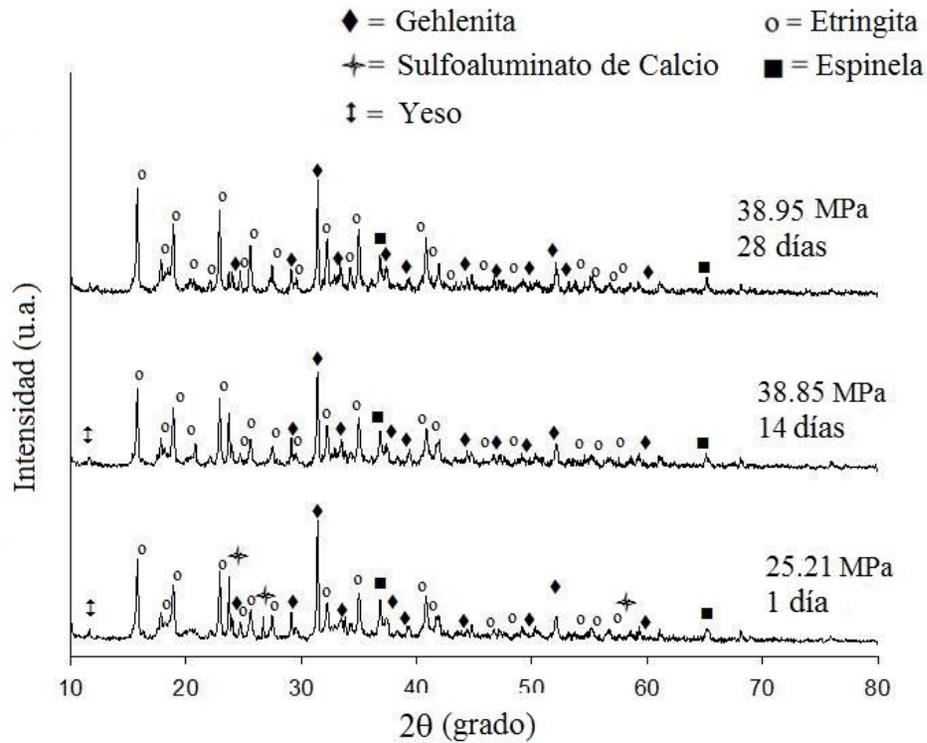


Figura 4. Patrones de DRX del sistema 525 curado durante 1, 14 y 28 días a 40 °C

En la Figura 5 se presentan las micrografías de superficies de fractura de los sistemas 515 y 525 curados a 1, 14 y 28 días a 40 °C. En el sistema 515 al primer día se exhibe una microestructura densificada con la presencia de algunas grietas distribuidas en la matriz. A los 14 días se observó una microestructura con una matriz más densificada y compacta donde las grietas disminuyen en cantidad explicando el incremento en la resistencia a la compresión que se presentó en este tiempo de curado. A los 28 días de curado se observaron algunas zonas débiles generadas por el crecimiento de hidratos dando lugar a una disminución de la resistencia a la compresión del material.

