



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA**

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y
APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR CON REACCIÓN QUÍMICA EN MATERIALES BASE CEMENTO DURANTE EL CURADO CON VAPOR DE AGUA

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

M en C. EMILIO HERNÁNDEZ BAUTISTA

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. SADO TH SANDOVAL TORRES.

Dr. PRISCILIANO FELIPE DE JESÚS CANO BARRITA.

SANTA CRUZ XOXOCOTLAN, OAXACA.

ENERO 2016



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 14 del mes de -Diciembre del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA)** para examinar la tesis de grado titulada: "Transferencia de masa y calor con reacción química en materiales base cemento durante el curado con vapor de agua"

Presentada por el alumno

Hernández
Apellido paterno

Bautista
materno

Emilio
nombre(s)

Con registro:

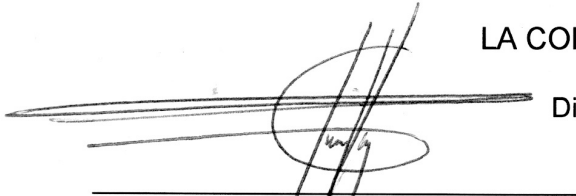
A	1	2	0	0	4	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **DOCTORADO EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

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

LA COMISIÓN REVISORA

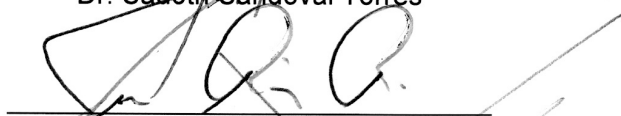
Directores de tesis



Dr. Sadeth Sandoval Torres



Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita



Dr. Juan Rodríguez Ramírez



Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas



Dr. Pedro Montes García

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



Dr. José Rodolfo Martínez y Cárdenas



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 12 del mes enero del año 2016, el (la) que suscribe Hernández Bautista Emilio alumno (a) del Programa de **DOCTORADO EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro A120045, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Drs. Sadoth Sandoval Torres y Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y cede los derechos del trabajo titulado: "Transferencia de masa y calor con reacción química en materiales base cemento durante el curado con vapor de agua". Al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgradoax@ipn.mx ó bautistahe@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Hernández Bautista Emilio



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

Resumen

En la industria de prefabricados de concreto, comúnmente los elementos son sometidos a ciclos de curado con vapor de agua a presión atmosférica, con el fin de acelerar la hidratación y obtener propiedades mecánicas y de durabilidad en un corto tiempo comparado con la hidratación a temperatura ambiente. Sin embargo, durante el proceso de curado se generan gradientes de temperatura y humedad que pueden comprometer la durabilidad de los elementos de concreto debido al micro-agrietamiento que puede producirse. En el presente trabajo se desarrollaron dos modelos matemáticos para simular la hidratación acoplada al transporte de calor y masa. El primero de ellos consiste en un modelo basado en la mecánica de medio continuo, para describir las reacciones de hidratación que ocurren en una partícula de cemento en contacto con agua. El transporte de calor y masa en la partícula se describió tomando en cuenta los mecanismos de conducción y difusión. Con relación a la reacción de hidratación, se consideró la estequiometría de las reacciones exotérmicas de cada una de las fases, las cuales se escribieron usando un enfoque de ingeniería de reacciones, es decir en forma de ecuación diferencial. El sistema de ecuaciones se resolvió simultáneamente utilizando Comsol Multiphysics 4.3b. Los resultados describen correctamente la formación de productos de hidratación y el consumo de los reactantes, simulando la formación de una cubierta alrededor de la partícula sin reaccionar, así como la evolución de temperatura debida a las reacciones exotérmicas. El segundo modelo acopla el transporte de masa y calor a la reacción química en mortero de cemento durante el curado con vapor. En esta segunda propuesta, la hidratación se describió por una función de madurez que usa el concepto de tiempo equivalente. Durante la hidratación se determinó experimentalmente la conductividad térmica y el calor específico de mezclas de mortero con relación agua/cemento de 0.30 y 0.45 utilizando el método de fuente de plano transitorio. Los parámetros de la ecuación de madurez y la energía de activación se obtuvieron por calorimetría isotérmica a 23°C y 38°C. Se realizaron también experimentos en condiciones semi-adiabáticas y de curado con vapor para obtener la evolución de temperatura y perfiles de contenido de humedad. Estos últimos se monitorearon por imagenología de resonancia magnética. El grado de hidratación se obtuvo por el método de calcinación y por espectroscopía infrarroja. Se simularon tres geometrías de especímenes y los resultados se compararon con datos experimentales. La comparación de temperatura tiene residuales máximos de 2.5 °C y 5 °C para condiciones semi-adiabáticas y de curado con vapor, respectivamente. El modelo predice correctamente la distribución de agua evaporable, la cual se comparó con los perfiles obtenidos por imagenología de resonancia magnética.

Finalmente, el modelo se utilizó para simular el proceso de curado en vapor de vigas de concreto ASSTHO tipo VI, en donde se simularon los gradientes de temperatura, de humedad, la evolución de la temperatura y el grado de hidratación. El modelo se utilizó como herramienta de predicción mostrando las condiciones en la cual el material puede sufrir daño por agrietamiento térmico.

Abstract

In the precast industry the concrete elements are commonly subjected to water vapor curing at atmospheric pressure in order to accelerate the hydration to obtain mechanical and durability properties in a shorter time compared to hydration at ambient temperature. However, during vapor curing temperature and humidity gradients may be generated and cause micro-cracking that could reduce the durability of concrete. In this thesis, two mathematical models were developed to simulate the cement hydration coupled to heat and mass transport. The first model is based on the continuum mechanics theory and describes the hydration reactions occurring in a cement particle surrounded by water. The heat and mass transfer in the particle was described by conduction and diffusion based mechanisms. To model cement hydration, the stoichiometries of the exothermic reactions for each phase were taken into account and were written using a chemical reaction engineering approach. The hydration reactions are exothermic; therefore they significantly contribute to the amount of energy in the domain. The equation system was solved by coupling the Reaction Engineering Lab Module to the conservation equations. The results correctly describe the products formation and reactants consumption, simulating the formation of a shell around the unreacted cement particle, as well as the temperature evolution in the material. Also the model is capable of simulating the temperature increase in the whole system caused by the exothermic reactions. The second approach is a model that describes hydration and mass and heat transport in cement mortar during steam curing. The hydration reactions are described by a maturity function that uses the equivalent age concept, coupled to a heat and mass balance. The thermal conductivity and specific heat of mortar with water-to-cement mass ratio of 0.30 and 0.45 were measured during hydration, using the Transient Plane Source method. The parameters for the maturity equation and the activation energy were obtained by isothermal calorimetry at 23 °C and 38 °C. Steam curing and semi-adiabatic experiments were carried out to obtain the temperature evolution and moisture profiles were obtained by magnetic resonance imaging. The degree of hydration was measured by the loss on ignition and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Three specimen geometries were simulated and the results were compared with experimental data. Comparisons of temperature had maximum residuals of 2.5 °C and 5 °C for semi-adiabatic and steam curing conditions, respectively. The model correctly predicts the evaporable water distribution obtained by magnetic resonance imaging. Moreover, the model was used to simulate the curing vapor process of a concrete beams ASSTHO type VI. There were evaluated moisture and temperature gradients, and the degree of hydration, in order to demonstrate the function of the model as a predictive tool.

Agradecimientos

Me gustaría utilizar estas líneas para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo. Principalmente al Dr. Sadoth Sandoval y al Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita , directores de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la misma. Les agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Profesor Dale P. Bentz y al personal del departamento de materiales y estructuras en el National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD USA) , por permitir que esta tesis doctoral se desarrollará en el marco de un proyecto de colaboración. Debo agradecer también su amabilidad y disponibilidad durante mi estancia en su grupo, durante la cual tuve todo el soporte profesional y logístico para alcanzar los objetivos perseguidos. Muchas gracias por permitirme vivir una experiencia tan importante para mi formación como investigador.

También debo agradecer a mi comité tutorial por todas las correcciones, sugerencias y planteamientos que me permitieron avanzar con firmeza en cada una de las etapas de mi formación académica, los cuales redundaran benéficamente tanto a nivel científico como personal. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional, esta institución de enorme calidad, que me brindó todo el apoyo en la realización de esta tesis.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de este trabajo.

Agradezco a mi Padre Quien sin escatimar esfuerzo alguno ha sacrificado gran parte de su vida, con el fin de que obtenga una formación profesional.

Por ultimo a mi esposa Anabel Solís, gracias por su comprensión, paciencia y amor, y por darme siempre ánimos, fuerza y valor para seguir a delante.

CONTENIDO

Abstract.....	VI
Agradecimientos.....	VII
Figuras.....	X
Tablas.....	XII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Estado del arte.....	2
1.1.1. Modelos de desarrollo de microestructura.....	2
1.1.2. Modelos continuos para transporte de masa y calor con reacción química.....	3
1.2. Planteamiento del problema.....	6
1.3. Objetivos.....	7
1.3.1. Objetivo general.....	7
1.3.2. Objetivos específicos.....	7
1.4. Contribución original.....	8
2. MODELO DE REACCIONES QUÍMICAS Y TRANSPORTE DE MASA Y CALOR EN UNA PARTÍCULA DE CEMENTO.....	9
2.1. Introducción.....	10
2.2. Desarrollo del modelo mecanístico.....	10
2.2.1. Ingeniería de reacciones químicas.....	11
2.2.1.1 Estequiometría de la reacción química en la hidratación de cemento.....	11
2.2.2. Geometría.....	13
2.2.3. Balances de masa y calor.....	14
2.2.4. Ecuaciones de estado.....	15
2.2.5. Condiciones iniciales y frontera.....	16
2.2.6. Solución numérica.....	17
2.3. Resultados y discusión.....	18
2.3.1. Reacciones químicas.....	18
2.3.2. Consumo de reactivos en la hidratación.....	19
2.3.3. Formación de productos de hidratación.....	20
2.3.4. Evolución de la temperatura.....	21
2.4. Conclusiones.....	23
3. MODELADO Y SIMULACIÓN DEL TRANSPORTE DE CALOR Y MASA DURANTE LA HIDRATACIÓN DE MORTERO DE CEMENTO PORTLAND EN CONDICIONES DE CURADO SEMI-ADIABÁTICO Y CON VAPOR A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.....	24
Resumen.....	24
3.1. Introducción.....	26
3.2. Experimentación.....	27
3.2.1. Materiales.....	27
3.2.2. Métodos.....	28
3.2.2.1. Capacidad calorífica.....	28
3.2.2.2. Conductividad térmica.....	29
3.2.2.3. Calorimetría isotérmica.....	31
3.2.2.4. Calorimetría semi- adiabática.....	33
3.2.3. Experimentos de curado con vapor a presión atmosférica.....	33
3.2.3.1. <i>Condiciones de curado con vapor</i>	33
3.2.3.2. <i>Mediciones por resonancia Magnética durante el curado con vapor</i>	35
3.3. Modelamiento matemático.....	36
3.3.1. Deducción de la ecuación de madurez.....	36

3.3.2.	Geometrías modeladas en Comsol Multiphysics	36
3.3.3.	Ecuación de conservación de calor.....	37
3.3.4.	Ecuaciones de conservación de masa (humedad).....	38
3.3.5.	Condiciones iniciales y condiciones frontera	39
3.3.6.	Solución numérica	40
3.4.	Resultados y discusión.....	41
3.4.1.	Simulación de experimentos semi-adiabáticos.....	41
3.4.2.	Simulación de experimentos de curado con vapor	42
3.4.2.1.	<i>Especímenes tipo B</i>	42
3.4.2.2.	<i>Especímenes tipo C</i>	46
3.5.	Conclusiones.....	49
4.	SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DEL CURADO CON VAPOR A PRESIÓN ATMOSFÉRICA EN LA HIDRATACIÓN DE MORTERO CON DOS DIFERENTES RELACIONES AGUA/CEMENTO	51
	Resumen	51
4.1.	Introducción	52
4.2.	Procedimiento experimental	53
4.2.1.	Materiales	53
4.2.2.	Método.....	53
4.3.	Modelo de hidratación	54
4.4.	Resultados y discusión.....	57
4.4.1.	Comparación de resultados experimentales con simulados	57
4.4.2.	Simulación del desarrollo de hidratación calor y masa en viga AASHTO Tipo VI ...	66
4.5.	Conclusiones.....	71
5.	CONCLUSIONES GENERALES	73
	REFERENCIAS	74
6.	Anexos.....	79
6.1.	PUBLICACIONES REALIZADAS	79

Figuras

Figura 2-1 Geometría de la partícula de cemento inmersa en agua y fronteras (CF).....	14
Figura 2-2 Cinéticas de reacción de los reactivos y productos modeladas en Comsol Multiphysics 4.3b	18
Figura 2-3 Evolución espacial de la concentración de C_3S (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)	19
Figura 2-4 Evolución espacial de la concentración de C_2S (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)	19
Figura 2-5 Evolución espacial de la concentración de C_3A (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)	20
Figura 2-6 Evolución espacial de la concentración de CSH (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)	20
Figura 2-7 Evolución espacial de la concentración de CH (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)	21
Figura 2-8 Evolución espacial de la concentración de C_3AH_6 (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)	21
Figura 2-9 Evolución espacial de la temperatura y flujo de calor durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)	22
Figura 2-10 Evolución de la temperatura durante el tiempo en cuatro puntos en el radio de la partícula	22
Figura 3-1 PSD diferencial y acumulativo del cemento CPO30RS	28
Figura 3-2 Conductividad térmica y capacidad calorífica del mortero $w/c=0.30$, las barras de error representan la desviación estándar.....	30
Figura 3-3 Curvas de flujo de calor y calor liberado en mortero con $w/c = 0.30$	32
Figura 3-4 a) Configuración experimental en la cámara de curado y b) Molde de PVC con aislamiento de poli-estireno para especímenes tipo B, mostrando solamente tres de los siete agujeros en donde se colocaron los termopares.....	34
Figura 3-5 Programa de temperatura de curado	35
Figura 3-6 a)Especímenes de mortero Tipo C para mediciones no destructivas de RMN/IRM. b) espécimen con cubierta aislante en el porta muestras.....	36
Figura 3-7 Geometrías 2D Axi-simétricas a) experimentos de calorimetría semi- adiabática, b) experimentos de curado, y c) experimentos de curado con mediciones de RMN/IRM. Las dimensiones están en milímetros	37
Figura 3-8 Componentes computacionales del modelo y su acoplamiento.....	41
Figura 3-9 a) Evolución de temperatura simulada y experimental en especímenes tipo A, durante pruebas de calorimetría semi- adiabática y b) Distribución de temperatura en experimentos de calorimetría semi- adiabática simulada.....	42
Figura 3-10 a) comparación de evolución de temperatura experimentales y simuladas durante el curado con vapor (especímenes Tipo B) b) distribución de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) en los experimentos de curado simulado a las 7 h.	43
Figura 3-11 Comparación de contenido de humedad final (eje derecho) y grado de hidratación final por LOI (eje izquierdo). Ambos parámetros se obtuvieron en dirección z de los especímenes Tipo B. Los símbolos indican valores medidos y la línea solida valores simulados.....	45
Figura 3-12 Comparación entre contenido de humedad promedio simulado y experimental obtenido por IRM, en especímenes tipo C. RMSE = 0.0027.....	46
Figura 3-13 Promedio del coeficiente de difusión simulado y tiempos de relajación en mortero hidratado espécimen tipo C. Se graficó la componente larga del tiempo de relajación T_2	48
Figura 3-14 Distribución de contenido de humedad experimental y simulada en dirección z de los especímenes Tipo C.	49
Figura 4-1 Contenido de humedad promedio de los especímenes de mortero sometido a un programa de curado de 60°C	58

Figura 4-2 Tiempo de relajación transversal T_2 a) $w/c=0.3$ b) $w/c=0.45$	60
Figura 4-3 Perfiles de distribución de agua evaporable a condiciones de curado de 60 °C a) $w/c=0.3$ y b) $w/c=0.45$ líneas solidas(simulados) y puntos (datos experimentales).....	62
Figura 4-4 Espectros de FT-IR a diferentes horas durante el proceso de curado a 60°C a) $w/c=0.3$, b) $w/c=0.45$ (Números de los grupos funcionales en Tabla 4.5)	64
Figura 4-5 Cinética de hidratación adimensional del silicato hidratado de calcio e hidróxido de calcio durante el curado a 60 °C.	65
Figura 4-6 Grado de hidratación simulado y experimental durante el curado a 60 °C.....	66
Figura 4-7 Desarrollo de temperatura en una viga de concreto AASHTO Tipo VI , mortero $w/c=0.330$ durante el curado a 60°C a) 5h b) 8h c) 11h	67
Figura 4-8 Desarrollo de temperatura en una viga de concreto AASHTO Tipo VI $w/c=0.45$ durante el curado a 60°C a) 5h b) 8h c) 11h	68
Figura 4-9 Evolución de temperatura en la viga y grado de hidratación durante el programa de curado a 60°C con $w/c=0.30$	69
Figura 4-10 Evolución de temperatura en la viga y grado de hidratación durante el programa de curado a 60°C con $w/c=0.45$	70

Tablas.

Tabla 2-1 Densidad y coeficiente de difusión de fases en la pasta de cemento	15
Tabla 2-2 Condiciones iniciales en los subdominios	16
Tabla 3-1 Composición de óxidos y fases de Bogue en cemento CPO30RS.....	27
Tabla 3-2 Proporciones de la Mezcla de Mortero (w/c=0.30).....	28
Tabla 3-3 Capacidad calorífica de muestras secas.	29
Tabla 3-4 Parámetros del modelo de madurez y energía de activación para morteros obtenidos por ajuste de datos calorimétricos a la ecuación de madurez (coeficiente de correlación 0.998)...	33
Tabla 3-5 Condiciones frontera	39
Tabla 3-6 Propiedades de los materiales <i>i</i> usados en los experimentos (especificaciones de los fabricantes).....	39
Tabla 4-1 Proporciones de mezcla para 1 m ³ de mortero	53
Tabla 4-2 Resumen del conjunto de ecuaciones principales en el modelo	55
Tabla 4-3 Ecuaciones iniciales y frontera del modelo w/c=0.3 y 0.45.....	56
Tabla 4-4 Ecuaciones constitutivas y variables del modelo w/c=0.3 y 0.45	56
Tabla 4-5 Números de onda de los espectros infrarrojos	64
Tabla 4-6 Parámetros evaluados en el elemento de concreto durante el curado a 60 °C	71

1. INTRODUCCIÓN

El concreto hidráulico es el material resultante de la mezcla de cemento, grava, arena, agua y aditivos (Kosmatka et al. 2003). Los principales compuestos del cemento son el silicato dicálcico, silicato tricálcico, aluminato tricálcico (Taylor 1990; MacLaren & White 2003) y el ferroatuminato tetracálcico. Estos compuestos al ser mezclados con agua reaccionan químicamente para formar compuestos hidratados que actúan como ligantes de los agregados finos y gruesos. Las reacciones de hidratación del cemento son exotérmicas y la conductividad térmica del concreto es baja, por lo cual generan gradientes de temperatura importantes dentro del material, lo que puede causar microagrietamiento. Este último tiene una influencia importante en la resistencia mecánica y durabilidad del material (Lura et al. 2003).

El concreto recién mezclado contiene normalmente más agua que la necesaria para la hidratación del cemento. Sin embargo, la pérdida excesiva de agua por evaporación puede provocar una hidratación insuficiente (Mehta & Monteiro 2006). La zona externa de los elementos de concreto reforzado conocida como el recubrimiento del acero, es particularmente susceptible al curado, ya que si esa zona pierde agua por evaporación puede producirse una hidratación limitada. Por lo tanto, se desarrollan gradientes de humedad que puede causar contracción debido a las presiones generadas dentro de los poros capilares y como consecuencia se genera agrietamiento. Durante una operación de curado es importante aplicar ciclos de temperatura y humedad adecuados, que permitan disminuir esas diferencias de temperatura y humedad entre la superficie y el centro del material

Existen diferentes tipos de curado, tales como el curado en húmedo a temperatura ambiente, curado con membranas, curado interno, curado en autoclave y curado con vapor a presión atmosférica (Kosmatka et al. 2003). Un adecuado curado aumenta su durabilidad, estanqueidad, estabilidad de volumen, resistencia mecánica, resistencia a la abrasión, y al congelamiento y al deshielo (Mehta & Monteiro 2006). En el presente trabajo nos interesamos en el curado con vapor, el cual se utiliza rutinariamente en la industria de la prefabricación. El curado con vapor a presión atmosférica tiene el objetivo de proveer alta humedad relativa y alta temperatura durante un periodo definido (Kosmatka et al. 2003), lo cual acelera las reacciones de hidratación y el concreto adquiere resistencia mecánica y reduce su permeabilidad en solo unas horas (Maekawa et al. 2009).

Se han desarrollado diferentes modelos matemáticos para describir la hidratación del cemento (Zhang & Zhang 2006; Giovanni, Luzio & Cusatis 2009b; Giovanni, Luzio & Cusatis 2009a; Bentz 2005; Jeong et al. 2001), pero solo algunos son utilizados para simular el proceso de curado acelerado con vapor (Maekawa et al. 2009; Giovanni, Luzio & Cusatis 2009b; Smilauer & Krejci 2009). Además,

estos modelos de transporte de calor y masa en su mayoría consideran constantes las propiedades del material (Jeong et al. 2001). Un análisis más detallado desde una perspectiva de fenómenos de transporte contribuirá a mejorar el entendimiento de la distribución de temperatura y humedad en el interior del concreto durante el curado con vapor de agua, lo que servirá para evaluar distintas condiciones del procesamiento de este tipo de materiales.

1.1. Estado del arte

En la literatura existente acerca del curado de concreto con vapor podemos encontrar estudios de la influencia de la composición del concreto, de la relación agua/cemento (Kjellsen 1996), de la temperatura (Erdem et al. 2003), el desarrollo de la microestructura desarrollada durante el curado (Kjellsen 1996), la formación retardada de etringita (Tqrkela & Alabasb 2005; Zhang & Olek 2002), el grado de hidratación, las condiciones del curado e incorporación de aditivos, entre otros. Sin embargo, es necesario predecir matemáticamente la transferencia de masa y calor en el material durante el curado con vapor. La simulación numérica de estos escenarios de curado de cemento permitirá tomar decisiones para minimizar la ocurrencia de gradientes de humedad y temperatura importantes en el material. En este capítulo se presenta una revisión y clasificación de los modelos existentes. En primer lugar se tienen a los modelos que describen el desarrollo de microestructura, y en segundo lugar los modelos basados en la física de lo continuo con acoplamiento a la reacción química, con propiedades termo-físicas variables.

1.1.1. Modelos de desarrollo de microestructura

Los modelos para el desarrollo de microestructura en materiales base cemento toman en cuenta la temperatura de curado, la distribución del tamaño de partícula y la relación agua/cemento para calcular la generación de calor, contracción química y porosidad, entre otras propiedades relacionadas con el proceso de hidratación. La microestructura desarrollada por estos modelos puede ser utilizada para el cálculo de propiedades a edades tardías. La mayoría de estos modelos utilizan un ambiente gráfico para simular el desarrollo de microestructura y la formación de productos de hidratación en la pasta de cemento. A continuación se describen algunos de estos modelos.

El modelo identificado como HYMOSTRUC (Zhang et al. 2010; Chen 2006), fue desarrollado en la Universidad Técnica de Delft en los Países Bajos. El nombre es un acrónimo para la hidratación, morfología y formación de la estructura. El modelo se desarrolló para simular el proceso de reacción de hidratación y para la formación de la microestructura en pastas de cemento Portland, tomando en cuenta la composición química, la distribución del tamaño de partícula, la relación agua/cemento y las condiciones de curado. Las partículas de cemento se modelan como esferas digitales distribuidas al azar en un cubo 3-D llamado "celda". El proceso de hidratación se modela como el continuo

crecimiento una capa compuesta de productos de hidratación alrededor de las esferas, con la consecuente disminución del diámetro de la partícula de cemento. Al crecer las esferas se superponen unas con otras, formando grandes grupos. A medida que avanza la hidratación, las esferas se conectan más y por consiguiente la pasta fresca inicial se convierte en un sólido endurecido cuya porosidad se reduce. El modelo HYMOSTRUC considera diferentes mecanismos de hidratación y de cinéticas de reacción durante el proceso. El modelo se calibró con datos experimentales de pastas de cemento para pastas de cemento, tales como la evolución de temperatura, la porosidad y el grado de hidratación, entre otros. Sin embargo, la principal limitación de este modelo es considerar a las partículas de cemento esferas perfectas, las cuales hacen promediar la superficie real de reacción. Esto hace que la microestructura generada por el modelo difiera de la real.

Otro modelo es el CEMHYD3D (Bentz 2005), cuyo algoritmo es de código abierto y puede ser modificado a través de módulos. Está basado en píxeles que representan las distintas fases del cemento Portland. Cada pixel es susceptible de cambiar de posición y transformarse en otra fase a través de ciclos de hidratación, los cuales consideran procesos de disolución, difusión, reacción y precipitación. Con esto se simula la generación gradual de los productos de hidratación y la desaparición de los reactivos, lo cual puede utilizarse para calcular el grado de hidratación, la evolución del calor, la distribución de fases, la porosidad y su conectividad, la composición de la solución de poro y en general para predecir el comportamiento de materiales basados en cemento. El sistema crea una microestructura digitalizada, por lo que las características micro estructurales pueden ser visualizadas, por ejemplo, la fracción volumen de las fases, las propiedades de percolación, y las áreas de contacto, entre otras. Si bien el modelo puede involucrar un ciclo de temperatura típico de curado con vapor, el modelo está limitado a un cubo de 100x100x100 micrómetros, lo que hace que el modelo no pueda ser utilizado para simular estructuras masivas, es decir para predecir gradientes de temperatura, humedad y grado de hidratación a la escala de elementos estructurales reales.

1.1.2. Modelos continuos para transporte de masa y calor con reacción química

En este tipo de modelos se encuentra el desarrollado por Giovanni, Luzio & Cusatis (2009b) el cual es un modelo higo-termo-químico para concreto de alto desempeño (HPC). El modelo considera el transporte de humedad y calor a edad temprana y a edades posteriores. Los autores presentan las leyes macroscópicas de conservación de masa y energía, en las cuales resuelve el contenido de humedad y la temperatura como variables primarias. Se consideran las reacciones químicas de hidratación del cemento y la reacción puzolánica del humo de sílice. La reacción del humo de sílice y la reacción de polimerización del silicato hidratado de calcio se modela mediante la introducción del grado de reacción del humo de sílice y la concentración de polímeros de silicato, junto con sus leyes de

evolución. Las simulaciones predicen correctamente las reacciones de hidratación del cemento y el humo de sílice, asimismo predicen el contenido de humedad, el grado de hidratación y la evolución de la temperatura en el material. La calibración y validación del modelo se realizó comparando la evolución de temperatura en diferentes puntos del espécimen contra las temperaturas simuladas.

Posteriormente, Smilauer & Krejci (2009) quienes investigan la distribución de temperatura durante el proceso de hidratación del cemento en concreto. Es un modelo multi-escala acoplado al transporte de calor con reacción química. La hidratación del cemento se resuelve a escala micro utilizando el CEMHY3D, y la conducción de calor a escala macro. Las ecuaciones del modelo se resuelven a través del método de elemento finito. El modelo predice la generación de calor a escala micro y lo transporta a escala macro, y se realiza en dos y tres dimensiones. Los resultados de la simulación del grado de hidratación también son comparados con datos experimentales, mostrando un buen coeficiente de correlación mayor de 0.99.

Sciumè & Schrefler (2010) estudiaron el desarrollo de las propiedades mecánicas durante la hidratación del cemento considerando el transporte de calor, de masa y las reacciones de hidratación para concreto a edades tempranas. Utilizan un modelo termo-higro-químico-mecánico de varias fases para concreto a edades tempranas. El modelo considera dos escalas: la escala micro en la cual se producen los fenómenos termo-higro-químicos y la escala macro donde se producen los fenómenos de deformación del material o fenómenos mecánicos. Las variables de las dos escalas están acopladas y la solución mecánica depende principalmente de las variables termo-higro-químicas. Los autores simulan numéricamente una viga reparada para mostrar el potencial del modelo y su aplicabilidad en problemas reales.

Otro trabajo que utiliza un enfoque de medio continuo es el de Davie et al. (2006) , quienes introducen el término de presión capilar y el transporte del agua absorbida, durante el proceso de deshidratación de concreto sometido a alta temperatura ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). Muchas de las formulaciones matemáticas que se revisarán en los antecedentes no toman en cuenta o sobreestiman la capacidad de transporte de fluido en el concreto. Con la introducción de la presión capilar se pueden predecir los flujos de agua libre, los cuales tienen efecto en el contenido de vapor y subsecuentemente en la presión de vapor del poro. Los autores de este trabajo concluyen que la introducción de la presión capilar tiene pequeño efecto en la descripción del flujo de transporte de agua, mientras que el flujo de agua absorbida durante este proceso es mínimo y no contribuye al flujo total de humedad.

