



**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**CINVESTAV
EN
ADQUISICION
DE LIBROS**

“Desarrollo y Caracterización de los Componentes: Cemento Reforzado con Fibras de Vidrio tipo “e” y Espuma Inorgánica, para Paredes No Estructurales tipo “Sándwich”, en la Innovación de Sistemas Constructivos de Edificación.”

TESIS QUE PRESENTA:

M.C. José Carlos Rubio Avalos.

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN LA ESPECIALIDAD DE MATERIALES**

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Alejandro Manzano Ramírez.

SANTIAGO DE QUERETARO, QUERETARO. NOVIEMBRE 2004.

C. TA404.2 .293 2004
S. SSI-045
C. 6-111-2005
PROCED. DON. - 2005
\$

118867-2001

AGRADECIMIENTOS AL CONACYT.

José Carlos Rubio Avalos desea agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado en Ciencias Especialidad en Materiales realizados en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro. Agradece también al CONACYT por el apoyo brindado con los materiales, equipos e instalaciones; así como los recursos humanos que se necesitaron para llevar a buen término la realización de este trabajo de investigación y su respectiva tesis doctoral.

DEDICATORIAS:

Agradezco a Dios y a la Virgen de Guadalupe por la vida que me dieron y me dan.....

Por su compañía, apoyo, guía, enseñanzas y por iluminar mi camino.....

Pero sobre todo por su Amor, gracias a el se realizaron estas investigaciones, la tesis y lo mejor mi vida y se que contaré siempre con ellos..... GRACIAS!

A mis Padres, el Sr. Roberto Rubio Arroyo y la Sra. María Luisa Avalos Villalobos, por su Amor y apoyo incondicional en cualquier tiempo y momento, porque gracias a su esfuerzo, trabajo, cuidados y motivación estoy escribiendo estas líneas, porque desde niño alimentaron y cuidaron mi vocación y soy solamente el reflejo de sus vidas, el grado de doctor más que mío es de ustedes.....CON AMOR SU HIJO CARLITOS.

A mis hermanas: Ceci, Pili y Chio, quienes me orientaron, me cuidaron como a un hijo más que aún hermano y me enseñaron a ver lo bello de la vida, gracias por sus sacrificios y esfuerzos y sobre todo por su amor....CON CARIÑO SU HERMANITO.

A mis hermanos: Beto, José, Tabo y Neto, por cuidarme de niño y hasta la fecha, por su apoyo siempre oportuno y porque todos junto con nuestras hermanas y padres somos un equipo y siempre lo seremos, gracias a todos Ustedes y a su visión lo logramos.... CON AFECTO Y CARIÑO: JOSE CARLOS.

A mis cuñadas por amar y cuidar de mis hermanos, porque siempre estén unidos y felices.

A mis Sobrinas y Sobrinos: Cristy, Yadin, Astrid, Neto, Vero, Chabelita, Tabito, Netito, Pepe Toño y Marianita, porque ellos continúen igual de unidos que sus padres y tíos para que logren y vayan más lejos que nosotros. Ustedes son el futuro!

A Dany, Bebo, Dolly y Luca siempre con nosotros y por su amor.

CON TODO MI AMOR PARA TODOS USTEDES.

A mi estimado amigo Luis Fernando Miranda Moreno, por los momentos compartidos, Gracias Fer.

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Alejandro Manzano Ramírez, por su paciencia, apoyo, confianza y por enseñarme el mundo de la investigación. Porque es un excelente investigador y maestro a quien le agradezco el ayudar a formarme como investigador.

Gracias por su Amistad.

Al Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas, por enseñarme el mundo de los polímeros y por su amistad.

Al Dr. J. Francisco Pérez Robles, por sus consejos de laboratorio y su amistad.

A la Dra. María Eugenia Contreras García, por sus enseñanzas desde la maestría y su amistad, mil gracias.

A la Dra. Elia Mercedes Alonso Guzmán, por su apoyo desde 1997 en el campo de la Ciencia e Ingeniería de materiales para construcción, gracias por su amistad.

CONTENIDO GENERAL.

INDICE.

PAGINA

1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1 GENERALIDADES.....	1
1.2 JUSTIFICACION.....	1
1.3 DESCRIPCION DE LAS PAREDES TIPO SÁNDWICH.....	2
1.4 DESCRIPCION DEL SISTEMA CONSTRUCTIVO Y APLICACIONES DE LAS PAREDES TIPO SANDWICH.....	4
2. OBJETIVOS GENERALES.....	7
3. DESARROLLO, FORMA DE ANALISIS Y EVALUACION DE LOS MATERIALES PARA PAREDES NO ESTRUCTURALES TIPO “SANDWICH”....	8
4. SECCION I.	9
4.0 COMPOSITE DE SECCIÓN DELGADA DE CEMENTO PÓRTLAND REFORZADO CON VARILLAS DE POLÍMERO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” (LAMINADO EXTERIOR DE LA PARED TIPO “SÁNDWICH”).....	9
4.1.1 RESUMEN.....	10
4.1.2 ABSTRACT.....	11
4.2 INTRODUCCION.....	12
4.2.1 GENERALIDADES.....	12
4.2.2 ANTECEDENTES.....	13
4.2.3. ESTADO DEL ARTE.....	15
4.3 OBJETIVO.....	29
4.3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	29
4.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	30

4.4.1 OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	30
4.4.2 FABRICACIÓN DE LOS EQUIPOS.....	33
4.4.3 FABRICACIÓN DEL REFUERZO.....	35
4.4.4 ELABORACIÓN DEL COMPOSITE DE CEMENTO PÓRTLAND.....	38
4.4.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL COMPOSITE.....	41
4.4.6 CARACTERIZACIÓN MICRO ESTRUCTURAL DE LOS COMPOSITES GRC USANDO VARILLAS PRFV Y SU DEGRADACIÓN QUÍMICA.....	42
4.5 RESULTADOS Y DISCUSION.....	44
4.5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL AGREGADO PÉTREO.....	44
4.5.2 AGUA.....	47
4.5.3 CEMENTO UTILIZADO.....	48
4.5.4 RESULTADOS DE LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE LAS VARILLAS DE PRFV.....	48
4.5.5 PROPIEDADES MECANICAS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS A LAS TRES SERIES DE COMPOSITES GRC Y A LA SERIE DE MORTERO SIN REFORZAR.....	50
4.5.6 CARACTERIZACION MICRO ESTRUCTURAL.....	61
4.6 CONCLUSIONES PARA EL LAMINADO DE CEMENTO PORTLAND REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”.....	92
4.7 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	96
4.8 BIBLIOGRAFIA DEL LAMINADO EXTERIOR DE LA PARED TIPO “SÁNDWICH”.....	98
5. SECCION II.....	102
5.0 ESPUMA INORGÁNICA USADA COMO MATERIAL AISLANTE (NÚCLEO).....	102
5.1.1 RESUMEN.....	103
5.1.2 ABSTRACT.....	104

5.2 INTRODUCCION.....	105
5.2.1 ANTECEDENTES, APOYO Y FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACION.....	105
5.3 OBJETIVO.....	107
5.3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	107
5.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	108
5.4.1 MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	108
5.4.2 RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE LAS TRES SERIES DIFERENTES.....	111
5.4.3 CARACTERIZACIÓN MICRO ESTRUCTURAL.....	114
5.4.4 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	120
5.5 CONCLUSIONES PARA EL NÚCLEO.....	124
5.6 BIBLIOGRAFIA PARA EL DESARROLLO DEL NUCLEO.....	126
6. SECCION III.....	128
6.0 COMPOSITE DE SECCIÓN DELGADA DE CEMENTO BASE SULFATO MODIFICADO CON POLÍMERO DEL TIPO ELASTÓMERO Y FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” (LAMINADO INTERIOR DE LA PARED TIPO “SÁNDWICH”).....	128
6.1 RESUMEN.....	129
6.1.2 ABSTRACT.....	130
6.2 INTRODUCCION.....	131
6.2.1 ANTECEDENTES, APOYO Y FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACION.....	131
6.3 OBJETIVO.....	133
6.3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	133
6.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	134
6.4.1 ADQUISICIÓN DE MATERIA PRIMA.....	134

6.4.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS, PRUEBA Y CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO BASE SULFATO Y EL ELASTÓMERO (HIBRIDO).....	134
6.4.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE UN MATERIAL COMPUESTO BASE YESO Y LÁTEX SBR.....	136
6.4.4 CURVAS CARGA-DEFLEXIÓN Y SU ANÁLISIS MICRO ESTRUCTURAL...	139
6.4.5 EVALUACIÓN NO DESTRUCTIVA DEL MODULO DE ELASTICIDAD DEL YESO Y DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BASE YESO (MCBY).....	147
6.5 DESARROLLO Y CARACTERIZACION MECANICA Y MICRO ESTRUCTURAL DEL COMPOSITE DE CEMENTO BASE SULFATO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”	149
6.5.1 PREPARACION DE MUESTRAS.....	149
6.5.2 CARACTERIZACION MECANICA Y MICRO ESTRUCTURAL DEL COMPOSITE DE CEMENTO BASE SULFATO DE CALCIO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”	149
6.6 CONCLUSIONES PARA EL MATERIAL COMPUESTO: YESO/SBR REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” (LAMINADO INTERIOR DE LA PARED TIPO SÁNDWICH).....	154
6.7 BIBLIOGRAFIA PARA EL DESARROLLO DEL LAMINADO DE CEMENTO BASE SULFATO DE CALCIO Y SBR REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”	155
7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS GENERALES.....	157
8. BIBLIOGRAFIA GENERAL.....	159
ANEXO: ARTICULOS ACEPTADOS, PUBLICADOS Y/O ENVIADOS.....	165

RESUMEN GENERAL.

En la presente tesis se estudiaron, caracterizaron y obtuvieron tres materiales, los cuales en conjunto constituyen el sistema constructivo en base a una pared tipo “sándwich”. Dos de estos materiales son los laminados de la pared tipo sándwich, y están elaborados con cemento reforzado con fibras de vidrio tipo “e”. Para uso exterior, se utilizó cemento Pórtland reforzado con fibras de vidrio tipo “e”, por su resistencia al agua y a la intemperie. En el caso del laminado interior, se sustituyó el tipo de cemento por un cemento base sulfato de calcio (yeso) por sus propiedades ecológicas, económicas y estéticas. Estos laminados son cementos reforzados con fibras de vidrio pero al cambiar su matriz, su estudio y evaluación cambiaron y cada uno se desarrollo y caracterizó conforme al tipo de cemento utilizado.

El tercer material fue el núcleo de la pared tipo “sándwich”, y tiene la función de servir de aislante térmico y como material de relleno entre ambos laminados; por lo que las características principales de este material son aislante térmico, bajo peso, económico, reciclable, resistente e inflamable. Por lo tanto, el diseño e investigación de este material también varió respecto de los dos anteriores, pero con los resultados obtenidos se desarrolló un material cerámico poroso y dimensionalmente estable.

Por lo tanto, la forma de análisis y evaluación del sistema constructivo tipo “sándwich” fue realizada en tres secciones, una para cada material, obteniéndose finalmente en base a los resultados un nuevo sistema constructivo de edificación.

ABSTRACT.

In this thesis three new materials has been obtained. A new construction system has been developed using these materials in the form of sandwich wall structure. Sandwich wall structure has a lot of advantages as lightweight, higher flexibility, better thermal insulation and easier and faster construction than traditional brick construction system.

As it is well known, a sandwich wall structure is formed by two thin sheets and a core between them. In this thesis, the thin sheets products were manufactured using inorganic cements reinforced with “e” glass fibers. For outdoor applications a high performance fiber reinforced thin sheet product was developed using ordinary portland cement reinforced with “e” glass rods, in this way, the “e” glass fibers were protected by a polymer coating against the alkaline environment of the ordinary portland cement (OPC). As a result of this, a strong and water resistant thin sheet was obtained.

For indoor applications, a diferent inorganic cement was used as binder. A calcium sulfate based binder (gypsum) was the raw material, but it is well known, that ceramic materials like gypsum are too fragil to be used as a thin sheets products, due to this reason the micro structure of the ceramic was modified using a special SBR latex as an organic polymer source. A special hybrid material organic – inorganic binders were used as matrix and fiber reinforced with “e” glass fibers. Finally, an environmental friendly material, low cost, excellent mechanical properties were obtained. Finally, the core developed for this sandwich wall structure was an inorganic one, with a cellular structure in the ceramic product, so an excellent thermal insulation material was obtained. As can be read in this abstract, these three new materials are different from each other. Therefore, the thesis was separated in three sections for a better understanding and analysis.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

1.1 GENERALIDADES.

El desarrollo de la vivienda tanto en nuestro país como alrededor del mundo es de vital importancia. Se requiere desarrollar acciones estratégicas sobre las cuales se impulse la política de vivienda; derivada de la necesidad de mejorar la calidad de vida de los mexicanos, especialmente los sectores más desfavorecidos, para que puedan acceder a la compra, construcción, remodelación o renta de una vivienda para su familia.

Adicionalmente, los retos combinados de la dinámica demográfica hacia el largo plazo y la atención al rezago habitacional, se convierten en los motivos para generar un ritmo de apoyo a la adquisición y mejoramiento de la Vivienda.

Para abatir esta problemática, una de las acciones prioritarias del gobierno mexicano, a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y sus respectivos Centros de Investigación es la investigación y desarrollo de nuevos materiales de construcción y sistemas constructivos de edificación que permitan reducir costos en la industria de la construcción sin afectar la confiabilidad de las viviendas y la calidad de las mismas.

Este trabajo de investigación no pretende resolver el problema de vivienda en su totalidad, sin embargo, presenta una innovación constructiva factible de aplicar para disminuir esta problemática; utilizando resultados de investigación tangibles y cristalizándose en tres nuevos materiales, los cuáles constituyen el sistema constructivo de edificación.

1.2 JUSTIFICACION.

Los sistemas constructivos tradicionales y actuales son costosos debido a los tiempos de edificación prolongados que se invierte por vivienda, adicionalmente son sistemas

constructivos que utilizan en su estructura elementos pesados, frágiles y rígidos, los cuáles en zonas sísmicas son altamente peligrosos habiendo ya causado pérdidas irreparables de miles de personas muertas debido a estos fenómenos naturales. La innovación de materiales de construcción y la propuesta constructiva que aquí se presenta se basa en el desarrollo de materiales ligeros, flexibles, térmicos, elásticos, estéticos y confiables. Los países más industrializados del mundo como son Japón (que presenta altos riesgos de estabilidad sísmica por estar ubicada sobre el cinturón de fuego), Alemania y Estados Unidos, entre otros, han desarrollado materiales y sistemas constructivos prefabricados resolviendo parcial o totalmente de esta manera sus problemas de vivienda.

1.3 DESCRIPCION DE LAS PAREDES TIPO SÁNDWICH.

Las paredes tipo sándwich representan la alternativa más conveniente para resolver en forma eficiente cualquier elemento exterior e interior que no forme parte de la estructura del edificio o vivienda: paredes divisorias, fachadas, faldones, etc. Pueden ser construidas en seco, rápida y limpiamente agregando un peso mínimo a la estructura y cimentación de la vivienda o edificio.

Una pared tipo sándwich se compone principalmente de dos elementos los cuáles son:

1. Los laminados de sección delgada.
2. El núcleo o core.

Estos elementos se fijan sobre unos bastidores y/o estructura metálica o de madera (soporte), de esta manera se asegura un sistema constructivo rápido, eficiente y estético. En la figura (1) se muestra esquemáticamente una pared tipo sándwich en tercera dimensión para apreciar los elementos que la constituyen.

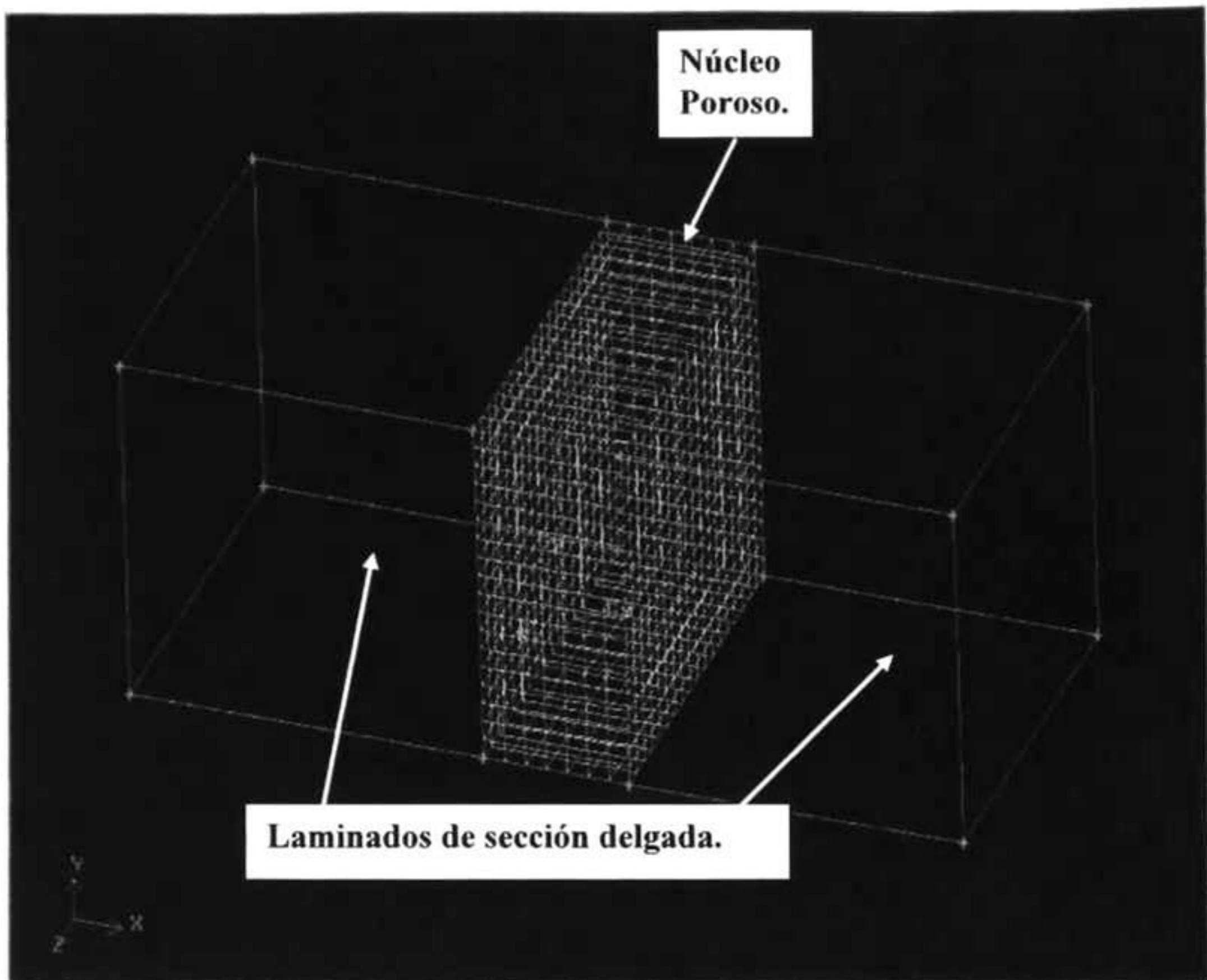


Figura (1) Ilustración esquemática en tres dimensiones donde se muestran los componentes de una pared tipo sándwich.