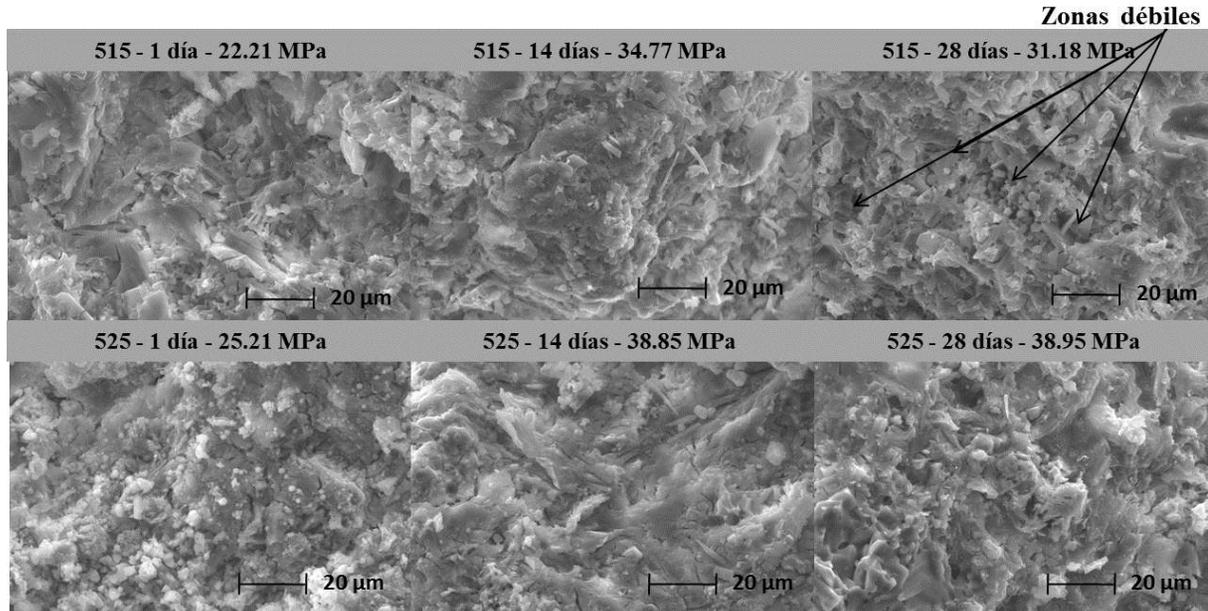


Figura 5. Micrografías de superficie de fractura de muestras de los sistemas 515 y 525 curadas a 1, 14 y 28 días a 40 °C

En las microestructuras de superficie del sistema 525 al día 1 se observaron nódulos blancos inmersos en una matriz de etringita densa. Estos nódulos blancos se asocian a la formación de yeso. A los 14 días de curado, se presentó una mayor densificación de la matriz siendo similar a la microestructura que se observó a los 28 días, corroborando la similitud en las propiedades mecánicas a los 14 y 28 días de curado. El sistema 525 desarrolló las mejores resistencias a la compresión, mostrando mejor estabilidad en función del tiempo al no presentar bajas en la resistencia. Por lo anterior se evaluó la estabilidad de este sistema inmerso en soluciones agresivas. Muestras de este cemento fueron previamente curadas durante 7 días en agua potable (38.95) y posteriormente inmersas en soluciones corrosivas.

En la Figura 6 se presentan los resultados de resistencia a la compresión que obtuvieron muestras después de estar inmersas en medios corrosivos durante 7, 14, 28 y 42 días a 40 °C. Las muestras inmersas en una solución de NaSO₄ 0.04 N desarrollaron la mayor resistencia a la compresión a los 42 días de curado (34.63 MPa). Las muestras inmersas en soluciones de H₂SO₄ y MgCl₂ desarrollaron resistencia a la compresión a los 42 días similares con 28.10 y 29.2 MPa respectivamente. Se observó una disminución de resistencia a la compresión de 28.6 % y de 25.83 % en muestras inmersas en la solución de H₂SO₄ y MgCl₂ respectivamente. Estas variaciones pueden ser atribuidas a la interacción de las muestras con los iones Cl⁻, Mg⁺², SO₄⁻² y Na⁺ presentes en las soluciones corrosivas. Las muestras inmersas en agua potable no presentaron disminución en la resistencia a la compresión en ningún tiempo de curado (1-28 días).

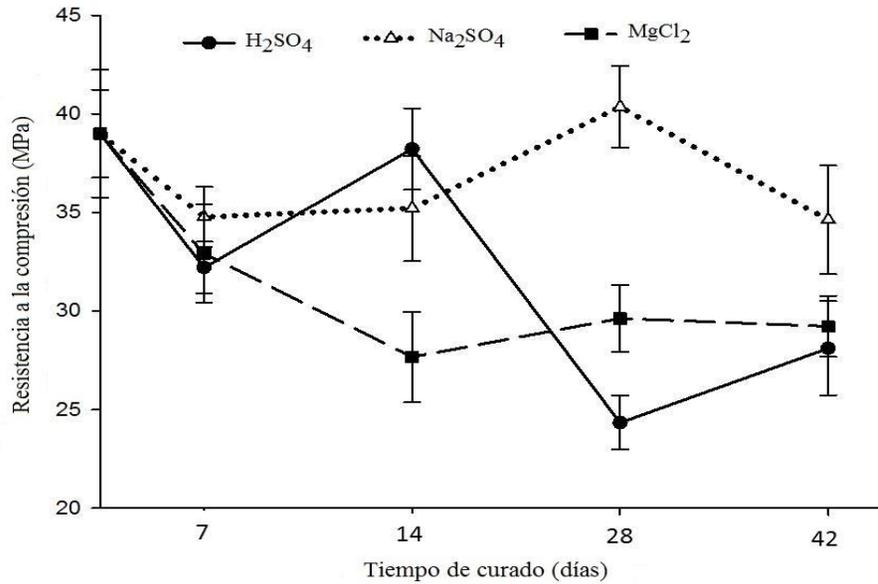


Figura 6. Resistencia a la compresión del sistema 525 curado en soluciones agresivas a 40 °C.