Maekawa et al. (2009) acoplan el transporte de calor y masa con reacción química desde las primeras horas de hidratación. Estos autores consideran las interacciones a distintas escalas del material desde 10^{-10} m hasta 10^{-2} m. Sus modelos simulan también el transporte de iones cloruro, iones calcio y

dióxido de carbono con el fin de predecir la durabilidad de estructuras de concreto. Además el modelo también predice propiedades mecánicas y de deformación en el concreto a distintas edades. El código del modelo es incorporado en un programa de computadora llamado DUCOM, que evalúa varios aspectos de durabilidad del concreto, el modelo es capaz de analizar varios tipos de geometrías y simular la hidratación, humedad, calor y microestructura. Sin embargo, la mayoría de trabajos de este modelo están validados para elementos de concreto colados y curados en condiciones de temperatura ambiente, donde serán utilizados.

Zhang & Yu (2011) desarrollaron un modelo para la hidratación de pastas de C_3S , el cual involucra balances de masa y calor con reacción química utilizando COMSOL Multiphysics 3.5a. En dicho modelo la reacción química del silicato tri-cálcico que se convierte a silicato hidratado de calcio es modelada resolviendo la ecuación diferencial ordinaria. La ecuación química es acoplada a un modelo de transporte de masa con difusión y transporte de calor por conducción en una geometría circular de dos dimensiones. El modelo predice la generación del producto de hidratación y la generación de calor en el material. Con los datos simulados de concentración de productos de reacción, se calcula el desarrollo de la resistencia mecánica durante el transcurso de la hidratación. Sin embargo, este modelo solo considera una fase del cemento.

Si bien los modelos anteriores de esta sección (Sección 1.1.2) pueden ser aplicados a la descripción del proceso de transporte de masa y energía durante el curado de concreto con vapor a presión atmosférica, muchos de ellos son validados con datos experimentales durante la hidratación del cemento a temperatura ambiente, lo que limita la comprensión de los fenómenos, pues debe ser considerado el efecto de temperatura en este proceso.

Lin & Meyer (2009) formularon un modelo para la predicción del grado de hidratación de cemento durante el curado, basado en la termodinámica del medio poroso. El modelo toma en cuenta la composición química del cemento, la finura, la relación agua/cemento, la temperatura y la presión. Utilizaron ocho tipos de cemento Portland para validar el modelo, el cual reproduce satisfactoriamente las cinéticas de hidratación, a diferentes presiones aplicadas hasta de 85 MPa. Además el modelo puede predecir la contracción química y el incremento de temperatura a condiciones adiabáticas.

Termkhajornkit & Barbarulo (2011) estudian el impacto de la temperatura y finura del cemento sobre las cinéticas de hidratación del cemento Portland. El modelo requiere datos de finura del cemento desde 3500 a 6600 cm^2/g y la temperatura del proceso, en el cual se utilizan ciclos de temperatura frecuentemente usados en la industria de la prefabricación. Además el modelo simula las cinéticas de hidratación de cemento durante diferentes ciclos de calentamiento.

Los modelos anteriores aplicados al concreto, reproducen las cinéticas de hidratación (grado de hidratación con respecto al tiempo de curado). Sin embargo, no consideran el transporte de calor y masa durante la hidratación a macro-escala.

Por otra parte, durante el curado existen micro agrietamientos que son causados por gradientes de temperatura entre el centro y la superficie del material. El flujo de calor se lleva a cabo principalmente por conducción, donde la conductividad térmica es un factor importante en la descripción de los perfiles de distribución de temperatura dentro del material. La conductividad térmica es una propiedad que varía con la temperatura y grado de hidratación en el cemento (Bentz 2007; Jeong & Kim 2004), pero en el concreto varía además con el tipo de agregado y las condiciones de curado (Maekawa et al. 2009; Smilauer & Krejci 2009; Lin & Meyer 2009).

1.2. Planteamiento del problema

El curado de concreto con vapor tiene el objetivo de proveer alta humedad relativa en el material y ciclos de temperatura controlados (Kosmatka et al. 2003). Este tipo de curado tiene la ventaja de acelerar las reacciones de hidratación del cemento, con lo cual el material adquiere resistencia mecánica y reduce su permeabilidad en horas, lo que en condiciones ambientales normales requiere de días o semanas. Sin embargo, la generación de gradientes de temperatura y/o humedad entre el interior y la superficie del material han sido poco estudiadas. Gradientes importantes pueden inducir agrietamiento en el material, lo que afecta negativamente la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado. Al generarse agrietamiento se facilita el transporte de agentes agresivos tales como los iones cloruro, el dióxido de carbono, los sulfatos u otras especies, que pueden degradar el concreto o el acero de refuerzo.

Un aspecto a considerar en este tipo de operaciones, es que además de la temperatura de curado, las reacciones exotérmicas contribuirán a la generación de calor en el material. En elementos masivos, los gradientes son de hasta 5 - 10 ° C (Kjellsen 1996), solo en el periodo constante de temperatura. Las temperaturas durante el curado del concreto con vapor a presión atmosférica pueden llegar hasta los 70°C. Derivado de lo anterior, el ciclo de curado debe inducir un calentamiento progresivo acorde con las propiedades de generación del calor durante la hidratación y de la conductividad térmica del concreto. Siendo la conducción el principal mecanismo de transporte de calor dentro del concreto (Smilauer & Krejci 2009), el coeficiente de conductividad térmica juega un papel importante en la correcta descripción de la distribución de temperatura dentro del material (Erdem et al. 2003) y con frecuencia es considerado constante. Sin embargo, el coeficiente de conductividad térmica varía

linealmente con el grado de hidratación, con la temperatura y con el contenido de humedad (Maekawa et al. 2009).

Por otra parte, el acoplamiento de la ecuación de transporte de energía con la ecuación de transporte de masa, es una consideración que no debe ser despreciada, ya que la conductividad térmica depende del contenido de humedad en los poros capilares y gel. Usualmente la conductividad térmica del material se mide en estado estacionario cuando las propiedades del material llegan al equilibrio (Maekawa et al. 2009). Esta propiedad ha sido poco estudiada en un sistema transitorio, bajo las condiciones del curado acelerado (100 % HR y temperatura hasta 70 °C). Comúnmente las mediciones se realizan en concreto en estado endurecido que ya posee un alto grado de hidratación.

Aún más, la heterogeneidad del material a distintas escalas expone otra dificultad, por lo cual, la propuesta de un modelo de medio continuo disminuye el grado de dificultad. La descripción fenomenológica del transporte de calor y masa permitirá tener mayor información y una mejor comprensión de este proceso para establecer ciclos de curado que minimicen los gradientes de humedad y temperatura en el material, así como predecir el grado de hidratación del material en un tiempo t a diferentes condiciones y en diferentes geometrías.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Desarrollar un modelo matemático que describa los mecanismos de transporte de humedad y calor acoplados a la reacción química de hidratación durante el curado de concreto hidráulico con vapor de agua, así como validar el modelo comparando los resultados de las simulaciones numéricas con los datos experimentales obtenidos.

1.3.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos se indican a continuación:

- Escribir las ecuaciones de reacción química que describan la generación de productos de hidratación durante el curado y deducir la ecuación de conservación de masa y calor.
- Derivar la ecuación de madurez en función del tiempo equivalente y acoplar la ecuación de conservación de energía a la generación de calor por reacción química
- Obtener propiedades térmicas del material.
- Resolver numéricamente el sistema de ecuaciones.

- Obtener datos experimentales de evolución de temperatura y masa durante el curado acelerado con vapor de materiales base cemento, así como, perfiles espaciales de contenido de humedad por imagenología y resonancia magnética nuclear.
- Validar el modelo comparando los resultados de las simulaciones contra los datos experimentales.

1.4. Contribución original

Las principales contribuciones de esta tesis se resumen en lo siguiente:

- Modelo matemático para el transporte de humedad y calor acoplado a la reacción química de hidratación, cuyas simulaciones son validadas con datos experimentales obtenidos de manera no destructiva y no invasiva a través de imagenología por resonancia magnética nuclear .
- Obtención de la conductividad térmica y calor específico durante el curado por el método de plano transitorio.
- Aplicación del modelo para simular el curado con vapor de una viga ASSTHO Tipo VI, obteniendo la distribución de temperatura y humedad.

2. MODELO DE REACCIONES QUÍMICAS Y TRANSPORTE DE MASA Y CALOR EN UNA PARTÍCULA DE CEMENTO

Resumen

Se desarrolló un modelo basado en la mecánica del medio continuo para describir las reacciones de hidratación que ocurren en una partícula inmersa en agua. Los elementos del modelo de dos dimensiones son: la geometría de la partícula, los balances de masa y energía, ecuaciones constitutivas, condiciones iniciales y frontera y la solución numérica del modelo. El transporte de calor y masa en la partícula se fundamenta con base en el mecanismo de difusión. Para resolver el modelo se consideró la estequiometría de las reacciones que se escribieron en forma de ecuación diferencial ordinaria. Las reacciones exotérmicas de hidratación contribuyen significativamente a la generación de calor en el dominio. En la primera parte del desarrollo del modelo, se explican las reacciones químicas, después en la segunda, se acoplan a un modelo difusivo de dos dimensiones. El sistema de ecuaciones se resolvió por medio del módulo de *Reaction Engineering Lab* en Comsol Multiphysics 4.3b©. Los resultados describen correctamente la formación de productos y el consumo de reactantes, simulan la formación de una cubierta alrededor de la partícula, así como la evolución de temperatura en el dominio del agua y la partícula de cemento .

2.1. Introducción

El curado del concreto consiste en proveer humedad relativa y temperatura adecuada con el fin de promover las reacciones de hidratación del cemento. El curado con vapor a presión atmosférica es rutinariamente usada en plantas de prefabricados pues acelera la hidratación del cemento comparado con el curado a temperatura ambiente. El curado tiene influencia sobre las propiedades del concreto endurecido (Mehta & Monteiro 2006) tales como la durabilidad, estanqueidad, estabilidad de volumen, resistencia mecánica y resistencia a la abrasión. Sin embargo, durante el proceso de curado con vapor también ocurren efectos indeseables como altos gradientes de temperatura y humedad que pueden causar agrietamiento, reduciendo la durabilidad de los elementos del concreto.

Un modelo matemático que considere el transporte de masa y calor durante la hidratación del cemento es una herramienta esencial que permite conocer la evolución de temperatura y humedad en el interior de un elemento estructural. Por ejemplo, se han desarrollado modelos para estudiar la hidratación de cemento a escala microscópica, tales como los desarrollados por Bentz (2005), los cuales son capaces de simular la hidratación del cemento Portland pero no incluyen el transporte de masa y calor. Otros modelos incorporan transferencia de calor y masa (Zhang & Yu 2011; Maekawa et al. 2009).

El objetivo de este capítulo es desarrollar un modelo matemático que describa las reacciones químicas de hidratación, así como el transporte de humedad y calor durante el curado de concreto con vapor a presión atmosférica. El modelo es un enfoque del tipo continuo, el cual expresa los fenómenos de transporte que ocurren en el espesor del material. La predicción de estas variables ayudará a entender varios fenómenos que ocurren durante la hidratación a nivel de partícula, y por lo tanto a nivel de transferencia del material.

2.2. Desarrollo del modelo mecanístico

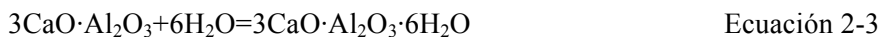
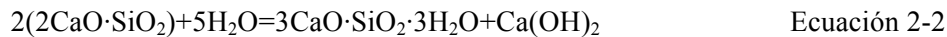
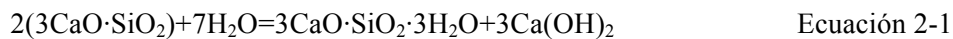
El medio continuo es una descripción física de la materia en el cual el dominio puede ser descrito por un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales. La escala del material puede ser representada como un conjunto de moléculas a escala de volumen en metros dependiendo de la precisión deseada. Dado que el material no es continuo esta solución siempre será una aproximación del fenómeno real. Un modelo de tipo continuo está compuesto por una geometría, un balance general de masa, energía o momento, ecuaciones de estado, condiciones iniciales y de frontera del sistema, así como un conjunto de supuestos necesarios para el desarrollo del modelo (Bear & Buchlin 1991).

2.2.1. Ingeniería de reacciones químicas

Levenspiel (1981) cita a Yagi & Kunii (1955) quienes desarrollaron un modelo de núcleo de partícula esférica sin reaccionar de tamaño constante, el cual consiste en cinco fases. En la hidratación del cemento solo ocurren tres de estas: 1) Disolución de una fracción de las partículas y reacción con el agua para formar productos de hidratación que se precipitan en la superficie de la partícula; 2) Difusión y penetración de agua a través de productos de reacción en la superficie de la partícula; 3) Reacción del agua con el cemento anhidro restante. Las otras dos fases ocurren cuando los productos de reacción están en la fase gaseosa, pero en este caso solo se tienen productos de reacción sólidos. La rapidez de reacción puede ser determinada en cualquiera de estas etapas, por lo que es importante determinar cuál etapa controla el proceso.

2.2.1.1 Estequiometría de la reacción química en la hidratación de cemento.

Los compuestos que forman productos de hidratación que proporcionan resistencia mecánica a edades temprana y a edades tardías, y que generan la mayor parte del calor son el $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), el $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) y el $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A). Además estos reactivos componen más del 80 % del cemento no hidratado. Sin embargo, por razones de simplificación del modelo no se considerará el efecto del yeso ni el C_4AF en la hidratación. Las fases del cemento mencionada reaccionan de acuerdo con las siguientes ecuaciones estequiométricas.



Estas ecuaciones se simularon en el módulo de COMSOL Reaction Engineering Lab, en el cual se describe cómo se lleva a cabo el consumo de reactivos y la formación de productos dependiendo de la estequiometría de la reacción. La ecuación que describe esto es la Ecuación 2-4

$$\frac{d(c_i V_r)}{dt} = V_r R_i \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Reactivos

El balance de materia para los reactivos será dado por la Ecuación 2-4 , donde se puede ver que tienen signo negativo debido a la disminución de la concentración de éstos durante la reacción (Ecuación 2-5-Ecuación 2-8)

$$\frac{d(c_{C3S})}{dt} = -2r_1 \quad \text{Ecuación 2-5}$$

$$\frac{d(c_{C3A})}{dt} = -r_3 \quad \text{Ecuación 2-6}$$

$$\frac{d(c_{C2S})}{dt} = -2r_2 \quad \text{Ecuación 2-7}$$

$$\frac{d(c_H)}{dt} = -7r_1 - 5r_2 - 6r_3 \quad \text{Ecuación 2-8}$$

Productos.

Por otra parte, se observa que el balance de productos tiene signo positivo debido a su aparición dentro del reactor durante la hidratación. (Ecuación 2-9-Ecuación 2-11)

$$\frac{d(c_{CSH})}{dt} = r_1 + r_2 \quad \text{Ecuación 2-9}$$

$$\frac{d(c_{COH})}{dt} = 3r_1 + r_2 \quad \text{Ecuación 2-10}$$

$$\frac{d(c_{C3AH6})}{dt} = r_3 \quad \text{Ecuación 2-11}$$

La rapidez de reacción depende de la constante de reacción, la cual a su vez depende principalmente de las condiciones del proceso. En este caso, la reacción dependerá de la temperatura, lo cual se toma en cuenta a través de la ecuación de Arrhenius con la cual se calcula la constante de reacción k (Ecuación 2-12)

$$k = AT^n \exp\left(\frac{E}{R_g T}\right) \quad \text{Ecuación 2-12}$$

Donde A denota el factor de frecuencia(o afinidad química), n el exponente de la temperatura, E la energía de activación (J/mol) y R_g es la constante de los gases ideales, 8.314 J/(mol K). El valor del factor de frecuencia para los tres reactivos es $A= 1 \times 10^{-5}$ (Zhang & Yu 2011) el exponente de la temperatura es igual a cero $n=0$ para las tres reacciones y la energía de activación es de $E=100$ J /mol, 88J /mol y 155J /mol, para la reacción es de C_3S , C_2S y C_3A , respectivamente.

Una vez que se tiene la constante de reacción en función de la temperatura se expresa la rapidez de reacción en función de la constante y de la concentración de los reactivos.

$$r_1 = k_{f_1} * c_{C_3S}^2 * c_H^7 \quad \text{Ecuación 2-13}$$

$$r_2 = k_{f_2} * c_{C_2S}^2 * c_H^5 \quad \text{Ecuación 2-14}$$

$$r_3 = k_{f_3} * c_{C_3A} * c_H^6 \quad \text{Ecuación 2-15}$$

donde c_{C_3S} es la concentración del silicato tricálcico y c_H es la concentración del agua, las unidades de concentración están especificadas en moles. En las ecuaciones 2-13, 2-14 y 2-15 se puede observar que la reacción del C_3S es de noveno orden y las del C_2S y C_3A son de séptimo orden.

Con el fin de obtener el calor generado, es necesario establecer la termodinámica de la reacción, calculando la entalpía de cada una de las reacciones, obtenida restando la entalpía de reactivos menos la de los productos (Ecuación 2-16-Ecuación 2-18).

$$H_{reaccionC3S} = -2h_{C3S} + h_{CSH} + 3h_{COH} - 7h_H \quad \text{Ecuación 2-16}$$

$$H_{reaccionC2S} = h_{CSH} + h_{COH} - 2h_{C2S} - 5h_H \quad \text{Ecuación 2-17}$$

$$H_{reaccionC3A} = -h_{C3A} - 6h_H + h_{C3AH6} \quad \text{Ecuación 2-18}$$

Con esto se calcula el máximo de calor generado durante estas reacciones químicas. La entalpía de reacción se puede calcular a partir de la entalpía de los productos menos la de los reactivos. Si esta diferencia es negativa, se referirá a una reacción exotérmica Levenspiel (1981).

Una vez que se realiza esta operación se procede a calcular el calor generado que dependerá de la tasa de reacción r de cada reacción química y de la concentración de cada uno de los reactivos. El calor que generará la reacción química se expresa en la Ecuación 2-19.

$$Q = -V_r \sum_j H_j r_j \quad \text{Ecuación 2-19}$$

Sustituyendo la Ecuación 2-16, Ecuación 2-17 y Ecuación 2-18, en la Ecuación 2-19, la ecuación de calor generado durante la hidratación se expresa con la Ecuación 2-20.:

$$Q = -V_r (H_{reaccionC3S} r_1 + H_{reaccionC2S} r_2 + H_{reaccionC3A} r_3) \quad \text{Ecuación 2-20}$$

2.2.2. Geometría

La geometría del modelo se muestra en la Figura 2-1, la cual representa una partícula con un círculo de 0.005m de diámetro y que está rodeada por agua, en un sistema cerrado representado por un cuadro de 0.01 m. Por lo tanto, el dominio Ω del sistema, está compuesto por dos subdominios y 4 fronteras

externas $\delta\Omega$, 3 fronteras internas $\delta\Omega$ y 10 puntos $\delta^2\Omega$. Debe considerarse que solo en el dominio de la partícula se llevan a cabo las reacciones químicas de hidratación de los compuestos C_3S , C_2S y C_3A .

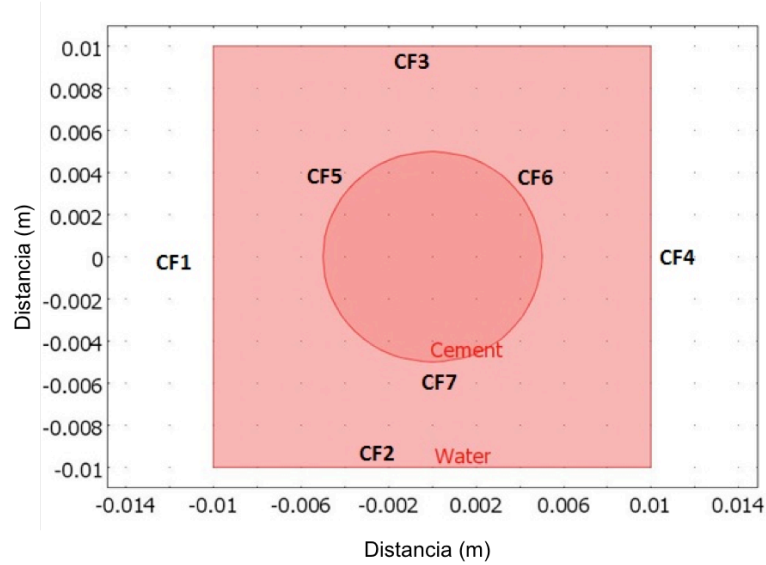


Figura 2-1 Geometría de la partícula de cemento inmersa en agua y fronteras (CF)

2.2.3. Balances de masa y calor

Como primera aproximación, la transferencia de materia en la geometría de la Figura 2-1 se realiza principalmente por difusión de las especies que participan en la reacción química, siendo estos $i=C_3S, C_2S, C_3A, H_2O, CSH, CH$ y C_3AH_6 .

La ecuación que describe el transporte de todas las especies en el modelo es la Ecuación 2-21.

$$\delta_{ts} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla(-D_i \nabla c_i) = R_j \quad \text{Ecuación 2-21}$$

Donde c es la concentración de la especie i que participa en la reacción ya sea como producto o como reactivo, D_i es el coeficiente de difusión para cada especie i , y R_j es la tasa de reacción $j=1, 2$ y 3 reacción del C_3S , C_2S y C_3A en la Ecuación 2-13, Ecuación 2-14 y Ecuación 2-15. El proceso puede ser anisotrópico y considerar a D como un tensor. Sin embargo, en este modelo solo se considera al medio como isotrópico, debido a la naturaleza del material. En la aproximación numérica se tendrá el número de ecuaciones igual al número de especies químicas en el dominio del sistema, por lo que se tendrá siete ecuaciones. Se considera que el coeficiente de difusión es demasiado pequeño para los productos sólidos del orden de $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$, a diferencia de la agua que es del orden de 1×10^{-5} y que disminuye con la tasa de reacción (Mehta & Monteiro 2006; Jeong & Kim 2004)

En cuanto a la ecuación de calor (Ecuación 2-22), se considera que esta energía se transporta principalmente por conducción en todo el dominio de la partícula.

$$\delta\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-k\nabla T) = Q \quad \text{Ecuación 2-22}$$

Donde δ es un coeficiente de escalamiento temporal (adimensional), ρ es la densidad de la pasta de cemento y cemento endurecido kg/m^3 . C_p es la capacidad específica a presión constante en $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ k es la conductividad térmica en $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, que puede ser anisotrópica (Tritt 2005). Sin embargo, en este modelo se considera solamente que varía en una sola dirección, por lo tanto será isotrópica, y Q en W/m^3 contiene la fuente de calor.

2.2.4. Ecuaciones de estado

La densidad de los reactivos y los productos de hidratación, así como los coeficientes de difusión constantes se indican en la Tabla 2-1:

Tabla 2-1 Densidad y coeficiente de difusión de fases en la pasta de cemento

Fase	Densidad (kg/m^3)	Coefficiente de Difusión (m^2/s)
C_3S	3150	1×10^{-20}
C_2S	3310	1×10^{-20}
C_3A	3030	1×10^{-20}
H	1000	$1 \times 10^{-5} * (r_1 + r_2 + r_3)$
CSH	2350	1×10^{-20}
CH	2240	1×10^{-20}
C_3AH_6	2520	1×10^{-20}

El coeficiente de difusión de las especies químicas en el cemento es del orden 1.0×10^{-20} , $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Zhang & Yu 2011). El coeficiente de difusión del agua en el dominio es descrita como una función de la tasa de las tres reacciones como se muestra en la Ecuación 2-21. La tasa de reacción decrece a lo largo del proceso debido a que se forman los productos de reacción, los cuales se precipitan en la superficie del cemento, formando una capa que evita que el agua penetre al cemento que está debajo de la superficie, lo cual hace que el coeficiente de difusión del agua disminuya (Tabla 2-1 para H).

2.2.5. Condiciones iniciales y frontera

Las condiciones del sistema se muestran en la Tabla 2-2 (a una temperatura de 300 K.) En la Figura 2-1 Mostramos que la geometría del modelo consta de 2 subdominios, el dominio del agua y el dominio del cemento, donde ocurren las reacciones y el transporte de masa y calor. En el dominio del agua solo ocurre calentamiento debido al calor generado por la reacción de la partícula.

Tabla 2-2 Condiciones iniciales en los subdominios

Fase	Concentración inicial mol/m ³ ($\delta\Omega_1$)	Concentración inicial mol/m ³ ($\delta\Omega_2$)
C ₃ S	0	3
C ₂ S	0	2
C ₃ A	0	1
H	6	0
CSH	0	0
CH	0	0
C ₃ AH ₆	0	0

Las concentraciones iniciales en los dos subdominios del modelo se muestran en la Tabla 2-2. Se observa que las concentraciones de los productos son cero al inicio de la reacción en un tiempo igual con cero. La concentración de C₃S, está basada en la composición química para un cemento Portland ordinario, calculada con las ecuaciones de Bogue (Neville 2012; Mehta & Monteiro 2006). El sistema cuenta con cuatro contornos externos y tres internos como se muestra en la Figura 2-1 de la geometría del modelo.

Las condiciones frontera de cada una de las ecuaciones de difusión para las especies *i*, expresadas en la Ecuación 2-21 se indican a continuación. Las condiciones de frontera exteriores para las especies $i=C_3S, C_2S, C_3A, H_2O, CSH, CH$ y C_3AH_6 son de aislamiento y no hay intercambio de materia con el entorno. En la Ecuación 2-23 estas fronteras están marcadas como CF1, CF2, CF3 y CF4, y la condición se expresa de la siguiente manera, para cada compuesto *i*.

$$\mathbf{n} \cdot (-D_i \nabla c_i) = 0 \quad \text{Over } \delta\Omega_1 \quad \text{Ecuación 2-23}$$

Las condiciones de frontera internas CF5, CF6 y CF7 dependen de la concentración de reactivos y productos en el subdominio dominio Ω_1 (agua) y en el subdominio Ω_2 (cemento). Dado que las concentraciones son una extensión de la interacción de los dos dominios se dice que es una condición frontera continua Ecuación 2-24.

$$\mathbf{n} \cdot \left[\left(-D_i \nabla c_i \right)_{\Omega_1} - \left(-D_i \nabla c_i \right)_{\Omega_2} \right] = 0 \quad \text{Over } \delta\Omega_2 \quad \text{Ecuación 2-24}$$

En el caso del balance de energía las condiciones fronteras son similares a las condiciones utilizadas en las ecuaciones de transporte. La condición de frontera para los contornos exteriores son aislamientos térmicos y las condiciones para los contornos internos son condiciones frontera de tipo continuo. Estas se representan por las ecuaciones (2-25 y 2-26).

$$\mathbf{n} \cdot (K\nabla T) = 0 \quad \text{Over } \delta\Omega_1 \quad \text{Ecuación 2-25}$$

$$\mathbf{n} \cdot \left[(K\nabla T)_{\Omega_1} - (K\nabla T)_{\Omega_2} \right] = 0 \quad \text{Over } \delta\Omega_2 \quad \text{Ecuación 2-26}$$

2.2.6. Solución numérica

Una vez establecidos todos los elementos del modelo se procedió a discretizar el sistema de ecuaciones diferenciales parciales, con el fin de obtener una solución que satisfaga las condiciones establecidas. Por lo tanto, el sistema de ecuaciones diferenciales no lineales se convierte en un sistema de ecuaciones algebraicas, el cual es resuelto por descomposición LU utilizando el código *UMFPack* en *Comsol Multiphysics 4.3b*, que es el utilizado para sistemas no lineales dispersos. El procedimiento es el siguiente (Baker 2012):

- Discretización del medio continuo: La geometría se dividió en 989 elementos y un paso de tiempo de 1s, con un rango de 0 a 1000 s. El tiempo de cómputo total fue de 54.84s
- Selección de la función de interpolación. La función de interpolación usada en Comsol Multiphysics 4.3b[©] es una función triangular de dos dimensiones tipo polinomial cuadrática, representada por un polinomio de LaGrange.
- $T = \alpha_1 + \alpha_2 x + \alpha_3 y + \alpha_4 x^2 + \alpha_5 y^2 + \alpha_6 xy$
 - Ecuación 2-27
- Formulación matemática de las ecuaciones diferenciales parciales en forma de matrices.
- Ensamble de las ecuaciones básicas para un sistema de ecuaciones simultáneas.
- Solución del sistema de ecuaciones usando el código UMFPACK incorporado en Comsol Multiphysics 4.3b[©], el cual es un código para sistemas no lineales esparcidos.

- Cálculo de las cantidades secundarias de flujos de calor espaciales, flujos de concentración, etc.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Reacciones químicas

Se obtuvieron las cinéticas de las principales reacciones químicas en la hidratación mostradas en la Figura 2-2. Esta gráfica muestra la evolución de la concentración de reactantes en un reactor Batch de 1m^3 de volumen (sistema homogeneizado e idealizado). Se muestra la evolución de reactivos C_3S , C_2S , C_3A y productos CSH , CH , C_3AH_6 . Como se puede observar, la evolución de los reactivos no contempla el periodo dormido (Smilauer & Krejci 2009), ya que al ser un reactor de agitación continua, los productos reaccionan en menos de 1 segundo. La generación del silicato de calcio hidratado y del hidróxido de calcio consiste en 2 fases, la primera cuando ocurre la reacción del silicato tricálcico y la segunda cuando ocurre la reacción del silicato dicálcico. La concentración de hidróxido de calcio (línea roja) es mayor debido a que se produce en las dos reacciones antes mencionadas (Ecuación 2-1 y Ecuación 2-2). Sin embargo, en cantidad se produce más CSH debido a que tiene un mayor peso molecular. En el caso del C_3AH_6 , esta se produce en ausencia de yeso.