Los materiales desarrollados son tres los cuáles en su conjunto constituyen el “sistema constructivo tipo sándwich”, donde el laminado exterior es un material compuesto de matriz de cemento Pórtland reforzado con varillas de polímero reforzado con fibras de vidrio tipo “e”; el laminado interior es otro material compuesto de cemento inorgánico del tipo sulfato reforzado con fibras de vidrio tipo “e” y polímero del tipo elastómero; y el tercer material su función es servir de núcleo, aislante térmico y acústico (Espuma Inorgánica). Los materiales son fabricados a partir de materia prima económica y disponible tanto en la región de Querétaro como a nivel nacional y el sistema constructivo

por ser del tipo prefabricado, ahorra tiempo y se adapta con los sistemas constructivos actuales.

1.4 DESCRIPCION DEL SISTEMA CONSTRUCTIVO Y APLICACIONES DE LAS PAREDES TIPO SANDWICH.

El sistema constructivo de la estructura base, se calcula y diseña por medio de los métodos estructurales comúnmente empleados. El tamaño de los perfiles estructurales (esqueleto) dependerá de la estructura a diseñar. Para una vivienda pequeña de un solo nivel serán pequeños, por el contrario para un edificio habitacional, serán lo suficientemente resistentes para soportar los esfuerzos y cargas a los que se someta. En la figura (2) se aprecia una estructura para un edificio y en la figura (3) se aprecia el mismo edificio pero simulando los paneles ya colocados.

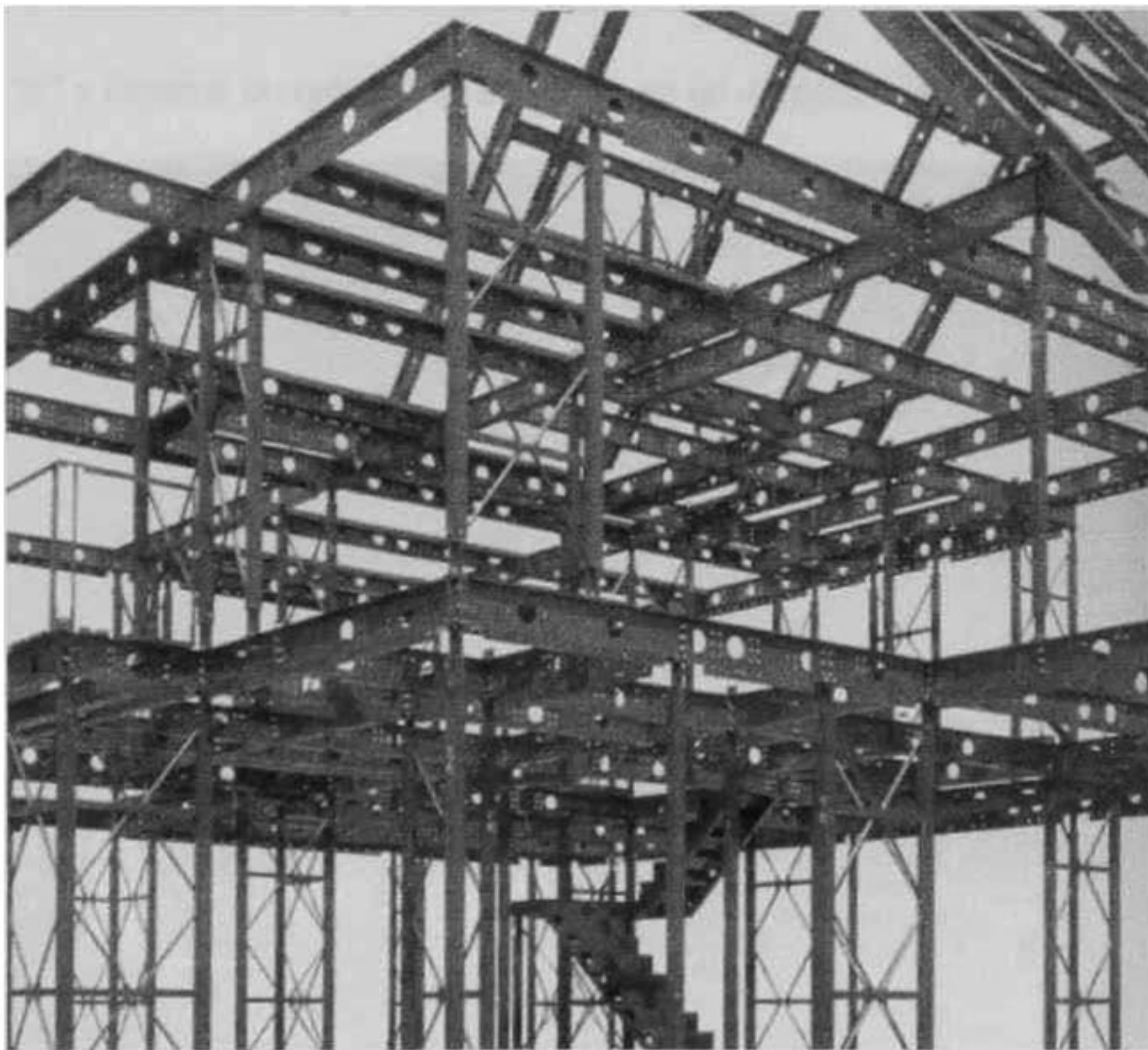


Figura (2) Estructura tipo de un edificio habitacional.

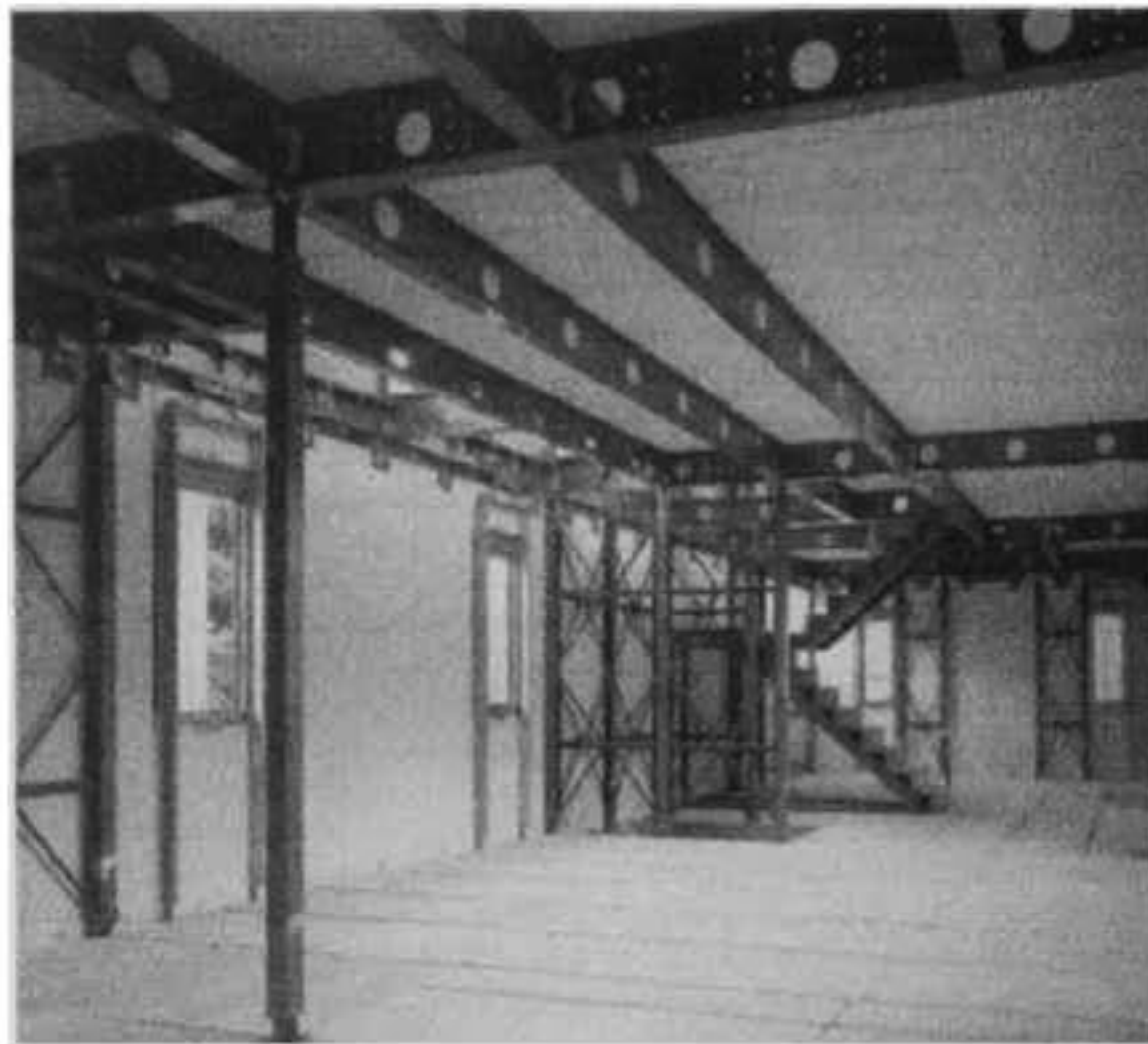


Figura (3) Simulando el proceso de construcción. Las paredes sándwich colocadas forran la estructura del edificio.

Algunos ejemplos de aplicaciones en las que se pueden emplear paredes tipo sándwich construidas y fabricadas con los materiales desarrollados cementos reforzados con fibras de vidrio tipo “e” y espuma inorgánica, se muestran en las siguientes figuras:



Figura (4) Vivienda tipo en las que se pueden emplear paredes tipo sándwich.



Figura (5) Multifamiliar tipo en las que se pueden emplear los materiales desarrollados. Laminados exteriores de cemento Pórtland reforzados con fibras de vidrio tipo "e".



Figura (6) Ejemplos de interiores utilizando materiales de cemento base sulfato reforzados con fibras de vidrio tipo "e" y polímeros.

2. OBJETIVOS GENERALES.

Desarrollar y Caracterizar los Componentes (materiales): Cementos Reforzados con Fibras de Vidrio tipo “e” y Espuma Inorgánica, para Paredes No Estructurales tipo “Sándwich”, en la Innovación de Sistemas Constructivos de Edificación.

3. DESARROLLO, FORMA DE ANALISIS Y EVALUACION DE LOS MATERIALES PARA PAREDES NO ESTRUCTURALES TIPO “SANDWICH”.

El desarrollo y caracterización de los materiales (componentes) de la pared tipo “sándwich” se realizó de manera independiente por ser materiales con estados del arte (antecedentes), objetivos, hipótesis, desarrollo, características y aplicaciones totalmente diferentes; pero en forma conjunta constituyen la pared tipo “sándwich” y de esta manera se aporta una innovación en los materiales y sistemas de construcción de edificación actuales.

Por lo tanto se dividió en las siguientes secciones:

Sección I. Material compuesto de sección delgada de Cemento Pórtland reforzado con varillas de polímero reforzado con fibras de vidrio tipo “e” (Laminado Exterior de la pared tipo “Sándwich”).

Sección II. Espuma Inorgánica usada como material aislante (Núcleo).

Sección III. Material compuesto de sección delgada de Cemento base Sulfato modificado con polímero del tipo elastómero y fibras de vidrio tipo “e” (Laminado Interior de la pared tipo “Sándwich”).

4. Sección I.

Material compuesto de sección delgada de Cemento Pórtland reforzado con varillas de polímero reforzado con fibras de vidrio tipo “e” (Laminado Exterior de la pared tipo “Sándwich”).

4. COMPOSITE DE SECCIÓN DELGADA DE CEMENTO PÓRTLAND REFORZADO CON VARILLAS DE POLÍMERO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”.

4.1.1 RESUMEN.

La exposición de los composites GRC a ambientes húmedos y alcalinos provoca una pérdida en la resistencia a la flexión en estos materiales. Se han realizado investigaciones para la obtención de varillas de fibras de vidrio (GFRP) que puedan ser empleadas en ambientes altamente básicos como lo es el cemento Pórtland, sin embargo, se cree que en condiciones saturadas la humedad y/o el medio acuoso alcalino puede ser absorbido por el polímero a través de un proceso de difusión o por medio de micro grietas, poros, etc. provocando una fragilización y debilitamiento de las fibras de vidrio en las varillas fabricadas (GFRP). Esta sección trata del comportamiento y durabilidad de un material composite de cemento Pórtland reforzado con varillas de fibras de vidrio tipo “E” y varillas de fibras de vidrio tipo “E” recubiertas (selladas) con polímeros tanto orgánicos (asfalto oxidado) como inorgánicos (azufre). Estos recubrimientos sobre las varillas su función principal es de servir como barreras protectoras entre el cemento Pórtland y la superficie de las varillas de fibra de vidrio tipo “E”. Se realizó tanto caracterización mecánica como micro estructural y los composites GRC estudiados no presentaron pérdidas o disminución de la resistencia o esfuerzo a flexión. Este hecho puede ser atribuido a una buena resistencia y durabilidad del polímero utilizado en la fabricación de las varillas y de forma adicional el efecto protector en el caso de las varillas “selladas”. Sin embargo, los GRC fabricados con varillas de PRFV sin recubrimiento (sellado) mostraron la mayor resistencia a flexión comparada con la que mostraron los GRC sellados con los polímeros orgánicos e inorgánicos; esto se atribuye a una interfase elástica – lisa y una interfase frágil – cerámica entre la matriz y las varillas “selladas”, respectivamente.

4.1.2. ABSTRACT.

Exposure to humid and alkaline environments leads to loss of flexural strength in GRC. Improvements such as Glass Fiber Reinforced Polymer rods (GFRP) have been made, but it is believed that in saturated conditions, moisture could be either absorbed by the polymer resin either through a diffusion process or through microcracks to the fibers resulting in embrittlement of glass fibers of GFRP. This section is concerned with the performance and durability of a GRC using GFRP Rods and GFRP rods coated with inorganic and organic polymers as an alkali barrier between OPC and GFRP Rods. Mechanical and microstructural characterization were performed and no loss of flexural strength by the GRCs studied in the present work was observed. This fact is ascribed to a polymer durability. Nevertheless, the GRC with GFRP rods exhibited higher flexural strength than that shown by the GRC with GFRP rods coated with inorganic and organic polymers; this was attributed to a brittle-ceramic and to an elastic-smooth interfaces, respectively.

4.2 INTRODUCCION.

4.2.1 GENERALIDADES.

Los morteros y concretos, como es conocido, son materiales que poseen excelentes propiedades para su utilización en la industria de la construcción. El concreto y mortero de cemento Pórtland son clasificados por la ciencia de materiales, como un material cerámico tradicional estructural de gran producción mundial. Carolyn M. Hansson en *Metallurgical and Materials Transactions A* 1995, se refiere a la producción de la siguiente forma: “La producción del concreto excede a la del acero por un factor de 10 en peso y un factor de 30 en volumen, para poner esto en perspectiva, se puede considerar que más de una tonelada de concreto se produce cada año por cada hombre, mujer y niño sobre la tierra! El otro material consumido por el hombre en tal cantidad solo es el **AGUA.....**”. Sin embargo, su escasa resistencia a la flexión y baja ductilidad exigen la utilización de armaduras de refuerzo y así, durante décadas, se ha utilizado el concreto armado primero y el concreto pretensado después con excelentes resultados; el concreto o mortero resiste los esfuerzos de compresión mientras que las armaduras de acero soportan los de flexión y/o tensión. La idea de reforzar los concretos, morteros y/o cementos con los más diversos agregados data de mucho tiempo atrás [1]. En particular la resistencia a la flexión y tensión mejora sensiblemente con la incorporación de fibras a la matriz cementicia ya que, como todo material cerámico, el cemento se rompe por fractura frágil. Se fabrican así morteros o concretos con fibras cerámicas (asbesto, vidrio, grafito), metálicas (aceros especiales con bajo contenido de carbono) y polímeros orgánicos tanto naturales (fibras celulósicas, de coco, sisal, bambú, bagazo, yute, palma, etc.) como artificiales (polipropileno, polietileno, poliamida). El material compuesto resultante (concreto o mortero reforzado con fibras)

presenta una elevada resistencia a la tracción a los 28 días, que se mantiene por periodos más o menos prolongados; las fibras, por lo general cortas y distribuidas al azar, son las responsables de la resistencia a la tensión, y en caso de ruptura impiden en buena medida la propagación de la fractura y el desprendimiento de los trozos.

Desde el punto de vista moderno de la Ciencia y la Tecnología de los materiales, los morteros y concretos reforzados con fibras deben agruparse dentro de la categoría de los materiales compuestos (compósitos), de manera similar a otros materiales cerámicos reforzados con fibras y juntamente con los compuestos de matriz plástica y matriz metálica reforzados con fibras. El éxito de estos materiales ha permitido su aplicación a los más diversos tipos de construcciones livianas, paneles, techados y revestimientos, pero no todavía al reemplazo de las barras de acero en el concreto. Uno de los temas más difundidos ha sido el de las fibras de asbesto (asbesto-cemento o fibrocemento) pero su aplicación en estos días esta limitada, por los problemas de toxicidad que presenta el asbesto. Por tal motivo, el asbesto se esta tratando de remplazar por otro tipo de fibra con el mismo o mejor comportamiento, pero inocua y de costo similar o menor.

El uso de fibras metálicas, además de su mayor costo, introduce complicaciones en la preparación del compósito, por lo que su uso se reserva para aplicaciones particulares. Las fibras plásticas no mejoran tanto la resistencia a la flexión y tracción, y aún se encuentran en fase experimental. El material que se ha revelado como más promisorio hasta el momento para la fabricación de fibras de refuerzo es el vidrio.

4.2.2 ANTECEDENTES.

El uso del vidrio en forma de trozos de tamaño variable, no ha dado nunca buenos resultados, pues dicho vidrio denominado vidrio A, (ver composición tabla 1), reacciona

con el medio fuertemente alcalino del cemento pórtland, lo que lleva a su desintegración y a la expansión del compuesto por los productos de reacción [2]. La reacción álcali-agregado en los compuestos que usan cemento pórtland ha sido ampliamente estudiada con agregados de todo tipo de materiales inorgánicos, y justamente se utiliza un vidrio de composición especial (vidrio borosilicato 3.3 de bajo coeficiente de dilatación, (ver tabla 1), para evaluar en forma comparativa la efectividad de la adición de productos minerales (cenizas volantes, arcillas, silice coloidal, otros) en la prevención de dicha reacción [3].

Parecería entonces no tener aplicación alguna el vidrio en el cemento Pórtland debido que este último es un medio fuertemente alcalino. Sin embargo su uso se estimuló nuevamente cuando se dispuso de una producción comercial de fibras de vidrio, de bajo contenido en álcalis denominado **vidrio E** (ver Tabla 1) y en particular debido al éxito obtenido en el refuerzo de materiales plásticos con las mismas, principalmente, en las resinas epóxi y poliéster insaturado formando un material compuesto conocido como PRFV (poliéster insaturado reforzado con fibras de vidrio).

Las primeras experiencias, llevadas a cabo en la extinta URSS y en los EE.UU. en la década de los 50, dieron buenos resultados al utilizar **fibras de vidrio E** como refuerzo de materiales cementicios especiales, pero no con el cemento Pórtland, con el cual se observaba también la corrosión y destrucción de las fibras en tiempos muy cortos.

Se plantearon así dos alternativas: La primera, proteger las fibras del ataque alcalino mediante la aplicación de un recubrimiento adecuado sobre su superficie; la segunda fabricar fibras con un vidrio resistente a los álcalis (vidrio AR del inglés alkali resistant)[4,5].