Los resultados obtenidos de la caracterización por DRX de las muestras inmersas en soluciones agresivas a 42 días de curado se presentan en la Figura 7. Se observaron reflexiones de alta intensidad correspondientes al yeso en muestras inmersas en una solución de H₂SO₄, indicando una degradación de la etringita, causada por la difusión de iones SO₄²⁻ dentro de la microestructura, originando una disolución del material. Para muestras inmersas en MgCl₂ y Na₂SO₄ se presentó un patrón similar al descrito anteriormente, a excepción de que las reflexiones correspondientes al yeso se presentaron en baja intensidad indicando un ataque moderado al material.

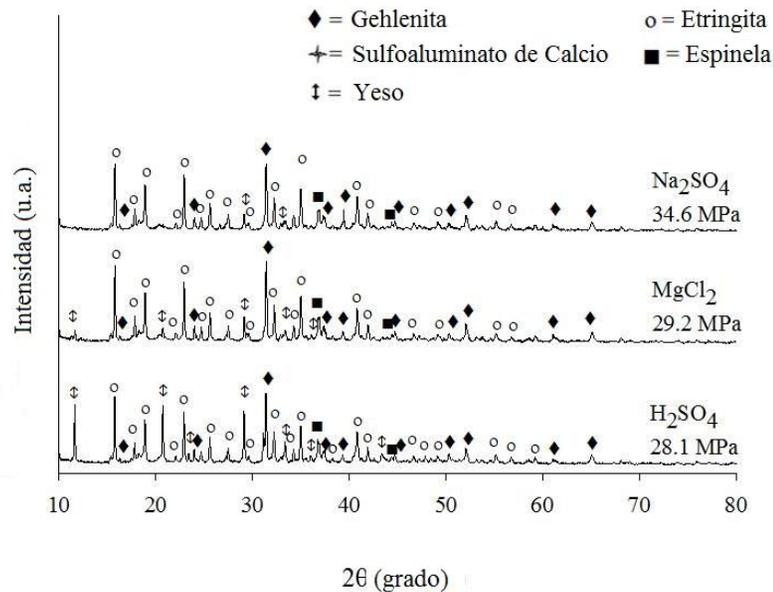


Figura 7. Patrones de DRX del sistema 525 inmerso en soluciones agresivas durante 42 días a 40 °C.

Algunos daños se reflejaron durante un análisis visual, donde se observó un ablandamiento de la superficie siendo mayor en las muestras inmersas en la solución ácida indicando una mayor agresividad por parte de esta solución.

En la Figura 8 se presenta una micrografía correspondiente a una muestra inmersa en la solución de H_2SO_4 0.5N a 40 °C. Se observó la región de ataque químico desde la superficie con una profundidad de aproximadamente 129 μm notándose visualmente una tonalidad más gris que el resto de la muestra. El análisis por EDS indicó una migración de iones Al^{+3} provocada por el ataque de la solución ácida. Se formó una grieta de 22 μm de espesor originada por un cambio en el volumen, causada por la migración de iones calcio y sulfatos hacia el exterior, incrementando el ataque ya que las nuevas superficies estuvieron expuestas a la solución corrosiva. Bajo la grieta se observó una matriz densa y compacta sugiriendo que es una zona donde el medio corrosivo no penetró.