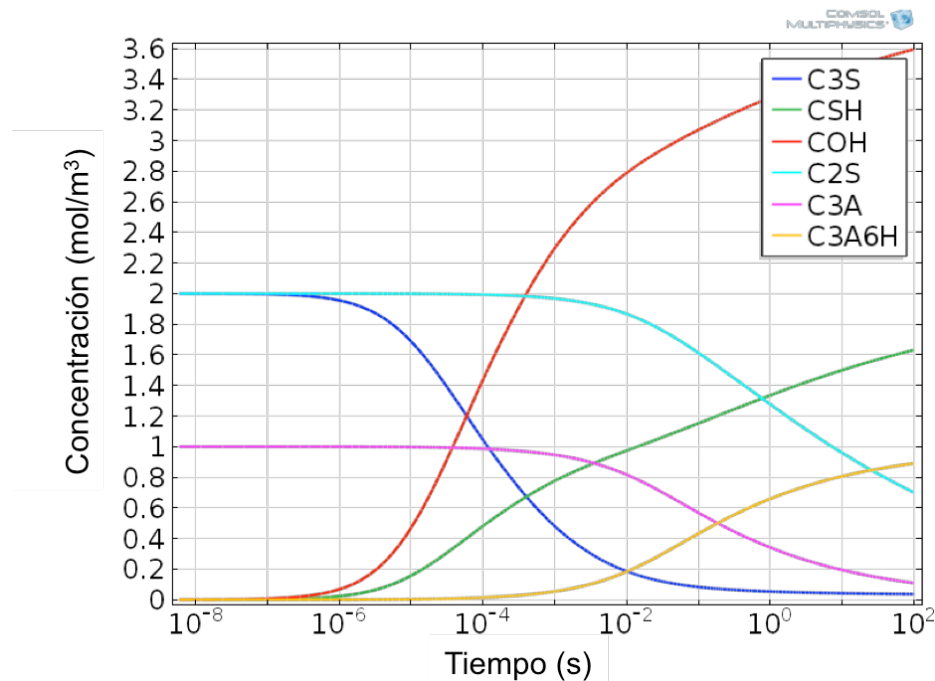


Figura 2-2 Cinéticas de reacción de los reactivos y productos modeladas en Comsol Multiphysics 4.3b

2.3.2. Consumo de reactivos en la hidratación

Se simuló la reacción de hidratación de una partícula de cemento, en un intervalo de tiempo de 0 hasta 1000s. Las figuras 2-3, 2-4 y 2-5 describen la evolución de la concentración de especies en una partícula de cemento. La concentración de reactivos es alta solamente en el núcleo después de 100 s figura izquierda (color rojo) y va disminuyendo en el contorno de la partícula con respecto al tiempo.

Para un tiempo de 1000 s la concentración de C_3S empieza a disminuir (Figura 2-3). En el caso de la reacción del C_2S , Figura 2-4, la reacción ocurre de manera más lenta debido a la baja energía de activación que interviene en la rapidez de reacción. El C_3A está en menor concentración en las reacciones, sin embargo la rapidez de reacción en la partícula tiene mayor valor que la rapidez del C_2S (Figura 2-5).

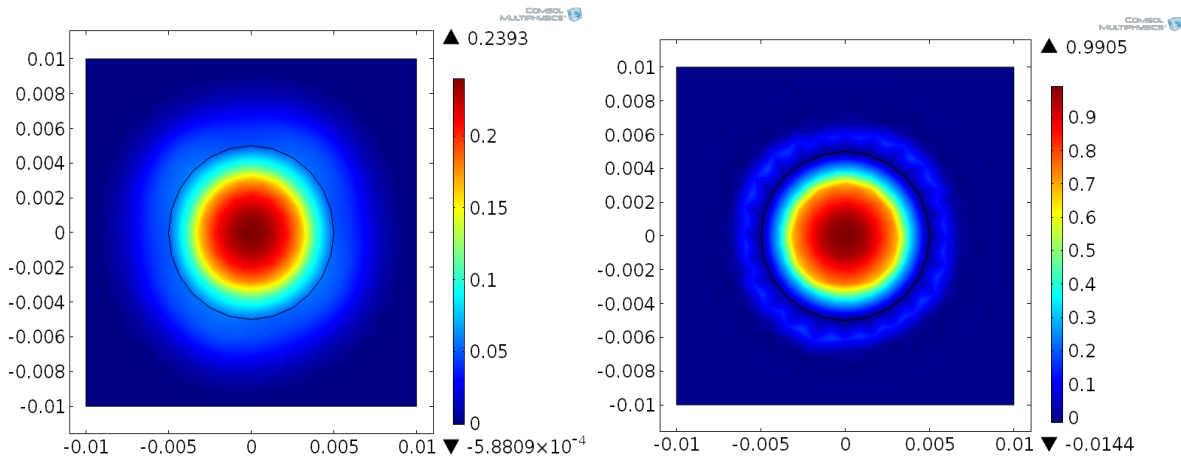


Figura 2-3 Evolución espacial de la concentración de C_3S (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)

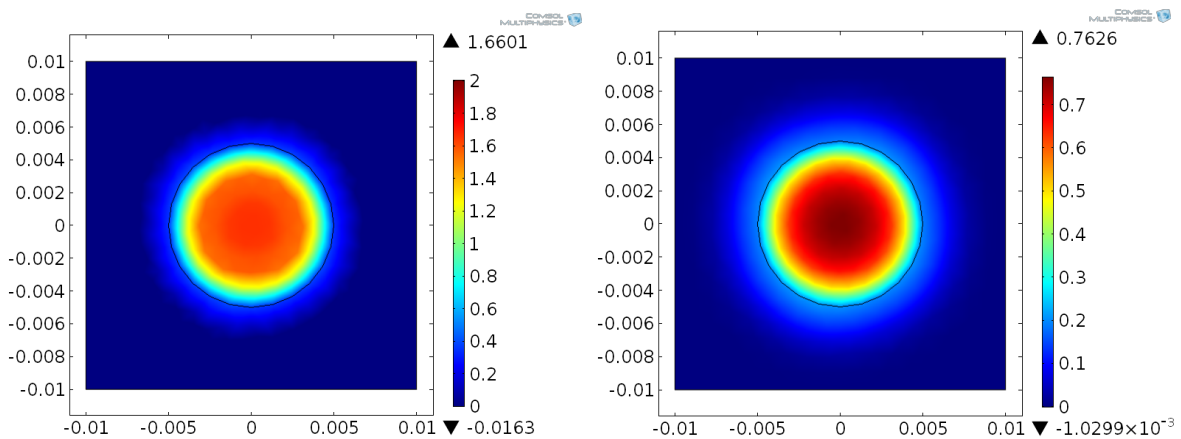


Figura 2-4 Evolución espacial de la concentración de C_2S (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)

izquierda, 1000s derecha)

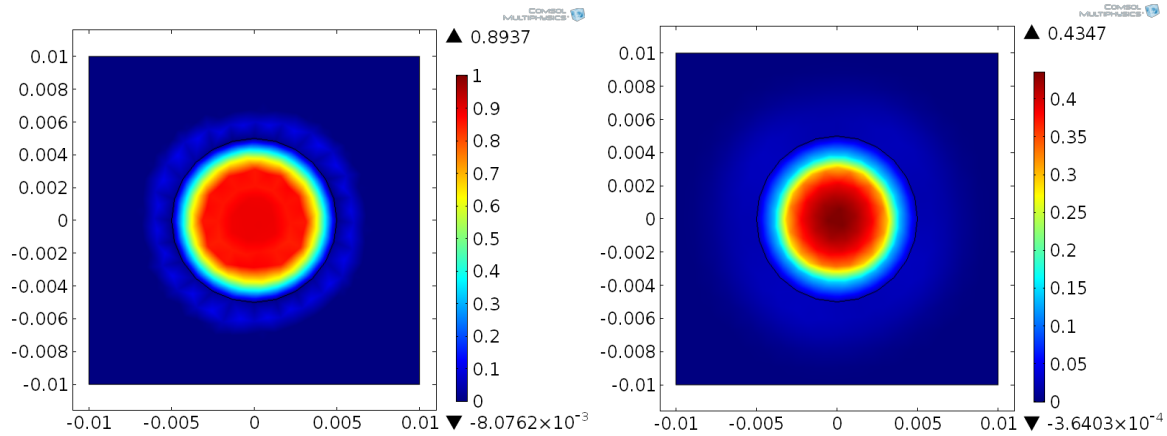


Figura 2-5 Evolución espacial de la concentración de C_3A (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)

2.3.3. Formación de productos de hidratación.

En cuanto a la evolución de productos se puede observar que el silicato hidratado de calcio incrementa en las superficie de la partícula en forma rápida (Figura 2-6), ya que se produce en dos reacciones: en la reacción de la Ecuación 2-1 y la reacción de la Ecuación 2-2, por lo tanto la concentración molar se incrementa al doble debido a los exponentes de las ecuaciones estequiométricas.

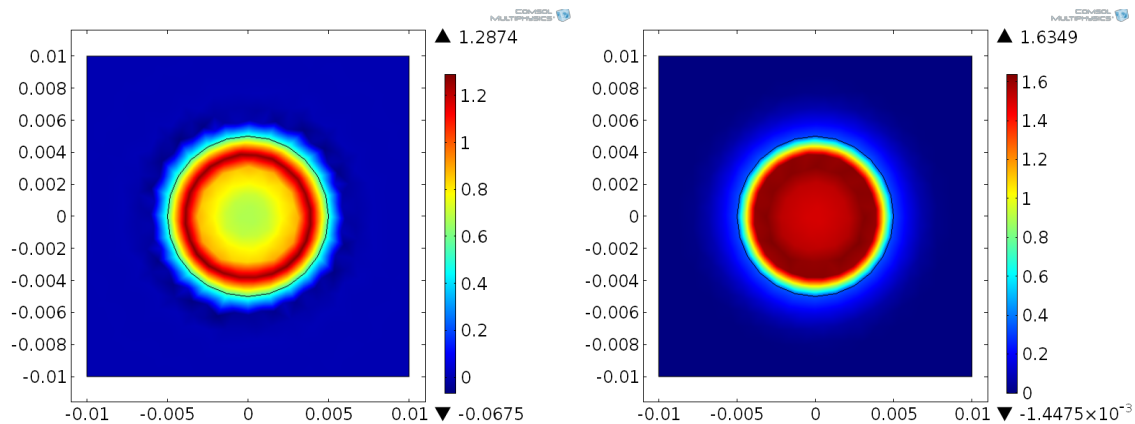


Figura 2-6 Evolución espacial de la concentración de CSH (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)

La concentración del hidróxido de calcio CH (Figura 2-7) es el doble de lo que es la concentración del silicato hidratado de calcio. Sin embargo solo se incrementa al doble en concentración, pero en cantidad el silicato hidratado de calcio estará presente en mayor proporción, debido a que el peso molecular del C_3S es mayor.

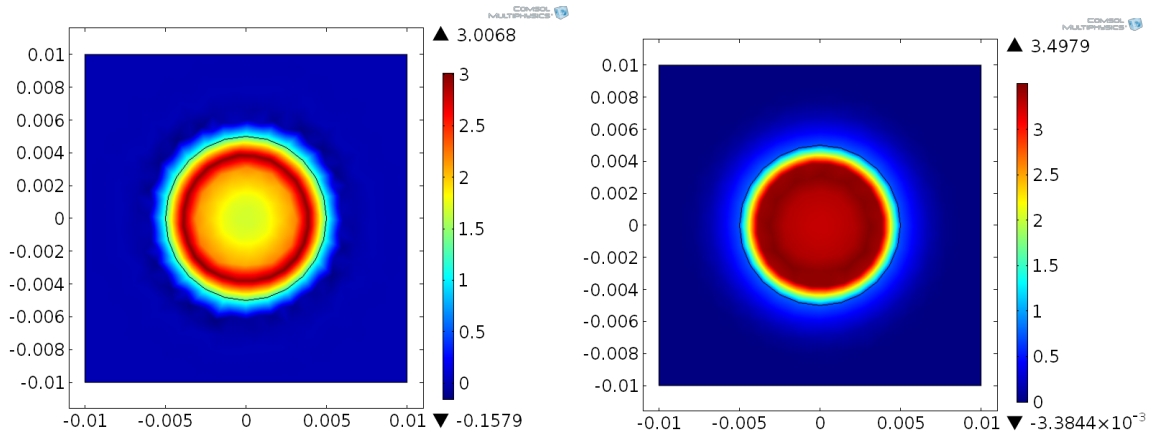


Figura 2-7 Evolución espacial de la concentración de CH (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)

La concentración de productos del aluminato tricálcico hidratado C_3AH_6 , incrementará de manera lenta en el contorno de las partículas, debido a la baja concentración de reactivo, y a los 1000, apenas comienza a reaccionar alrededor del núcleo (Figura 2-8).

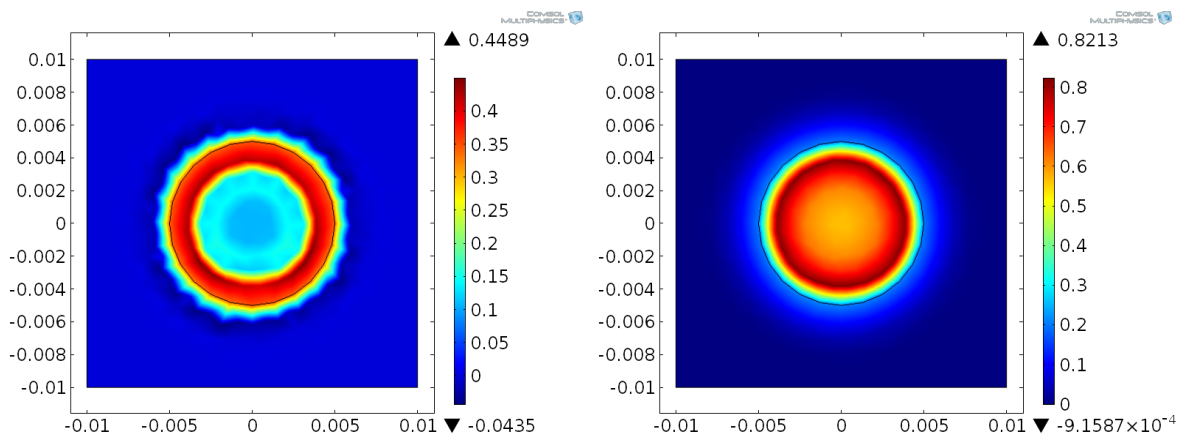


Figura 2-8 Evolución espacial de la concentración de C_3AH_6 (mol/m^3) durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)

2.3.4. Evolución de la temperatura

Debido a la generación de calor por las reacciones exotérmicas en la superficie de la partícula, en el dominio del agua, comienza un periodo de calentamiento, aproximadamente a los 100s. Figura 2-9 muestra la dirección del flujo de calor (líneas rojas). Es importante mencionar que el flujo de calor se incrementa en las superficie, como se puede observar por las líneas de mayor magnitud en la superficie, las cuales son desplazadas hacia el centro, lo que indica que el flujo de calor se da principalmente en la partícula y no en la interacción partícula-fluido después de los 1000 s.

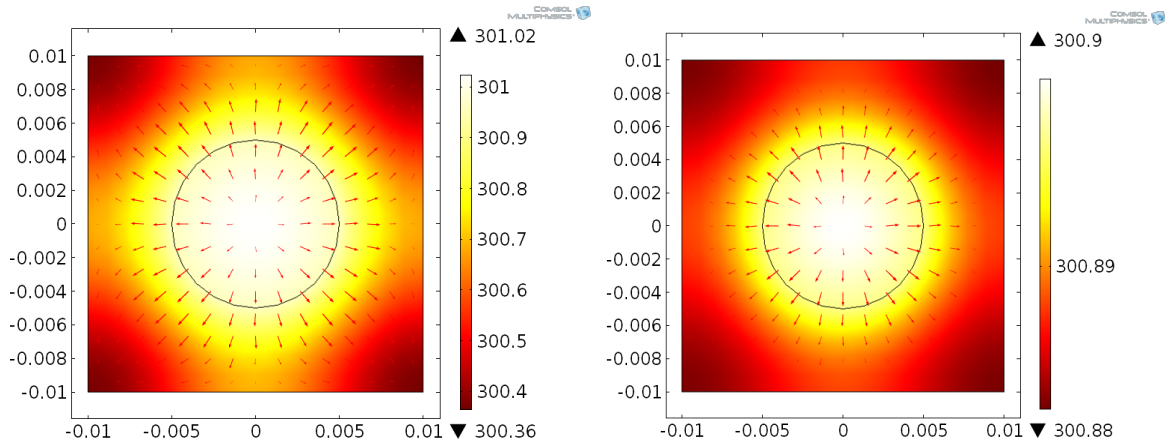


Figura 2-9 Evolución espacial de la temperatura y flujo de calor durante la hidratación de una partícula (100s izquierda, 1000s derecha)

La Figura 2-10 muestra el incremento de la temperatura en diferentes puntos del radio de la partícula, en $1.25 \times 10^{-3} \text{m}$, $2.5 \times 10^{-3} \text{m}$, $3.7 \times 10^{-3} \text{m}$ y en la superficie 0.005m . Se observa que la temperatura se incrementa de 300 K a 301.2 K, debido a la generación de calor en la superficie. Este flujo de calor generado es transmitido al agua, debido a la interacción fluido-partícula. Debido a que el cemento es un material que al reaccionar genera calor, la tasa de generación de calor es mayor que la tasa de pérdida de calor en el material, debido a la baja conductividad térmica del concreto ($3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) y a su capacidad específica. Sin embargo, cerca del núcleo comienza a disminuir la temperatura, debido a que en él las reacciones no se han llevado a cabo o no se completan (línea azul $1.25 \times 10^{-3} \text{m}$).

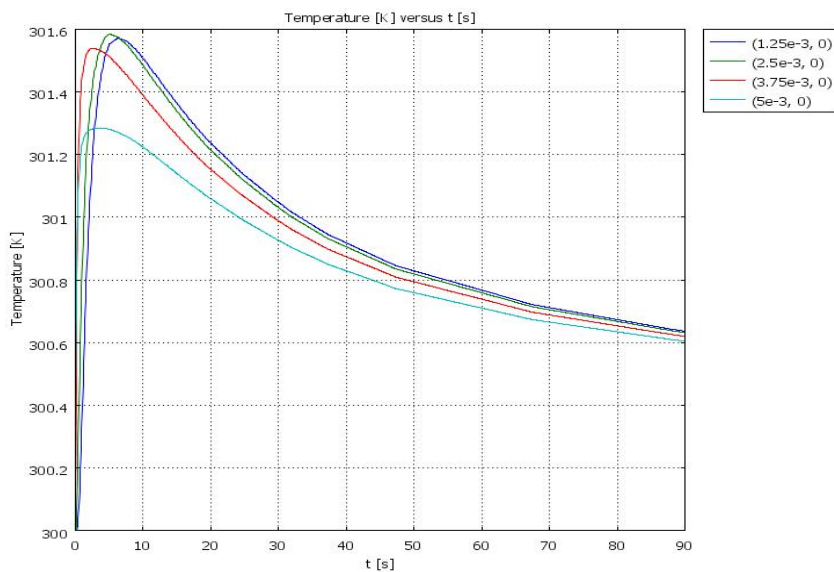


Figura 2-10 Evolución de la temperatura durante el tiempo en cuatro puntos en el radio de la partícula

En el dominio del agua se observa un incremento de la temperatura debido a la transferencia de calor de la partícula hacia el fluido. La transferencia de calor en la interface partícula-cemento se lleva a cabo por difusión y la transferencia de calor en el dominio del agua es por conducción, por lo que se considera que no existe un movimiento del agua por efecto Boyante (Battaglia 2008). Solamente conducción de calor en el dominio del agua.

2.4. Conclusiones

Se desarrolló un modelo para la hidratación de una partícula de cemento, transporte de materia y energía basada en una aproximación de tipo continua, que describe la hidratación de una partícula de cemento con un radio de 0.01m y está rodeada por agua.

El modelo incluye las reacciones de C_3S , C_2S , y C_3A y describe la evolución de calor, tomando en cuenta la difusión de especies químicas en una geometría circular. Se consideran estas reacciones con una alta rapidez de reacción, lo que resulta en una rápida generación de calor, la cual se propaga en el medio. La incorporación de estas tres especies principalmente contribuyen a la generación de CSH, y CH así como C_3S y C_2S contribuyen al incremento en la generación de estos productos. Además la inclusión de la fase C_3A permite incrementar la generación de calor.

Debido a la falta de parámetros de reacción experimentales (energía de activación, afinidad química, constante de reacción) para cada una de las especies modeladas, se obtienen resultados que no son reales en cuanto al tiempo de reacción y generación de productos. Esto aunado a una falta de fenómenos no involucrados en el modelo como disolución y precipitación, como los utilizados por Bentz (2005). Sin embargo, el modelo sirve para comprender como se llevan a cabo las reacciones químicas en una aproximación de partícula, pero debido a falta de precisión, este modelo es sustituido para simular el proceso de curado con vapor, por un modelo que describa la reacción química utilizando la ecuación de madurez contra tiempo equivalente, el cual es mostrado en el siguiente capítulo.

3. MODELADO Y SIMULACIÓN DEL TRANSPORTE DE CALOR Y MASA DURANTE LA HIDRATACIÓN DE MORTERO DE CEMENTO PORTLAND EN CONDICIONES DE CURADO SEMI-ADIABÁTICO Y CON VAPOR A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Resumen

Se desarrolló un modelo que describe la hidratación y transporte de masa y calor en mortero de cemento durante el curado con vapor. La hidratación se describe por una función de madurez que se basa en el concepto de tiempo equivalente, acoplado a un balance de masa y calor. La conductividad térmica y calor específico del mortero con relación agua cemento de 0.3 se determinó durante la hidratación usando el método de fuente de plano transitorio. Los parámetros de la ecuación de madurez y la energía de activación se obtuvo por calorimetría isotérmica a 23 y 38 °C. También, se realizaron experimentos en condiciones semi-adiabáticas y de curado con vapor para obtener la evolución de temperatura y los perfiles de contenido de humedad que se determinaron por imagenología de resonancia magnética. Tres geometrías de especímenes diferentes se simuló y los resultados se compararon con datos experimentales. La validación del modelo para el caso de la evolución de temperatura tiene residuales máximos de 2.5 °C y 5 °C para condiciones semi-adiabáticas y de curado con vapor, respectivamente. El modelo predice correctamente la evolución de agua evaporable obtenida por imagenología de resonancia magnética.

Palabras clave: curado acelerado, material base cemento, distribución de humedad, reacción exotérmica, calorimetría isotérmica, resonancia magnética nuclear.

Nomenclatura

- a Parámetro del coeficiente de difusión de vapor $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$
 b Parámetro del coeficiente de difusión del líquido
 c Parámetro del coeficiente de difusión del líquido
 C_p^{CemBM} Capacidad calorífica específica del material base cemento $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
 C_{pi} Capacidad calorífica específica del material i $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
 D_l Coeficiente de difusión de la humedad líquida m^2/s
 D_v Coeficiente de difusión del vapor $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$
 E Energía de activación J/mol
 H Entalpía total de hidratación J/kg
 H_u Calor último de hidratación J/kg
 h_c Coeficiente convectivo de transferencia de calor $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
 h_m Coeficiente de transferencia de masa $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$ or s/m
 i Tipo de material
 k_l Enlace bajo de conductividad térmica de la ecuación de Hashin-Shtrikman $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
 k_h Enlace alto de conductividad térmica de la ecuación de Hashin-Shtrikman $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
 k_1 Conductividad térmica del cemento sin hidratar en polvo $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
 k_2 Conductividad térmica de la arena sílice $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
 k_i Conductividad térmica del material i $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
 M_f^{water} Fracción másica del agua
 $M_f^{Bondwater}$ Fracción másica del agua químicamente ligada
 M_f^{cem} Fracción másica del cemento anhidro
 $M_f^{silicasand}$ Fracción másica del agregado
 \vec{n} Vector normal
 P_{vext} Presión de vapor de los alrededores Pa
 P_v Presión de vapor dentro del material Pa
 Q Rapidez de generación de calor W/m^3
 R Constante de los gases ideales $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
 S Pérdida de agua por evaporación $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$
 S_p Superficie del sistema poroso m^2
 t Tiempo s
 T_r Temperatura de referencia K
 T Temperatura K
 t_e Tiempo equivalente
 T_2 Tiempo de relajación transversal (s)
 x_1 Fracción volumen del cemento en polvo en la mezcla
 x_2 Fracción volumen del agregado en la mezcla
 V_p Volumen del sistema poroso m^3
 w Contenido de humedad

Símbolos griegos

- α Grado de hidratación
 α_u Grado último de hidratación
 β Parámetro de la ecuación de madurez
 λ_{vap} Calor latente de vaporización J/kg
 ρ_i Densidad del material i kg/m^3
 ρ_s Densidad del sólido de material base cemento kg/m^3
 ρ_2 Relaxividad de la superficie m/s
 τ Parámetro de la ecuación de madurez s
 Ω Dominio

3.1. Introducción

El curado de concreto hidráulico con vapor en la industria de prefabricados tiene la ventaja de acelerar las reacciones de hidratación del cemento. Consecuentemente, el material desarrolla resistencia a la compresión y reduce su permeabilidad en horas, comparado con el curado normal en condiciones ambientales, donde las reacciones de hidratación requieren varios días e incluso meses para llegar a su grado máximo (Kosmatka et al. 2003).

El proceso de curado con vapor consiste en incrementar la temperatura dentro de una atmósfera de vapor saturado. En este proceso, la hidratación tiene un impacto significativo en el desarrollo de temperatura dentro del material a edades tempranas (Xu et al. 2011) y también afecta las propiedades mecánicas y durabilidad del material ya endurecido. Por consiguiente, es esencial tomar en cuenta las propiedades de hidratación y desarrollo de temperatura para prevenir daño prematuro en elementos de concreto prefabricado.

Estudios previos de curado con vapor han sido orientados hacia el desarrollo de resistencia a la compresión (Soroka & Bentur 1978; Chini 2005; Won et al. 2013; Ramezani pour et al. 2013), desarrollo de estructura de poro (Kjellsen 1996; Ba et al. 2011; Zhi-min et al. 2012) y eficiencia energética del proceso (Won et al. 2013; Ozkul 2001).

Con el objetivo de entender el mecanismo de transporte de calor y masa acoplado a la hidratación del cemento, varios modelos han sido desarrollados para explicar este fenómeno (Smilauer & Krejci 2009; Davie et al. 2006; Jeong et al. 2001; Sciumè & Schrefler 2010; Zhang & Yu 2011; Giovanni, Luzio & Cusatis 2009b; Lawrence et al. 2014). Sin embargo, todos estos trabajos se orientan al curado a temperatura ambiente y sin aplicación controlada de vapor. Por consiguiente es necesario enfocar el tema de hidratación a temperatura elevada y alta humedad relativa como en el curado con vapor, como dato adicional se tiene que también que el grado de hidratación varía con la temperatura.

Con el objetivo de mejorar las condiciones de curado, y establecer las condiciones de curado apropiadas, en este capítulo se presenta la simulación numérica del proceso de curado utilizando vapor de agua y considerando la ecuación de madurez.

El modelo describe la hidratación, la distribución de humedad y el transporte de calor durante condiciones semi-adiabáticas de curado de especímenes de mortero, y en condiciones de curado con vapor de agua.

Con la finalidad de validar las predicciones de contenido de humedad, se compararon las simulaciones con las mediciones de resonancia magnética nuclear (RMN) e imagenología (IRM) en especímenes de mortero.

3.2. Experimentación

3.2.1. Materiales

El cemento usado en los especímenes de mortero fue cemento designado como CPO30RS. La composición de óxidos se midió usando fluorescencia de rayos X y se muestra en la Tabla 3-1. La composición de Bogue se calculó con esta Tabla. Además, se calculó el calor último de hidratación y el agua necesaria para la hidratación. Estas dos últimas se calcularon multiplicando la fracción masa de la composición de Bogue por el valor aceptado para cada fase citada en literatura.

La densidad y la distribución de tamaño de partícula (PSD) se midió vía difracción de rayos X en el National Institute of Standards and Technology (NIST) (2009). Una densidad de $3150 \text{ kg/m}^3 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ se obtuvo usando el método ASTM C188 (2009) y la medición de PSD es dada en la Figura 3-1. Las proporciones de la mezcla de mortero usadas en este estudio son mostradas en la Tabla 3-2. Se usó arena sílice como agregado fino con un módulo de finura de 2.9. El cemento, agua y arena sílice se mezcló de acuerdo con las recomendaciones en la norma ASTM C305-06 (2010).