COMPOSICIONES TÍPICAS PARA VIDRIO UTILIZADAS EN LA FABRICACION DE LAS FIBRAS DE VIDRIO.

Componente (% p/p)	Vidrio Común Sódico-Cálcico (Vidrio A)	Vidrio de Borosilicato Térmico (3.3)	Vidrio de Borosilicato Bajo Contenido de Álcali (Vidrio E) Se fabrica en México.	Vidrio AR CORNING 7280 U.S.A.	Vidrio AR CEM-FIL 1 Pilkington U.K.	Vidrio AR Airfibre-Super ASAHI GLASS JAPAN	Vidrio AR Minelon-L JAPAN
SiO₂	72.0	81.0	54.5	71.3	62.0	56.5	62.6
Al₂O₃	2.0	2.5	14.5		0.8		1.6
B₂O₃		12.0	8.5				
ZrO₂				15.8	16.70	17.0	14.1
CaO	10.0		22.0	0.2	5.6		6.9
Na₂O	16.0	4.5	0.5	11.6	14.8	16.2	12.1
Tierras Raras Y₂O₃, Otros						10.3	

TABLA (1) Composiciones típicas de algunos vidrios para fibras.

4.2.3. ESTADO DEL ARTE.

4.2.3.1.-FIBRAS DE VIDRIO RA PARA REFUERZO DE CONCRETOS O MORTEROS ELABORADOS CON CEMENTO PORTLAND.

Cronológicamente, los primeros trabajos sobre vidrios de elevada resistencia a los álcalis fueron los de Turner y Dumbleby, quienes mostraron que los vidrios de silicato que contenían hasta un 6% molar de ZrO₂ presentaban una pérdida de peso varias veces menor

que los que contenían porcentajes similares de TiO_2 u otros óxidos [6,7]. Otros investigadores en los años sucesivos llegaron a conclusiones similares [8,9]. Basándose en estos trabajos, en la década de los cincuenta, se desarrolló comercialmente en los EE.UU., un vidrio con alto contenido de ZrO_2 para la fabricación de artículos de laboratorio destinados a trabajar en medios fuertemente alcalinos [10,11]; su composición (vidrio CORNING 7280) se indica en la tabla (1). Sobre su superficie, como resultado del ataque alcalino, se formaba una capa protectora, opaca e insoluble, pero no presentaba una resistencia similar frente a soluciones ácidas [12]. Fue a fines de los años sesenta que se renovó el interés en estos vidrios para la fabricación de fibras AR con alto contenido de circonia (ZrO_2) para refuerzo de cementos pórtland la cual fue encarada en Gran Bretaña basándose en el desarrollo de un método de fibrado especial, ya que se trata de un vidrio de elevada viscosidad. El trabajo fue llevado a cabo por Majumdar et al [4] en la Building Research Station del ministerio de construcciones y obras públicas de ese país, fue licenciado a la firma Pilkington, que comenzó la fabricación en escala industrial; en 1971 de las fibras denominadas CEM-FIL como marca registrada su composición se puede ver en la tabla (1).

Blackman et al [4], de la compañía Pilkington, señala en su resumen que la durabilidad de los GRC fabricados con las mismas podría asegurarse como mínimo hasta los 20 años y en algunos casos hasta los 50; afirma que a los dos años el GRC llega a una situación de equilibrio, y pronostica que este material podrá reemplazar en el futuro a los concretos reforzados en vigas, columnas y otros elementos portantes. Lo anterior no fue corroborado por los hechos, ya que los GRC fabricados con dichas fibras mostraron una pérdida gradual de su resistencia a la tracción, que después de 8 ó 10 años caía a valores muy bajos, y se producía la destrucción del material.

En lo que se refiere a mecanismos de ataque por soluciones alcalinas, ya en 1968 Baak et al [4] habían confirmado la tremenda mejora a la resistencia a los álcalis, obtenida mediante la introducción de hasta un 8% molar de ZrO_2 proponiendo la hipótesis de que ello es debido a la formación de una capa superficial de silicocirconato de sodio, insoluble en medio fuertemente alcalino. Este fue el primer intento de explicar el efecto del ZrO_2 , pero resultó incorrecta, lo mismo que la de Larner et al [13] quienes supusieron la formación de un silicocirconato de calcio insoluble. Parfenov et al [14,15] formularon la hipótesis, hoy generalmente aceptada, de que la elevada resistencia al ataque alcalino se debía a la formación sobre la superficie del vidrio de una capa constituida por circonio hidratado, $Zr(OH)_4 \cdot H_2O$, junto con sílice hidratada y que, como consecuencia, de la lixiviación gradual de esta última por la solución alcalina, la capa se va enriqueciendo de la primera. En la década de los setentas se multiplican los trabajos sobre los vidrios AR, y en particular los borosilicatos que contenían ZrO_2 , y se incrementa notablemente el número de patentes.

Hay muchos sistemas explorados, aunque falta un estudio sistemático. No es de descartar que puedan encontrarse composiciones con mayor resistencia a los álcalis, pero en cualquier caso se trata de un trabajo para hacer en estrecha colaboración con una empresa fabricante de fibras o interesada en fabricarlas. Debe disponerse de facilidades para fibras en escala piloto y para hacer ensayos con probetas de cemento ya que, como se ha explicado, los ensayos de laboratorio sobre muestras de vidrio, si bien son necesarios como ensayos orientativos, no son suficientes. También hay que estudiar las curvas de viscosidad de las distintas composiciones para ver las posibles dificultades prácticas del trefilado[16,17,18].

Entre los sistemas que parecen ser de mayor interés para ser investigados se deben mencionar los siguientes:

(i) Sistemas con ZrO₂:

Entre los sistemas de vidrio con zirconia propuestos se encuentran los siguientes:

1.- Na₂O-CaO-ZrO₂-SiO₂. Se trata del sistema dentro del cual se comprenden varias composiciones comerciales (ver tabla 1). Podría considerarse la posibilidad de mayores contenidos de ZrO₂ [16].

2.- CaO-ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂. Propuesto por Pena y de Aza [17] debido a las favorables condiciones para la formación de vidrio a temperaturas relativamente bajas (1450 a 1550°C) con un alto contenido de ZrO₂ (10 a 15 % p/p). Este sistema no parece haber sido examinado desde el punto de vista de la resistencia a los álcalis.

3.- CaO-MgO-ZrO₂-SiO₂. Propuesto por Sircar et al [18]. Pueden hacerse consideraciones similares al caso precedente.

4.- Na₂O-ZrO₂-SiO₂-M₂O₃ (Siendo M un elemento del grupo del Sc o de los lántanidos). Se han propuesto composiciones, pero faltan estudios sistemáticos. (Podrían hacerse consideraciones de costo y disponibilidad de los óxidos M₂O₃).

5.- ZrO₂-SiO₂. En forma de capas obtenidas por sol-gel. Estudiado por Maddalena et al [18]. El mayor interés reside en su obtención sin recurrir a la fusión a temperaturas elevadas y también, desde el punto de vista económico, a la menor cantidad de ZrO₂ necesaria. Habrá que ver los resultados de los ensayos preliminares en curso.

(ii) Sistemas sin ZrO₂:

Si bien se han estudiado muchos, no puede recomendarse alguno en particular que, al menos en ensayos preliminares, se muestre francamente superior a los vidrios con ZrO₂. Dada la amplísima gama de posibilidades, sin embargo, no pueden descartarse totalmente, y más si se tiene en cuenta el hecho del constante aumento de precio de los minerales de

circonio requeridos hoy en día para la fabricación de refractarios especiales y otras múltiples aplicaciones.

(iii) La fibra de vidrio AR.

Un nuevo avance tecnológico parece haber sido logrado en Japón por la firma ASAHI GLASS [19]. Esta empresa, que está fabricando las fibras AR CEMFIL bajo la marca registrada AIRFIBRE, ha desarrollado un nuevo tipo de vidrio, a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-NaO}$, pero que contiene un porcentaje importante de tierras raras (principalmente Ytrio) y no contiene calcio; su composición se indica en la tabla (1) (AIRFIBRE SUPER), y se ha basado en los trabajos de Ohta et al [20]. Estas fibras están además recubiertas con una capa protectora del ataque alcalino constituida por diversos ingredientes de los cuales no se conocen detalles, pero que incluyen un inhibidor de la formación de cristales de Ca(OH)_2 en la superficie de la fibra, un retardante del ataque alcalino, y un lubricante. En la actualidad estas fibras están siendo ensayadas en la industria de la construcción y deberá evaluarse su comportamiento en el largo plazo. También en el Japón se han desarrollado y están fabricando otras fibras de vidrio AR: las fibras N-VARG, por la NITTO BOSEKI et al [21]., las fibras ARG (AR-2500 y otros tipos), por la NIPPON ELECTRIC GLASS, y las fibras MINELON-L (ver composición en la tabla 1). Se trata de la fibra semejante a la CEM-FIL, pero con contenidos de ZrO_2 ligeramente diferentes de los indicados en la patente de Pilkington [2].

Cabe mencionar y es de suma importancia que todos los vidrios AR tienen una menor resistencia que los vidrios del tipo E y además su mercado es relativamente limitado por el momento, por lo cual las condiciones son favorables para el surgimiento de otros fabricantes de fibras como ha ocurrido en Japón. Existe fabricación en la extinta URSS y en Checoslovaquia, pero no se dispone de información y no se exportan a otros Países; todo

esto con lleva a que el costo actual de las fibras AR para la fabricación de los GRC (Glass Reinforced Cement) sea alto.

4.2.3.2 TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LAS FIBRAS DE VIDRIO PARA SU ESTABILIZACIÓN EN EL CEMENTO PORTLAND.

Aunque este es un tema bastante importante ya que se trata del área donde se registra mayor actividad de desarrollo de tecnología y patentes en el campo de la fibra de vidrio para usarse en la fabricación de los GRC; se publica muy poco, por razones de secreto industrial.

Los desarrollos cubren dos aspectos importantes:

1. La modificación de la superficie de la fibra, mediante tratamientos químicos para incorporar determinados grupos orgánicos.
2. **La aplicación de recubrimientos con alguna función protectora o reguladora de las reacciones que se producen en la interfase vidrio cemento. (Es de hacer notar que esta constituye el área de mayor actividad de investigación y desarrollo tecnológico en el campo de las fibras de vidrio para la fabricación de materiales compuestos).**

La segunda alternativa fue la que siguió Biryukovich [4,5] y posteriormente otros tecnólogos. Biryukovich et al. [4] decidieron recubrir la fibra E con polímeros orgánicos como el polietileno y el cloruro de polivinilo (PVC) entre otros, sin embargo, estos esfuerzos no prosperaron pues los elevados valores de la resistencia a la tensión de los compuestos preparados con cemento Portland y vidrio E tratado decaían en pocos años a niveles inadmisiblemente bajos, encontrándose que la causa era que, aún con el recubrimiento orgánico, el ataque alcalino de la fibra proseguía hasta su destrucción total. Estos trabajos también pusieron de manifiesto la importancia de las técnicas de fabricación

de los GRC, que deberían asemejarse más a las de los plásticos reforzados con fibra de vidrio (PRFV) que a las del asbesto-cemento. Pero aún cuando esto sucedió, los resultados más satisfactorios se han encontrado por esta línea de investigación y de acuerdo con Nieto et al [22]:

“Cualquier trabajo de reforzamiento con fibra de vidrio pasa en primer lugar por un conocimiento de la superficie de la misma, de su evolución en condiciones fuertemente alcalinas y de su modificación con el objeto de hacerla resistente a dicho ataque, lo que implica un trabajo profundo y básico en la caracterización y modificación superficial, para lo cual es necesario poner en juego toda una serie de conocimientos y de técnicas instrumentales.”

En México, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, Mario Zermeño et al [23], han estudiado el concreto preesforzado con cables de fibra de vidrio (Resina epóxi reforzada con fibra de vidrio, PRFV), su estudio cubre los comportamientos mecánicos y estructurales a corto plazo de vigas o elementos estructurales como por ejemplo: puentes y edificios, obteniendo muy buenos resultados, y proponiendo este sistema como un posible reemplazo del acero estructural. Sin embargo no tienen estudios de degradación química por el ambiente alcalino del concreto en el material de refuerzo, por lo que desconocen totalmente su comportamiento a largo plazo o si existe alguna estabilidad en el sistema vidrio-cemento Pórtland.

4.2.3.3 MECANISMOS DE ATAQUE Y DEGRADACIÓN DE LAS FIBRAS DE VIDRIO Y LOS GRC (GLASS REINFORCED CEMENT) USANDO CEMENTO PORTLAND COMO MATRIZ CEMENTICIA.

Este tema se relaciona metodológicamente con los dos precedentes y con el que sigue; en efecto, el mecanismo de ataque y degradación dependerá de la composición de las fibras, de

los tratamientos de su superficie, y del método de fabricación de los GRC, tipo de cemento y demás aditivos agregados al mismo. Los criterios generales a utilizar son, en principio, similares a los aplicados en el estudio de los mecanismos de ataque de las armaduras metálicas por la fase acuosa del cemento en los concretos armados; en el presente caso se tiene la desventaja de que, por tratarse de un proceso de corrosión no electroquímico, resulta mucho más difícil medir variables que vayan indicando el curso de las reacciones. Evidentemente, un mejor conocimiento de estos mecanismos redundará en una optimización de composiciones, tratamientos superficiales y procesos de fabricación. Massol et al. [24] distinguen correctamente entre resistencia al ataque químico por álcalies y resistencia al ataque químico por el cemento, en vista de la gran complejidad de los mecanismos de reacción en el segundo caso, que no se limitan al simple ataque por OH^- . Esto ha llevado a que organismos nacionales e internacionales como la RILEM desarrollen una normalización de métodos de ensayo. Entonces, la situación es mucho muy compleja en el caso del ataque de las fibras de vidrio provocado por la fase líquida del cemento, y dentro de la misma matriz cementicia. Dicha fase líquida es una solución sobresaturada de Ca(OH)_2 que contiene además cationes alcalinos, fundamentalmente Na^+ y aniones como Cl^- , SO_4^- y otros. Su composición es variable según el tipo de cemento, y su preparación en laboratorio presenta algunas dificultades. Parecen tener importancia factores como el agua, la temperatura, y hasta reacciones muy lentas en fase sólida. Se ha señalado [25] como particularmente pernicioso la cristalización del Ca(OH)_2 sobre la superficie de las fibras, la formación de silicatos de calcio insolubles [26], la producción simultánea o sucesiva de reacciones en competencia durante largos periodos de tiempo, la hidratación de los productos de estas reacciones y la expansión consiguiente de los mismos [21], y el incremento constante de la alcalinidad del medio debido a la difusión del Na^+ desde el

vidrio hacia la capa líquida estática en contacto con la fibra (recuérdese que esta difusión del Na^+ implica un proceso de intercambio iónico, con una contradifusión de iones H^+ de la solución hacia el vidrio). Recientemente, Koshizaki et al. [27], mediante el análisis de las capas superficiales, han aclarado algunos aspectos de estas reacciones, demostrando que siguen cursos muy distintos según la composición del medio de ataque, y que en ella la concentración de Ca^{2+} desempeña un papel decisivo, incrementándose la degradación de la fibra para altos valores de la misma. No se cuenta, hasta el momento, con un esquema claro de los mecanismos de corrosión de las fibras en el GRC, dada su extremada complejidad y la dificultad de reproducir las condiciones de ataque en el laboratorio.

Otra muestra de la complejidad de estos procesos es que también se ha observado que al producirse la densificación de la interfase fibra-matriz, debido a la expansión de los productos de hidratación, aumenta la fricción y el material se hace más rígido y frágil, dejando de funcionar como un compuesto [28]. En 1985, Proctor et al [29,30] resumen la situación, reconociendo que hasta el momento no ha sido resuelto el problema de la pérdida progresiva de la resistencia mecánica del GRC, ni aclarada la causa de la misma. Admite como probable que se trate de una combinación de ataque químico continuado con el tiempo, quizás sea un tipo de “corrosión bajo esfuerzo”, y daño mecánico producido por los cristales aciculares de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre la superficie. Ante ello, propone las siguientes alternativas: (1) búsqueda de composiciones de vidrio modificadas, (2) control de la composición del medio inmediatamente vecina a la fibra, y (3) modificación de la composición del cemento mismo. Dado que esto último es de difícil realización en la práctica, se ha continuado trabajando en las dos primeras direcciones. El recubrimiento de las fibras por compuestos orgánicos, que actúan como inhibidores del ataque alcalino,

reduce significativamente la velocidad de reacción e implica una mayor retención en el tiempo de los valores de la resistencia a la tensión.

4.2.3.4 MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL CEMENTO PORTLAND O MORTERO USADO EN LA FABRICACIÓN DE LOS GRC PARA INCREMENTAR LA DURABILIDAD DEL COMPÓSITO.

Se trata de un área de desarrollo tecnológico que puede encararse mejor por los fabricantes de los GRC. Se han propuesto una variedad de agregados inorgánicos para neutralizar el Ca(OH)_2 : materiales puzolánicos, metacaolinita, cenizas volantes, sílice coloidal, alúmina, entre otros. Uno de los más interesantes sería la metacaolinita, pero habría que estudiar como influyen los productos de la reacción sobre el funcionamiento del material compuesto. También se han propuesto cementos mezclados con escorias de altos hornos, menos alcalinos, carbonatados y otros [31]. Otra modificación química sería la de agregar polímeros orgánicos de distinto tipo, (ejemplo: Látex y otros elastómeros, poliacrilatos y otros plásticos), en proporciones variables, que cumplen una doble función:

- 1.-Sirven como barreras para el H_2O , retardando así la acción de la fase líquida sobre las fibras.
- 2.-Sirven también como relleno de huecos y poros (macrodefectos), lo que incrementa la resistencia mecánica del compuesto (conocidos como concretos MDF, o macro defects free).

Este es un campo muy activo, donde hay muchas patentes y en el que se han obtenido resultados muy alentadores, incluso con fibras de vidrio tipo E [31].

Basados en el panorama anterior, resulta de interés discutir los diversos lineamientos que podrían presentar los proyectos de desarrollo tecnológico de las fibras de vidrio para fabricar GRC. Luego de casi 40 años de experiencia mundial, muestra que las fibras de

vidrio con un tratamiento superficial adecuado siguen siendo las mejores candidatas para el refuerzo de cementos. Sin embargo, se requiere aún de un importante esfuerzo de investigación y desarrollo tecnológico para lograr que la resistencia mecánica de los GRC (Glass Reinforced Cement) en el largo plazo se mantenga en niveles aceptables, tanto en las aplicaciones conocidas como en nuevas aplicaciones. Naturalmente, el factor económico y la disponibilidad de la fibra (en el caso de las fibras AR) serán los que decidirán las cosas.