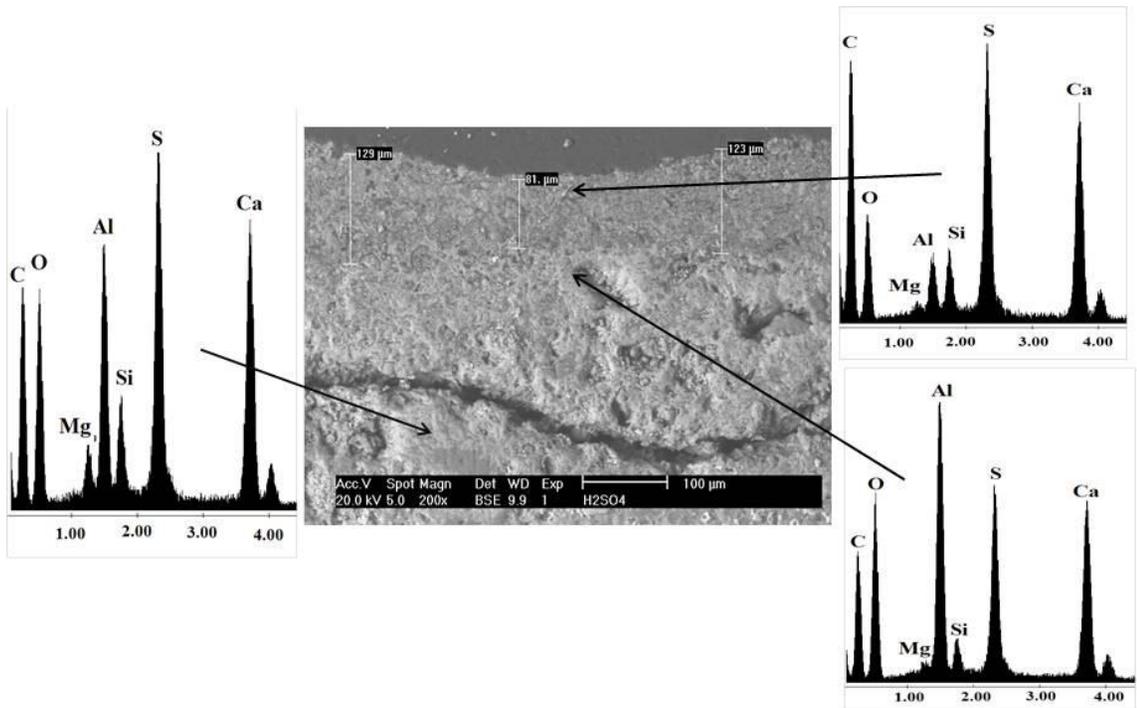


Figura 8. Micrografía del cemento después de 42 días de inmersión en una solución de H_2SO_4 0.5 N.

En la Figura 9 se presenta la microestructura de una muestra inmersa en la solución de $MgCl_2$ 0.6N durante 42 días a 40 °C. La profundidad de ataque químico fue de aproximadamente 380 μm siendo mayor a la observada en el cemento atacado con una solución de H_2SO_4 . Se observó la formación de una grieta a nivel de superficie de aproximadamente 1.16-1.25 μm . En el área superior a la grieta se observó una interfaz de alto contenido de Mg, por una lenta difusión de iones Mg^{+2} en la muestra. Indicando un intercambio iónico con iones calcio. El área no corroída presentó una microestructura compacta.

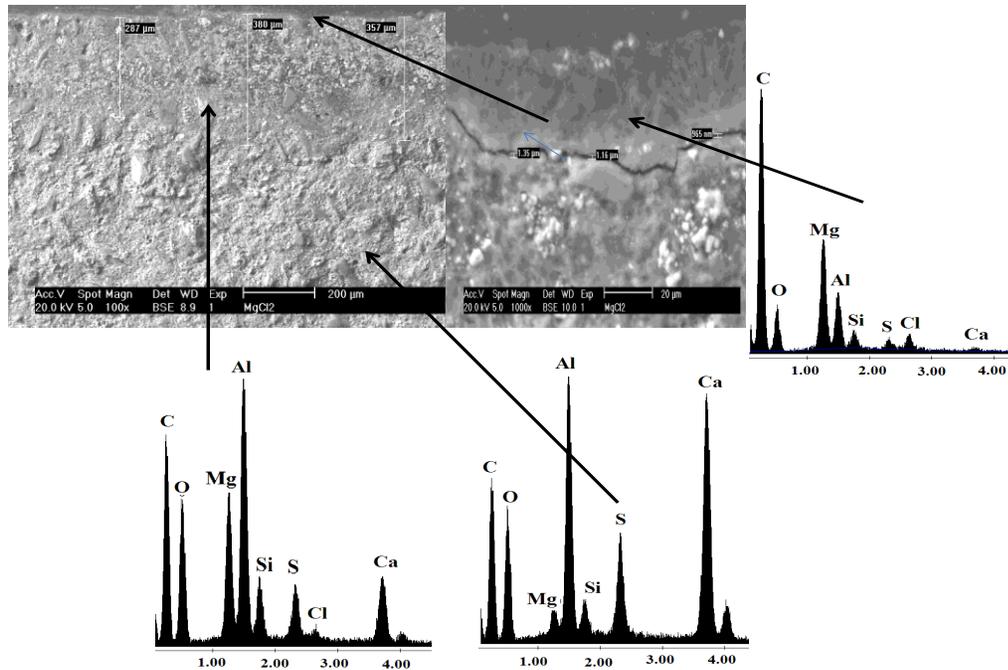


Figura 9. Micrografía del cemento después de 42 días de inmersión en una solución de $MgCl_2$ 0.6 N.