Tabla 3-1 Composición de óxidos y fases de Bogue en cemento CPO30RS

Oxido	% Masa		fase % masa
CaO	62.5	C ₃ S	0.553
SiO ₂	21.5	C ₂ S	0.200
Al ₂ O ₃	4.5	C ₃ A	0.089
MgO	2.5	C ₄ AF	0.055
TiO ₂	2.0	Calor de hidratación, H _u (J/g cemento) [(Bentz n.d.)]	
Fe ₂ O ₃	1.8	C ₃ S contribución	286.
Mn ₂ O ₃	1.5	C ₂ S contribución	52.4
K ₂ O	1.5	C ₃ A contribución	101.6
SO ₃	1.0	C ₄ AF contribución	39.7
Na ₂ O	0.7	Agua necesaria para la hidratación (g/g cemento) (Hua et al. 1995)	
P ₂ O ₅	0.5	C ₃ S contribución	0.133
Total	100	C ₂ S contribución	0.042
		C ₃ A contribución	0.036
Densidad	3150 kg/m ³	C ₄ AF contribución	0.020

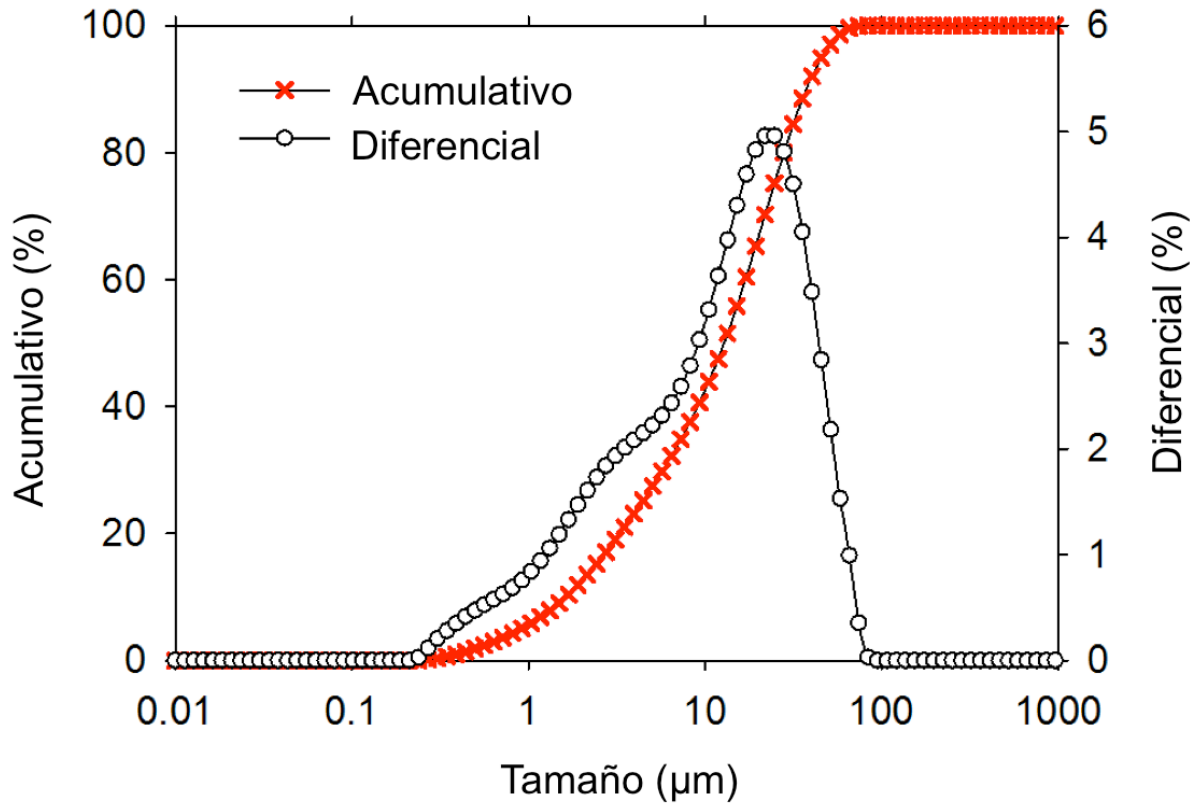


Figura 3-1 PSD diferencial y acumulativo del cemento CPO30RS

Tabla 3-2 Proporciones de la Mezcla de Mortero (w/c=0.30)

Material	Proporción, kg/m ³	Facción masa
CPO30RS cemento	647.81	0.271
agua	194.34	0.081
Arena sílice (seca)	1548.00	0.648
Densidad calculada	2390.16	

3.2.2. Métodos

3.2.2.1. Capacidad calorífica

El método de fuente de plano transitorio (TPS) usa un sensor que consiste en una fuente de calor combinada con un termómetro de resistencia (Gustavsson 1991). El dispositivo suministra una cantidad constante de energía durante un periodo de tiempo y la temperatura es continuamente monitoreada. Las propiedades térmicas de las muestras se calcularon bajo el análisis del desarrollo de temperatura en el sensor.

En cemento y arena sílice secos, la capacidad calorífica se medido usando un Hot Disk Thermal Constant Analyzer con una unidad de capacidad calorífica, que consiste en una probeta adherida a la base de una cápsula de oro con tapa. En estas mediciones la cápsula de oro y su tapa se aislaron con poliestireno con la finalidad de evitar las pérdidas de calor. En primer lugar, las mediciones se llevaron a cabo con la cápsula vacía, para posteriormente medir la capacidad calorífica del material base cemento previamente pesado. Se aplicó una cantidad de energía de 0.1 W en las muestras por un intervalo de 80s (Bentz 2007). Para un análisis cuantitativo se usó el rango de datos de 100 a 200 de un total de 200 puntos. Se calculó la capacidad calorífica de cada material usando la masa del espécimen, y calculando la capacidad calorífica en unidades de J/(kg·K). Los valores promedio se muestran en la Tabla 3-3, asimismo la desviación estándar para cada muestra.

Tabla 3-3 Capacidad calorífica de muestras secas.

Material	C_p J/(kg·K)	Desviación estándar J/(kg·K)
Cemento en polvo	722.5	6.1
Arena sílice	635.3	2.8
Agua	4180	
Agua ligada	2090 (Bentz 2007)	

La capacidad calorífica del mortero durante la hidratación se calculó usando la Ecuación 3-1 (Basada en las proporciones de la mezcla) (Bentz 2007). Tomando en cuenta las fracciones másicas en la Tabla 3-2 y despreciando cualquier pérdida de masa durante el curado. Se asume que la fracción másica de agua evaporable decrece con el grado de hidratación, mientras que la fracción másica del agua químicamente ligada incrementa.

$$\text{Ecuación 3-1} \quad C_p^{CemBM} = 4180M_f^{water} + 2090M_f^{boundwater} + 722.5M_f^{cem} + 635.3M_f^{SilicaSand}$$

donde es $M_f^{water} = M_{f,initial}^{water}(1 - \alpha)$ la fracción másica de agua evaporable que varía con el grado de hidratación en la pasta de cemento, $M_f^{boundwater} = M_{f,initial}^{water}\alpha$ es la fracción másica de agua químicamente ligada en la pasta de cemento hidratada, M_f^{cem} es la fracción másica de cemento en el mortero, y $M_f^{silicasand}$ es la fracción másica de arena sílice en el mortero (Tabla 3-2)

3.2.2.2. Conductividad térmica

La conductividad térmica se midió en cubos de mortero de 50.8 mm de lado. Los cubos se curaron en condiciones selladas dentro de dos bolsas con sistema de cierre hermético y se almacenaron en una

cámara ambiental a $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Las mediciones se llevaron a cabo en 1d, 2d, 3d, 4d y 8d de edad. Se evaluaron tres pares de cubos utilizando el método TPS, estos se colocaron en bolsas de plástico durante la medición con el fin de evitar la pérdida de masa y enfriamiento por evaporación durante las mediciones. Se usó como sensor una probeta de Kapton encapsulada en una lámina de Níquel. La probeta se cubrió horizontalmente entre los dos lados de los especímenes. Después de un tiempo de equilibrio de 45 min en el laboratorio mantenido a 23°C , se les aplicó una cantidad de energía de 0.30 W durante 10s. Las mediciones se analizaron utilizando el software del equipo para obtener la conductividad térmica y calor específico volumétrico. El equipo proporciona una cantidad de 200 puntos durante 10s, pero solo los puntos en el rango de 100 a 200 se usaron para análisis cuantitativos. Tres pares de cubos se analizaron de esta manera y el valor promedio y se calculo la desviación estándar.

La Figura 3-2 muestra los valores de conductividad térmica y calor específico obtenidos. Se observó una variación de las propiedades térmicas con la hidratación. Se obtuvieron los valores experimentales de capacidad calorífica específica (puntos rojos) y conductividad térmica (triángulos azules). El método TPS proporciona valores de difusividad térmica (m^2/s) y calor específico volumétrico ($\text{J}/\text{m}^3\cdot\text{K}$). Por lo tanto, se calculó el calor específico en unidades de $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, utilizando la densidad del material que se estimo de las dimensiones actuales y de las masas de los especímenes.

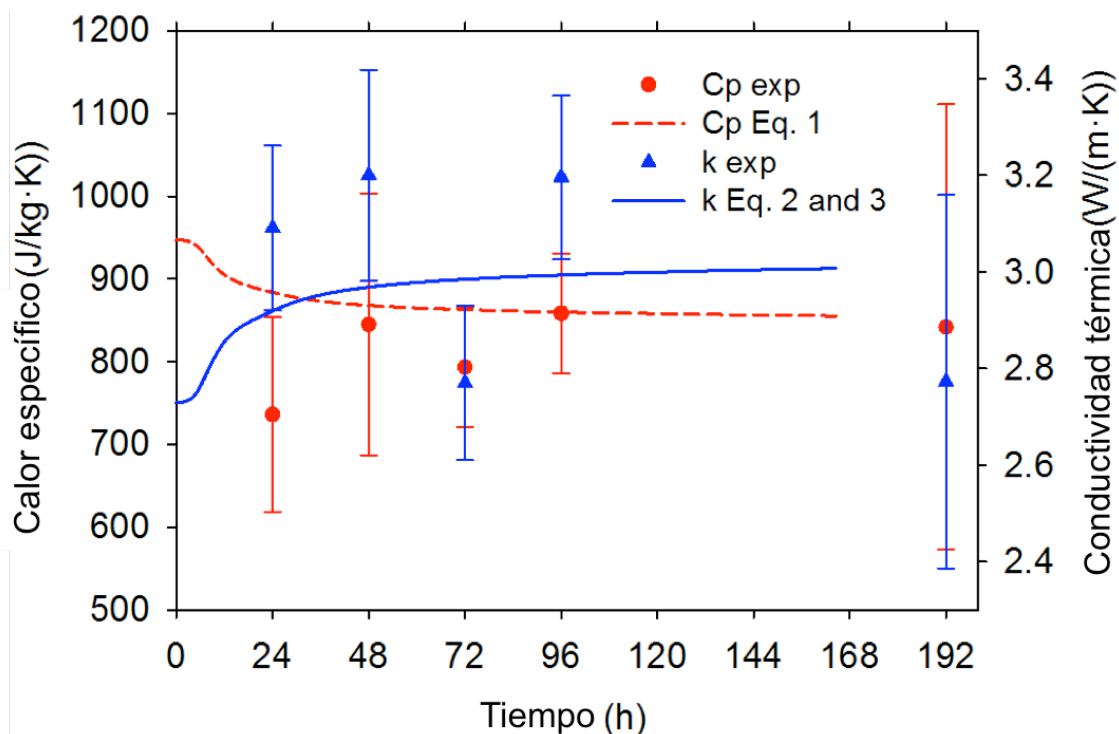


Figura 3-2 Conductividad térmica y capacidad calorífica del mortero $w/c=0.30$, las barras de error representan la desviación estándar.

La conductividad térmica se calculó usando la ecuación de Hashin-Shtrikman (Bentz 2007). La conductividad se muestra en la Figura 3-2 en línea azul sólida, es el valor promedio de los valores de la conductividad térmica baja (k_l) y alta (k_u), usando el caso de conductividad térmica de materiales de dos fases. La Ecuación 3-2 y la Ecuación 3-3 se usaron para calcular la conductividad térmica como función de la fracción volumen de pastas de cemento hidratado (x_1) y arena sílice (x_2). El valor promedio de conductividad térmica obtenido fue de 2.8 W/(m·K) para mortero con w/c de 0.3. Las ecuaciones para calcular los enlaces de conductividad térmica son las siguientes:

$$k_l = k_1 + \frac{x_2}{\frac{1}{k_2 - k_1} + \frac{x_1}{3k_1}}$$

Ecuación 3-2

$$k_h = k_2 + \frac{x_1}{\frac{1}{k_1 - k_2} + \frac{x_2}{3k_2}}$$

Ecuación 3-3

Donde k_l se tomó como 1W/(m·K) para pastas de cemento hidratadas y para la arena sílice se calculó dando un valor de 5W/(m·K). El cual es el valor más bajo del rango de 5W/(m·K) a 8W/(m·K) encontrado en la literatura para agregados silíceos (Bentz 2007).

Se determinó la conductividad térmica basada en proporciones volumétricas de mezclas preparadas con arena sílice y agua, utilizando el método TPS mencionado anteriormente. Conociendo el valor de conductividad térmica de la mezcla (promedio de k_l y k_h) y la conductividad térmica del agua (k_2) se despejó del valor de la conductividad térmica de la arena sílice (k_l) de la ecuación Ecuación 3-2 y de la Ecuación 3-3. Obteniendo un valor de 5W/(m·K).

3.2.2.3. Calorimetría isotérmica

Usando la mezcla de mortero mostrada en la Tabla 3-2 se midió el calor liberado y el flujo de calor durante la hidratación usando un calorímetro isotérmico TAM air (Thermometric AB 2011). Una muestra de 4g a 8g se colocó en una ampulla de vidrio de 20 mL y esta fue sellada. Las mediciones se hicieron de acuerdo al procedimiento del manual, durante 7 a 9 días a 23°C y 38 °C. Las muestras se curaron en condiciones selladas dentro del calorímetro.

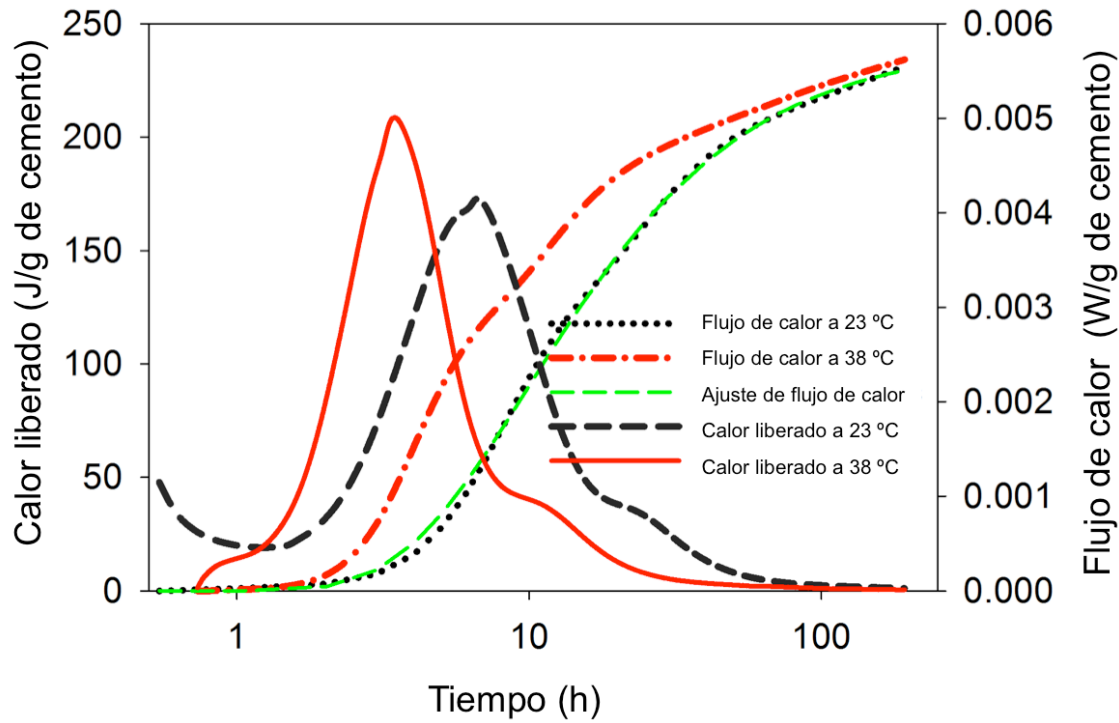


Figura 3-3 Curvas de flujo de calor y calor liberado en mortero con $w/c = 0.30$.

Basado en la información de la Figura 3-3, los parámetros del modelo de madurez (Tabla 3-4) se obtuvieron ajustando (curva verde) la curva de calor acumulativo liberado a 23°C al modelo de madurez (Ecuación 3-4), con el fin de obtener los parámetros α , β y τ . La energía de activación (J/mol) se obtuvo de la Ecuación 3-5 en donde se utilizó el concepto de tiempo equivalente para comparar el conjunto de datos calorimétricos obtenidos a 23°C, 38°C y 60°C. Para morteros la temperatura fue de 23 ° C y 38 ° C (Tabla 3-4) (Schindler 2002) y para pastas de cemento a las mismas temperaturas mas una medición a 60°C, los cuales se compararon con los valores de mortero. Debido a que el valor de energía de activación para los morteros proporciona un valor similar a las pastas de cemento a la misma temperatura (23 ° C y 38 ° C). Se utilizó el valor a 60°C obtenido para pastas de cemento en mortero.

$$\text{Ecuación 3-4} \quad \frac{d\alpha}{dt} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right] \frac{\alpha_u \beta}{t_e} \left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta \exp\left[-\left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta\right], t=0 \text{ then } \alpha=0$$

En donde t_e es el tiempo equivalente a la temperatura de curado de referencia, dt es tiempo diferencial (intervalo) (h), T es la temperatura del concreto durante el intervalo dt (K) T_r es la temperatura de referencia (con valor de 296.15 K en este estudio), E es la energía de activación (J/mol) y R es la constante universal de los gases (8.314 J/(mol·K)). De acuerdo a Jonasson, J.E., Groth, P., and Hedlund (1995) y Schindler (2002), hay una relación lineal entre temperatura y energía de activación en un

rango de 23°C y superiores. En este modelo, esta relación se considero interpolando los valores dados en la Tabla 3-4.

$$\text{Ecuación 3-5} \quad \frac{dt_e}{dt} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right], t = 0 \text{ then } t_e = 0$$

Tabla 3-4 Parámetros del modelo de madurez y energía de activación para morteros obtenidos por ajuste de datos calorimétricos a la ecuación de madurez (coeficiente de correlación 0.998)

Parámetro del modelo de madurez	Valor	Error Estándar
α_u	0.50	0.001
τ	10.09	0.132
β	0.98	0.016
Energía de activación E 23	32800 (J/mol)	
Energía de activación E 60	25800(J/mol)	

3.2.2.4. Calorimetría semi- adiabática

Se llevaron a cabo pruebas de calorimetría semi-adiabática durante 7 días con el fin de medir la evolución de temperatura durante la hidratación de mortero. Se utilizaron 300 g de mezcla de mortero en un contenedor de polietileno (ϕ 46 mm x 99 mm) de baja densidad (LDPE). El calorímetro usado es semi- adiabático, y tiene una pared aislante de Micro-sílice ($k= 0.036 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ y espesor=0.065 m) y un termopar insertado en el centro del espécimen para registrar la temperatura. La pérdida máxima de calor fue de 8 J/h/K, la cual es menos de 100 J/h/K, la cual es requerida por el RILEM (1997) para considerar q un calorímetro como semi- adiabático.

3.2.3.Experimentos de curado con vapor a presión atmosférica

3.2.3.1. Condiciones de curado con vapor

Se colaron especímenes de mortero en recipientes de cloruro de polivinilo (PVC) (ϕ 100 mm x 200 mm) aislados térmicamente con poli-estireno. El PVC limita en gran manera el transporte de masa en dirección radial. Solo una cara de los especímenes no fue aislada, por lo que el transporte de masa y calor pudo considerarse unidireccional. Antes de vaciar la mezcla de mortero en los moldes, se colocaron termopares tipo K con un rango de -130 °C to 90 °C de y una precisión $\pm 0.28 \text{ }^\circ\text{C}$, en siete posiciones del espécimen, con el fin de monitorear los cambios de temperatura durante el curado. La temperatura inicial del mortero fue de 24 °C. La configuración experimental dentro de la cámara ambiental es mostrada en la Figura 3-4. La temperatura y humedad relativa dentro de la cámara fue

registrada con un termo-higrómetro con rango de 0 a 100 % y una precisión de 2.5 % para la humedad relativa.



a)



b)

Figura 3-4 a) Configuración experimental en la cámara de curado y b) Molde de PVC con aislamiento de poliestireno para especímenes tipo B, mostrando solamente tres de los siete agujeros en donde se colocaron los termopares.

Una vez que los especímenes fueron colados, éstos se colocaron dentro de la cámara ambiental a aproximadamente 100% de humedad relativa y 24°C durante un periodo de 3h. Las lecturas de temperatura se tomaron cada minuto durante 18h, empezando inmediatamente después del colado. Esto provee la distribución de temperatura espacial dentro de los especímenes. Las localizaciones de los termopares se etiquetaron de 1 a 7 (marcando como 1 el termopar en superficie y 7 el termopar en la base aislada del cilindro). Los especímenes se expusieron al ciclo de temperatura de curado mostrado en la Figura 3-5. La condición anterior está basado en la norma ACI 517-2R-80 para curado acelerado con vapor a presión atmosférica (American Concrete Institute 1980). Un generador de vapor se instaló para mantener la humedad relativa establecida dentro de la cámara ambiental.

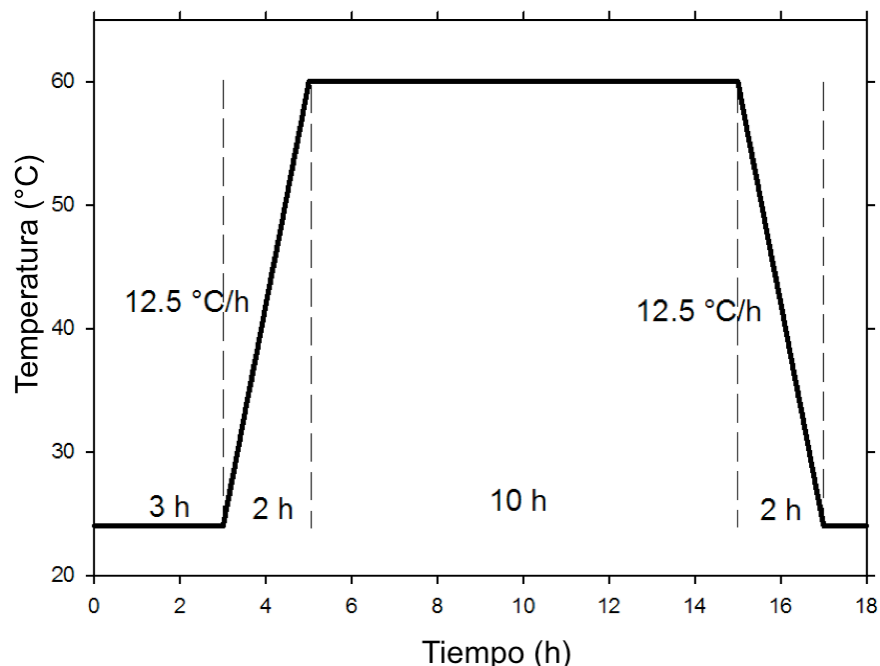


Figura 3-5 Programa de temperatura de curado

Después del proceso, los especímenes se cortaron en siete piezas, las cuales corresponden a la región donde se colocaron los termopares, con la finalidad de obtener el contenido de humedad por mediciones gravimétricamente. El grado de hidratación se determinó mediante la técnica de pérdida por ignición.

3.2.3.2. Mediciones por resonancia Magnética durante el curado con vapor

Se colaron también especímenes Tipo C en moldes de vidrio con el mismo mortero que los especímenes de PVC en poliestireno (Figura 3-4a). Estos especímenes fueron sujetos al mismo programa de curado que los especímenes tipo B, y fueron removidos de la cámara experimental cada 2h durante 15 min para mediciones de resonancia magnética nuclear RMN/IRM. Durante las mediciones se cubrieron con tela llena de fibra de vidrio para evitar la pérdida de calor (Figura 3-6). La temperatura del contenedor de la muestra en las mediciones RMN fue de 35 °C. La técnica CPMG (Meiboom & Gill 1958) y Single point Imaging (SPI) (Gravina & Cory 1994) se usaron en un espectrómetro Oxford Instruments Maran DRX HF 12/50. La técnica CPMG permite la determinación de la amplitud de la señal RMNy el tiempo de relajación trasversal T_2 , asociado con el agua evaporable y tamaño de poro respectivamente. La técnica SPI proporciona la distribución de contenido de humedad y el tiempo de relajación T_2^* por debajo T_2 del mapeo (Prado et al. 1998) con 10 tiempos diferentes de toma de señal. Esta información global y espacial se convirtió en contenido de humedad con el fin de poder ser comparada con los datos de la simulación.

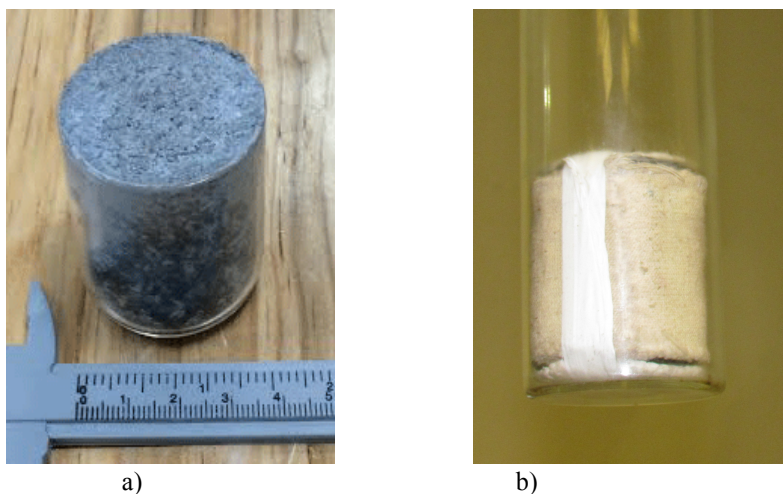


Figura 3-6 a)Especímenes de mortero Tipo C para mediciones no destructivas de RMN/IRM. b) espécimen con cubierta aislante en el porta muestras.

3.3. Modelamiento matemático

3.3.1.Deducción de la ecuación de madurez

Con el fin de describir la hidratación en mortero tomando en cuenta los cambios de temperatura, se utilizaron las ecuaciones de madurez contra tiempo equivalente en Comsol Multiphysics 4.4 en forma de ecuaciones diferenciales ordinarias. Las reacciones de hidratación ocurren en el dominio del mortero en todas las geometrías (subdominio 1). La ecuación de madurez (Ecuación 3-4) se resolvió con respecto al tiempo equivalente y muestra un acoplamiento entre el tiempo equivalente y el grado de hidratación. El tiempo equivalente (Ecuación 3-5) se implementó en Comsol Multiphysics 4.4 en forma de Ecuación diferencial ordinaria (ODE).

3.3.2.Geometrías modeladas en Comsol Multiphysics

Tres geometrías diferentes se modelaron en Comsol Multiphysics 4.4, en la geometría axi-simétrica, en coordenadas cilíndricas. Las geometrías representan los experimentos semi-adiabático utilizando los especímenes tipo A, y los experimentos de curado con vapor con los especímenes tipo B, y los especímenes tipo C al cual se le hicieron mediciones de NRM/IRM. La Figura 3-7 a representa los experimentos de calorimetría semi-adiabática el cual contiene 4 subdominios, que representan el material i: 1a) cilindro de mortero, 2a) recipiente de plástico, 3b, pared de aislamiento y 4a) el aire entre el mortero y la tapa del recipiente de plástico. La Figura 3-7 b representa la geometría usada en los experimentos de curado y está compuesta por tres subdominios 1b) el cilindro de mortero, 2b) el recipiente de PVC y 3b) el aislamiento de poli-estireno, por último la Figura 3-7 c representa la

geometría usada en condiciones de curado para las mediciones de resonancia magnética nuclear y está compuesta por 1c) el cilindro de mortero, 2c) el recipiente de vidrio que contiene el mortero.