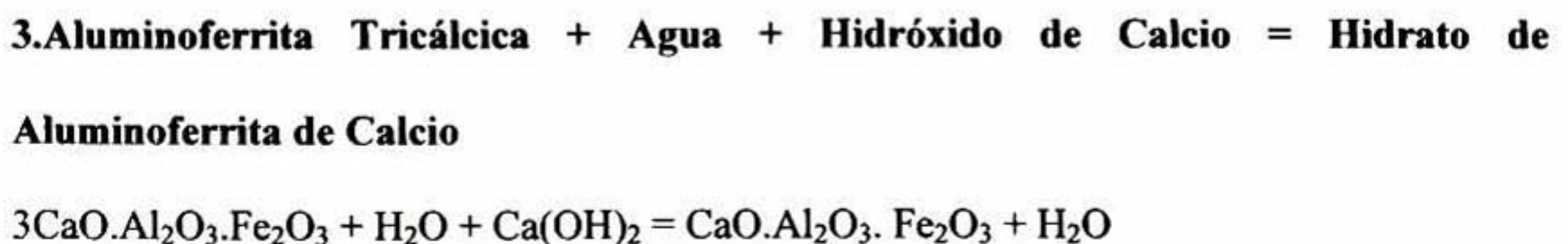
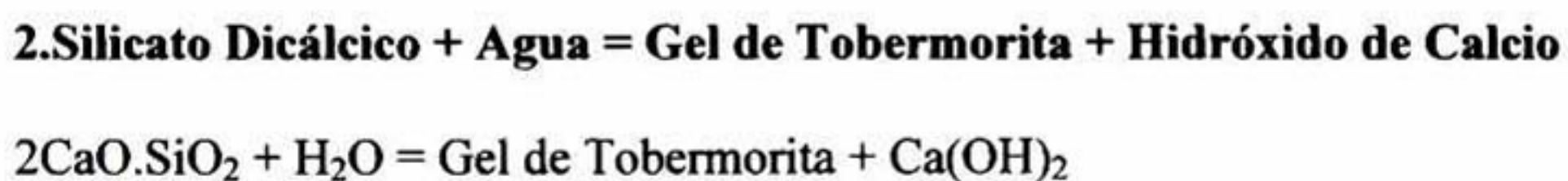
Uno de los aspectos más importantes a considerar es precisamente la disponibilidad de las fibras, ya que como mencionamos las fibras de vidrio AR (las cuales serían las mejores candidatas para recubrir o estabilizar) no se producen a nivel nacional, es más en la mayoría de los países en vías de desarrollo todavía no se conocen las composiciones típicas que están funcionando actualmente en el refuerzo de los cementos: Aún cuando las empresas fabricantes de las fibras poseen una gran cantidad de conocimientos, información Know-How no es del dominio público, y que no lo será por mucho tiempo. Además existe una política de patentes que no contribuye a facilitar la información y que sería importante, aunque trabajoso estudiar. En resumen, puede decirse que la información disponible depende en gran medida de las políticas tecnológicas y comerciales de las empresas fabricantes de fibras. Además una investigación por esta dirección definitivamente requerirá del apoyo de una o varias industrias nacionales e internacionales para su realización, ya que se requiere de un estudio en escala piloto de obtención y/o fabricación de las fibras para la correcta prueba de las mismas en los ambientes alcalinos del cemento Pórtland, lo cual requiere de un interés bastante fuerte por parte de las compañías en fabricar este tipo de fibras.

Además hay que hacer notar que las fibras AR, debido a su composición química, tienen una resistencia a la tensión menor que las fibras E, lo cual afecta directamente en las

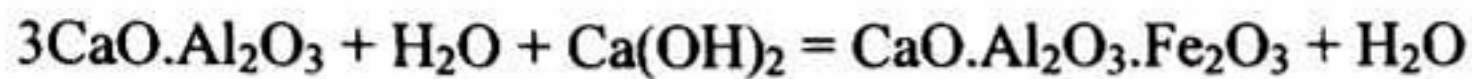
propiedades del GRC. Por tal motivo mientras no haya un interés por parte de las industrias nacionales o de los países en vías de desarrollo en las fibras AR, seguirá definitivamente siendo la mejor opción el recubrimiento de las fibras E y la modificación de las matrices de cemento Pórtland con materiales orgánicos o inorgánicos o ambos para la fabricación de este tipo de composites (GRC) y su estabilización a largo plazo.

4.2.3.5. HIDRÓLISIS Y FRAGUADO DEL CEMENTO.

Para entender el ataque químico que el cemento provoca a las fibras de vidrio en los GRC es de suma importancia conocer los productos finales que el cemento genera una vez que ha sido mezclado con el agua; esta fase se conoce como hidrólisis del cemento, toda vez que cuando se agrega agua al cemento portland, los compuestos básicos presentes (silicatos, ferroaluminatos, aluminatos) se transforman en nuevos compuestos por las reacciones químicas [32]:



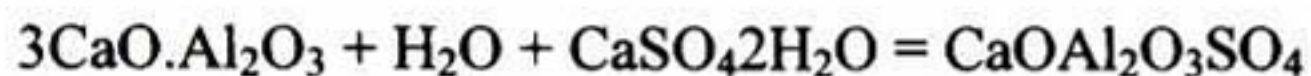
4. Aluminato Tricálcico + Agua + Hidróxido de Calcio = Hidrato de Aluminoferrita de Calcio



5. Aluminato Tricálcico + Agua + Hidróxido de Calcio = Hidrato de Aluminato Tetracálcico.



6. Aluminato Tricálcico + Agua + Yeso = Monosulfoaluminato de Calcio



Los silicatos de Calcio que constituyen alrededor del 75% en peso del cemento Pórtland, reaccionan con el agua para producir dos nuevos compuestos; el hidróxido de calcio constituye el 25% del peso y el gel de tobermorita, alrededor del 50%. La tercera y cuarta reacciones según las ecuaciones muestran como se combinan los otros dos compuestos principales del cemento Pórtland con el agua para formar los productos de reacción.

La reacción final incluye yeso, el compuesto agregado al cemento Pórtland durante la trituración del clinker, para controlar el fraguado. Cada Producto de la reacción de hidratación desempeña una función en el comportamiento mecánico de la pasta endurecida. El más importante de ellos es el llamado Gel de Tobermorita, el cual es el principal compuesto aglomerante de la pasta de cemento. Este gel tiene composición y estructura cristalina semejantes a la de un mineral natural llamado tobermorita, debido a que fue descubierto en la zona de Tobermory en Escocia. Este gel es una sustancia dividida, extremadamente fina, con estructura coherente.

Se observa claramente que debido a los productos de reacción obtenidos y específicamente el Ca(OH)_2 (hidróxido de calcio libre presente en el concreto o GRC endurecidos) es de vital importancia adicionar puzolanas al cemento, ya sea que el cemento las contenga (cemento puzolánico) o se adicionen posteriormente al mismo en el momento del mezclado o bien pueden ser ambas cosas, como en el presente trabajo, ya que se uso cemento puzolánico y arena con alto contenido de sílice (SiO_2).

4.3 OBJETIVO.

El objetivo principal es el Desarrollo, Análisis y Caracterización del comportamiento y durabilidad de un material compuesto de sección delgada de cemento Pórtland puzolánico reforzado con varillas de poliéster fumarato de bisfenol "A" y fibras de vidrio tipo "E" utilizando recubrimientos orgánicos e inorgánicos para su aplicación en laminados exteriores en paredes tipo sándwich.

4.3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

Recubrir la fibra de vidrio "e" con un polímero o combinación de polímeros que presente las siguientes características:

- 1.- Evitar la degradación de las fibras en ambientes básicos. (Polímero resistente a bases)
- 2.- Buena interfase entre la fibra y el polímero.
- 3.- Flexibilidad.
- 4.- Buena resistencia mecánica del polímero.
- 5.- Fácil procesamiento por medios químicos y/o térmicos.
- 6.- Disponibilidad en el mercado nacional (preferente).
- 7.- Bajo Costo.
- 8.- Buena interfase entre la superficie del polímero y la matriz de cemento.
- 9.- Baja absorción de agua o nula.

Todo esto con la finalidad de formar el composite de sección delgada de cemento Pórtland reforzado con varillas de Polímero reforzado con fibras de vidrio (PRFV) que presente las mejores Propiedades químicas y mecánicas para el desarrollo de laminados exteriores para paredes no estructurales "Tipo Sándwich".

4.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.4.1 OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

4.4.1.1 CEMENTO PORTLAND PUZOLÁNICO (CPO) DENOMINADO CPC 30R FABRICADO POR CEMEX.

De manera general [33], el cemento puede definirse como un material pulverizado que además de óxido de calcio, contiene sílice, alúmina, óxido de hierro y algunos componentes menores, como son magnesia, trióxido de azufre, álcalis y dióxido de carbono y que forma por adición de una cantidad dada de agua, una pasta aglomerante capaz de endurecer tanto en el agua como en el aire. Se excluyen de esta definición las denominadas cales hidráulicas, las cales aéreas y los yesos.

El cemento Portland Puzolánico es considerado como un cemento químicamente reactivo, por su alto contenido de puzolana (entre un 25 y 50%) y por esto recibe este nombre.

PUZOLANAS: Se define como un material síliceo o sílico-aluminoso que por sí mismo posee poco o ningún valor cementicio pero finamente molido y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el Hidróxido de Calcio, Ca(OH)_2 , a temperatura ordinaria y forma compuestos de propiedades cementantes, ELIMINANDO DE ESTA MANERA EL Ca(OH)_2 DEL GRC O CONCRETO.

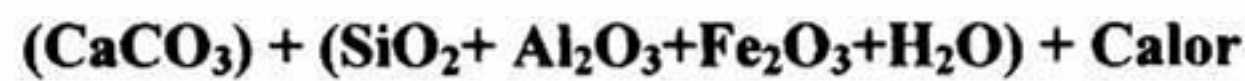
4.4.1.2 ELABORACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.

Para entender mejor el comportamiento de los GRC y de los concretos en general es necesario entender la química de los cementos, es decir, sus elementos constituyentes.

En la elaboración del cemento Pórtland [32], la materia prima se dosifica con todo cuidado para tener las cantidades correctas de caliza, sílice, óxido de aluminio y óxido de hierro entre otras. Después de triturarlos para facilitar la calcinación, la materia prima se pasa a

través de un largo horno rotatorio, que se mantiene a una temperatura de alrededor de 1700°C. La materia prima durante su calcinación sufre una reacción química y forma nódulos duros, del tamaño de una nuez de un nuevo material denominado “clinker”, el cual molido forma el cemento.

La reacción Química es la siguiente[32]:



El cemento entonces es una mezcla compactada de 4 componentes:

1. **Silicato Tricálcico. (3CaO.SiO₂)**
2. **Silicato dicálcico. (2CaO.SiO₂)**
3. **Aluminato Tricálcico. (3CaOAl₂O₃)**
4. **Aluminoferritatetracálcica.(4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃)**

4.4.1.3 AGREGADO PÉTREO. (ARENA)

El material empleado en este estudio, (arena de río), pertenece a la región de Querétaro. Este agregado pétreo se usó por su alto contenido de sílice (SiO₂), y por su finura, presenta una granulometría bastante fina y con una amplia variedad de tamaños. Presenta una forma de partícula redondeada lo cual es favorable para el estudio por el grado de compactación que se pudo obtener al elaborar las probetas de ensayo; así mismo no presenta materia

orgánica lo que favorece al composite y no interfiere químicamente con su estudio. Es importante mencionar que cumple con las Normas Oficiales Mexicanas para la elaboración de morteros (estudio de cementos hidráulicos), así como también cumplió con las Normas A.S.T.M. (American Society of Testing Materials) para el mismo estudio. Adicionalmente fue lavada con agua potable para eliminar la mayor cantidad de impurezas, y fue secada a temperatura ambiente antes de realizar la mezcla.

4.4.1.4 AGUA.

El agua es uno de los materiales más importantes en la elaboración del mortero, concreto o materiales como el GRC en los que el material aglomerante sea un cemento hidráulico, y lamentablemente es uno de los que menos atención se pone tanto en el laboratorio como en las obras civiles y plantas industriales de prefabricados. El agua que se emplee en la fabricación y curado del concreto o mezclas con cemento hidráulico debe ser limpia y estar libre de cantidades perjudiciales de aceites, ácidos, álcalis, sales, materias orgánicas y demás sustancias que puedan ser nocivas. **El agua potable generalmente puede aceptarse para la fabricación y curado.**

4.4.1.5 MEZCLA DE MORTERO.

El mortero de prueba utilizado consistió en 1 parte de cemento y 2.75 partes de arena proporción en peso. La relación agua/cemento se mantuvo constante con un valor de 0.6 y sus propiedades mecánicas fueron: Resistencia a la compresión simple a 28 días de 5.60 MPa. y Resistencia a la flexión a 28 días 4.41 MPa [34,35].

4.4.1.6 VARILLAS DE POLIMERO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO “E”.

Se utilizaron varillas de una resina poliéster con fumarato de bisfenol “A” (BPA) y fibras de vidrio tipo “E”. Estas varillas se fabricaron por el proceso de pultrusión en las instalaciones del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro.

4.4.1.7 RECUBRIMIENTOS ORGANICO E INORGANICO.

Dos polímeros fueron utilizados como recubrimientos, uno de ellos es un material inorgánico y el otro es orgánico. El polímero inorgánico fue azufre en polvo grado comercial, el cuál cuando se calienta a una temperatura superior a 121° C rompe el anillo de la estructura molecular del azufre formando cadenas largas de polímero líquido. El polímero orgánico fue asfalto oxidado tipo IV (HTP-356-B) fabricado por PASA S.A., México bajo la especificación A.S.T.M.-D-312.

4.4.2 FABRICACIÓN DE LOS EQUIPOS.

El equipo para fabricar la varilla debería cumplir con las siguientes características preferentemente:

- 1.- La fibra debería estar orientada.
- 2.- Longitudes largas de varilla (desde 1 cm hasta 50 mts. o mayores)
- 3.- Realizable en obra.
- 4.- Bajo costo.
- 5.- Ligero.
- 6.- Operable por personal con educación básica.

Por lo cuál se realizó un prototipo de pultrusión vertical como el que se muestra a continuación:

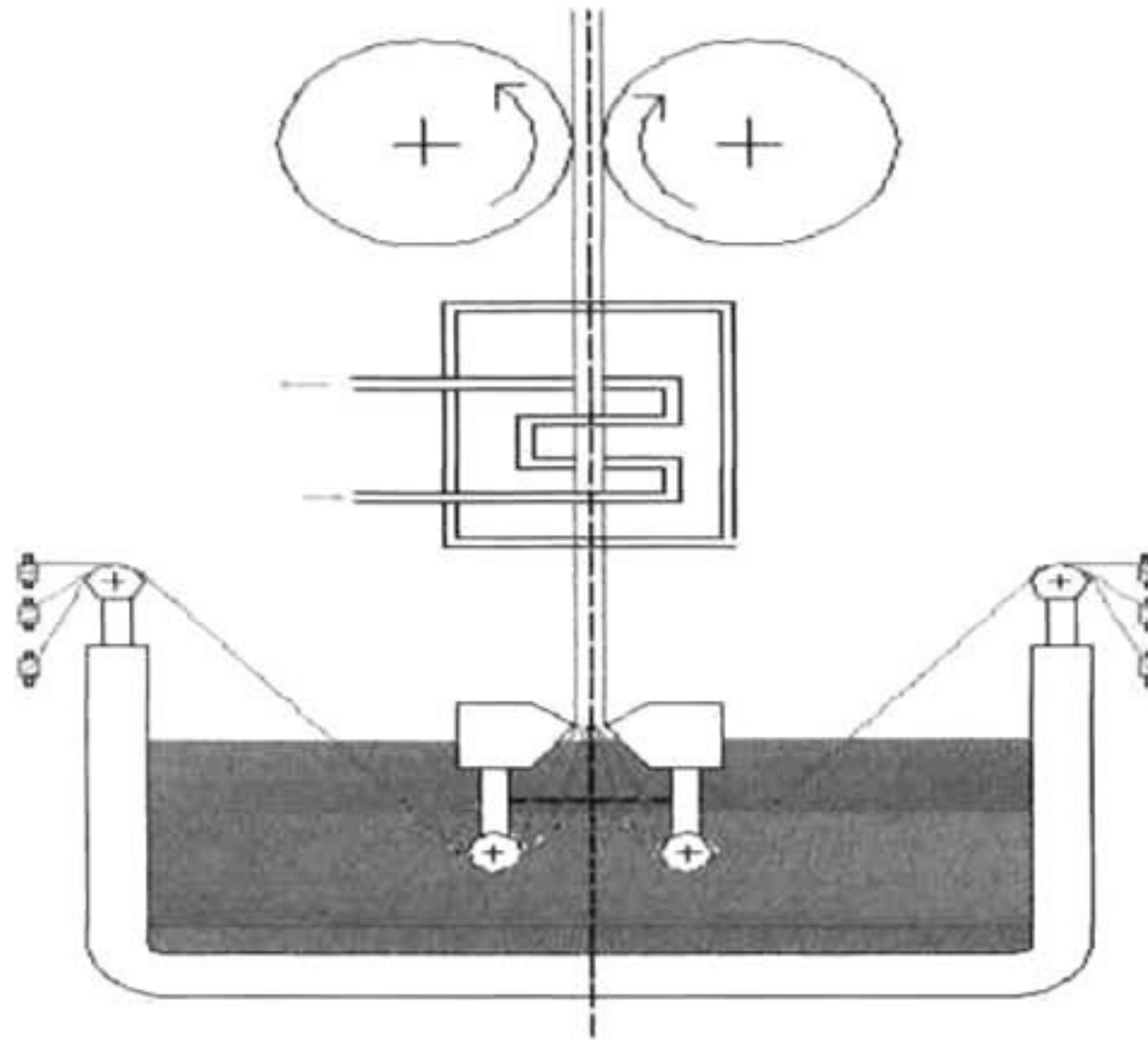


Fig. (1) Prototipo de pultrusión vertical para la fabricación de las varillas de PRFV.

El prototipo de pultrusión vertical no dio buenos resultados debido a una mala impregnación del roving de fibras de vidrio con la resina poliéster, presento altos escurrimientos y muy mala homogeneidad.

Por la anterior se diseño y fabrico el equipo siguiente:

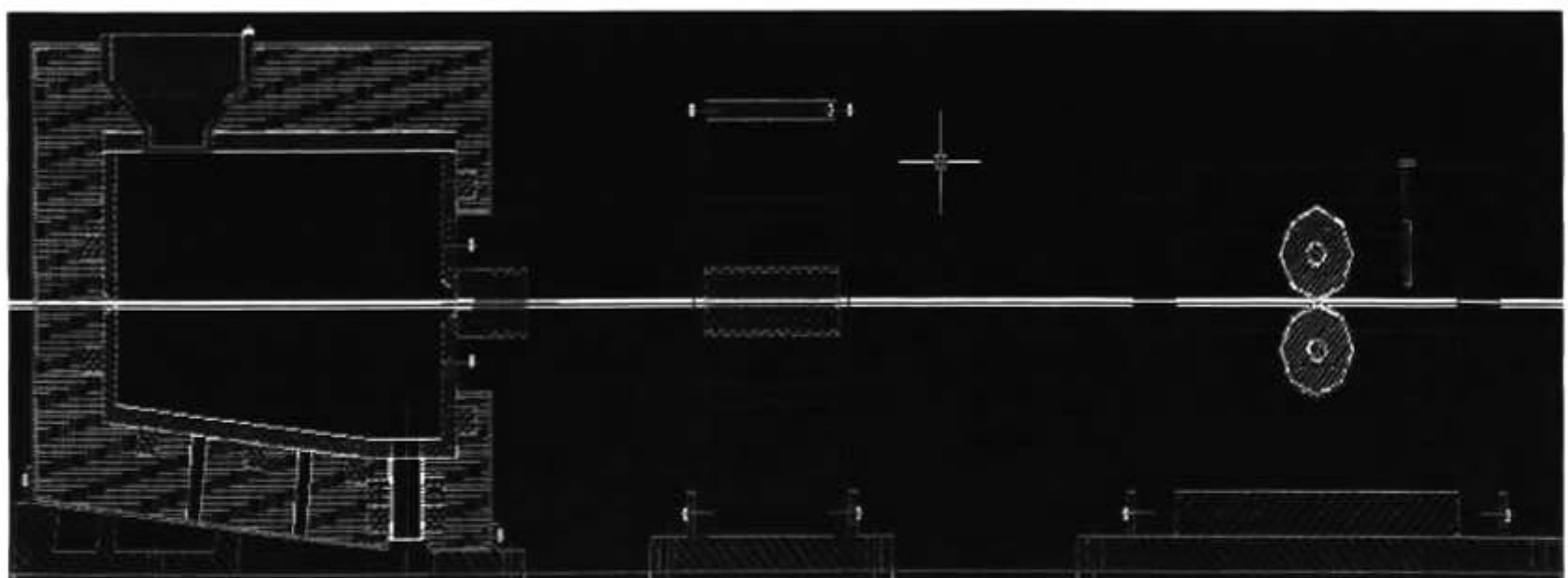


Fig. (2) Prototipo del equipo de pultrusión horizontal, las varillas de PRFV se obtienen con buena calidad.