En la Figura 10 se presenta la microestructura de una muestra inmersa en la solución de Na_2SO_4 0.04 N durante 42 días a 40 °C. Se observó una profundidad de ataque de 46.7 μm con una apariencia granular, estos nódulos posiblemente son de yeso, producto de una descalcificación del material. Se observaron partículas de alúmina adentradas en la matriz, indicando una migración hacia el exterior de iones calcio y sulfatos. El cemento inmerso en esta solución presentó una mayor resistencia al ataque y su resistencia a la compresión fue 34.63 MPa a los 42 días de inmersión, esto posiblemente a que los iones Na^+ desplazaron a los iones Ca^{+2} y formaron parte de la red cristalina.

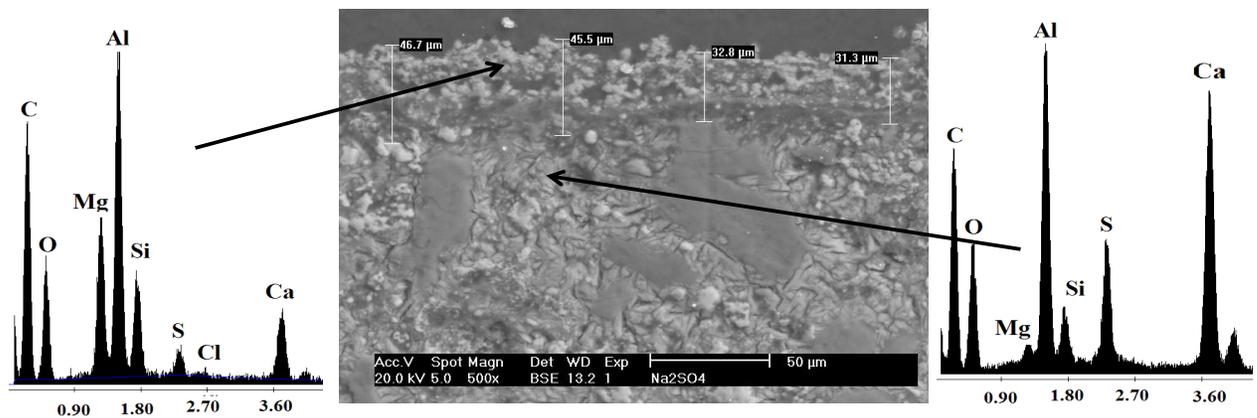


Figura 10. Micrografía del cemento después de 42 días de inmersión en una solución de Na_2SO_4 0.6 N.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvo un clinker de sulfoaluminato de calcio a partir de la síntesis de una mezcla de escoria de aluminio, ceniza volante y fluoryeso. El clinker presentó en su composición fases como sulfoaluminato de calcio, gehlenita, aluminato de calcio, mayenita y belita .

Los cementos elaborados con sulfoaluminato de calcio sintetizado a partir de desechos industriales desarrollaron resistencias a la compresión de 38.95 MPa, siendo éstas similares a las desarrolladas por pastas de Portland ordinario curadas bajo las mismas condiciones.

Las pastas inmersas en una solución de (Na_2SO_4) presentaron una alta resistencia al ataque por sulfatos, desarrollando una resistencia a la compresión de 34.63 MPa después de 42 días de inmersión.

La degradación de pastas por el ataque de H_2SO_4 y MgCl_2 ocurre por procesos de dealuminación y descalcificación. Las muestras inmersas en H_2SO_4 y MgCl_2 desarrollaron una resistencia de 28.10 y 29.2 MPa, respectivamente después de 42 días de curado.