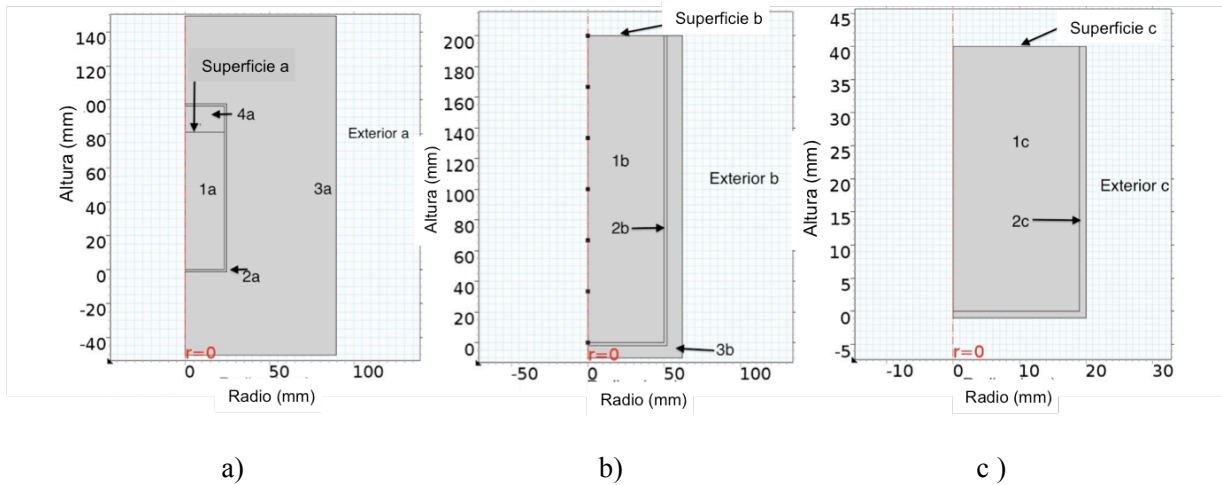


Figura 3-7 Geometrías 2D Axi-simétricas a) experimentos de calorimetría semi-adiabática, b) experimentos de curado, y c) experimentos de curado con mediciones de RMN/IRM. Las dimensiones están en milímetros

3.3.3. Ecuación de conservación de calor

La ecuación de conservación de energía se usó para todos los subdominios y geometrías en el modelo. Esta permite obtener el calor total generado por las reacciones químicas y pérdidas de energía en los recipientes y subsecuentemente por la pared del aislamiento. La Ecuación 3-6 representa el balance de calor en el subdominio.

$$\text{Ecuación 3-6} \quad \rho_i C_{pi} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_i \nabla T) + Q_i$$

Donde i se refiere al tipo de material, k es la conductividad térmica del material i , C_p es el calor específico del material, y ρ es su densidad.

El calor de hidratación Q es obtenido de la Ecuación 3-7 y es igual a cero para todos los subdominios que no representen el material base cemento (subdominio $\neq 1$). El flujo de calor por las reacciones exotérmicas en el subdominio 1 (Figura 3-7) es descrito como una derivada de la función del grado de hidratación con respecto al tiempo, multiplicado por el calor final de hidratación, el cual se obtuvieron por calorimetría isotérmica.

$$\text{Ecuación 3-7} \quad Q = \frac{dH}{dt} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right] \frac{H_u \alpha_u \beta}{t_e} \left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta \exp\left[-\left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta\right]$$

Donde H es la entalpía total de hidratación. La generación de calor es obtenida en Joules por unidad de volumen.

El calor liberado acumulativo Q es obtenido por la multiplicación del grado de hidratación por el calor final de hidratación. El valor del H_u (Tabla 3-1), obtenido por la suma de calor de generación de cada una de las fases, se calcula con el fin de obtener el calor último de hidratación. La fuente de generación de calor se considero en la ecuación de conservación de energía Ecuación 3-6, en el término fuente expresada en unidades de W/m^3 .

3.3.4. Ecuaciones de conservación de masa (humedad)

La Ecuación 3-8 de conservación de masa se aplicó en el subdominio 1 del mortero en todas las geometrías simuladas, este balance incluye el transporte de vapor (h) y de agua líquida, el cual es el contenido de humedad en el espécimen. El agua físicamente absorbida no se consideró, debido a la cantidad de esta en el material.

$$\text{Ecuación 3-8} \quad \rho_s \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho_s D_l \frac{\partial w}{\partial x} + \rho_s D_v \frac{\partial h}{\partial x} \right] + S$$

Donde ρ_s es la densidad del sólido, w es el contenido de humedad (kg de agua/ kg de solido seco), h es la humedad relativa, y S es el consumo de agua debido a las reacciones de hidratación. El coeficiente de difusión de agua líquida y vapor de agua se obtuvieron del trabajo de Villmann et al. (2014) Previamente determinados por Krus (1995) y con valores de $a = 0.0155 \text{ g/(m}\cdot\text{d)}$, $b = 0.0055$, y $c = 144$ para morteros para este trabajo.

$$\text{Ecuación 3-9} \quad \rho_s D_v = a$$

$$\text{Ecuación 3-10} \quad D_l = b \exp(cw)$$

Este coeficiente depende del contenido de humedad. Por lo tanto está relacionado con el grado de hidratación en el término de consumo de agua (S). Otro término obtenido del cálculo de grado de hidratación es el término fuente, el cual representa el agua consumida por las reacciones químicas, el parámetro S será considerado en la ecuación de conservación de humedad (Ecuación 3-8)

$$\text{Ecuación 3-11} \quad S = -\rho_s M_f^{cem} w_n \frac{d\alpha}{dt}$$

Donde ρ_s es la densidad del sólido y w_n es el agua no evaporable necesaria para la hidratación, obtenida como la suma de agua de hidratación necesaria para cada fase en la Tabla 3-2, y M_f^{cem} es la fracción de masa del cemento. El término de consumo de agua en el material es obtenido en unidades de $kg/(m^2\cdot s)$.

3.3.5. Condiciones iniciales y condiciones frontera

Una de las suposiciones del modelo es que existe perfecto contacto entre los materiales. Por lo tanto en la ecuación de conservación de calor las condiciones frontera interior en todas las geometrías son condiciones de continuidad (Ecuación 3-12) entre el aire-mortero, mortero-recipiente, y recipiente aislamiento.

$$\text{Ecuación 3-12} \quad \vec{n} \cdot [(k\nabla T)_{\Omega_1} - (k\nabla T)_{\Omega_2}] = 0$$

La ecuación de conservación de masa es aplicada en el dominio del mortero, la cual solo tiene una condición frontera en contacto con las condiciones del proceso. Por lo tanto, las condiciones frontera en la geometría son condiciones de aislamiento, excepto por la superficie expuesta (Tabla 3-5). Las condiciones frontera exteriores en la geometría b y c tienen condiciones frontera descritas por la Ecuación 3-13.

$$\text{Ecuación 3-13} \quad -\vec{n} \cdot \left[\rho_s D_l(h) \frac{\partial w}{\partial x} + \rho_s D_v(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right] = 0$$

Tabla 3-5 Condiciones frontera

Fronteras	Geometría a	Geometría b	Geometría c
Ecuación de conservación de calor.			
Superficie abierta	$-\vec{n} \cdot [(k\nabla T)_{\Omega_1} - (k\nabla T)_{\Omega_2}] = 0$ <p>Ecuación 3-14</p>	$-\vec{n} \cdot (-k\nabla T) = h_c(T_{ext} - T) + \lambda_{vap} h_m (P_{Vext} - P_V)$ <p>Ecuación 3-15</p>	
Exterior	$-\vec{n} \cdot (-k\nabla T) = h_c(T_{ext} - T) \quad \text{Ecuación 3-16}$		
Ecuación de conservación de masa			
Superficie abierta	$\text{Ecuación 3-17} \quad -\vec{n} \cdot \left[\rho_s D_l(h) \frac{\partial w}{\partial x} + \rho_s D_v(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right] = h_m (P_{Vext} - P_V)$		

Tabla 3-6 Propiedades de los materiales *i* usados en los experimentos (especificaciones de los fabricantes)

Material	Numero de subdominio	Densidad kg/m ³	Capacidad Calorífica J/(kg·K)	Conductividad térmica W/(m·K)
Recipiente LPDE	2a	920	1400	0.36
Aislamiento de Micro-sílice	3a	230	800	0.037

PVC	2b	1390	900	0.17
Poli estireno	3b	50	130	0.04
Vidrio	2c	2203	703	1.38

En la superficie expuesta a las condiciones ambientales de los especímenes o geometrías b y c, se propone una condición de convección expresada por la Ecuación 3-15, donde h_c es el coeficiente de transferencia de calor y λ_{vap} es el calor latente de vaporización, h_m es el coeficiente de transferencia de masa en la superficie, P_{vext} es la presión de vapor en los alrededores, y P_v es la presión de vapor en el material. Para especímenes tipo A, h_c es igual a 15 W/(m²·K) (Smilauer & Krejci 2009), debido a condiciones de ambiente cerrado. En el caso de las condiciones de curado con vapor (especímenes tipo B y C), h_c es calculado y se obtiene un valor de 35.15 W/(m²·K). Se utilizó un procedimiento de método de ensayo y error (método inverso). Se ajustaron los perfiles experimentales de temperatura a los simulados hasta disminuir el error cuadrático medio.

Para superficies de concreto rodeadas de agua, Smilauer & Krejci (2009) proponen un valor de 31 W/(m²·K). En condiciones de curado, el valor de h_c incrementa con la temperatura y con la humedad relativa del aire en la cámara. Además, en la cámara de curado no hay convección forzada, solo natural. Con el fin de calcular el coeficiente de transferencia de calor para el caso de convección natural, se estimaron el número de Grashof y Prandtl, donde el producto de estos es el número de Raleigh, que considera el efecto Boyante sobre la superficie del material. Se calculó el coeficiente de transferencia de calor en la cámara de curado utilizando las temperaturas experimentales de la superficie y la cámara, el valor promedio fue 36 W/(m²·K).

La ecuación frontera (Ecuación 3-17) para la ecuación de conservación de masa considera un coeficiente de transferencia de calor por convección de 6×10^{-3} g/(m²·h·Pa). Este valor se calculó usando un método de ensayo error, comparando la cinética experimental promedio de contenido de humedad con los simulados, hasta alcanzar un valor mínimo de error cuadrático medio. Villmann et al. (2014) proponen un valor de $h_m = 5 \times 10^{-3}$ g/m²·h·Pa para mortero con relación w/c= 0.4 expuesto a 23 °C y 35% de humedad relativa. El contenido de humedad inicial fue de 0.0885 kg agua/kg solido seco y temperatura de 23°C para experimentos semi-adiabáticos y de 24°C para condiciones de curado con vapor.

3.3.6.Solución numérica

Se propone un modelo completamente acoplado, en la Figura 3-8 se muestra los componentes del modelo y los acoplamientos. El acoplamiento entre las ecuaciones de conservación de masa y energía se realizan vía las condiciones frontera. El tiempo equivalente es un parámetro de entrada para la ecuación de madurez, la cual calcula el grado de hidratación. El grado de hidratación está ligado a la

ecuación de conservación de masa en el término de consumo (S), el cual indica la pérdida de humedad debido a las reacciones químicas. El grado de hidratación está también conectado a la ecuación de conservación de masa en el término fuente de generación de calor (Q), el cual toma en cuenta la naturaleza exotérmica de la reacción. Las ecuaciones constitutivas y el acoplamiento son mostradas en la Figura 3-8 .

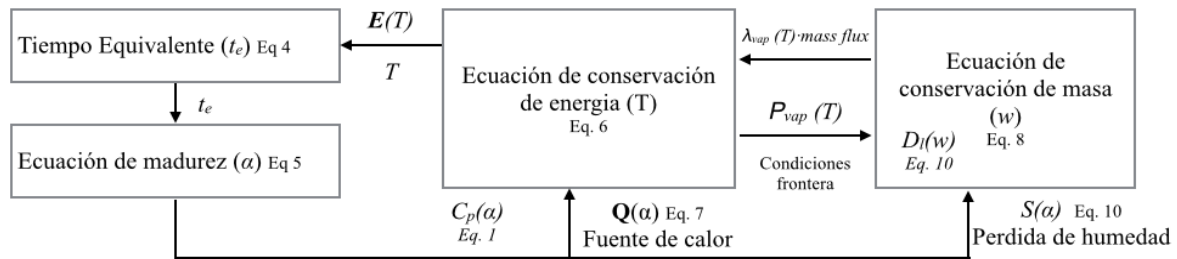


Figura 3-8 Componentes computacionales del modelo y su acoplamiento.

El sistema se resolvió usando una tolerancia relativa de 0.01, y un paso de tiempo de 6 minutos. Los elementos triangulares y los grados de libertad para cada geometría fueron los siguientes. Geometría a=1913 DOFs=10016, Geometría b=1720 DOFs=19569, y Geometría c= 551 DOFs=8686.

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Simulación de experimentos semi-adiabáticos

La Figura 3-9a muestra la comparación de la evolución de temperatura de las mediciones hechas para los cilindros tipo A en los experimentos de calorimetría semi- adiabática (líneas punteadas) y los resultados de la simulación usando el modelo (líneas solidas). En esta figura se muestra una excelente predicción de las simulaciones. La temperatura incrementa durante las primeras 10 horas debido al calor generado por la hidratación del cemento. La distribución de temperatura es homogénea debido a la baja conductividad térmica del aislamiento de micro-sílice y a la conductividad térmica del mortero, en esta domina el valor de la conductividad de la arena sílice que representa el 64 % de la masa del espécimen. La temperatura simulada alcanza los 34.7 °C a las 9.5 h (Figura 3-9b).

La evolución de la temperatura muestra una fase de calentamiento y otra de enfriamiento. Se encontró una diferencia máxima de temperatura de 2.5 °C en la fase de calentamiento, obtenida por la diferencia entre valores experimentales y simulados. La diferencia fue positiva lo que indica que hay una sobre predicción de temperatura por parte del modelo. El valor del residual disminuye hasta 1°C en la fase de enfriamiento. Se debe de tomar en cuenta que no se está considerando la mezcla de aire y vapor atrapado entre la tapa del recipiente y el mortero, donde pueden ocurrir pérdidas por evaporación, las cuales no son consideradas por el modelo. En relación a esto, se ha observado agua condensada cuando

los especímenes son removidos en tres días. En los experimentos de calorimetría semi- adiabática el valor asignado a la conductividad térmica del aislamiento fue un valor crítico para obtener buen ajuste entre la experimentación y la simulación. El valor empleado en la simulación se encuentra en la Tabla 3-6 y fue obtenida por mediciones directas utilizando el método de TPS dando un valor ligeramente más alto de $0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ que el que está especificado por el fabricante.

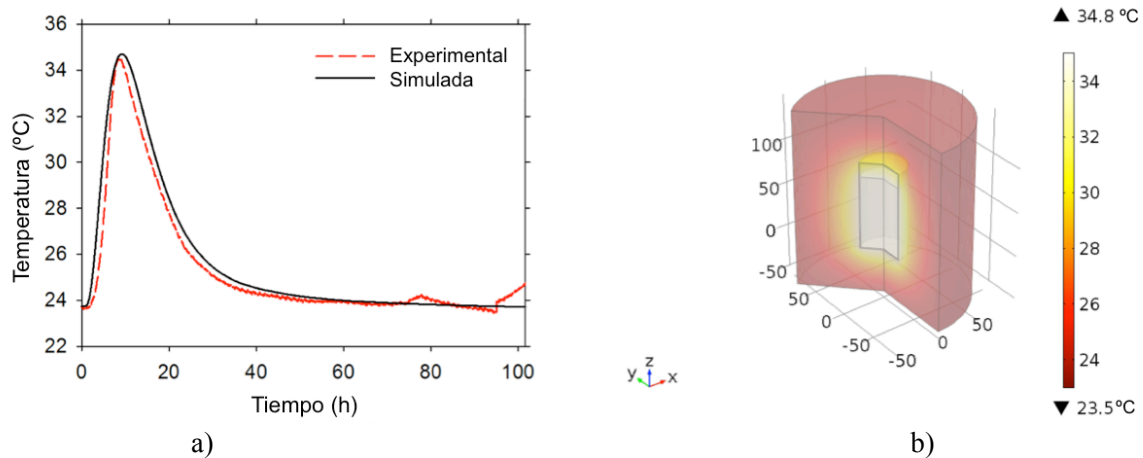


Figura 3-9 a) Evolución de temperatura simulada y experimental en especímenes tipo A, durante pruebas de calorimetría semi- adiabática y b) Distribución de temperatura en experimentos de calorimetría semi- adiabática simulada.

3.4.2. Simulación de experimentos de curado con vapor

3.4.2.1. Especímenes tipo B

La Figura 3-10a muestra la distribución de temperatura modelada y experimental en varios puntos del espécimen Tipo B usando la ecuación de madurez. El ciclo de temperatura usado en la simulación difiere del ciclo mostrado en la Figura 3-5 Especialmente en el periodo de temperatura constante y en la fase de enfriamiento. Al principio, la temperatura incrementa en la superficie del espécimen, donde las reacciones de hidratación son aceleradas por el contacto con el vapor. El calor fluye lentamente dentro del cilindro debido a la baja conductividad térmica del mortero. A las 6 horas, todos los termopares muestran la misma temperatura (58°C), y a partir de este momento la temperatura interna excede la temperatura de la superficie debido a las reacciones de hidratación y al aislamiento del espécimen. Después de esto, el calor es transferido rápidamente debido al incremento de la conductividad térmica y a la disminución de la capacidad calorífica durante la hidratación (Bentz 2007). Los residuales muestran una sobre predicción de los perfiles de temperatura de 5°C en la fase de calentamiento en el lado aislado del cilindro (termopares 5 y 7). Los residuales se reducen hasta 3°C durante el periodo de temperatura constante, hasta las 15 h.

Los especímenes tipo B muestran un ligero incremento de temperatura en el lado aislado durante las primeras horas debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones (Figura 3-10b). En cuanto a los especímenes tipo C, éstos no tienen aislamiento térmico y los especímenes son pequeños por lo tanto la distribución de temperatura es uniforme a las 12 h.

Los principales parámetros que afectan la distribución de temperatura durante el curado es la generación de calor, la conductividad térmica del aislamiento y la conductividad térmica y capacidad calorífica del mortero. El coeficiente de transferencia de calor y la evaporación en la superficie tienen poca influencia debido a que se tiene un proceso por convección natural y la humedad relativa en la cámara de curado es elevada.

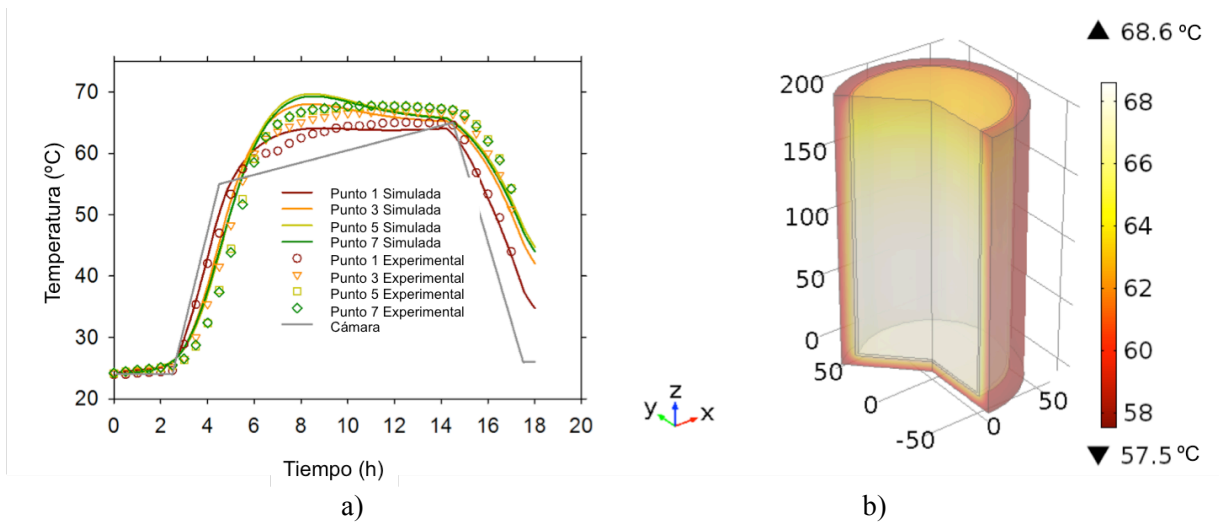


Figura 3-10 a) comparación de evolución de temperatura experimentales y simuladas durante el curado con vapor (especímenes Tipo B) b) distribución de temperatura (°C) en los experimentos de curado simulado a las 7 h.

La Figura 3-11 presenta la distribución del grado de hidratación y humedad final en los especímenes Tipo B. La comparación del grado final de hidratación simulada y experimental es mostrada en la Figura 3-11. Un residual máximo de -0.05 fue calculado, indicando que las simulaciones subestiman el grado de hidratación debido a que los parámetros de la ecuación de madurez fueron obtenidos por calorimetría isotérmica en condiciones selladas. Mientras que el curado con vapor opera con una variación de temperaturas (Figura 3-5), además de una fuente adicional de agua en la superficie otorgada por el vapor. Se observa que el grado de hidratación final es más o menos homogéneo y que el modelo lo predice correctamente. El grado de hidratación experimental promedio es de 0.52, y el valor promedio simulado de 0.5.

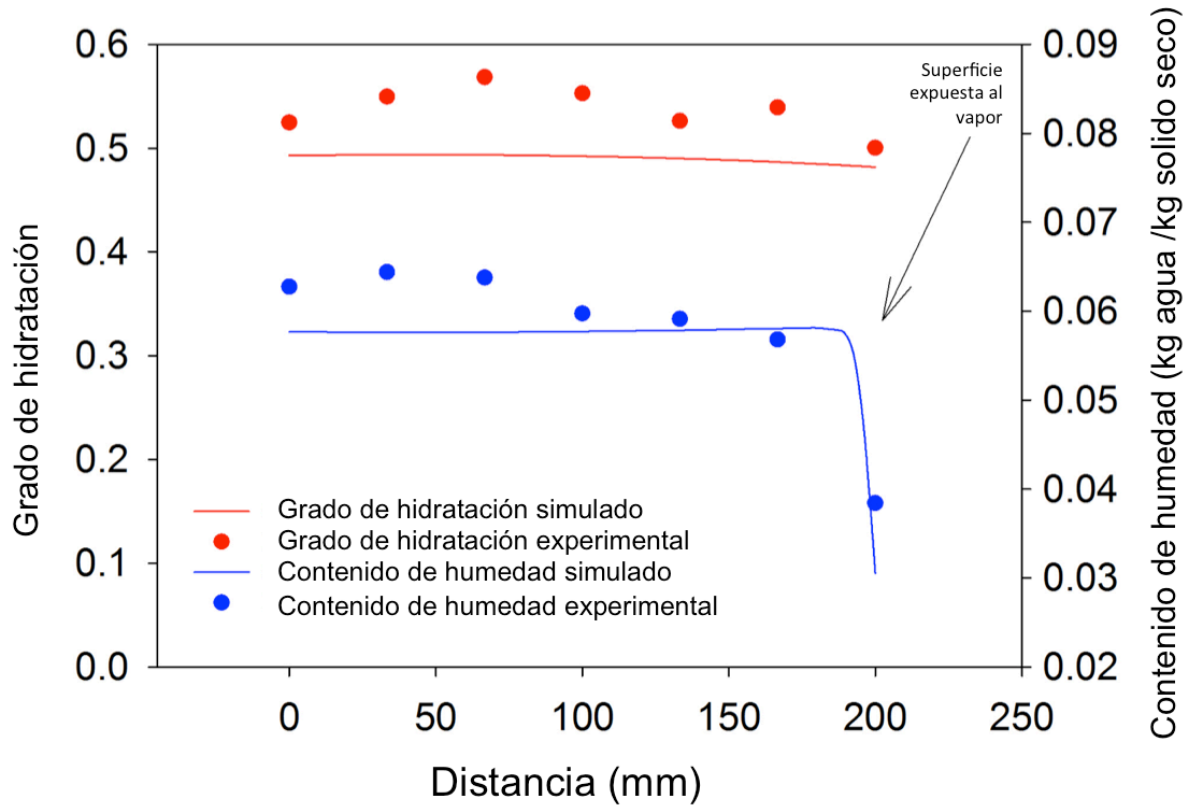


Figura 3-11 también muestra la distribución de humedad final a las 18 h. Para ajustar el contenido de humedad experimental con el simulado, fue necesario calcular el coeficiente de transferencia de masa en la superficie por métodos inversos. Este coeficiente está dentro del intervalo obtenido por Villmann et al. (2014).

La pérdida de agua también depende de la presión de vapor y de la humedad relativa de la cámara. La comparación de los perfiles finales simulados de contenido de humedad contra los experimentales obtenidos por calcinación, dan un valor de residual máximo de 0.02 kg agua /kg sólido seco, la cual ocurre en la frontera aislada. Además, debido a las condiciones de saturación de la cámara, la cantidad de agua evaporada en la superficie representa menos del 1 % de la masa total del cilindro; por lo cual la pérdida de humedad (agua evaporable) es debida principalmente a las reacciones de hidratación.

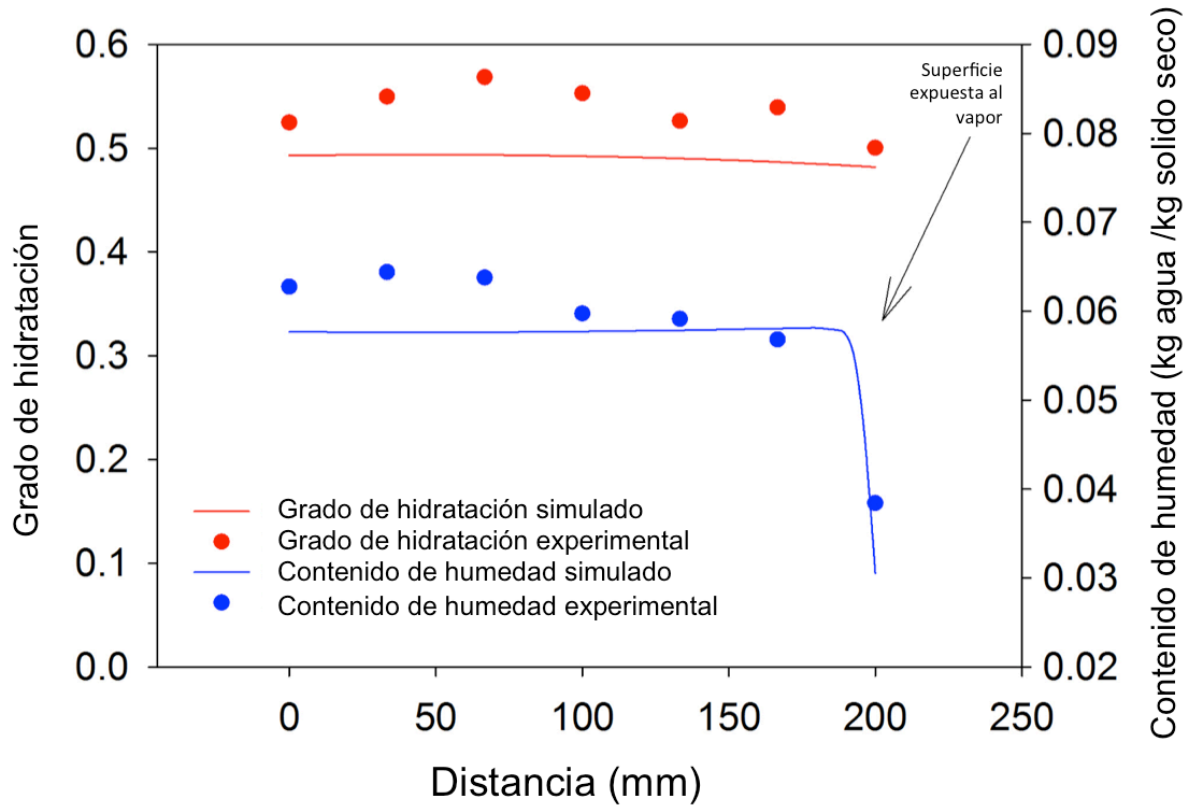


Figura 3-11 Comparación de contenido de humedad final (eje derecho) y grado de hidratación final por LOI (eje izquierdo). Ambos parámetros se obtuvieron en dirección z de los especímenes Tipo B. Los símbolos indican valores medidos y la línea sólida valores simulados.