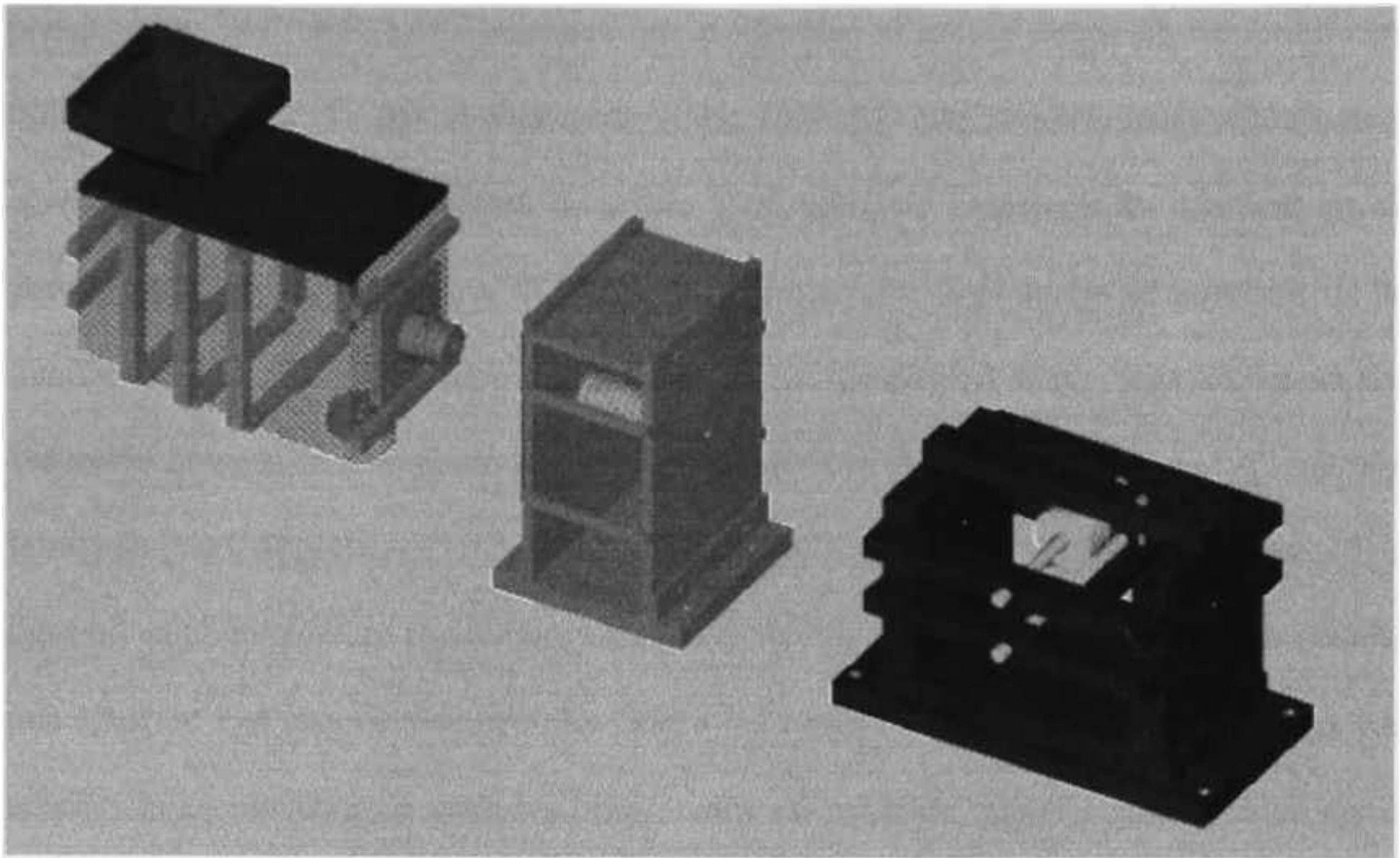


Fig. (3) Equipo de Pultrusión en isométrico.

Las características finales del equipo son:

- Método de polimerizado: Extrusión por estirado.
- Forma de polimerizado: química.
- Costo del equipo artesanal de 50 a 100 pesos mex. según tamaño. (6 a 12 u.s.d.)
- Peso aproximado del equipo artesanal: de 500 a 1500 grs. (0.5 a 1.5 kg.)
- Cantidad de varilla producida por jornada laboral (8-12 horas): 300 a 500 mts.
- Nivel de estudios requeridos para fabricar la varilla: Elemental.

4.4.3 FABRICACIÓN DEL REFUERZO.

Las varillas de polímero reforzadas con fibras de vidrio (PRFV) usadas en este estudio, se fabricaron por el proceso de pultrusión a partir de un "Roving" (filamento de fibras de vidrio en paralelo y sin torsión que forman una cuerda constituida generalmente por 60 cabos). El roving de fibras de vidrio "E" fue fabricado por VITRO FIBRAS S.A. y en

presentación Tex 2400. Los filamentos que conforman el roving tienen un recubrimiento tipo silano clasificado por el fabricante como (357 B), este recubrimiento actúa como agente acoplante entre las fibras de vidrio y el poliéster y mejorar la interfase en el composite de matriz polimérica. El roving se impregnó con un polímero termoestable de la familia de los poliésteres pero para aumentar su resistencia tanto química como de absorción de agua se selecciono una resina poliéster con fumarato de bisfenol "A" (BPA) fabricado por IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD. (ICI). Este polímero fue disuelto en un monómero reactivo (agente de enlace reticular), como el estireno, obteniendo una solución con una viscosidad típica dentro del rango de 200 a 2000 centipoise (cp). La adición de un iniciador de radicales libres, como un peróxido orgánico (peróxido de metil etil cetona), resulta en una reacción de entrelazamiento entre el poliéster insaturado y el monómero transformando la solución de un estado viscoso a un plástico termoestable. La reacción de polimerización se realizó a temperatura ambiente por el uso adecuado de peróxidos e iniciadores como el naftenato de cobalto. El diámetro de cada varilla fue de 1.9 mm y la resistencia a la tensión de cada varilla fue de 1050 MPa.

En la Fig. (4) se muestra la forma de preparación del poliéster utilizado para la impregnación de las fibras de vidrio, se aprecia el color ámbar característico del poliéster.



Fig. (4) Adición y mezcla de los diferente reactivos para realizar la polimerización.

Una vez que los filamentos de fibra de vidrio tipo “E” son impregnados con el poliéster, pasan a la etapa de curado (cambio de las propiedades físicas de un material por medio de una reacción química, como la polimerización). Esta se aprecia en la figura (5), obteniendo de esta manera las varillas de PRFV.

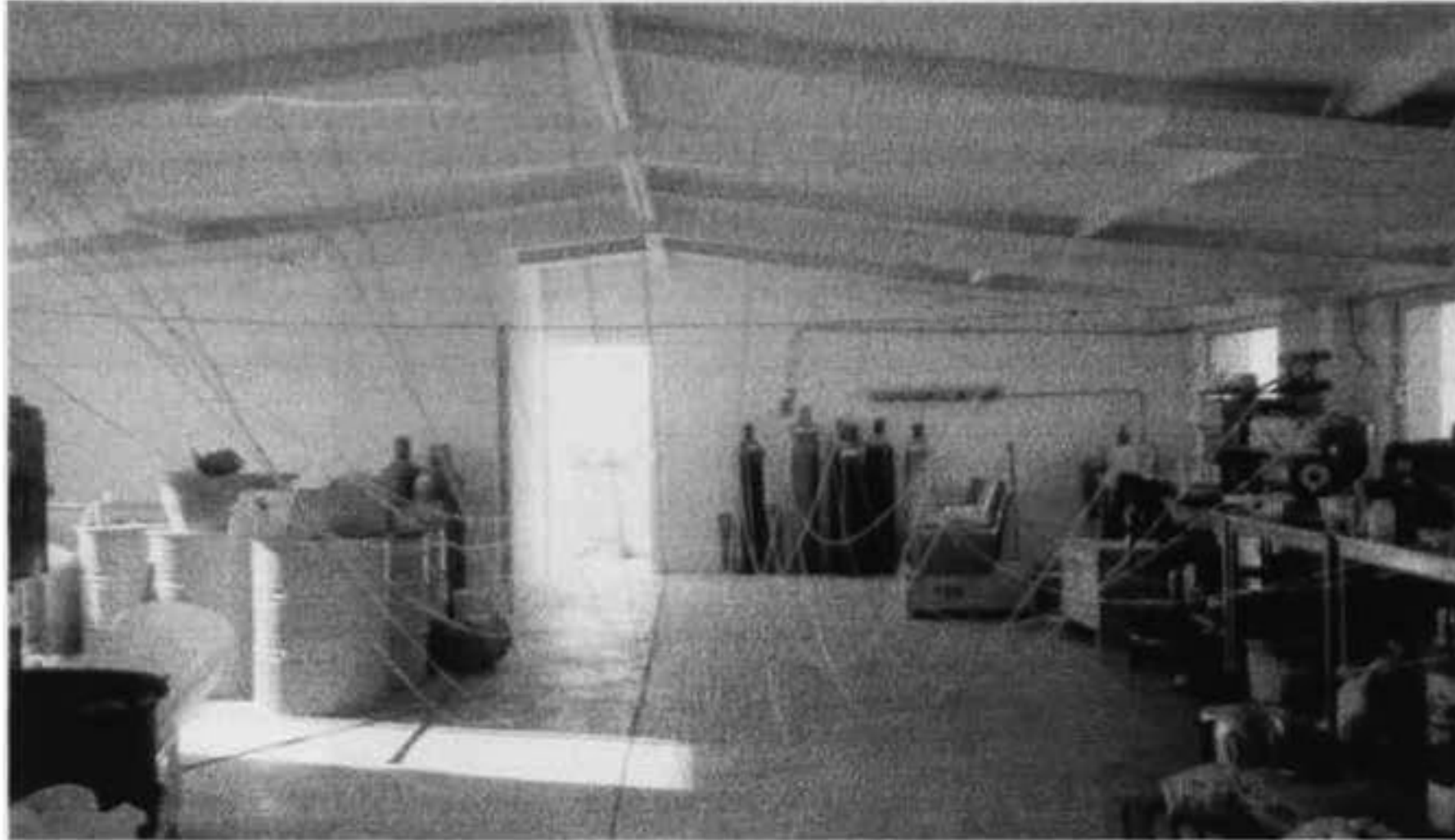


Figura (5) Curado a temperatura ambiente de las varillas de PRFV utilizadas en la investigación.

Después del Curado se obtienen las varillas de PRFV que van a ser utilizadas en la fabricación del composito de cemento Pórtland. En la Fig. (6) se muestran las varillas obtenidas.

Se muestran dos grupos de varillas de PRFV, un grupo de color azul y el otro de color amarillo – ámbar.

El color natural del PRFV es el último, sin embargo para fines ilustrativos intencionalmente se añadió color azul a una mezcla de resina para resaltar en la fotografía las varillas obtenidas por el proceso de pultrusión.



Fig. (6) Se muestran las varillas de PRFV obtenidas por el proceso de pultrusión.

4.4.4 ELABORACIÓN DEL COMPOSITE DE CEMENTO PÓRTLAND.

Los composites de cemento Pórtland y fibras de vidrio “E” (GRC) desarrollados en este trabajo para evaluar sus propiedades mecánicas así como micro estructurales fueron placas (laminados delgados) de 600 x 130 x 20 mm. Tres series de composites GRC y una serie de cemento Pórtland ordinario sin reforzar (CPO) fueron preparados simultáneamente en el mismo molde para evaluar y comparar el comportamiento a flexión y evaluar la durabilidad de las fibras de vidrio “E” de todas las series. Estas tres series de composites GRC fueron:

(I) Matriz de cemento Pórtland – varillas de poliéster fumarato de bisfenol “A”.

(II) Matriz de cemento Pórtland - varillas de poliéster fumarato de bisfenol “A” recubiertas con azufre (polímero inorgánico).

(III) Matriz de cemento Pórtland - varillas de poliéster fumarato de bisfenol "A" recubiertas con asfalto oxidado.

La producción de especímenes GRC consistió en los tres pasos que a continuación se describen:

(i) Se coloca una capa delgada de mezcla de mortero fresca dentro de un molde acrílico con medidas: 600 x 130 x 20 mm. La figura (7) es ilustrativa de esta etapa.



Fig. (7) Colocación de la primera capa de mortero fresco dentro de un molde.

(ii) Se colocan 12 varillas de Polímero fibras de vidrio tipo "E" en forma unidireccional de 600 mm de longitud y 1.9 mm de diámetro dentro de la pasta de cemento con una separación de 10 mm entre cada varilla de PRFV. La figura (8) muestra la colocación de las varillas de PRFV en este caso se ilustra la colocación de las varillas recubiertas con el polímero orgánico (asfalto oxidado).



Fig. (8) Colocación de los PRFV recubiertos o sellados con Asfalto oxidado.

(iii) Posteriormente se llena el molde casi completamente con mortero fresco y se coloca una segunda serie de 12 varillas de PRFV en la misma dirección (unidireccional) que las anteriores, para finalmente cubrirlas con mezcla de Cemento Pórtland Ordinario (CPO) y se le da un acabado liso y nivelado a la superficie. En la figura (9) se ilustra un probeta terminada.



Fig. (9) Ejemplo de espécimen de un composite GRC terminado

(iv) Se cura el composite GRC a temperatura y humedad controlada por un tiempo de 24 horas.

(v) Se desmolda el espécimen GRC del molde acrílico y se le da un curado adicional sumergido totalmente en agua y a temperatura controlada (50° C) por diferentes periodos de tiempo (envejecimiento), el rango de tiempo está entre los 3 (tres) días y 180 días) para una evaluación completa de la degradación o ataque químico de los composites GRC. En la figura (10) se muestra un espécimen terminado y listo para someterse a evaluaciones mecánicas y micro estructurales.

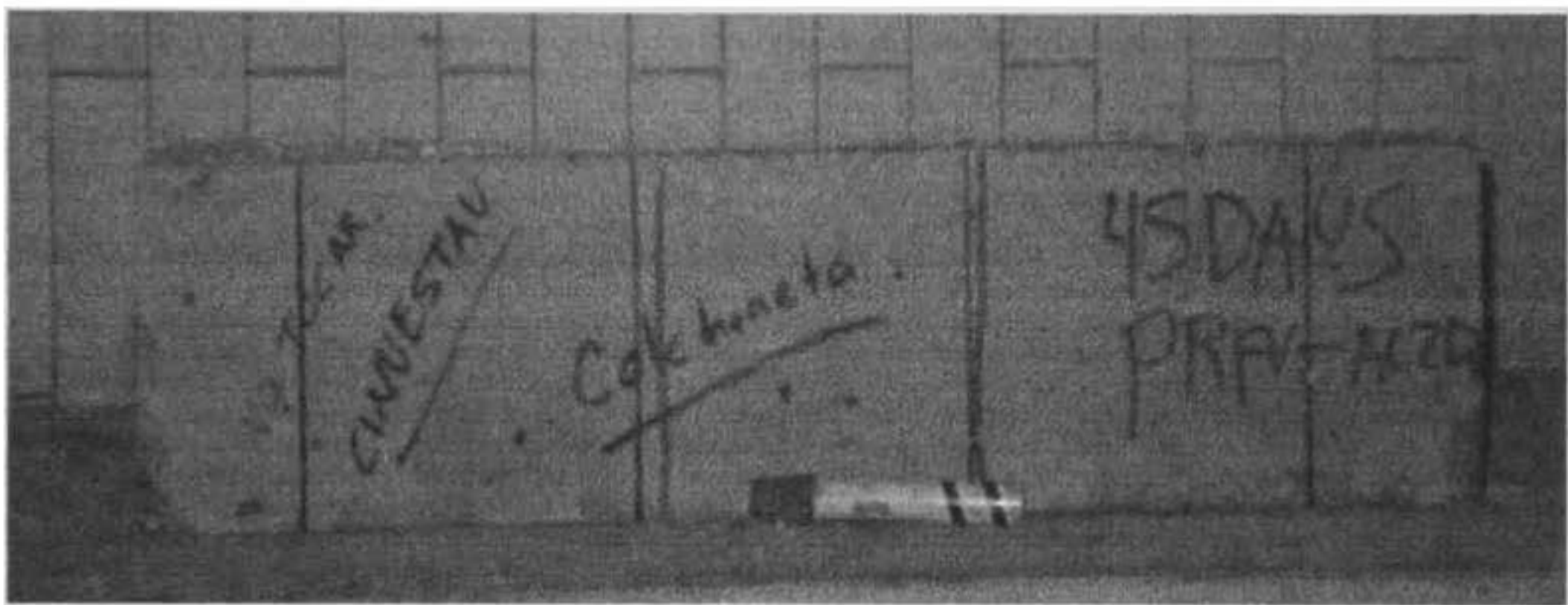


Fig. (10) Ejemplo de un composite GRC utilizando varillas de PRFV en dos capas. Para ser utilizado en las evaluaciones mecánicas y micro estructurales

4.4.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL COMPOSITE.

Se realizó la prueba de flexión en 4 puntos de acuerdo a la norma internacional ASTM C-947 [36] y se obtuvieron las curvas carga – deflexión y se calcularon tanto el límite de proporcionalidad elástico (PEL) como el modulo de ruptura (MOR). Los apoyos usados fueron diseñados para eliminar cualquier esfuerzo de torsión posible en el espécimen y eliminar cualquier fuerza en sentido horizontal. De esta manera solo carga vertical fue aplicada al espécimen. Se utilizó una máquina universal de pruebas marca Instron, la velocidad de aplicación de la carga fue de 2 mm/min y se montaron micrómetros sobre una

base magnética con una escala de 0.01 mm para medir la deflexión. De esta forma se probaron 15 especímenes por edad (3, 7, 14, 28, 45, 90 y 180 días), por cada serie de GRC y de mortero sin reforzar para obtener suficientes datos y obtener un promedio para asegurar que la evaluación sea correcta y analizar de una manera confiable la durabilidad y el comportamiento de todas las series. El tiempo máximo de envejecimiento para el análisis fue de 180 días, con la finalidad de detectar pérdida en la resistencia tanto del composite como de las varillas de fibras de vidrio “e”. La pérdida en los valores de resistencia para materiales reforzados con fibras de vidrio “e” y sumergidos en agua sucede dentro de los primeros 30 días de inmersión, las edades posteriores (envejecimiento hasta 180 días) se realizó para asegurar la durabilidad de las fibras de vidrio “e” dentro del ambiente de Cemento Pórtland y observar el comportamiento de los diferentes composites [37].