5. REFERENCIAS

- Arjunan, P., Silsbee, M. R., Roy, D. M. (1999) *Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products*. Cement and Concrete Research, Vol. 29: pp. 1305-1311.
- ASTM C109/C109-M95, (1995), *Standar test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50 mm] cube specimens)*, Vol 04.01 Cement, Lime, gypsum.
- ASTM C-204, (1995), *Fineness of Hydraulic Cement by Air Permeability Apparatus, Annual*, Book of ASTM Standards. Section 4. Construction. Volume 04.01. Cement, Lime, Gypsum.
- Burciaga-Diaz, O. and Escalante-García J.I. (2012) "*Strength and durability in acid media of alkali silicate activated metakaolin geopolymers*", Journal, Vol 97, 7: pp.2307-2313
- Gallardo M., Almanza J. M., Cortés D. A., Escobedo J.C., Escalante-García J. I. (2014) "*Synthesis and mechanical properties of a calcium sulphoaluminate cement made of industrial wastes*", *Materiales de Construcción*, Vol 64, 315, e023: pp. 1-8.
- García-Maté M., De la Torre A., Leon-Reina L., Losilla E., Aranda M.A.G., Santacruz I. (2015), "*Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement*", *Cement and Concrete Composites*, Vol 55: pp.53-61.
- Gartner, E. (2004), "*Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements*", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 9: pp. 1489–1498.
- Hargis C.W., Telesca A., Monteiro P. J. M., "*Calcium sulfoaluminate (Ye'elimitite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite*", *Cement and Concrete Research*, Vol 65: pp.15-20.
- Katsioti, M., Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P. (2005), "*Examination of the jarosite–alunite precipitate addition in the raw meal for the production of Portland and sulfoaluminate-based cement s*", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 76: pp. 217 – 224.
- Li, H., Agrawal, D. K., Cheng, J., Silsbee, M. R. (2001), "*Microwave sintering of sulphoaluminate cement with utility wastes*", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31: pp 1257- 1261.
- Li, J., Ma, H., Zhao, H. (2007), "*Preparation of sulphoaluminate-alite composite mineralogical phase cement from high alumina fly ash*", *Key Engineering Materials*, Vol. 334-335: pp. 421-424.
- Martin, J. J., Márques G., Alejandro F. J., Hernandez M. E. (2008), "*Durability of API class cement pastes exposed to aqueous solutions containing choride, sulphate and magnesium ion*", *Materiales de construcción*, Vol 58,292: pp. 1701-1707.

- Mehta, P. K. (1967) "*Expansion characteristics of calcium sulfoaluminate hydrates*", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 50, 4: pp. 204–208.
- Moore, A., Taylor, H. F. W. (1968), "*Crystal structure of ettringite*", Nature, Vol. 218: pp. 1048 – 1049.
- NMX-C-061-ONNCCE-2001. (2001), *Industria de la construcción-cemento-determinación de la resistencia a la compresión de cementos hidráulicos*, Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México DF.
- NMX-C-085-ONNCCE-2002 (2002), *Industria de la construcción-Cementos hidráulicos-Método estándar para el mezclado de pastas y morteros de cementos hidráulicos*, Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México DF.
- Older, I. (2005), "*Cements containing calcium sulfoaluminate*", Special Inorganic Cements, Modern Concrete Technology 8, Taylor and Francis Group: pp. 63-81.
- Roy, D. M. (1999), "*Alkali-activated cements opportunities and challenges*", Cement and Concrete Research, Vol. 29, 2: pp 249–254.
- Sersale, R., Frigiones, G., Bonavita, L. (1998), "*Acid depositions and concrete attack: main influences*", Cement and Concrete Research, Vol. 28 pp. 19-24.
- Sharp J. H., Lawrence C. D., Yang R., (1999) "*Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what?*", Advances in Cement Research, Vol 11, 1: pp 3 –13
- Singh, M., Kapur, P.C., Pradip. (2008), "*Preparation of calcium sulphoaluminate cement using fertiliser plant wastes*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 157: pp. 106–113.
- Singh, M., Upadhyay, S.N., Prasad, P.M. (1997), "*Preparation of iron rich cements using red mud*", Cement and Concrete Research, Vol. 27, 7: pp. 1037–1046.
- Taylor, H.F.W., Famy, C., Scrivener, K.L. (2001), "*Delayed ettringite formation*", Cement and Concrete Research, Vol. 31, 5: pp. 683–693.
- Zhou, Q., Milestone, N.B., Hayes, M. (2006) "*An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, 1: pp. 120–129. Zhou, Q., Milestone, N.B., Hayes, M. (2006) "*An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, 1: pp. 120–129.