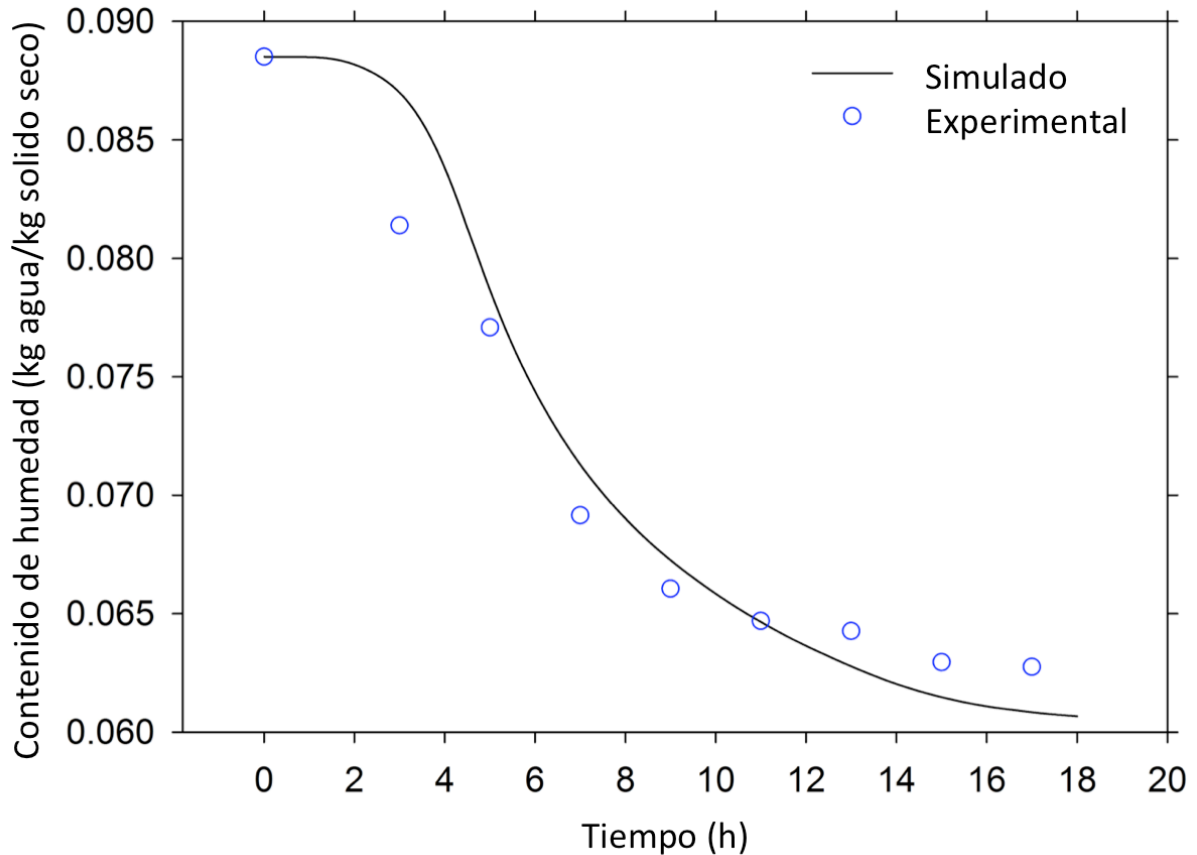


Figura 3-12 Comparación entre contenido de humedad promedio simulado y experimental obtenido por IRM, en especímenes tipo C. RMSE = 0.0027

3.4.2.2. *Especímenes tipo C*

La Figura 3-12 muestra los resultados del contenido de humedad simulados y las mediciones de IRM durante el proceso de curado con vapor. El coeficiente de transferencia calculado para los especímenes Tipo B se usaron en las simulaciones de los especímenes Tipo C, ya que estuvieron bajo las mismas condiciones de curado con vapor. Se observa un comportamiento similar en la evolución de contenido de humedad. Además, se encontró una sobre predicción de cerca de 0.0055 kg de agua/kg de sólido seco a las 5 horas que son consistentes con las sobre predicciones de evolución de temperatura en los especímenes Tipo B. Sin embargo, la cinética de pérdida de contenido de humedad no solo depende del coeficiente de difusión de vapor y del líquido, sino también de las reacciones de hidratación. El coeficiente de difusión se obtuvo comparando y ajustando las cinéticas simuladas a las experimentales, variando los valores de los parámetros del coeficiente, especialmente el coeficiente de difusión del agua líquida (valores de los parámetros b y c en la Ecuación 3-10). Con el fin de capturar la física de

los experimentos, se consideró un coeficiente de transferencia de masa h_m . El contenido de humedad final simulado para los especímenes tipo B y C fue de 0.062 kg agua/ kg de sólido seco.

La forma de la distribución de contenido de humedad es mostrada en la Figura 3-13 y depende principalmente del coeficiente de transferencia de masa y del coeficiente de difusión de agua líquida. Durante la hidratación, la porosidad y el tamaño de poro decrecen, mientras la tortuosidad incrementa con el grado de hidratación. Debido a que el volumen de productos de hidratación es mayor que el de los reactivos (polvos). Este fenómeno influye en el coeficiente de difusión del líquido. El cual tiene una variación de 10^{-8} a 10^{-10} m²/s para pastas de cemento (Nestle et al. 2007). Por otra parte, el tiempo de relajación T_2 obtenido por RMN es un indicativo del refinamiento de la porosidad causado por la hidratación, y está relacionado con el coeficiente superficie volumen del sistema poroso, que se indica en la siguiente Ecuación 3-18 . Esta ecuación nos dice que cuando los poros se vuelven más pequeños, la relación superficie volumen incrementa (Halperin 1993). Graficando el coeficiente de difusión (Ecuación 3-10) y el tiempo de relajación T_2 contra el tiempo de hidratación, se observa que T_2 sigue un comportamiento similar a la función de difusividad.

$$\text{Ecuación 3-18} \quad \frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S_p}{V_p}$$

Donde ρ_2 es la relaxividad superficial T_2 y S_p/V_p es el cociente superficie volumen del sistema poroso. El coeficiente de difusión fue calculado ajustando la Ecuación 3-10 a los datos experimentales de contenido de humedad (Figura 3-12) este coeficiente es mostrado en la Figura 3-13.

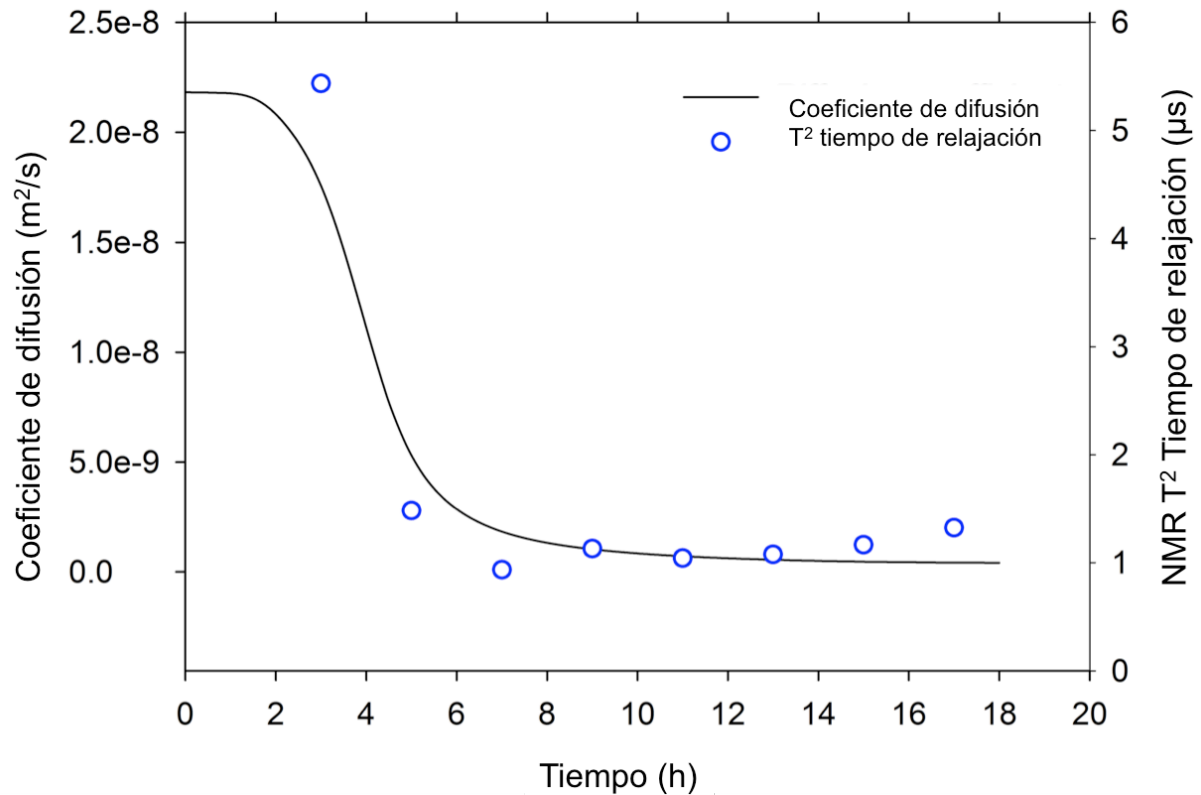


Figura 3-13 Promedio del coeficiente de difusión simulado y tiempos de relajación en mortero hidratado espécimen tipo C. Se graficó la componente larga del tiempo de relajación T₂.

La Figura 3-14 muestra la comparación entre los perfiles de distribución de humedad simulados y experimentales. Los perfiles experimentales fueron obtenidos por IRM y muestran el patrón de consumo de agua evaporable debido a las reacciones químicas entre el agua y el cemento. El mayor consumo de agua ocurre de 3 a 7 horas durante el proceso de curado con vapor. La reducción en contenido de humedad en la región cercana a la cara en contacto con el vapor es causada por secado e hidratación. La humedad perdida por secado fue medida gravimétricamente y es menor de 1 % de la masa del espécimen. Los perfiles simulados indican que el modelo describe correctamente el patrón de decremento de agua evaporable, incluyendo el gradiente de humedad producido en la cara expuesta al secado durante 11 a 17 horas.

El modelo de madurez describe correctamente la evolución de calor y grado de hidratación. Los resultados de temperatura experimental y simulada tienen un máximo residual de 2.5 °C y 5 °C para condiciones semi- adiabáticas y de curado con vapor, respectivamente. La pérdida por evaporación en los especímenes fue menor al 1% de su masa inicial, indicando que las pérdidas de agua por evaporación durante el curado con vapor se deben principalmente a las reacciones de hidratación.

El grado de hidratación simulado bajo condiciones de curado con vapor fue 0.5, con un máximo residual de -0.05, que indica que las simulaciones sobre estiman el grado de hidratación alcanzado por los experimentos. Esto es debido a que los parámetros para la ecuación del modelo de madurez se obtuvieron bajo condiciones isotérmicas y el curado con vapor fue bajo condiciones no isotérmicas con una fuente adicional de agua. Se observa que el grado de hidratación es homogéneo en el espesor del espécimen al final del proceso de curado.

Los perfiles experimentales y simulados de contenido de humedad indican que el mayor consumo de agua durante el curado con vapor fue de 3-7 horas del proceso. El modelo describe correctamente el patrón de distribución de consumo de agua evaporable por reacciones químicas y evaporación en la superficie del espécimen, que corresponde a los perfiles experimentales encontrados.

4. SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DEL CURADO CON VAPOR A PRESIÓN ATMOSFÉRICA EN LA HIDRATACIÓN DE MORTERO CON DOS DIFERENTES RELACIONES AGUA/CEMENTO

Resumen

Durante el proceso de curado de concreto a presión atmosférica, se desarrollan gradientes de temperatura y humedad que pueden disminuir la durabilidad del concreto. Un modelo de hidratación de cemento acoplado a ecuaciones de conservación de masa y calor se utilizó para representar experimentos de curado de mortero con dos relaciones agua/cemento de 0.30 y 0.45, utilizando cemento Portland ordinario. Los experimentos se llevaron a cabo en una cámara ambiental a nivel laboratorio. Las simulaciones de los experimentos se compararon con mediciones de temperatura y perfiles de contenido de humedad obtenidos por imagenología por resonancia magnética. También se obtuvo el grado de hidratación por la técnica de calcinación y mediciones de espectroscopía infrarroja. Además, el modelo se utilizó para simular el proceso de curado con vapor de vigas de concreto ASSTHO tipo VI, y se evaluaron los máximos gradientes, máxima temperatura, grado de hidratación, con el fin de demostrar la utilidad del modelo como herramienta de predicción.

4.1. Introducción

El proceso de curado de concreto con vapor a presión atmosférica tiene la ventaja de acelerar las reacciones de hidratación. Con este proceso el material adquiere resistencia a la compresión y reduce su permeabilidad. El curado promueve la hidratación en horas en comparación con condiciones ambientales (25°C y 30 % de humedad relativa) que logra alrededor de 50% de su resistencia final en aproximadamente 3 días, y alrededor del 80% aproximadamente 10 días (Wilson & Gupta 2004).

Las reacciones de hidratación del cemento son exotérmicas, por lo que dependiendo de la forma, tamaño y condiciones de curado de los miembros estructurales de concreto, la energía generada por las reacciones de hidratación puede ayudar a incrementar el grado de hidratación en elementos masivos reduciendo el consumo de energía. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta ciertos niveles de energía que pueden provocar cambios adversos en el material. Los gradientes de temperatura mayores de 20 °C pueden provocar agrietamiento, debido al incremento en el coeficiente de expansión térmica del concreto (Neville 2012). También se deben evitar incrementos excesivos de calentamiento y enfriamiento para prevenir cambios de volumen perjudiciales. Las temperaturas de la cámara durante el proceso de curado no deben ser aumentadas o disminuidas a más de 22° C a 33° C por hora, dependiendo del tamaño y la forma del elemento de concreto (American Concrete Institute 1980). Por último, también es necesario evitar que el concreto se hidrate a temperaturas mayores de 70 °C (Kosmatka et al. 2003), las cuales evitan la formación de etringita. Esto implica que posteriormente cuando ya el concreto está endurecido y en servicio, bajo ciertas condiciones de humedad y temperatura se tendrá formación retardada de etringita (FRE), cuyos cristales al crecer ejercen presión sobre la pasta de cemento y provocan agrietamiento (Zhang & Olek 2002).

El concreto recién mezclado contiene normalmente más agua que la necesaria para la hidratación. La pérdida excesiva de agua por evaporación puede provocar una hidratación inadecuada (Mehta & Monteiro 2006). La zona externa de los elementos de concreto, conocida como el recubrimiento, es particularmente susceptible a la hidratación insuficiente, ya que esta se seca primero. Los gradientes de humedad en el interior del concreto durante la hidratación pueden causar contracción debido a las presiones capilares en los poros, y con las restricciones que proveen los agregados pétreos y el acero se genera micro-agrietamiento. Con el fin de modelar y simular estos fenómenos, en este trabajo se tiene como objetivo la simulación numérica del transporte de calor y humedad durante la hidratación de elementos de concreto, sometidos a condiciones de curado a presión atmosférica para determinar la variación espacial de temperatura y humedad durante el curado. Para lograr esto se utiliza el modelo previamente desarrollado en el capítulo anterior y probado para las relaciones agua/cemento de 0.30 y 0.45.

4.2. Procedimiento experimental

4.2.1. Materiales

Se realizaron experimentos de curado con el fin de obtener perfiles de temperatura, cinéticas de pérdida de agua evaporable, perfiles de distribución de agua libre a través de imagenología por resonancia magnética (RMN/IRM), e identificación de grupos funcionales de productos de hidratación por espectroscopia infrarroja (FT-IR), con el objeto de monitorear la hidratación del cemento.

Se utilizó mortero de cemento portland en lugar de concreto por requerimientos del tamaño de espécimen para estudios complementarios de RMN/IRM. El mortero es un buen modelo del concreto debido a que incluye agregados pétreos. Se utilizó cemento portland ordinario con composición química mostrada en la Tabla 3-1 y arena sílice con un módulo de finura de 2.9 para preparar mezclas con relación agua/cemento de 0.30 y 0.45 en peso (Tabla 4-1) de acuerdo a la norma ASTM C305-06. La cantidad de agregado en la mezcla representa el 60 % del volumen de mortero y se mezcló de acuerdo a la norma ASTM (2010).

Tabla 4-1 Proporciones de mezcla para 1 m³ de mortero

	a/c=0.30	a/c=0.450
Cemento (kg)	648	521
Agua (kg)	194	235
Arena sílice (kg)	1548	1548

Se utilizaron recipientes de vidrio (no contribuyen con señal de IRM) para colar los especímenes de mortero, con un diámetro de 40 mm y 50 mm de altura para mediciones de RMN/IRM. Además, se utilizó una cámara ambiental y un generador de vapor para lograr las condiciones de temperatura y humedad requeridas para el curado. La humedad relativa y temperatura dentro de la cámara se registró con un termo-higrómetro, con un rango de 0-100 % en humedad relativa y precisión de 2.5%.

4.2.2. Método

Una vez que los especímenes se colaron, se introdujeron en una cámara ambiental a 100% de humedad relativa y 25 °C por. La temperatura del espécimen fue registrada cada minuto durante las 18 horas del proceso. El ciclo de curado dentro de la cámara ambiental fue controlado manualmente (Figura 3-5) y consistió de cuatro etapas: 1) un periodo de precalentamiento de 25 °C; 2) una rampa de calentamiento

que no exceda 20°C/h, en total un periodo de calentamiento de 2 horas, 3) un periodo isotérmico, durante 10 horas, y 4) un periodo de enfriamiento que no exceda 20°C/h, de 2 horas de duración. Este programa está basado en lo propuesto por el ACI 517-2R-80 (American Concrete Institute 1980) para curado acelerado con vapor a presión atmosférica.

Durante el curado los especímenes se retiraron de la cámara ambiental cada dos horas para mediciones de RMN/IRM, con el fin de determinar propiedades como porosidad, distribución de agua evaporable y agua evaporable total. Las técnicas de CPMG (Bortolotti et al. 2012) y SPI (Van der Heijden et al. 2011) fueron utilizadas en un espectrómetro Oxford Instruments DRX HF 12/50, a una frecuencia de 12.9 MHz. Se colaron dos especímenes de mortero para cada prueba y 10 muestras para mediciones de espectroscopía por rayos infrarrojos. El primer espécimen fue instrumentado con un termopar y el segundo fue monitoreado cada dos horas durante el ciclo de curado con mediciones de RMN/IRM. Adicional a lo anterior, se tomó una muestra de mortero y se molió en presencia de etanol para detener la hidratación. Posteriormente el polvo se secó a una temperatura de 105 °C por 24 h. Una parte de la muestra fue utilizada para calcular el grado de hidratación por la técnica de calcinación y la otra fue cribada en una malla # 200 (75 µm de abertura) para ser utilizada en mediciones de espectroscopia infrarroja FT-IR.

4.3. Modelo de hidratación

El modelo utilizado en las simulaciones consta de dos ecuaciones diferenciales ordinarias para simular el grado de hidratación y el efecto de la temperatura (Hernández-Bautista et al. 2014). Además, consta de dos ecuaciones diferenciales parciales para la transferencia de calor y masa en el elemento de mortero. La Ecuación 4-1 muestra la fórmula general para las cuatro ecuaciones utilizadas en el modelo. Debe mencionarse que en el caso de las ecuaciones de tiempo equivalente y ecuación de madurez el término gradiente es cero. Los elementos de las ecuaciones son mostrados en la Tabla 4-2.

$$\text{Ecuación 4-1} \quad e \frac{\partial U}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{J} + Q$$

Tabla 4-2 Resumen del conjunto de ecuaciones principales en el modelo

Ecuación de conservación	e	U	J	Q
Tiempo equivalente	1	t_e	0	$\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right]$
Madurez	1	α	0	$\frac{dt_e}{dt} \cdot \frac{\alpha_u \beta}{t_e} \left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta \exp\left[-\left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta\right]$
Calor	$\rho_s C_p$	T	$k \cdot \nabla T$	$\frac{dt_e}{dt} \cdot \frac{H_u \alpha_u \beta}{t_e} \left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta \exp\left[-\left(\frac{\tau}{t_e}\right)^\beta\right]$
Masa	ρ_s	w	$\rho_s \cdot D_l \frac{\partial w}{\partial x} + D_v \frac{\partial h}{\partial x}$	$-\rho_s \cdot M_f^{cem} \cdot w_n \frac{d\alpha}{dt}$

Las condiciones limite e iniciales (Ecuación 4-2) de las ecuaciones anteriores, para el caso de las condiciones simuladas en este trabajo están mostradas en la Tabla 4-3. En el caso de las condiciones iniciales para la ecuación de conservación de masa se tienen dos condiciones simuladas de acuerdo con la relación agua/cemento. Además las variables y ecuaciones constitutivas para el cemento a dos relaciones agua/cemento son mostradas en la Tabla 4-4.

$$\text{Ecuación 4-2} \quad -\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = g$$

Tabla 4-3 Ecuaciones iniciales y frontera del modelo w/c=0.3 y 0.45

	Superficie g	Condición inicial
Tiempo equivalente	0	$t=0 \quad \alpha=0$
Madurez	0	$t=0 \quad te=0$
Calor	$h_m \cdot (P_{Vext} - P_V)$	$t=0 \quad T= 24^\circ\text{C}$
Masa	$h_c \cdot (T_{ext} - T) + \lambda_{vap} \cdot h_m \cdot (P_{Vext} - P_V)$	$t=0$
		$w/c=0.3 \quad w_i=0.0880$
		$w/c=0.45 \quad w_i=0.1105$

Tabla 1.

Tabla 4-4 Ecuaciones constitutivas y variables del modelo w/c=0.3 y 0.45

Variable	w/c=0.3	w/c=0.45	Source
Ecuación de madurez y tiempo equivalente			
$T_r \quad T_r$	23°C	23°C	
α_u	0.50	0.69	
τ	10.09 h	12.75 h	
β	0.98	0.898	
$E \quad E$	32800 (J/mol)	27400 (J/mol)	
	25700 (J/mol)		
Ecuación de conservación de masa			
$D_v \quad D_v$	0.0155 g/(m*d)	0.0004 g/(m*d)	
$D_l =$	b exp(cw)	b exp(cw)	
$D_l =$	b=0.0055	b=0.0033	
	c= 144	c= 155	
$\rho_s \quad \rho_s$	2390 kg/m ³	2304 kg/m ³	
$w_n \quad w_n$	0.23055 g agua/g cemento		
M_f^{cem}	0.271	0.229	
M_f^{cem}			
Ecuación de conservación de calor			

k	k	2.9 W/(m*K)	2.8 W/(m*K)
C_p^{CemBM}		$4180M_f^{water} + 2090M_f^{boundwater} + 722.5M_f^{cem} + 635.3M_f^{SilicaSand}$	
C_p^{CemBM}		$4180M_f^{water} + 2090M_f^{boundwater} + 722.5M_f^{cem} + 635.3M_f^{SilicaSand}$	
λ_{vap}	λ_{vap}	$\lambda_{vap} = 2500000 + 1859T$ J/(kg*K)	
h_m	h_m	5×10^{-3} g/m ² ·h	10×10^{-3} g/m ² ·h
h_c	h_c	36 W/(m ² K)	

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Comparación de resultados experimentales con simulados

Utilizando el modelo de la Tabla 4-2, se simularon dos relaciones agua/cemento de 0.30 y 0.45 similares a los experimentos llevados a cabo en la cámara de curado y sometidos al mismo ciclo de curado mostrado en la Figura 3-5. Se utilizó una geometría 2D, que representa los especímenes de mortero colados en recipientes de vidrio.

La Figura 4-1 muestra la evolución de la magnetización total o agua evaporable durante los procesos de curado simulados (línea sólida) y experimentales (puntos y triángulos). La magnetización total se convirtió a contenido de humedad, utilizando la humedad inicial (calculada de la relación agua/cemento) y final de la muestra por el método gravimétrico. Con estos valores, los perfiles espaciales que están entre el inicial y final se calcularon. La forma de las curvas está dada principalmente por el consumo de agua por hidratación. Debido a las condiciones de saturación de la cámara, los coeficientes de transferencia de masa son muy pequeños, por lo que no existe un fenómeno que disminuya la humedad en la superficie.

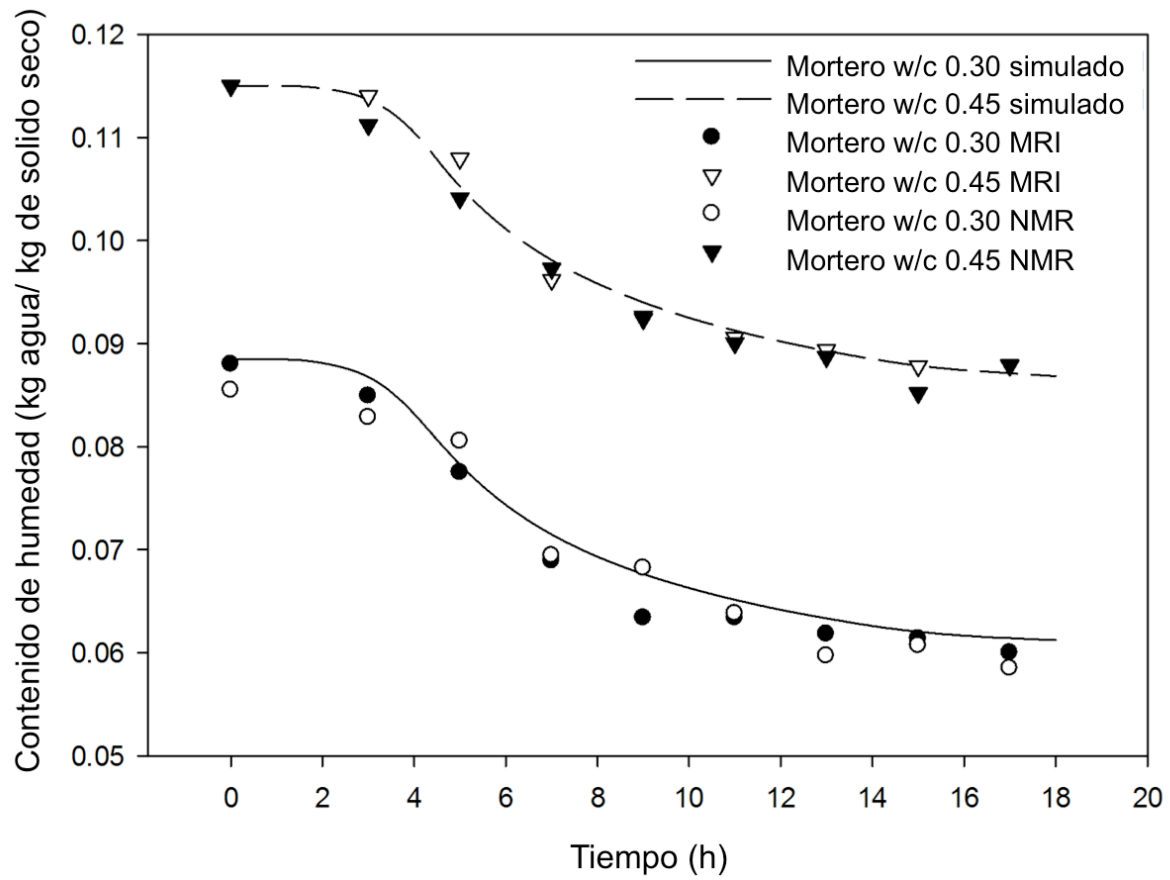
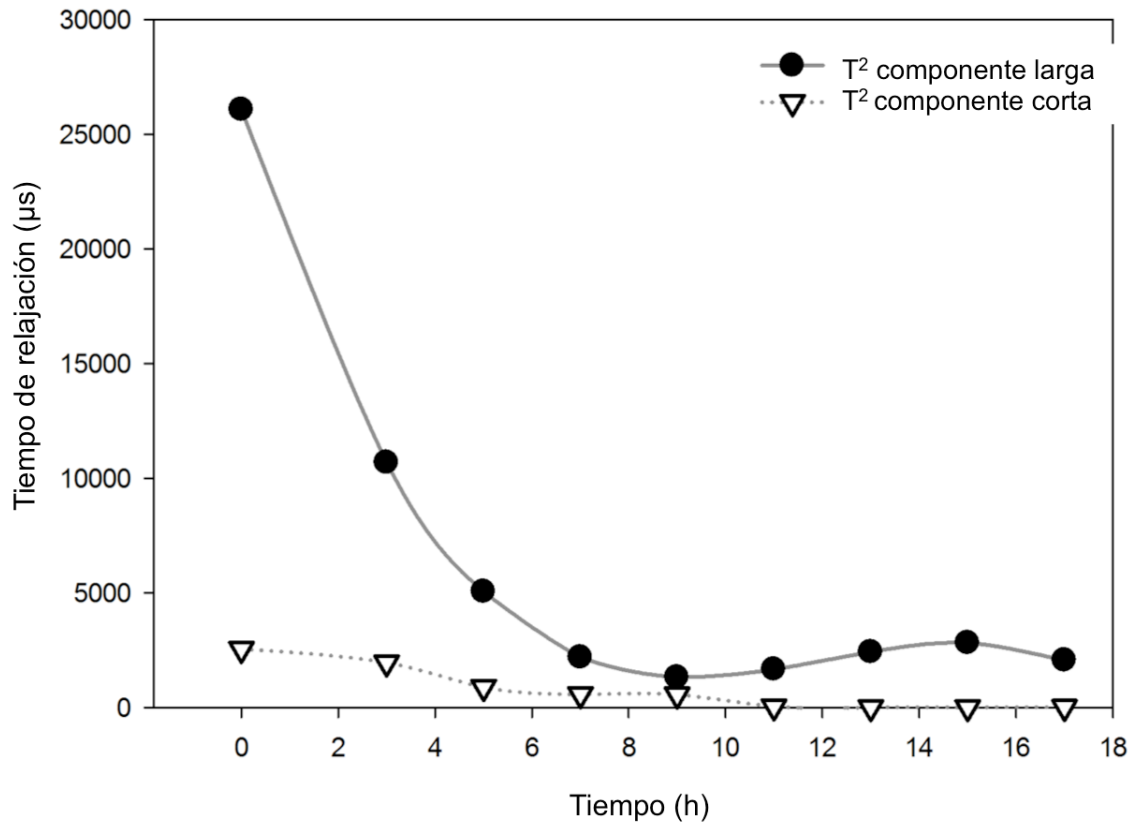
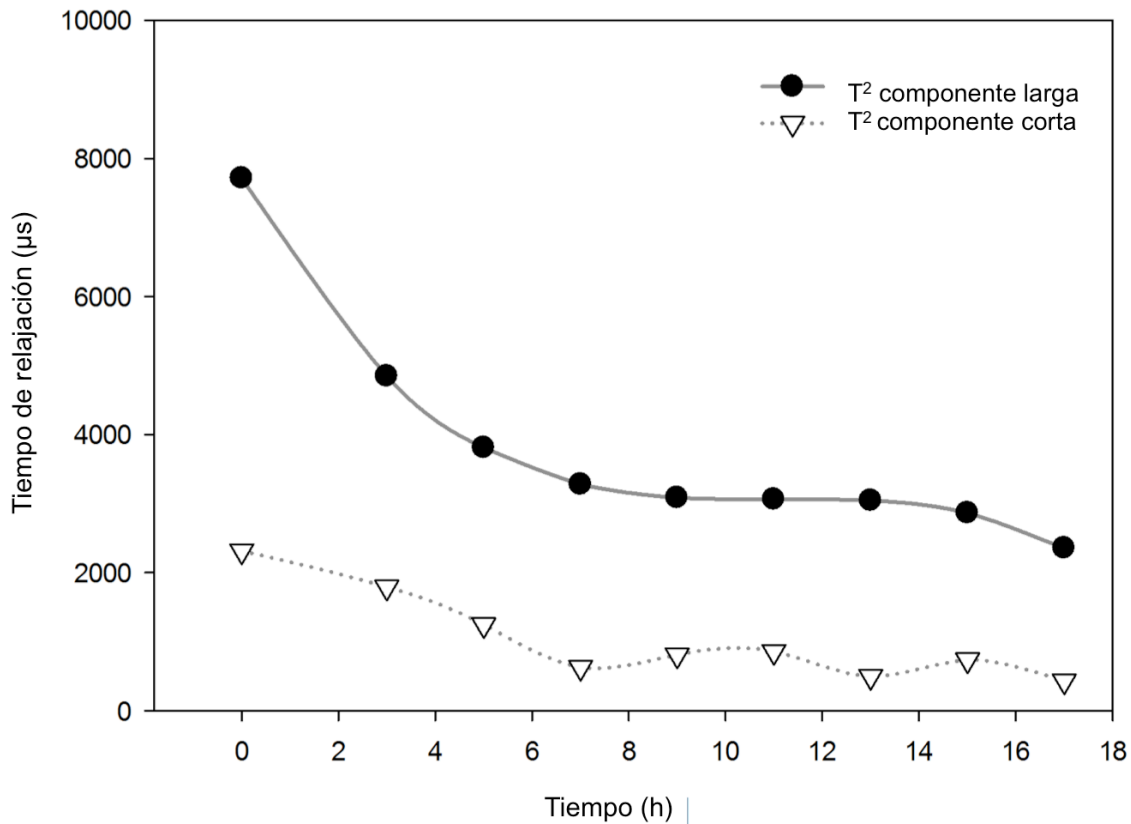