4.4.6 CARACTERIZACIÓN MICRO ESTRUCTURAL DE LOS COMPOSITES GRC USANDO VARILLAS PRFV Y SU DEGRADACIÓN QUÍMICA.

Un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental marca PHILIPS modelo XL 30 fue usado para evaluar alguna posible corrosión sobre las fibras de vidrio “e” y el ataque químico del polímero utilizado en las varillas de PRFV sobre su superficie y sobre sus recubrimientos (asfalto oxidado y azufre) provocado por los productos de hidratación del cemento y el ambiente altamente alcalino de la matriz de cemento Pórtland. La micro estructura del material también se observó. Las muestras fueron tomadas de varillas de PRFV nuevas (sin inmersión en CPO) y comparadas gradualmente con varillas de PRFV inmersas en CPO a diferentes edades (envejecimientos) en condiciones altamente básicas y saturadas en agua.

Se realizó adicionalmente un estudio de Difracción de Rayos "X" (DRX) de la matriz de cemento Pórtland que estuvo en contacto directo con las varillas de PRFV (interfase) con la finalidad de observar alguna posible formación de una nueva fase que pudiera afectar o beneficiar a los diferentes materiales. Estos análisis se realizaron tomando la pasta que estuvo en contacto directo con las varillas y posterior molienda hasta que los polvos pasaron la malla número 300.

Un difractómetro de rayos "x", marca Rigaku, modelo DMAX 2100, se utilizó para identificar las fases presentes. El patrón de difracción se obtuvo usando una radiación Cu K_{alfa} (1.5406Å) y filtrado por Ni. El barrido fue realizado con el goniómetro Rigaku a partir de 2 a 80 grados, en un rango de 2θ con 0.02 grados de intervalos de muestreo y una velocidad de escaneo de 4.8 (grados/min).

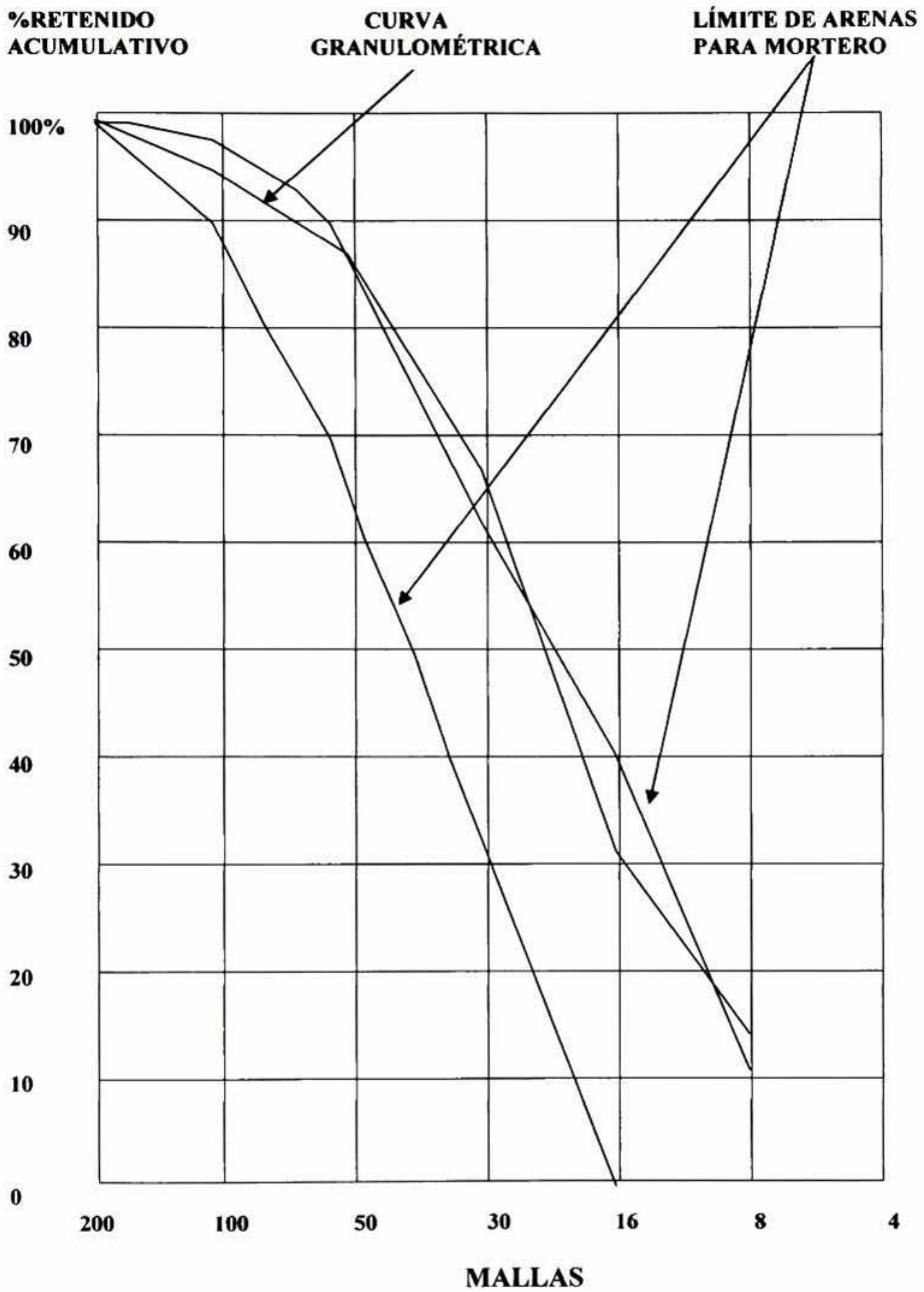
4.5 RESULTADOS Y DISCUSION.

4.5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL AGREGADO PÉTREO.

Las características físicas del agregado pétreo empleado se obtuvieron mediante las diferentes pruebas de laboratorio practicadas a éste, siguiendo las normas ASTM (American Society for Testing Materials), y Normas Oficiales Mexicanas (NOM). Esto nos permite determinar la calidad del material y conocer sus propiedades para el diseño de mezclas de cemento Pórtland. En la tabla no. 2 se muestran los resultados de las pruebas físicas del agregado pétreo.

PRUEBA FÍSICA:	RESULTADO:
1.Humedad real en arenas:	6.50%
2.Humedad de absorción en arenas:	2.57%
3.Equivalente de arena:	85%
4.Peso volumétrico seco suelto (PVSS):	1.36 grs/cm ³
5.Peso volumétrico seco varillado (PVSV):	1.41 grs/cm ³
6.Gravedad específica en arenas:	2.33 grs/cm ³
7.Densidad de la arena:	2.31 grs/cm ³
8.Material que pasa la malla 200 en arena:	6.06%
9.Sedimentación en arenas:	430 ml., Inferior a 444 ml.
10.Terrones de arcilla en la arena:	0.5% No presenta.
11.Impurezas orgánicas:	No presenta.
12.Por ciento de grava:	9%
13.Módulo de Finura	3.00
14.Por ciento de arena:	91%
15.Granulometría:	Ver gráfica 1.

Tabla 2 Pruebas Físicas realizadas al agregado pétreo utilizado en la elaboración del GRC.



GRÁFICA NO. 1 Análisis de composición granulométrica del agregado pétreo (Arenas).

DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS REALIZADAS AL AGREGADO PÉTREO.

1. **Humedad real en arenas.-** Es la humedad presente en el agregado pétreo en el momento de su almacenaje y uso.
2. **Humedad de absorción en arenas.-** Es la cantidad de agua que el material puede absorber.
3. **Equivalente de arena.-** Es la cantidad de finos plásticos presentes en el agregado pétreo, se recomienda un equivalente de arena mínimo de 80%.
4. **Peso volumétrico seco suelto.-**Es el peso del agregado pétreo en relación a su volumen en estado suelto y seco.
5. **Peso volumétrico seco varillado.-** Es el peso del agregado pétreo en relación a su volumen en estado compactado y seco.
6. **Gravedad específica en arenas.-** Es la gravedad específica del material.
7. **Densidad de arenas.-** Es la densidad del material.
8. **Material que pasa la malla 200 en arena.-** Todo aquel material que pasa la malla no. 200 no es considerado como arena.
9. **Sedimentación en arena.-** Es una prueba para conocer la cantidad de finos presentes en el agregado pétreo (arcillas, limos, etc.)
10. **Terrones de arcilla en la arena.-** Método para conocer la cantidad de terrones presentes en el material pétreo.
11. **Impurezas orgánicas.-** Se realiza con la finalidad de detectar materia orgánica presente en el agregado pétreo; se recomienda que el agregado pétreo a utilizar este libre de estas impurezas.
12. **Por ciento de grava.-** Es para conocer la cantidad de grava presente en el material.
13. **Por ciento de arena.-** Es para conocer la cantidad real de arena en el agregado fino.

14. Modulo de finura.- Es una relación que nos sirve para conocer el tamaño promedio del material.

15. Granulometría.- Es la curva de los diferentes tamaños presentes y sus porcentajes correspondientes, para conocer todas las variaciones de tamaños y sus cantidades en el material pétreo a utilizar.

INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS.

El material pétreo se considera adecuado para su uso en mezclas de cemento Pórtland debido a los resultados obtenidos en las pruebas anteriores. De estas pruebas se puede constatar la calidad del material, por ejemplo su granulometría se encuentra dentro del rango permitido (gráfica número 1), saliendo ligeramente de este rango por tramos muy pequeños lo que se considera que presenta una granulometría muy buena. En cuanto a materia orgánica se puede constatar que ésta no existe y esto también hace que el material sea propio para su uso con el cemento debido a que es bien conocido que la presencia de materia orgánica en mezclas de cemento daña su resistencia y la interpretación de los resultados obtenidos. El equivalente de arena obtenido así como las otras pruebas físicas cumple con los requisitos para su uso como agregado pétreo en sistemas de cemento Pórtland.

4.5.2 AGUA.

En este trabajo se utilizó agua potable de la red de distribución de la ciudad de Querétaro, Querétaro, México.

4.5.3 CEMENTO UTILIZADO.

En la tabla número 3 se muestran los resultados de los estudios realizados al cemento utilizado, de acuerdo con las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), así como las normas internacionales reguladas por el American Society and Testing for Materials (ASTM).

Material Analizado:	Cemento Pórtland Puzolánico.
Fabricante:	Cementos Mexicanos (CEMEX).
Uso:	Fabricación de elementos estructurales.
ESTUDIOS REALIZADOS:	
PRUEBA:	RESULTADO:
Consistencia Normal:	30%
Tiempo de fraguado del cemento hidráulico por medio de las agujas de Gillmore:	Fraguado Inicial: 3 horas Fraguado Final: 6.5 horas

TABLA (3) Informe de calidad del cemento.

4.5.4 RESULTADOS DE LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE LAS VARILLAS DE PRFV.

Las varillas utilizadas para la elaboración de los diferentes composites GRC fueron evaluadas a tensión utilizando varillas de 1.9 mm de diámetro y 600 mm de longitud. En la figura (11) se muestra una varilla cuando es sometida a esta prueba.

Los resultados a tensión obtenidos son altamente positivos debido a que supera las resistencias de muchos aceros y materiales utilizados como refuerzos y estos se debe a la gran cantidad de fibras de vidrio que conforman un roving. De aquí se puede apreciar que las varillas fabricadas son aptas para su uso en laminados GRC.

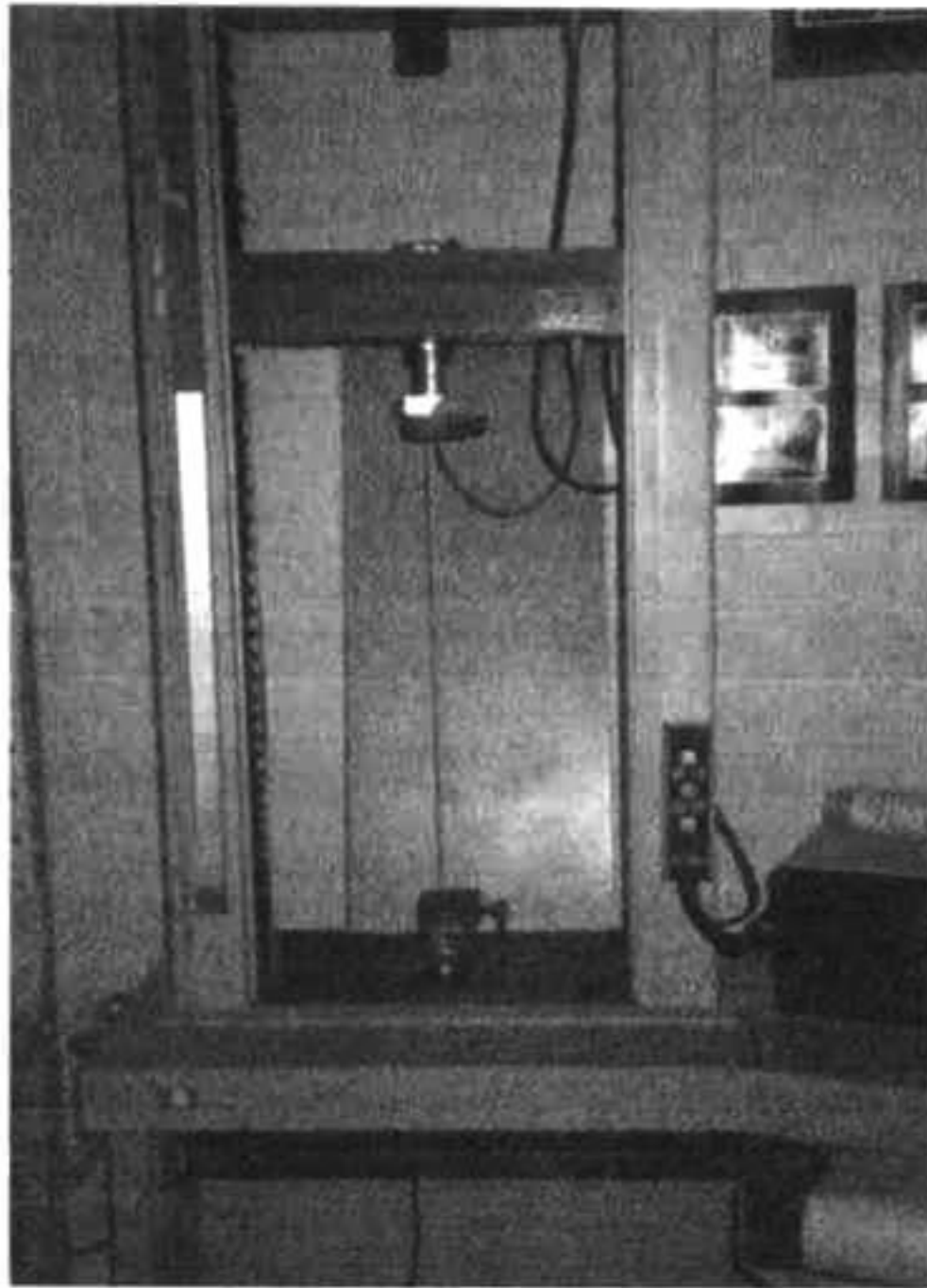


Fig. (11) Evaluación de la resistencia a la tensión de una varilla de PRFV.

La resistencia a la tensión obtenida por esta varilla fue de: **10,582.01 Kg/cm²**.

Este valor es mucho mayor cuando se compara con los aceros comerciales utilizados en la industria de la construcción como puede apreciarse en la figura (12).

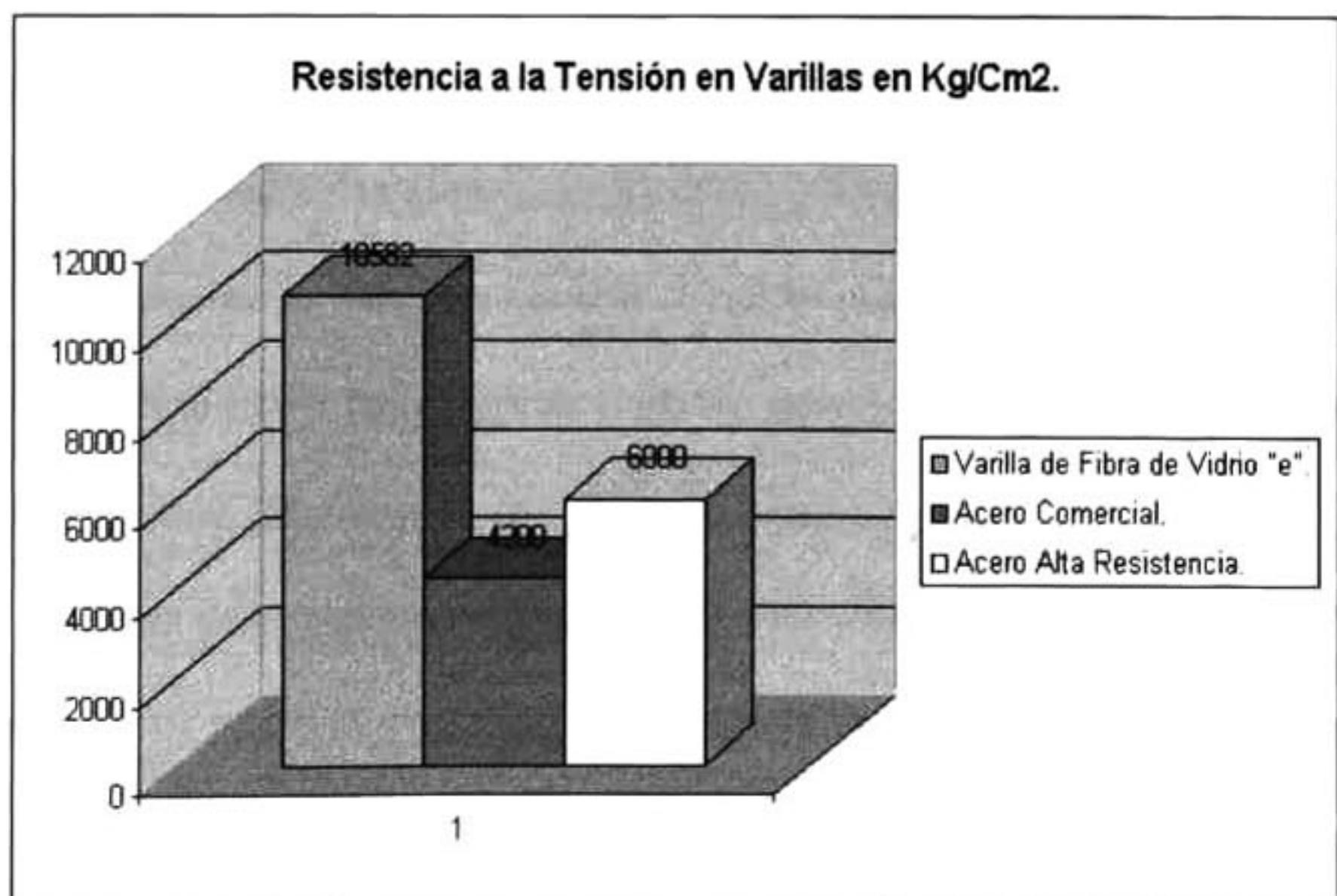


Fig. (12) Comparación de la resistencia a la tensión entre las varillas de PRFV y acero.

4.5.5 PROPIEDADES MECANICAS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS A LAS TRES SERIES DE COMPOSITES GRC Y A LA SERIE DE MORTERO SIN REFORZAR.

4.5.5.1 CURVAS CARGA – DEFLEXIÓN.

La durabilidad de los composites GRC fue evaluada a través de sus propiedades mecánicas, en específico la resistencia o el esfuerzo de flexión. El comportamiento a flexión en una viga (laminado de sección delgada) y su respectiva prueba es importante para muchas aplicaciones, y con una selección apropiada del claro, profundidad y configuración del refuerzo; la prueba de la viga puede ser usada para demostrar el efecto y durabilidad de las fibras de vidrio tipo “e” y/o de las varillas de PRFV, así como el tipo de fracturas micro y macro grietas (las cuáles están relacionadas por esfuerzos de tensión y compresión). En los composites GRC el mortero soporta los esfuerzos de compresión, mientras que las propiedades y orientación de las varillas influyen en los esfuerzos de tensión. Las curvas típicas carga – deflexión para composites de cementos reforzados con fibras (FRC) han sido reportadas extensivamente [38,39,40,41], sin embargo, en la presente investigación se encontró y reporta una nueva porción en las curvas carga – deflexión. El comportamiento a flexión de las curvas carga – deflexión para un mortero sin reforzar se muestra en la figura (13). Los valores de resistencia se incrementan con el tiempo, de 3 días hasta los 28 días, posteriormente el envejecimiento a las muestras continúa pero los valores de resistencia y su comportamiento son muy similares y su comportamiento es constante, esto era de esperarse debido a la forma de evolución de la resistencia del concreto o cemento Pórtland. Con la intención de apreciar mejor la evolución de la resistencia y el comportamiento de la curva para un material de cemento sin reforzar las escalas en los dos ejes, tanto vertical como horizontal fueron reducidas.

PROPIEDADES A FLEXION DE UNA SECC. DELGADA DE CEMENTO PORTLAND.

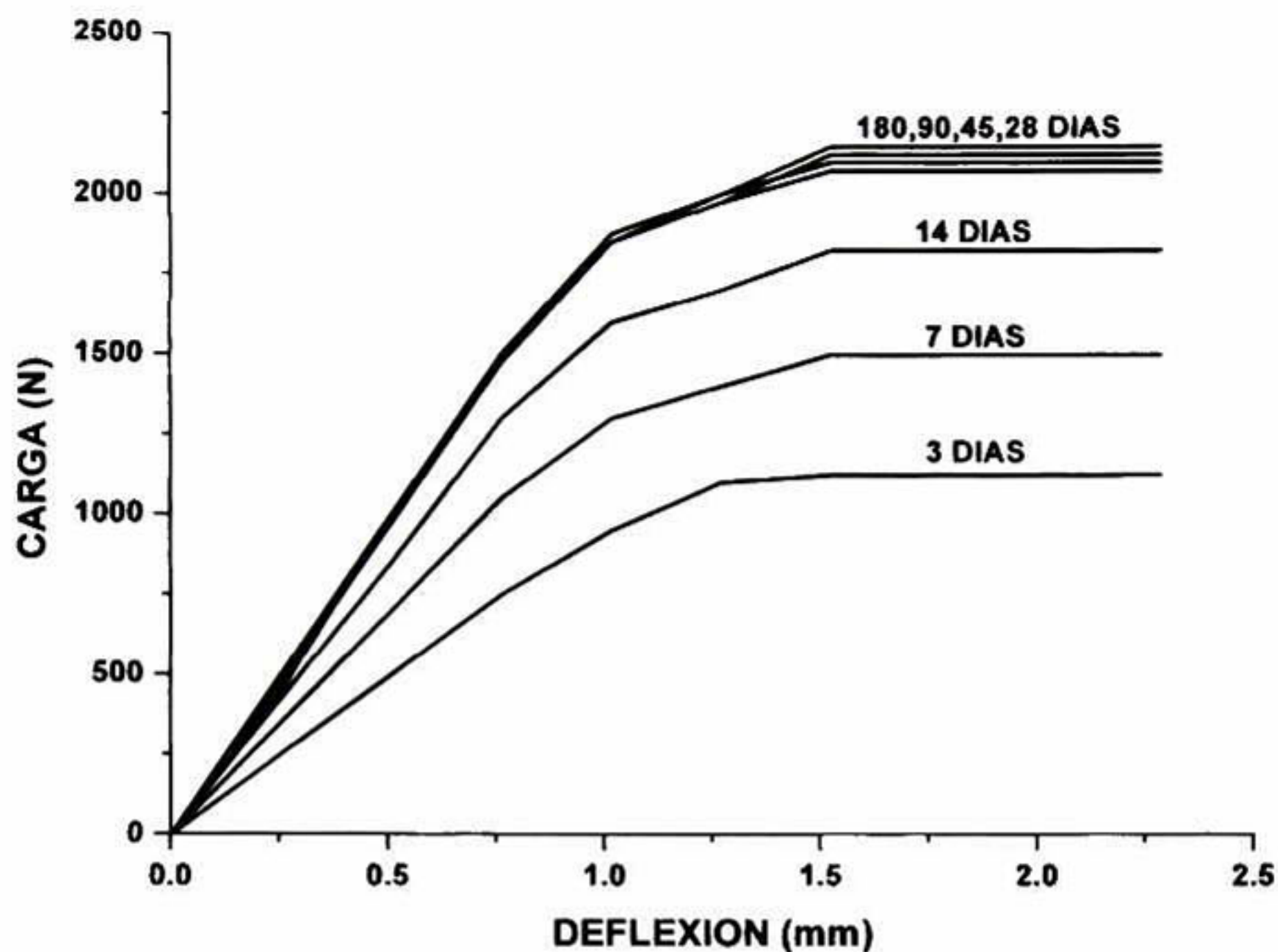


Fig. (13) Curvas carga – deflexión para un mortero sin reforzar (comportamiento y evolución).

Estas curvas carga – deflexión son típicas de un material cerámico. La mayoría de los cerámicos a temperatura ambiente e intermedia para cargas cortas, tienen un comportamiento elástico sin deformación plástica hasta su fractura. Esto se conoce como fractura frágil y es una de las características de los materiales cerámicos para ser considerados en el momento de su diseño y aplicaciones estructurales [42].

La Figura (14) muestra las propiedades a flexión de componentes de sección delgada de Cemento Pórtland Ordinario – varillas de polímero reforzado con fibras de vidrio (CPO – PRFV), en donde se puede apreciar la evolución en resistencia a edades tempranas (inferiores a 14 días); a partir de los 28 días de edad y hasta los 180 días de envejecimiento

el comportamiento del material y la resistencia es similar, es decir, que la resistencia a flexión no decrece, por tal motivo se puede inferir que no hubo destrucción de las fibras de vidrio tipo "E" en las varillas de PRFV.

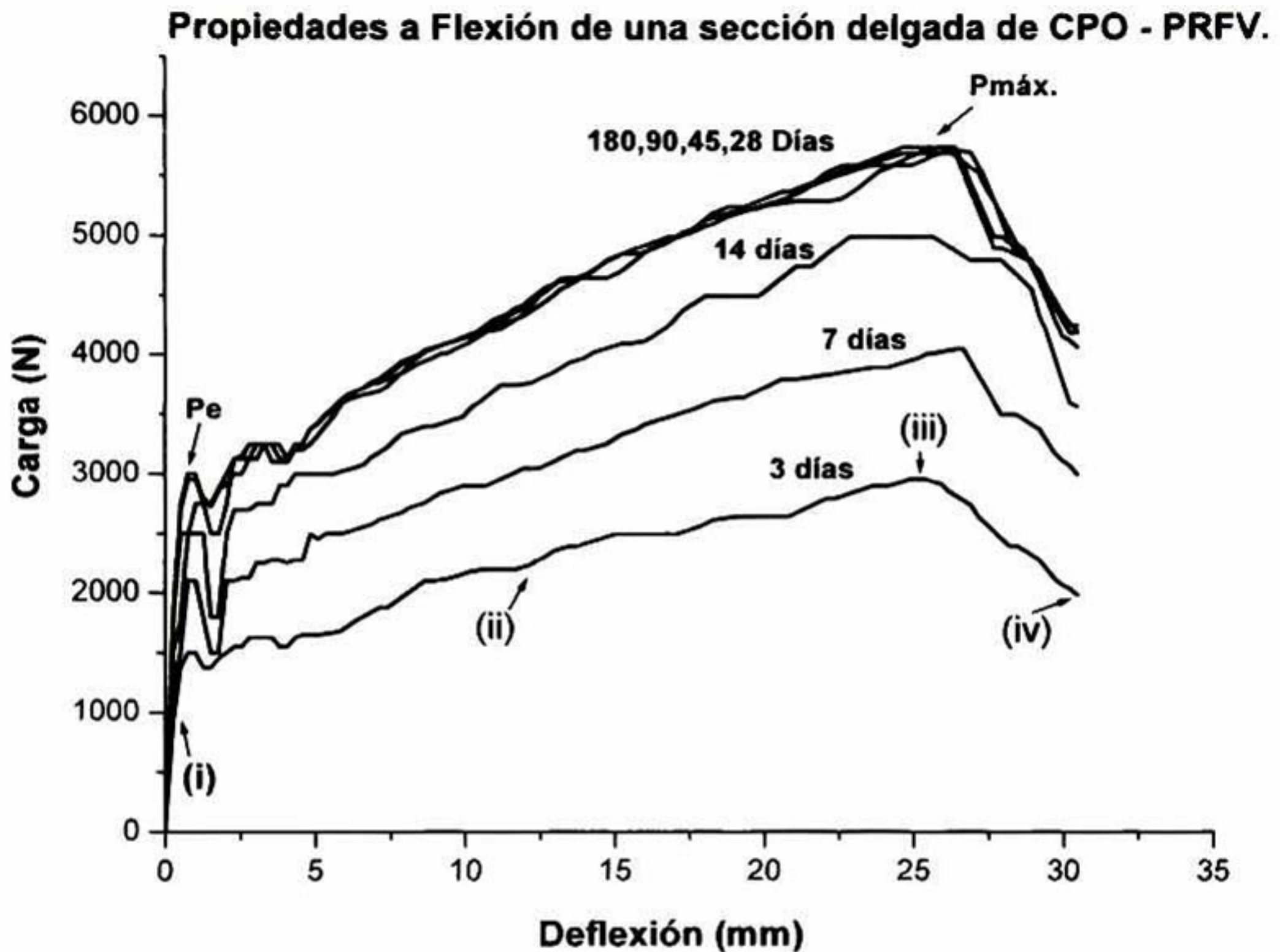
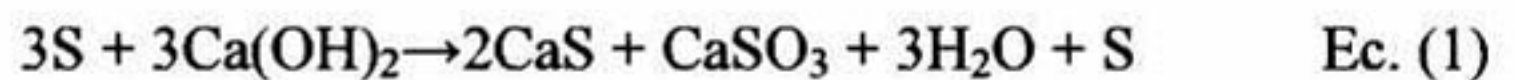


Fig. (14) Curvas Carga – Deflexión para un composite cemento Portland ordinario y varillas de poliéster reforzado con fibras de vidrio a diferentes edades.

En esta figura puede apreciarse que las curvas obtenidas son típicas de un material compuesto base cemento; en estas curvas fácilmente pueden identificarse las siguientes partes: (i) Una porción inicial donde no se presenta agrietamiento estructural (antes del límite de proporcionalidad elástico PEL o primera grieta. (ii) Una región de agrietamiento múltiple donde se desarrollan grietas y su ancho se incrementa conforme aumenta la carga (después del punto en la curva carga – deflexión donde se desvía de la linealidad, después

de la primera grieta). (iii) una región en donde se presenta la carga máxima (punto de la curva de donde se obtiene el valor de la carga para el cálculo del módulo de ruptura MOR). Finalmente (iv) una porción en donde ocurre la falla ya sea debido a la falla del mortero en compresión o a la falla de la varilla.

La figura (15) muestra las curvas carga – deflexión de composites de CPO – Varillas de PRFV recubiertas con el polímero inorgánico (azufre). El azufre brinda una barrera física contra el ataque alcalino de la superficie del poliéster bisfenol “A” de las varillas de PRFV, de esta manera la superficie del polímero y las fibras están aún más protegidas del ataque químico aumentando la durabilidad del sistema compuesto cemento Pórtland varillas de fibras de vidrio tipo “e”. Adicionalmente, el recubrimiento de azufre provee también una posible barrera química contra álcalis tales como Ca(OH)_2 , NaOH , KOH , dependiendo del tiempo, humedad, saturación en agua y temperatura. Acorde con [43] la posible reacción química se muestra a continuación:



De acuerdo a la Ec. (1) pero considerando que el azufre fue utilizado como recubrimiento delgado es posible que los productos de reacción cristalinos no representen ningún daño en la interfase. Los monómeros orgánicos son costosos y las técnicas de polimerización complicadas. Por el contrario, el azufre es barato y fácilmente disponible; de aquí que se han realizado diferentes estudios azufre – concreto de cemento Pórtland que ya han sido reportados [43]. En estas curvas carga – deflexión (figura 15) se puede apreciar la evolución de la resistencia del composite GRC para este grupo particular de muestras. Entonces a partir de los 28 días (cuando la matriz de cemento Pórtland ordinario alcanza su máxima resistencia) y hasta los 180 días no hubo ningún cambio significativo en el comportamiento a flexión.

Propiedades a flexión de secc. delgadas de CPO-PRFV-S.

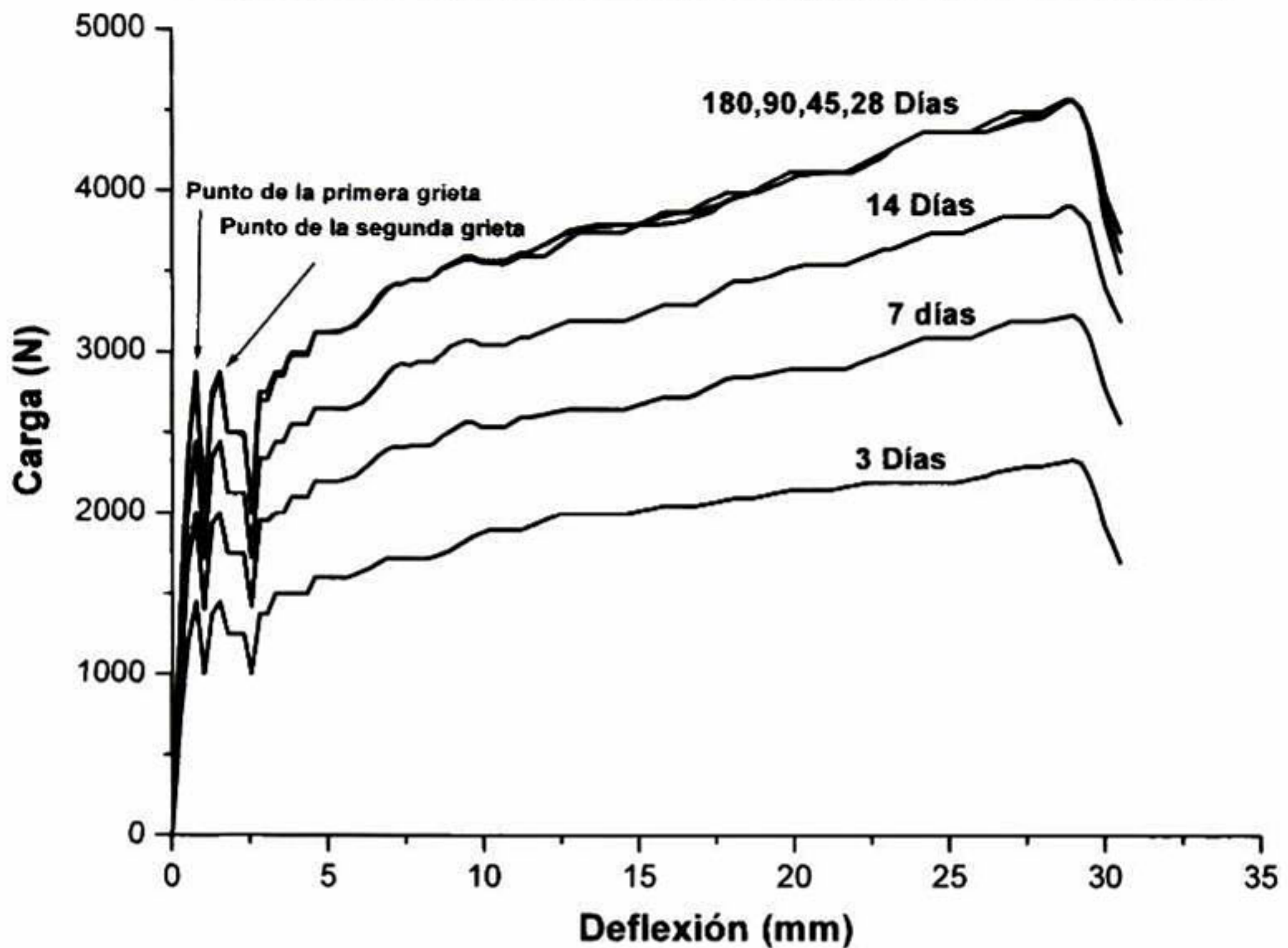


Figura (15) Curvas carga – deflexión de composites de CPO – Varillas de PRFV recubiertas con el polímero inorgánico (azufre).

Estas curvas carga – deflexión muestran un comportamiento especial para este tipo de materiales que nunca ha sido reportado en la literatura; un segundo pico casi idéntico al primer pico (Punto de la primera grieta). Este hecho nunca se ha mostrado por otros cementos reforzados con fibras (FRC), estos solo han mostrado el pico de la primera grieta, definido como la primera desviación de la linealidad de la curva carga – deflexión del composite, aquí se presenta una caída negativa en la curva la cuál se mantiene negativa o cambia a positiva dependiendo del comportamiento del material. Algunos investigadores [39] han sugerido que el tipo de superficie del refuerzo (fibras o varillas), cambia la

propagación de la grieta de la matriz y puede ser responsable de un incremento en la capacidad de soportar esfuerzos de tensión, de aquí se puede explicar que la sensibilidad del esfuerzo de la primera grieta esta determinado por el tipo de superficie específica, sin embargo, estos investigadores han mencionado que se requiere de investigaciones adicionales para comprender mejor esta hipótesis.

En el presente trabajo, se sugiere que el punto de la primera grieta puede ser atribuido al desarrollo de una región de múltiple agrietamiento, la cuál esta directamente relacionada con la interfase del azufre y de la varilla de PRFV. El segundo pico puede ser atribuido a la interfase entre el azufre y la matriz de cemento Pórtland.

La figura (16) muestra las curvas carga – deflexión para la serie de CPO – Varillas de PRFV utilizando asfalto oxidado como recubrimiento y/o sellador (recubrimiento orgánico).

De la misma manera que para el composite de cemento reforzado con varillas de PRFV sin recubrimiento (figura 14), el comportamiento de las curvas carga – deflexión mostrado en la figura (16) para las varillas selladas con asfalto oxidado es muy similar, así como la evolución de la resistencia con relación al tiempo. Para edades mayores a 28 días y hasta los 180 días no hubo cambio significativo en los valores de la resistencia, y en el comportamiento de las curvas carga – deflexión.