Figura 4-1 Contenido de humedad promedio de los especímenes de mortero sometido a un programa de curado de 60°C.



a)

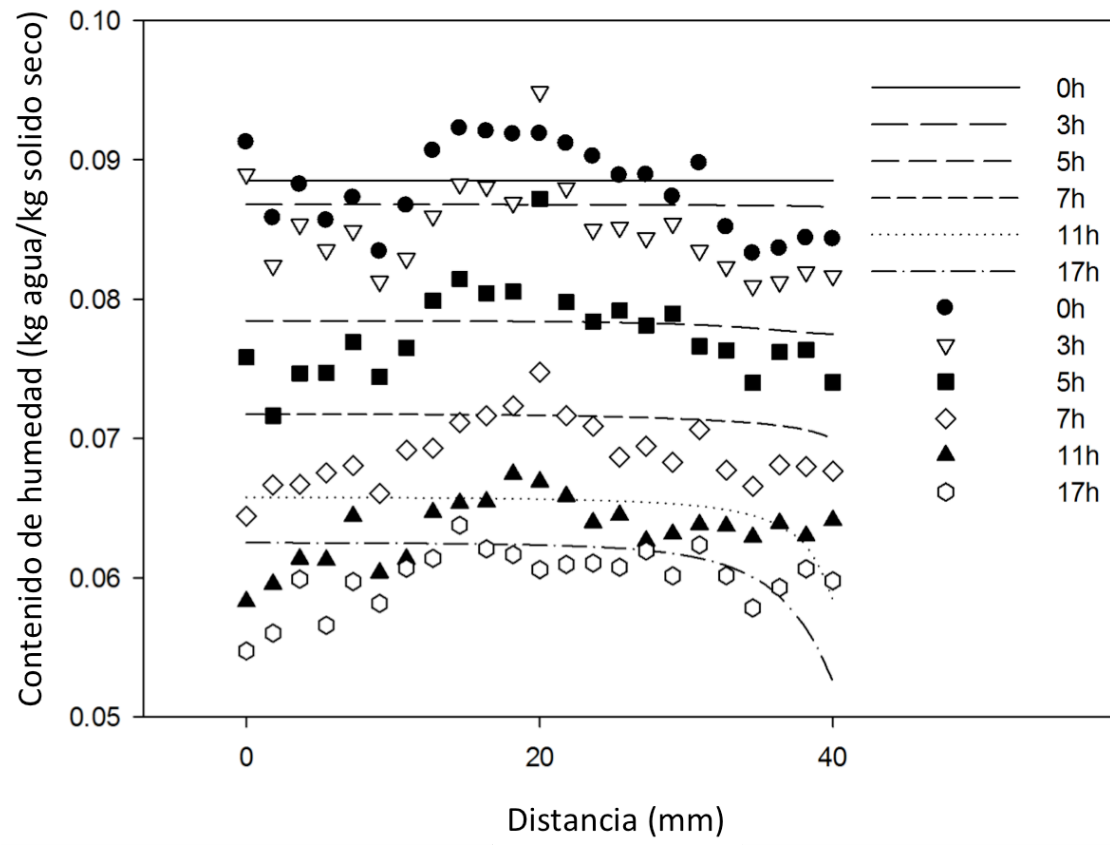


b)

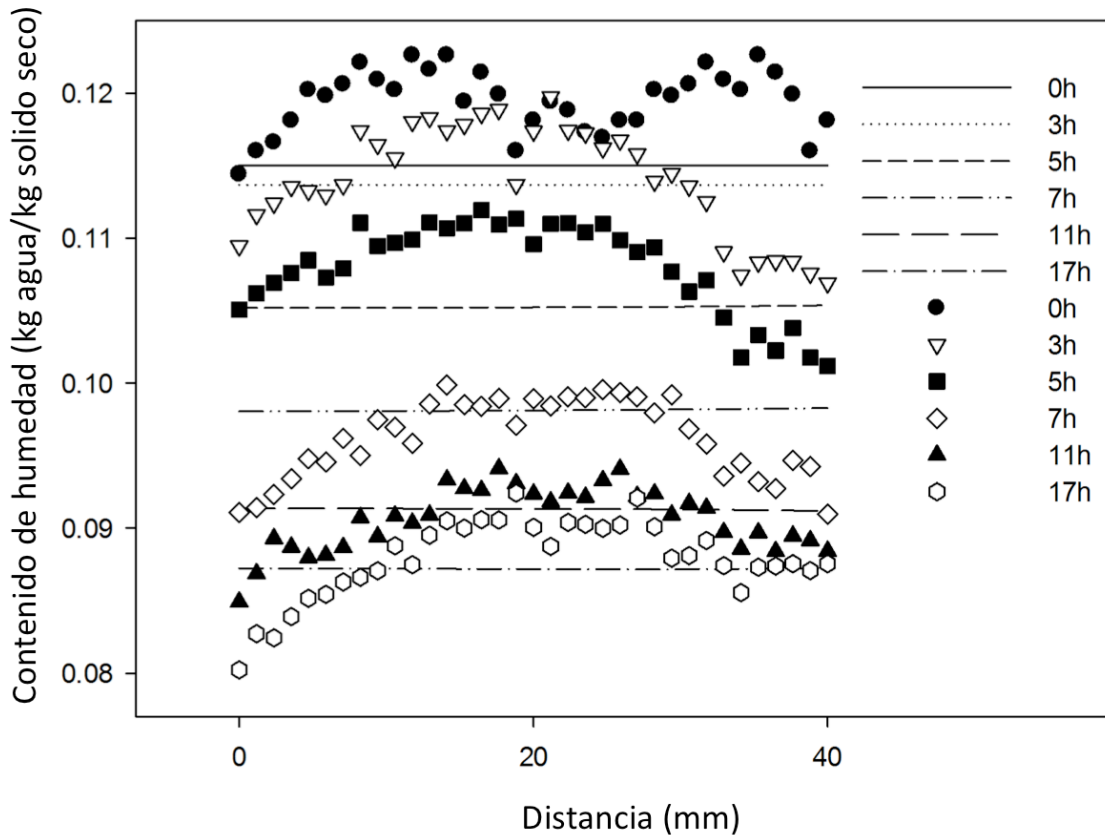
Figura 4-2 Tiempo de relajación transversal T_2 a) $w/c=0.3$ b) $w/c=0.45$

El tiempo de relajación transversal T_2 obtenido de la técnica de medición RMN y mostrado en la Figura 4-2, se obtuvo para las dos relaciones agua cemento, ajustando las gráficas de decaimiento de magnetización total para cada tiempo a una función exponencial. Por lo que los valores de T_2 representarán la constante en el operador exponencial. Dicha constante está relacionada con la relación superficie volumen del poro. Por lo que se puede observar que esta relación disminuye durante la hidratación debido a que la porosidad del material base cemento decrece durante la hidratación. La relación agua cemento 0.3 disminuirá de 25000 μs hasta 2000 μs , y para el caso de la relación agua cemento 0.45 disminuye de 8000 μs a 3000 μs . Con lo cual se puede decir que la porosidad en relaciones agua cemento bajas, disminuye a una rapidez mayor debido a la cantidad de cemento en la muestra en comparación con relaciones agua cemento de 0.45.

Los perfiles de distribución de contenido de humedad se determinaron utilizando la técnica de RMN/IRM, y comparado con la simulaciones.



a)



b)

Figura 4-3 Perfiles de distribución de agua evaporable a condiciones de curado de 60 °C a) $w/c=0.3$ y b) $w/c=0.45$ líneas solidas(simulados) y puntos (datos experimentales)

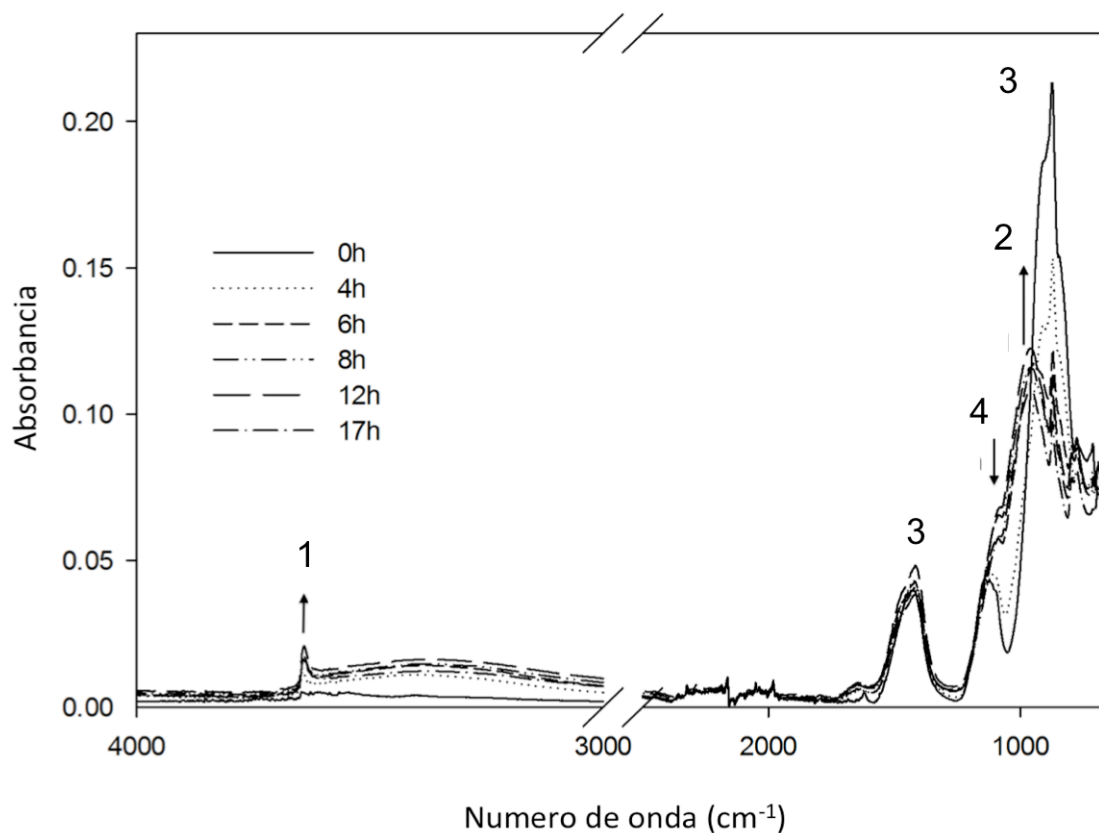
La Figura 4-3 muestra los perfiles de distribución de agua evaporable comparado con las simulaciones del modelo, con lo cual se logra ver en los perfiles una distribución homogénea del contenido de humedad en las muestras de esa longitud. Sin embargo, en las últimas horas existe un perfil de secado al final del proceso de curado en la relación agua/cemento = 0.30. A pesar de esto, el modelo logra predecir correctamente el patrón de consumo de agua evaporable en las muestras.

Adicionalmente se introdujeron en la cámara muestras de mortero $a/c=0.3$ y $a/c=0.45$ con el fin de obtener muestras de polvo de mortero para la medición de espectroscopía infrarroja, de acuerdo al procedimiento mencionado anteriormente (Figura 3-5). En la Tabla 4-5 se muestran los grupos funcionales y los números de onda asociados al cual se identificaron (Ylmén 2014; Chollet & Horgnies 2011; Hughes et al. 1995).

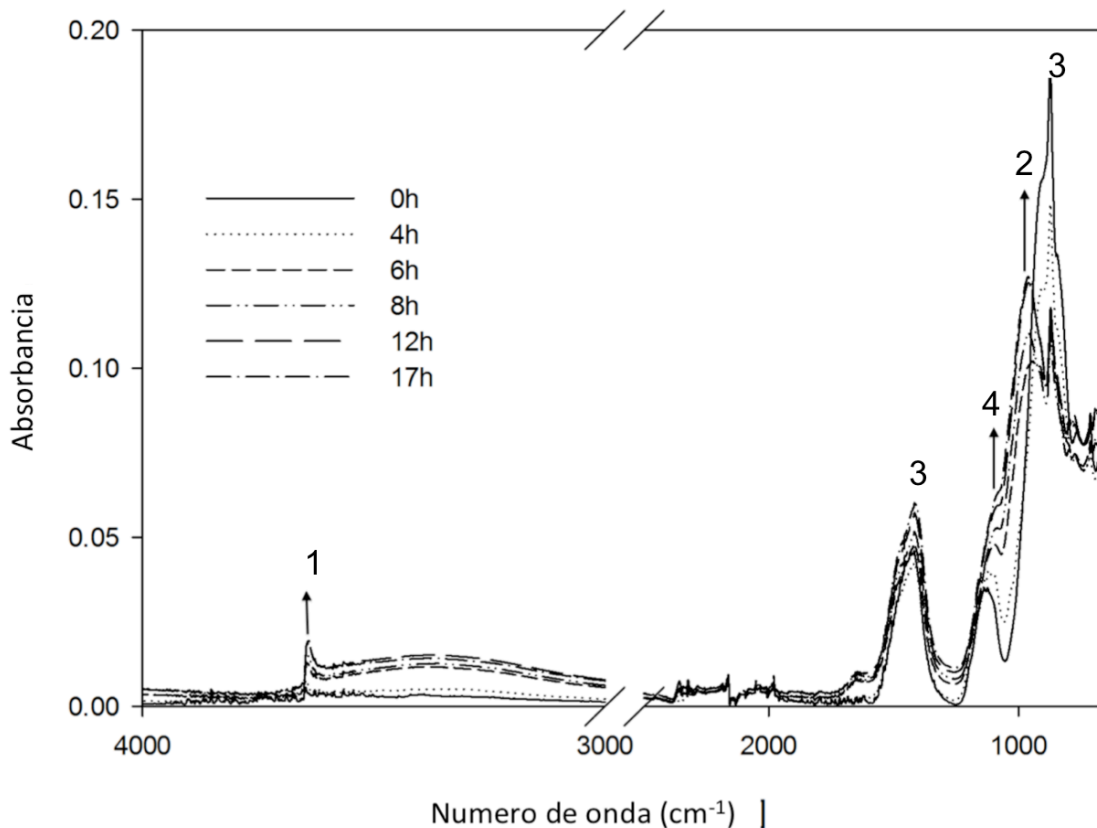
Los principales grupos funcionales que se identificaron son pertenecientes a productos de la reacción entre los cuales se encuentra el Si-O y Si-OH del silicato hidratado de calcio en la banda 965 cm^{-1} y el

grupo hidroxilo –OH del hidróxido de calcio, en la banda 3641 cm^{-1} , estos picos incrementan durante el proceso de curado (Chollet & Horgnies 2011; Hughes et al. 1995).

Grupos funcionales de reactivos de reacción no son identificados debido a que la mayoría se encuentran entre 300 a 800 cm^{-1} . Sin embargo el grupo funcional C–O de la caliza, carbonato de calcio(producto de reacción), se encuentra en la banda 1418 cm^{-1} y 873 cm^{-1} , el cual es un compuesto que reacciona con el hidróxido de calcio, para formar nuevos productos de hidratación (Chollet & Horgnies 2011; Ylmén 2014).



a)



b)

Figura 4-4 Espectros de FT-IR a diferentes horas durante el proceso de curado a 60°C a) w/c=0.3, b) w/c=0.45 (Números de los grupos funcionales en Tabla 4.5)

Tabla 4-5 Números de onda de los espectros infrarrojos

Números	Asignación				FTIR band (cm ⁻¹)
1	Hidróxido de calcio (Portlandita)	Ca(OH) ₂	O-H	estiramiento O-H en Portlandita, Ca(OH)	3641
2	Silicato hidratado de calcio	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	SiO ₄	estiramiento del Si-O y flexión del Si-OH	965
3	Carbonato de calcio (calcita)	CaCO ₃	C-O		1418, 873
4	Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O,		flexión	1100-1200

Las intensidades de los picos (Figura 4-4) a diferentes horas se calcularon para los grupos funcionales del hidróxido de calcio y del silicato hidratado de calcio. Dichas intensidades se adimensionalizaron y se obtuvo la cinética de hidratación adimensional de cada uno de los grupos funcionales. Esto a diferentes relaciones agua/cemento. Las cinéticas son mostradas en la Figura 4-5.

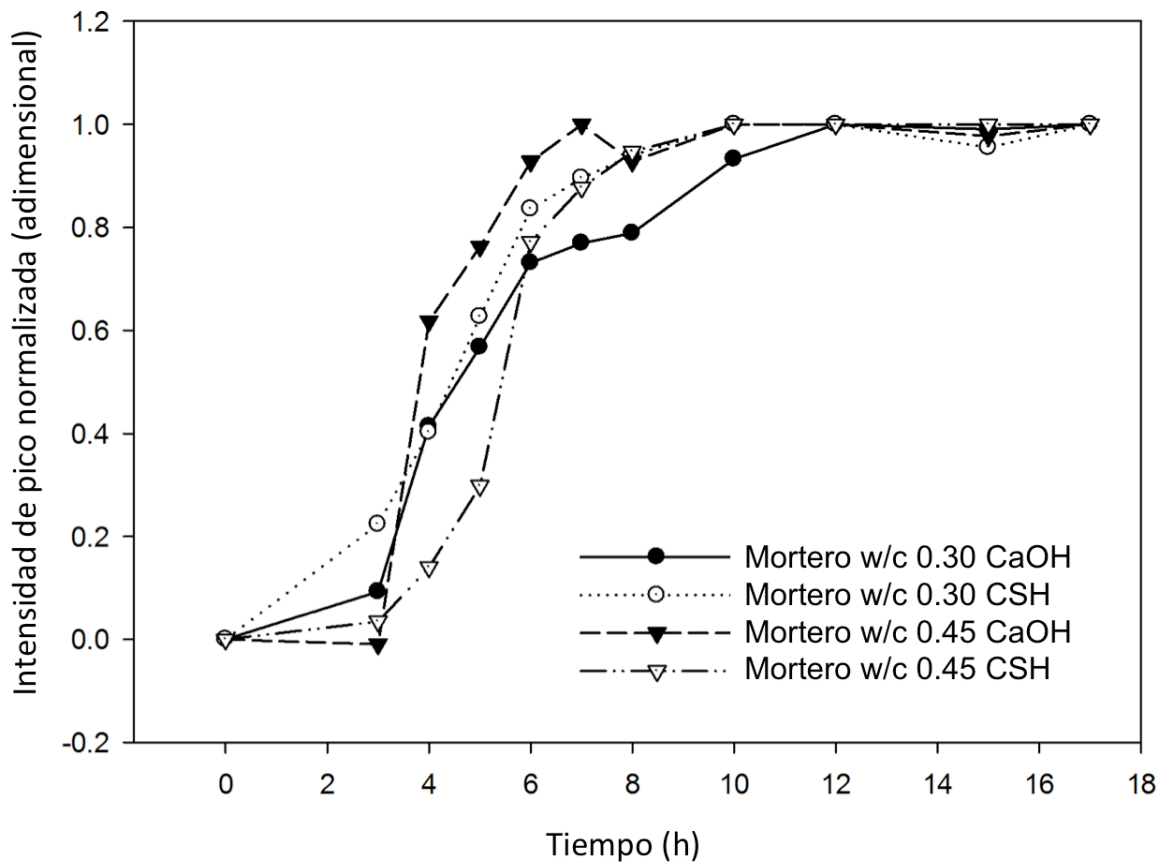


Figura 4-5 Cinética de hidratación adimensional del silicato hidratado de calcio e hidróxido de calcio durante el curado a 60 °C.

Sin embargo, no fue posible comparar estas con el modelo ya que el modelo predice el grado de hidratación global y no por cada una de las fases. Sin embargo esta información nos da una idea de cómo se van generando algunas de las fases en el mortero.

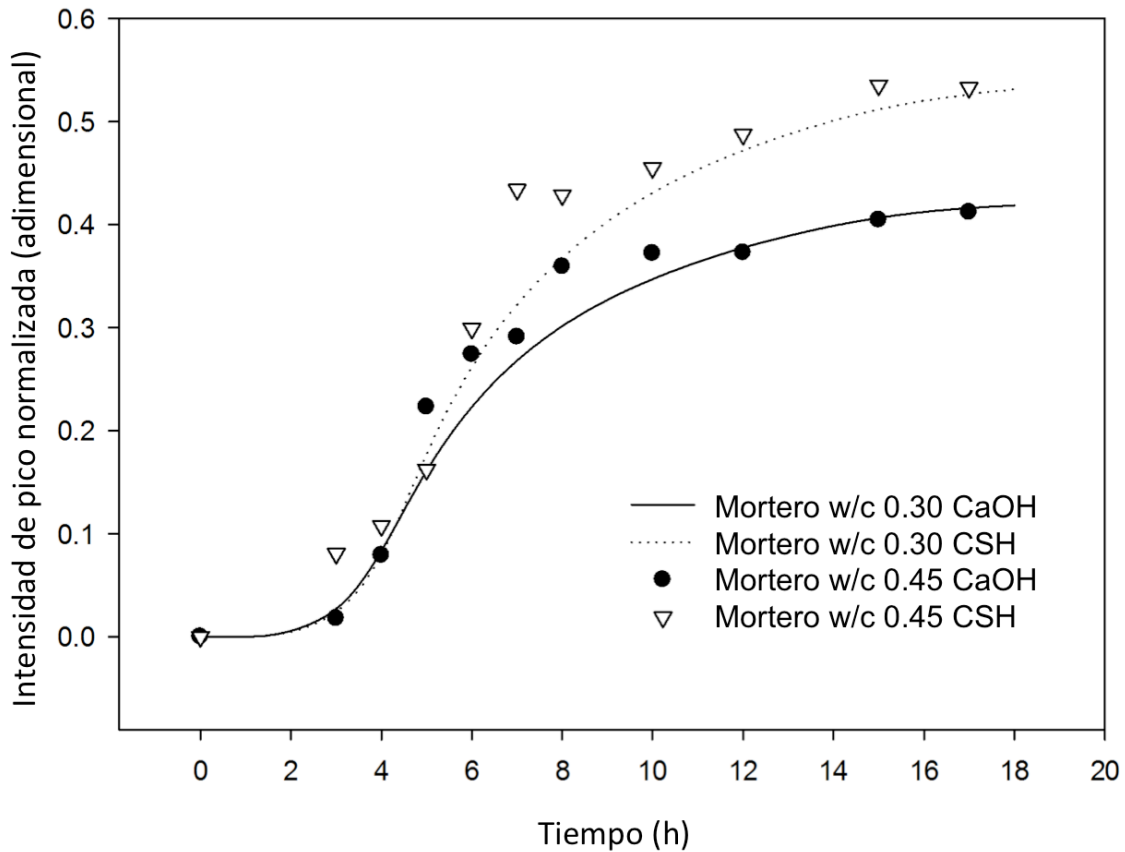


Figura 4-6 Grado de hidratación simulado y experimental durante el curado a 60 °C

El modelo de hidratación fue capaz de predecir el grado de hidratación de mortero de los especímenes durante el curado Figura 4-6. Parte de la muestra que se utilizó para mediciones de espectros FT-IR se utilizó para determinar el grado de hidratación por ignición.

4.4.2. Simulación del desarrollo de hidratación calor y masa en viga AASHTO Tipo VI

El modelo se utilizó para simular los fenómenos de transferencia de masa y calor en una viga ASHTO tipo VI con dos diferentes relaciones agua/cemento, con el fin de evaluar los gradientes de temperatura y pérdida de humedad en el espesor del material. El proceso de curado se simuló en las condiciones del ciclo de curado presentado en la Figura 3-5 con un periodo isotérmico de 60 °C y duración de 10 horas. Las reacciones de hidratación del cemento son exotérmicas, el calor liberado que se muestra en el aumento de temperatura permitirá identificar en qué regiones se producirán las reacciones de hidratación. En la Figura 4-7a y Figura 4-8a se observa que las reacciones de hidratación durante el ciclo de curado, se llevaron a cabo al principio en la superficie expuesta a las condiciones de la cámara y esto se da en el periodo de calentamiento (Figura 3-5). Es importante notar que al principio de la hidratación, el material contiene mayor cantidad de agua debido a que no ha reaccionado ni ha perdido

agua por evaporación en la superficie, por lo tanto, el material tiene una mayor capacidad calorífica, lo que dificulta el calentamiento. Sin embargo, en la superficie el calentamiento se debe en parte a las reacciones de hidratación y por el incremento general de temperatura en la cámara. Después que las reacciones se llevaron a cabo en la superficie, el área exterior solo alcanza la temperatura de la cámara.

Después del periodo de calentamiento existe un punto donde las tres temperaturas son convergen (temperatura de la superficie y temperaturas internas, (Figura 4-7b y Figura 4-8b). En este punto la superficie alcanza su grado máximo de hidratación, y los el material base cemento localizado en puntos interiores apenas comienzan a reaccionar. Este punto se da a las 8 h en el programa de temperatura con periodo constante de 60 °C, en las dos relaciones agua/cemento (Figura 4-7b y Figura 4-8b) por lo que incrementar la temperatura en el periodo constante acelerara la hidratación del mortero. Después de pasar el punto donde las temperaturas son iguales, las temperaturas de la superficie e internas se invierten, la temperatura de la superficie será menor y las temperaturas internas de la viga ahora serán mayores, debido a las reacciones exotérmicas de hidratación (Figura 4-7c y Figura 4-8c). Por lo tanto, a estas temperaturas las reacciones de hidratación se darán durante el periodo de incremento de temperatura y la mitad del periodo isotérmico.

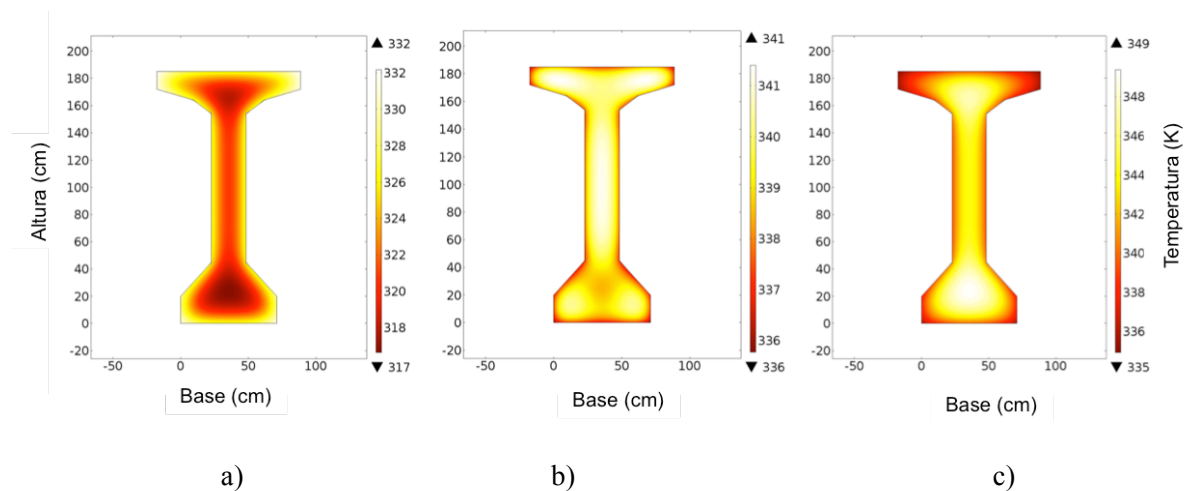


Figura 4-7 Desarrollo de temperatura en una viga de concreto AASHTO Tipo VI , mortero w/c=0.330 durante el curado a 60°C a) 5h b) 8h c) 11h

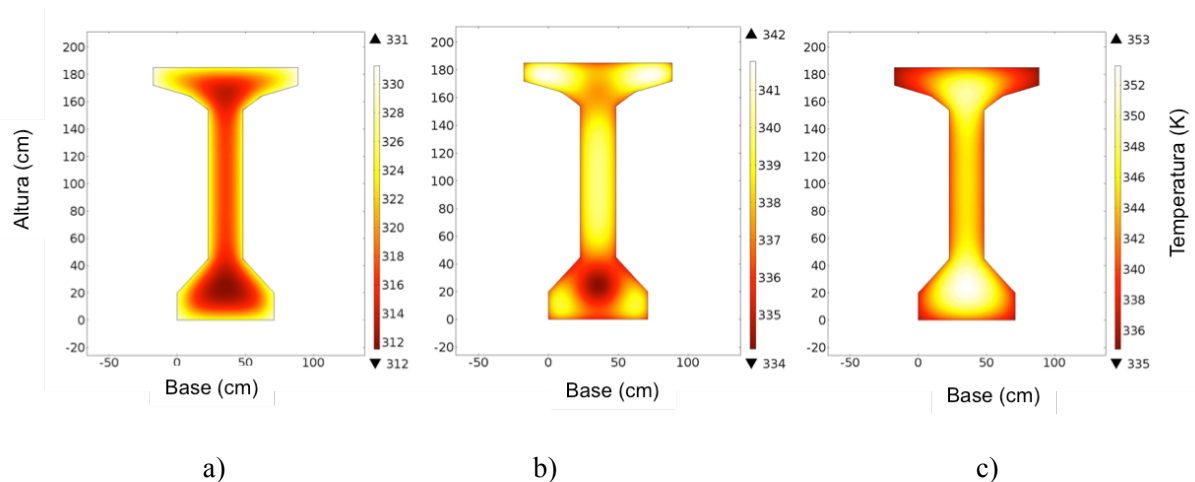


Figura 4-8 Desarrollo de temperatura en una viga de concreto AASHTO Tipo VI $w/c=0.45$ durante el curado a 60°C a) 5h b) 8h c) 11h

Los gradientes de temperatura se dan en las partes masivas de los especímenes, en este tipo de Viga existen 2 puntos los cuales están más alejados de la superficie y donde puede existir mayor diferencia de temperatura y humedad. Los puntos son los centros inferior y superior de la viga AASTHO. La Figura 4-9 y Figura 4-10 muestran la evolución de temperatura en dichos puntos. Donde se muestra la evolución de temperatura para las dos relaciones agua cemento simuladas así como el grado de hidratación promedio de la viga. Con estas figuras se reafirma lo dicho anteriormente. Existe al principio hidratación en la superficie seguida por un punto donde convergen la temperatura del centro y la superficie, y por último la hidratación del centro del elemento de concreto. Este comportamiento es típico de elementos masivos. Se puede notar también en estas figuras que el grado de hidratación, incrementa al incrementar la temperatura. Sin embargo el efecto de la temperatura en la hidratación no es lineal, y es bien descrita por la ecuación de tiempo equivalente mostrada en la Tabla 4-2.

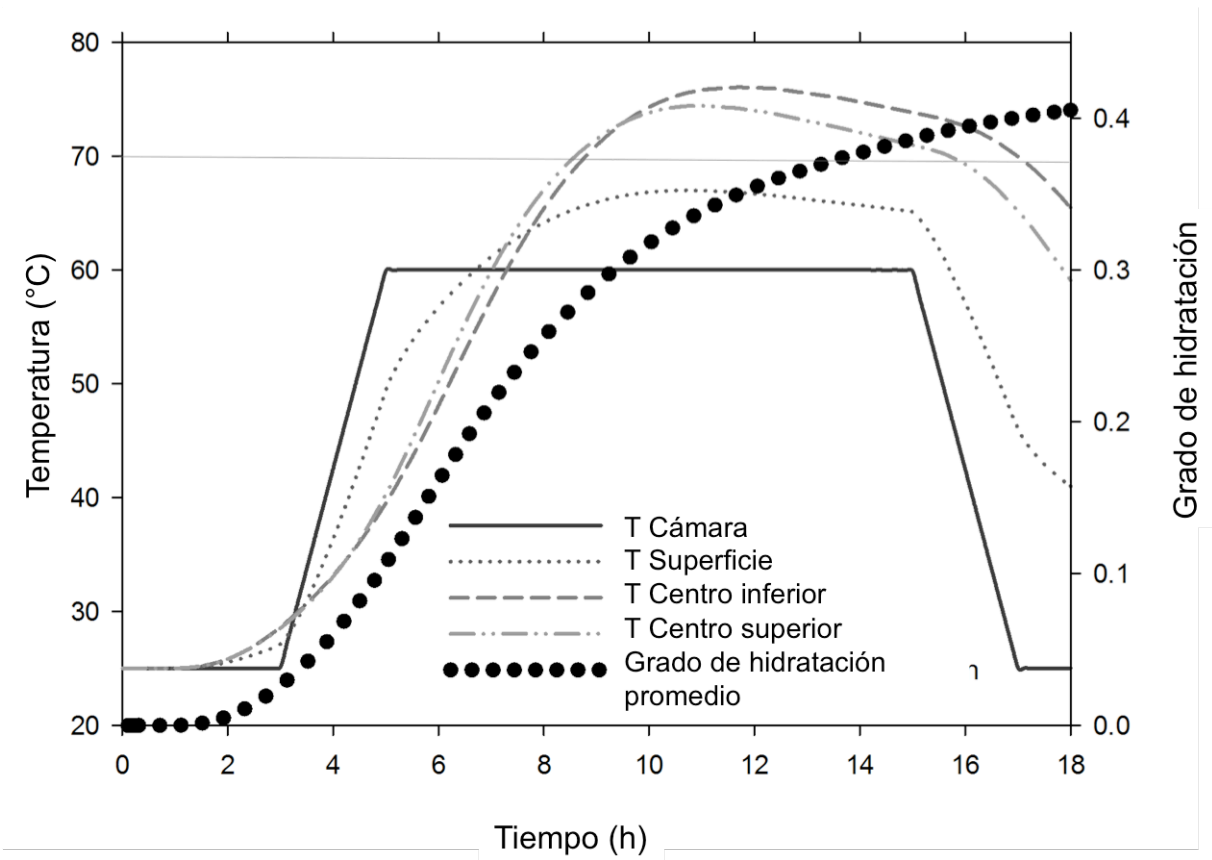


Figura 4-9 Evolución de temperatura en la viga y grado de hidratación durante el programa de curado a 60°C con $w/c=0.30$

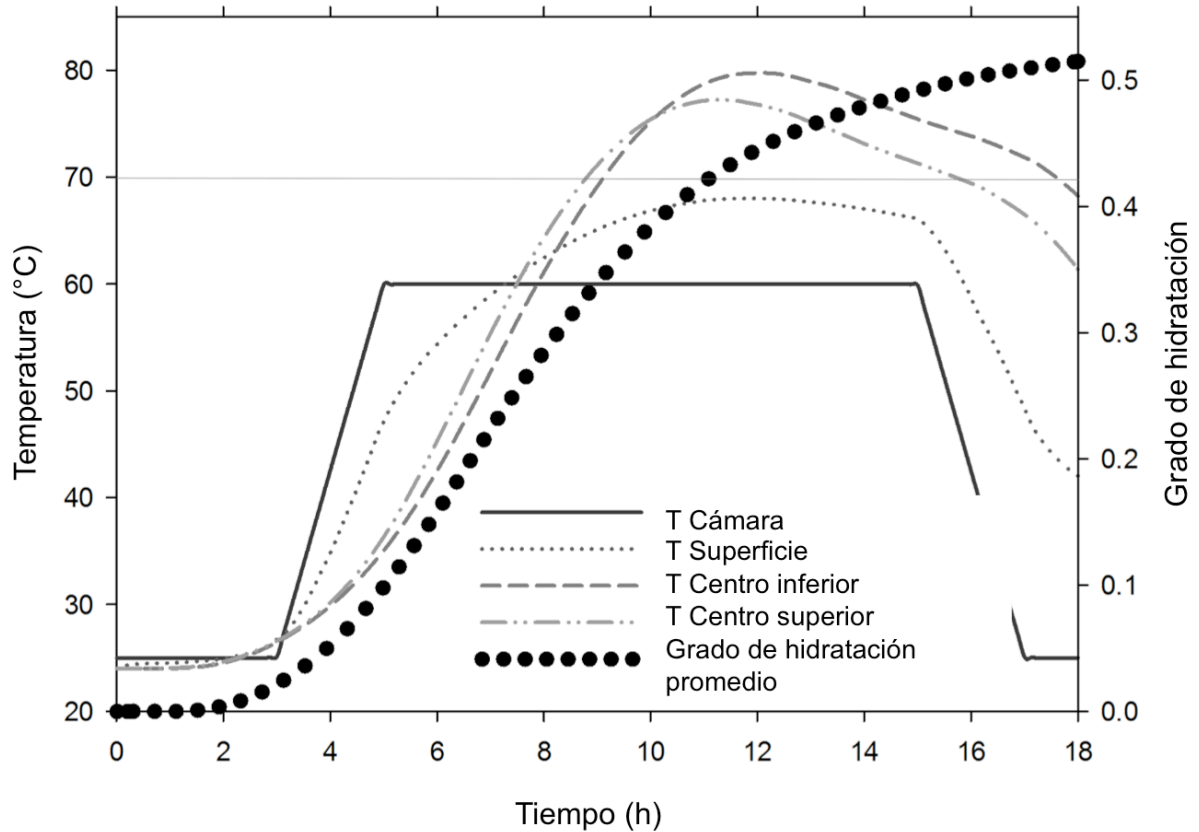


Figura 4-10 Evolución de temperatura en la viga y grado de hidratación durante el programa **de curado** a 60°C con w/c=0.45

Se puede observar en la Figura 4-9 y Figura 4-10, la temperatura máxima, los gradientes de temperatura y el máximo grado de hidratación alcanzado. Estos parámetros están resumidos en la Tabla 4-6. La máxima temperatura alcanzada en el concreto con las dos relaciones agua/cemento utilizadas fue mayor de 70 °C, por lo que durante ese tiempo de máxima temperatura es posible que exista la inhibición de la formación de etringita. Para el periodo isotérmico durante el curado se observa que existen diferencias de temperatura menores de 12 °C, con lo cual no superan los 20 °C que pueden originar agrietamiento por temperatura. Sin embargo, en la etapa de enfriamiento, se observa que los gradientes de temperatura superan los 20 °C. El máximo grado de hidratación alcanzado depende del tipo de cemento utilizado así como la máxima temperatura. Sin embargo, el grado de hidratación es en promedio el 80 % del máximo grado que puede ser alcanzado (Tabla 4-6).

Tabla 4-6 Parámetros evaluados en el elemento de concreto durante el curado a 60 °C

Relación agua cemento	Temperatura máxima	Máxima diferencia de temperatura periodo constante	Máxima diferencia de temperatura periodo de enfriamiento	Grado de hidratación máximo
0.30	76	10	25	0.4
0.45	79	12.88	26	0.51

Algunas de las recomendaciones que se pueden sugerir para minimizar los gradientes de temperatura y la temperatura máxima pueden ser disminuir la temperatura de curado a 50 o 40 °C e incrementar el periodo isotérmico. Así como disminuir la velocidad de enfriamiento a menos de 15 °C/h, con el fin de minimizar los gradientes en ese periodo.

4.5. Conclusiones

Se utilizó un modelo de hidratación y transporte de masa y calor, el cual se validó con datos experimentales para dos relaciones agua cemento 0.30 y 0.45. El modelo describe correctamente la distribución de humedad en el espesor de la muestra debido al consumo por las reacciones de hidratación, esto obtenido a través de mediciones no destructivas de RMN/IRM. Además, el contenido de humedad global de la muestra obtenido por distintas técnicas de resonancia se simuló por el modelo a dos relaciones agua cemento. Se obtuvieron datos adicionales de tiempo de relajación los cuales muestran la evolución estructural del mortero hidratado.

Con respecto a las mediciones de espectros por rayos infrarrojos (FT-IR), se obtuvieron las cinéticas de hidratación de dos diferentes fases del cemento, las cuales no pudieron ser comparadas con el modelo pero muestran el posible uso de esta técnica para identificar la formación de CSH y CH durante la hidratación.

El modelo se utilizó en la simulación de una viga de concreto en 2D ASSTHO tipo VI. Para evaluar los gradientes de temperatura y humedad en el material utilizando un programa de curado con periodo isotérmico de 60 °C. El modelo fue capaz de predecir gradientes máximos de 13 °C en el periodo de temperatura constante. Sin embargo, utilizando la misma tasa de cambio de temperatura durante la fase de calentamiento y enfriamiento de 12.5 °C/h se obtiene un gradiente máximo de 26 °C, que puede provocar agrietamiento. Por otra parte, utilizando la temperatura constante de 60 °C, se genera un aumento de temperatura hasta de 79°C en la w/c=0.45 debido a las reacciones exotérmicas de las fases

del cemento, lo cual puede provocar la inhibición de la formación de etringita durante edades tempranas del cemento, lo cual es perjudicial la formación de este compuesto a edades posteriores.

5. CONCLUSIONES GENERALES

Se desarrollaron dos modelos matemáticos para simular la hidratación acoplada al transporte de calor y masa. El primero es un modelo para la hidratación de una partícula de cemento, transporte de materia y energía basada en una aproximación de tipo continua. Este modelo describe la hidratación de una partícula de cemento con un radio de 0.01m, la cual está rodeada por agua. El modelo describe las reacciones químicas, evolución de calor, difusión de especies químicas en una geometría circular. El modelo incluye las reacciones de hidratación. Considerando estas reacciones con una alta rapidez de reacción, lo que resulta en una rápida generación de calor, la cual se propaga en el medio. La incorporación de estas tres especies contribuyen a la generación de productos de reacción.

El segundo modelo es un modelo que describe la conducción de calor, grado de hidratación y contenido de humedad en especímenes de cemento Portland. Este modelo describe el desarrollo de la hidratación con la variación de temperatura usando el método de tiempo equivalente. La variación de temperatura y contenido de humedad están descritas usando las ecuaciones de conservación, y los resultados son comparados con datos experimentales. El modelo se resolvió con el fin de simular dos condiciones: condiciones de curado semi-adiabática y curado con vapor a presión atmosférica a diferentes relaciones agua cemento. El modelo se validó con mediciones de temperatura, contenido de humedad por resonancia magnética nuclear (RMN/IRM), así como con el grado de hidratación obtenido por medio de espectroscopía infrarroja (FT-IR) y por medio de pérdidas por calcinación. Además, este modelo se utilizó en la simulación de la hidratación de una viga de concreto en ASSTHO tipo VI., con lo que se evaluaron los gradientes de temperatura y humedad en el material y poder determinar un programa adecuado de curado.

REFERENCIAS

- American Concrete Institute, 1980. ACI 517-2R-80 Accelerated Curing of Concrete at Atmospheric Pressure. *ACI Journal*, (77), pp.429–448.
- ASTM, 2009. *ASTM C188 Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement*,
- ASTM, 2010. Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency. *ASTM International*, C305-06, pp.6–8.
- Ba, M. et al., 2011. Effects of steam curing on strength and porous structure of concrete with low water/binder ratio. *Construction and Building Materials*, 25(1), pp.123–128. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810002989> [Accessed September 24, 2014].
- Baker, A.J., 2012. *Finite Elements* First. John Wiley, ed.,
- Battaglia, J.-L., 2008. *Heat Transfer in Materials Forming Processes* Wiley-ISTE, ed., University of Bordeaux, France.
- Bear, J. & Buchlin, J.-M., 1991. Modelling and applications of Transport Phenomena. *Springer-Verlag*, 1, p.380 p.
- Bentz, D.P., Cementitious materials: hydration, chemistry and characterization. *unpublished report*.
- Bentz, D.P., 2005. CEMHYD3D : A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package . Version 3.0. *NISTIR 7232, U.S. Department of Commerce*.
- Bentz, D.P., 2007. Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes. *Materials and Structures*, 40, pp.1073–1080.
- Bortolotti, V. et al., 2012. Hydration kinetics of cements by Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance: Application to Portland-cement-derived endodontic pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(3), pp.577–582. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611003310> [Accessed March 5, 2013].
- Chen, W., 2006. *HYDRATION OF SLAG CEMENT Theory, Modeling and Application*,
- Chini, a. R., 2005. Effect of elevated curing temperatures on the strength and durability of concrete. *Materials and Structures*, 38(281), pp.673–679. Available at: <https://www.rilem.net/boutique/fiche.php?cat=journal&reference=1730> [Accessed July 13, 2012].
- Chollet, M. & Horgnies, M., 2011. Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment. *Surface and Interface Analysis*, 43(3), pp.714–725. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.3548> [Accessed March 3, 2013].
- Davie, C.T., Pearce, C.J. & Bićanić, N., 2006. Coupled Heat and Moisture Transport in Concrete at Elevated Temperatures—Effects of Capillary Pressure and Adsorbed Water. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 49(8), pp.733–763. Available at:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10407780500503854> [Accessed May 7, 2013].

- Erdem, Turanli, L. & Erdogan, T.Y., 2003. Setting time: An important criterion to determine the length of the delay period before steam curing of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(1), pp.741–745.
- Giovanni, Luzio, D. & Cusatis, G., 2009a. Hygro-Thermo-Chemical Modeling of High Performance Concrete . I : Theory Introduction. *Cement and Concrete Composites*, 31(5), pp.301–308.
- Giovanni, Luzio, D. & Cusatis, G., 2009b. Hygro-Thermo-Chemical Modeling of High Performance Concrete . II : Numerical Implementation , Calibration and Validation Introduction Numerical Implementation. *Cement & Concrete Composites*, 31(5), pp.309–324. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946509000432>.
- Gravina, S. & Cory, D.G., 1994. Sensitivity and resolution of constant-time imaging. *Journal of Magnetic Resonance*, Series B 1, pp.53–61.
- Gustavsson, S.E., 1991. Transient plane source technique for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Rev. Sci. Instrum*, 62, pp.797–804.
- Halperin, W.P., 1993. Microstructure Determination of Cement Pastes by NMR and Conventional Techniques. *advances in cement base materials*, 1(2), pp.67–76.
- Van der Heijden, G.H. a et al., 2011. One-dimensional scanning of moisture in heated porous building materials with NMR. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, 208(2), pp.235–42. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21144781> [Accessed April 8, 2013].
- Hernández-Bautista, E. et al., 2014. Modeling Heat and Moisture Transport During Hydration of Cement-Based Materials in Semi-Adiabatic Conditions. In *COMSOL Conference in Boston*. pp. 1–5. Available at: https://www.comsol.com/paper/download/194143/hernandezbautista_paper.pdf.
- Hua, C., Acker, P. & Ehlacher, A., 1995. Analyses and model of the autogenous shrinkage of hardening cement paste. I. Modeling at macroscopic scale. *Cement and Concrete Research*, 25(7), pp.1457–1468.
- Hughes, T.L. et al., 1995. Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. *Advanced Cement Based Materials*, 2(94), pp.91–104.
- Jeong, J. & Kim, N., 2004. A Thermal Conductivity Model for Hydrating Concrete Pavements. *Journal of Korea Concrete Institute*, 16(1), pp.125–129.
- Jeong, J.-H., Ligang, W. & Zollinger, D.G., 2001. A temperature and moisture module for hydrating Portland cement concrete pavements. In *7th International Conference on Concrete Pavements*. pp. 9–13.
- Jonasson, J.E., Groth, P., and Hedlund, H., 1995. Modeling of temperature and moisture field in concrete to study early age movements as a basis for stress analysis. In R. Springenschmid, ed. *Proceedings of the International RILEM Symposium on Thermal Cracking in Concrete at Early Ages*. pp. 45–52, 1995.
- Kjellsen, K., 1996. Heat curing and post-heat curing regimes of high- performance concrete: influence

- on microstructure and C-S-H composition. *Cement and Concrete Research*, 26(2), pp.295–307.
- Kosmatka, S.H., Kerkhoff, B. & Panarese, W.C., 2003. *Design and Control Design and Control of Concrete Mixtures* Fourteenth. P. C. Association, ed., Portland Cement Association.
- Krus, M., 1995. *Feuchttransport- und Speicherko effizienten poröser mineralischer Baustoffe*. Universität Stutt.
- Lawrence, A.M., Tia, M. & Bergin, M., 2014. Considerations for Handling of Mass Concrete : Control of Internal Restraint. *ACI Materials Journal*, (111), pp.3–11.
- Levenspiel, O., 1981. *Ingeniería de las reacciones químicas* segunda ed. E. Reverté, ed.,
- Lin, F. & Meyer, C., 2009. Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure. *Cement and Concrete Research*, 39(1), pp.255–265.
- Lura, P. et al., 2003. Measurement of Water Transport from Saturated Pumice Aggregates to Hardening Cement Paste by University of Illinois at Urbana-Champaign 3 This paper is a contribution of the National Institute of Standards and. , pp.89–99.
- MacLaren, D.C. & White, M.A., 2003. Cement: Its Chemistry and Properties. *Journal of Chemical Education*, 80(6), pp.624–635.
- Maekawa, K., Ishida, T. & Kishi, T., 2009. *Multi-Scale Modeling of Structural Concrete* First Edit. Taylor & Francis Group, ed., New York, USA: Taylor & Francis Group. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract> [Accessed April 13, 2012].
- Mehta, P.K. & Monteiro, P.J.M., 2006. *Concrete Microstructure, properties, and Materials* Third Edit. McGraw-Hill, ed., New York, USA.
- Meiboom, S. & Gill, D., 1958. Modified Spin Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), pp.688–91.
- Nestle, N., Galvosas, P. & Kärger, J., 2007. Liquid-phase self-diffusion in hydrating cement pastes — results from NMR studies and perspectives for further research. *Cement and Concrete Research*, 37(3), pp.398–413. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884606000354> [Accessed February 16, 2014].
- Neville, A.M., 2012. *Properties of Concrete* 5th ed. P. H. C. & Techno, ed., USA.
- Ozkul, M.H., 2001. Efficiency of accelerated curing in concrete. , 31(June), pp.1351–1357.
- Prado, P.J. et al., 1998. Concrete/mortar water phase transition studied by single-point MRI methods. *Magn. Reson. Imaging*, 16(1), pp.521–523.
- Ramezani pour, a. a., Khazali, M.H. & Vosoughi, P., 2013. Effect of steam curing cycles on strength and durability of SCC: A case study in precast concrete. *Construction and Building Materials*, 49, pp.807–813. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813007708> [Accessed May 10, 2014].
- RILEM, 1997. Adiabatic and semi-adiabatic calorimetry to determine the temperature increase in concrete due to hydration heat of the cement. *Materials and Structures*, 30(8), pp.451–464.

- Schindler, A.K., 2002. *Temperature Control During Construction to Improve the Long Term Performance of Portland Cement Concrete Pavements*. Texas Department of Transportation.
- Sciumè, G. & Schrefler, B.A., 2010. A multi-scale numerical model for concrete at early age. *XVIII GIMC Conference*.
- Smilauer, V. & Krejci, T., 2009. Multiscale model for temperature distribution in hydrating concrete. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 7(2).
- Soroka, I. & Bentur, H.J.A., 1978. Short-term steam-curing and concrete later-age strength. *MATERIAUX ET CONSTRUCTIONS*, 11(62), pp.93–96.
- Taylor, H.F.W., 1990. *Cement Chemistry* primera. ACADEMIC PRESS LIMITED, ed., San Diego CA.
- Termkhajornkit, P. & Barbarulo, R., 2011. Modeling the coupled effects of temperature and fineness of Portland cement on the hydration kinetics in cement paste. *Cement and Concrete Research*, Article in(x), p.xxx.
- Thermometric AB, 2011. *Handbook TAM Air Calorimeter*, New Castle.
- Tqrkela, S. & Alabasb, V., 2005. The effect of excessive steam curing on Portland composite cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 35(1), pp.405– 411.
- Tritt, T.M., 2005. *Thermal conductivity* first. Springer Science BusinessMedia, ed., United States.
- Villmann, B. et al., 2014. Time-dependent Moisture Distribution in Drying Cement Mortars. Results of Neutron Radiography and Inverse Analysis of Drying Tests Determination of Moisture Transport Parameters and Moisture Profiles by Inverse Analysis. *Restoration of Buildings and Monuments*, 20(1), pp.49–62.
- Wilson, J.G. & Gupta, N.K., 2004. Equipment for the investigation of the accelerated curing of concrete using direct electrical conduction. *Measurement*, 35(3), pp.243–250. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263224103001180>.
- Won, I. et al., 2013. Energy-efficient algorithms of the steam curing for the in situ production of precast concrete members. *Energy and Buildings*, 64, pp.275–284. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378778813002958> [Accessed February 21, 2014].
- Xu, Q. et al., 2011. Modeling hydration properties and temperature developments of early-age concrete pavement using calorimetry tests. *Thermochimica Acta*, 512(1-2), pp.76–85.
- Yagi, S. & Kunii, D., 1955. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. In *Fifth Symposium (International) on Combustion Reinhold*. pp. 231–244.
- Ylmén, R., 2014. Monitoring Early Hydration of Cement by Ex Situ and In Situ ATR-FTIR – a Comparative Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 7, pp.1–7.
- Zhang, B. & Yu, X., 2011. Multiphysics for Early Stage Cement Hydration: Theoretical Framework. *Advanced Materials Research*, (216), pp.4247–4250.
- Zhang, M.Z., Ye, G. & Van Breugel, K., 2010. Un método numérico-estadístico para determinar el

volumen elemental representativo (VER) de la pasta de cemento en la medición de la difusividad. *Materiales de Construcción*, 60(300), pp.7–20. Available at: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/604/651> [Accessed April 13, 2012].

Zhang, S. & Zhang, M., 2006. Hydration of cement and pore structure of concrete cured in tropical environment. *Cement and Concrete Research*, 36(1), pp.1947– 1953.

Zhang, Z. & Olek, J., 2002. Studies on delayed ettringite formation in heat-cured mortars II. Characteristics of cement that may be susceptible to DEF. *Cement and Concrete Research*, 32, pp.1737–1742.

Zhi-min, H.E., Guang-cheng, L. & You-jun, X.I.E., 2012. Influence of subsequent curing on water sorptivity and pore structure of steam-cured concrete. , 19, pp.1155–1162.

6. Anexos

6.1. PUBLICACIONES REALIZADAS

Publicaciones

- E. Hernandez-Bautista, D.P. Bentz, S. Sandoval-Torres, P.F. de J. Cano- Barrita, Numerical simulation of heat and mass transport during hydration of Portland cement mortar in semi-adiabatic and steam curing conditions, *Cement and Concrete Composites* (2015), doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.10.014.
- Emilio Hernandez Bautista, Sadoth Sandoval Torres, P.F. de J. Cano- Barrita, Modeling chemical reactions and heat and mass transport in a hydrating cement particle using Comsol Multiphysics 3.5a *Research in computing science* (2013) .ISSN 1870-4069.
- Emilio Hernandez Bautista, Sadoth Sandoval Torres, P.F. de J. Cano- Barrita. Simulation of exothermic chemical reactions in a hydrating cement particle; *CABEQ Journal* (2015) (en revisión)
- Emilio Hernandez Bautista, Sadoth Sandoval Torres, P.F. de J. Cano- Barrita. Simulation and analysis of steam curing hydrating mortar at atmospheric pressure: two different water / cement ratios. (*Chemical Engineering Journal*) (2015) (Borrador)

Presentaciones

- E. Hernández-Bautista, S. Sandoval-Torres. 2014. Heat and mass transfer during hydration of Portland cement paste and mortar in a semi-adiabatic condition. 1st. International Conference on Mathematical Modelling, Noviembre 13-14, 2014, Universidad Tecnológica de la Mixteca. Huajuapán de León, Oaxaca, México.
- E. Hernandez-Bautista, D. Bentz, S. Sandoval-Torres, P. Cano-Barrita. Modeling Heat and Moisture Transport During Hydration of Cement-Based Materials in Semi-Adiabatic Conditions. COMSOL Conference 2014 Boston, October 8 - 10, 2014, Boston MA.
- Hernandez-Bautista, E. Sandoval-Torres, S., Cano-Barrita, P. F de J., Lopez-Arellanes, M. A., and Rodríguez-Ramírez, J. 2014. Heat and moisture transfer with hydration reaction of cement based materials during a curing/drying process. 19th International Drying Symposium (IDS 2014) Lyon, France, August 24-27.
- Emilio Hernández-Bautista, Sadoth Sandoval-Torres, Prisciliano Felipe de Jesus Cano-Barrita, 2013. Modeling Chemical Reactions and Heat and Mass Transport in a Hydrating Cement Particle Using Comsol Multiphysics 3.5a. CORE 2013 (2013), México D.F. octubre .