El asfalto oxidado tiene la ventaja de ser un adhesivo; y tiene una mayor viscosidad comparado con otros asfaltos. Esto es muy importante porque se obtiene una mejor interacción (interfase) entre las varillas y la matriz de cemento Pórtland.

Otra característica muy importante es su resistencia a la penetración de la humedad y del agua y además no es atacado por álcalis, tiene una excelente resistencia a ambientes básicos.

Propiedades a flexión de una secc.delgada de CPO-PRFV y Asfalto Oxidado.

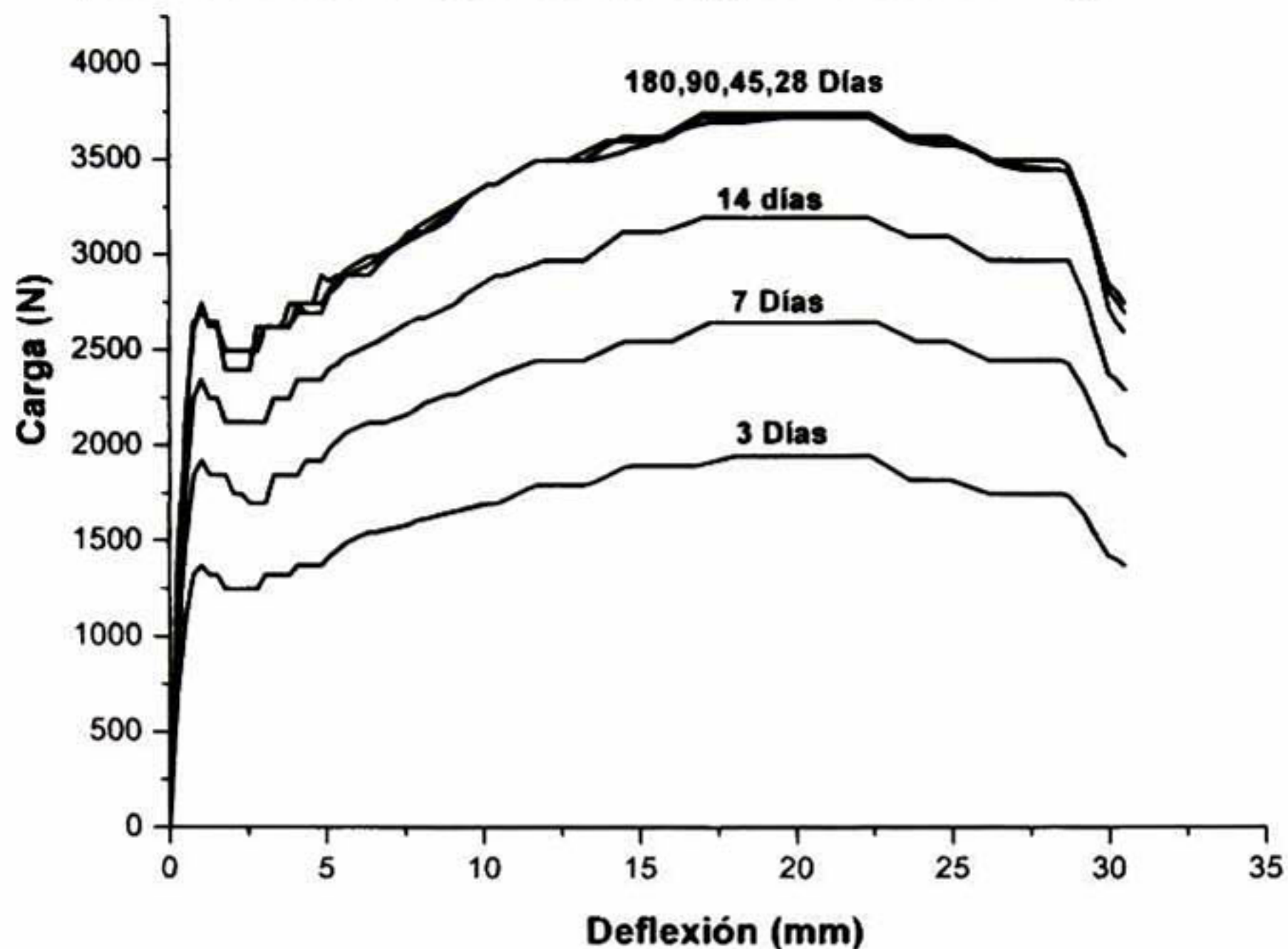


Figura (16) Curvas carga – deflexión para el composite de cemento Portland reforzado con varillas de PRFV recubiertas y/o selladas con asfalto oxidado (recubrimiento orgánico).

4.5.5.2 CURVAS DEL LÍMITE DE PROPORCIONALIDAD ELÁSTICO Y DEL MODULO DE RUPTURA.

Como es bien sabido, el límite de proporcionalidad elástico (PEL), indica el esfuerzo en el cual la matriz de cemento falla, este esfuerzo se calcula con la carga obtenida en el punto donde la curva se desvía de la linealidad en las curvas carga – deflexión.

El límite de proporcionalidad elástico se calcula como sigue:

$$PEL = P_e L / b d^2 \quad (\text{MPa}) \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde: P_e = Fuerza en el punto en el cual la curva fuerza – deflexión se desvía de la linealidad, (N).

L = Longitud entre apoyos (claro), en este caso en particular, $L = 450$ mm.

b = Ancho del espécimen, en este caso particular, $b = 130$ mm.

d = Espesor del espécimen, en este caso particular, $d = 20$ mm.

La figura (17) muestra las curvas PEL, para todas las series de composites GRC y su comportamiento en relación al tiempo. Estas curvas de los composites GRC muestran una diferencia en relación al tiempo y una clara evolución de la resistencia con el tiempo antes de los 45 días, después de esta edad un valor casi constante se observa para todas las series de composites, lo cuál indica que la matriz de cemento Pórtland ha desarrollado todas sus fases cristalinas alcanzando su máxima resistencia. Adicionalmente, estos valores de PEL constantes muestra que la zona elástica de las curvas carga – deflexión permanecen sin cambios significativos. Por lo tanto, se considera que el comportamiento a flexión respecto al tiempo no cambia y el comportamiento elástico del material después de 45 días permanece constante con el tiempo.

En la figura (17) también puede observarse, como la serie de composites de CPO- PRFV sellada con asfalto oxidado exhibe el esfuerzo de límite de proporcionalidad elástico (PEL) más bajo de todas las series de composites de matriz de cemento Pórtland, mientras que los esfuerzos del límite de proporcionalidad elástico (PEL) mayores los presenta la serie del composite de CPO – PRFV sin recubrimiento. Esto puede atribuirse a las diferentes interfaces entre la matriz cristalina del cemento Pórtland (CPO) y las varillas de refuerzo (PRFV's).

PEL DE TODAS LAS SERIES DE COMPOSITOS.

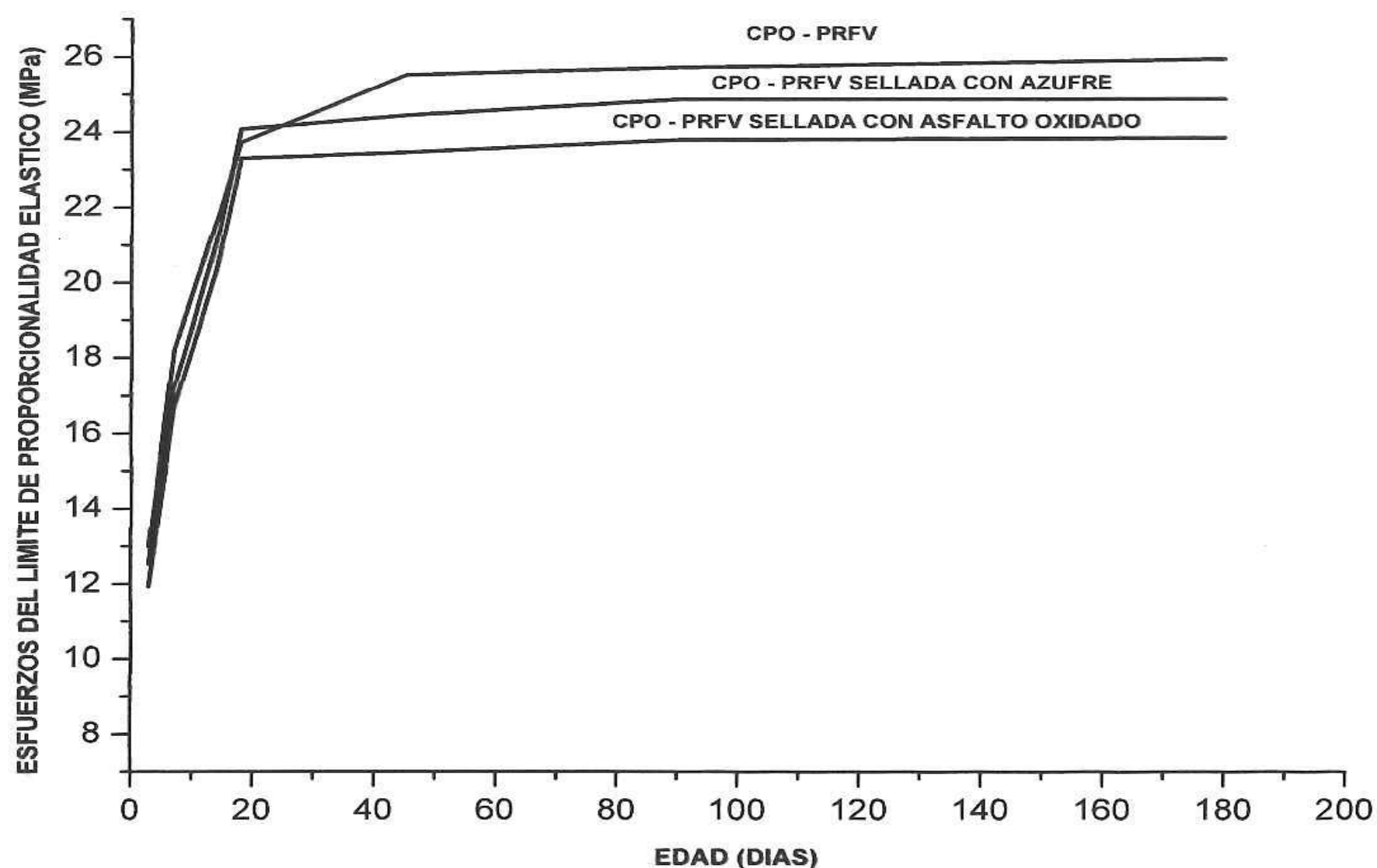


Figura (17) Curvas de los esfuerzos del Límite de Proporcionalidad Elástico (PEL) de las diferentes series de composites GRC y su comportamiento con el tiempo.

La resistencia a flexión se define como el esfuerzo de tensión máximo al momento de la falla y frecuentemente es referido como Modulo de Ruptura (MOR).

Los valores del Modulo de Ruptura (MOR) se calcularon para verificar la durabilidad de las diferentes series de composites GRC.

El Modulo de Ruptura se calculo como se indica en la ecuación (3):

$$MOR = P_{max}L/bd^2 \quad (MPa) \quad Ec.(3)$$

Donde: P_{max} = La máxima fuerza alcanzada por el espécimen (N).

L = Longitud entre apoyos (claro), en este caso en particular, $L = 450$ mm.

b = Ancho del espécimen, en este caso particular, $b = 130$ mm.

d = Espesor del espécimen, en este caso particular, $d = 20$ mm.

En la figura (18) se muestran las curvas del Modulo de Ruptura (MOR) de todas las series de composites GRC. En cada una de las series se aprecia que a edades tempranas se presenta una evolución de los esfuerzos hasta los 45 días, después de esta edad, cada uno de sus respectivos valores de MOR permanece sin cambio significativo lo que refleja una estabilidad en los esfuerzos elásticos de flexión, y por lo tanto, una estabilidad de cada uno de los composites de cemento Pórtland; como resultado de esto los esfuerzos de tensión para cada una de las series no cambia (no hay decremento en los esfuerzos de tensión), esto puede atribuirse a la durabilidad de las fibras de vidrio tipo “e” debido a los recubrimientos protectores (orgánicos, inorgánicos, o bien orgánico-inorgánico).

Adicionalmente, en esta figura puede verse una diferencia en esfuerzos apreciable entre todos los composites y la matriz de cemento Pórtland sin reforzar, la cuál se utilizo como referencia de un material cerámico; diferencia que puede atribuirse a los efectos beneficios del refuerzo y los cuales varían dependiendo del tipo de superficie de lisa, más lisa o cristalina y sus respectivas interfaces con la matriz de cemento Pórtland. El composite de cemento Pórtland reforzado con varillas de PRFV sin sellar mostró los valores más altos de Modulo de Ruptura (MOR) de todas las series.

Tomando en consideración los resultados obtenidos de las curvas carga – deflexión, el límite de proporcionalidad elástico (PEL) y el Módulo de Ruptura (MOR) se puede concluir de la caracterización mecánica que el composite de cemento Pórtland reforzado con varillas de fibras de vidrio tipo “e” es el mejor de todos los composites estudiados debido a una transferencia más efectiva de la carga a la matriz, debido a una mejor adherencia o interfase.

COMPORTAMIENTO DE TODAS LAS SERIES DE COMPOSITOS (MOR vs. EDAD)

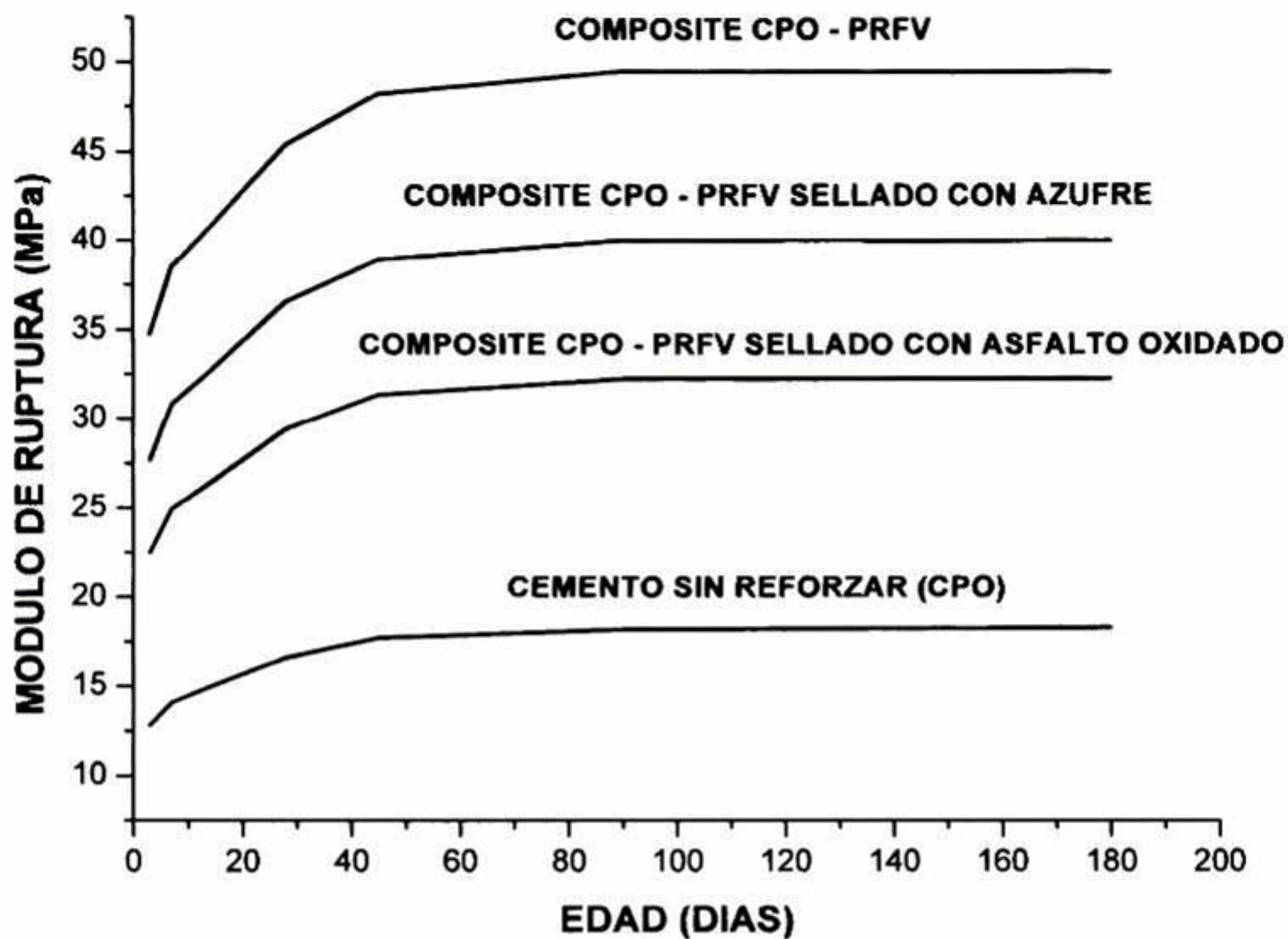


Fig. (18) Análisis de la evolución del módulo de ruptura (MOR) de los diferentes composites de cemento Pórtland obtenidos.

4.5.6 CARACTERIZACION MICRO ESTRUCTURAL.

4.5.6.1 Durabilidad de las varillas de poliéster reforzadas con fibras de vidrio tipo “e” embebidas en la matriz de cemento Pórtland.

La principal deficiencia de las resinas poliéster es su escasa o nula resistencia a los álcalis debido a que los enlaces éster son susceptibles a la hidrólisis en presencia de bases, sin embargo, si las resinas poliéster se modifican con la adición de algunos grupos químicos como: glicol, trimetilpentanediol, fumarato de bisfenol “A”; su resistencia química y al agua se incrementan considerablemente, lo cuál es muy importante para aplicaciones en la industria de la construcción como para equipos resistentes a la corrosión. La resistencia más alta contra álcalis se obtiene con las resinas poliéster bisfenólicas, y conforme la temperatura se incrementa los enlaces químicos se vuelven más fuertes, aumentando su durabilidad en ambientes alcalinos. Otra ventaja importante de la fabricación de varillas de poliéster bisfenólicas es su bajo costo cuando se compara con varillas o productos que utilizan resinas epóxicas y vinilésteres. Finalmente, la relación de ácidos saturados y de ácidos insaturados, determina la densidad de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, lo cuál genera que se mueva el módulo de flexión de la resina de muy rígido a muy flexible [44,45].

La durabilidad y resistencia de la resina poliéster insaturada con fumarato de bisfenol fue evaluada por medio de microscopia electrónica de barrido, a diferentes edades y en condiciones altamente básicas (cemento Pórtland) y saturadas completamente en agua a temperatura constante. Cuando un polímero del tipo poliéster insaturado se somete a estas condiciones a muy tempranas edades se destruye, lo cuál se aprecia físicamente por fisuras, grietas, cavidades y total rompimiento de los enlaces ésteres provocando la destrucción

total de la superficie del polímero y de la masa del mismo, lo cuál provocaría que los álcalis del cemento Pórtland destruyeran las fibras de vidrio tipo “e”

En la figura (19), se puede apreciar un poliéster insaturado del tipo ortoftálico, el cuál fue destruido en pocos días por la acción del cemento Pórtland.

Pasta de cemento reaccionando con el poliéster insaturado y la fibra de vidrio.

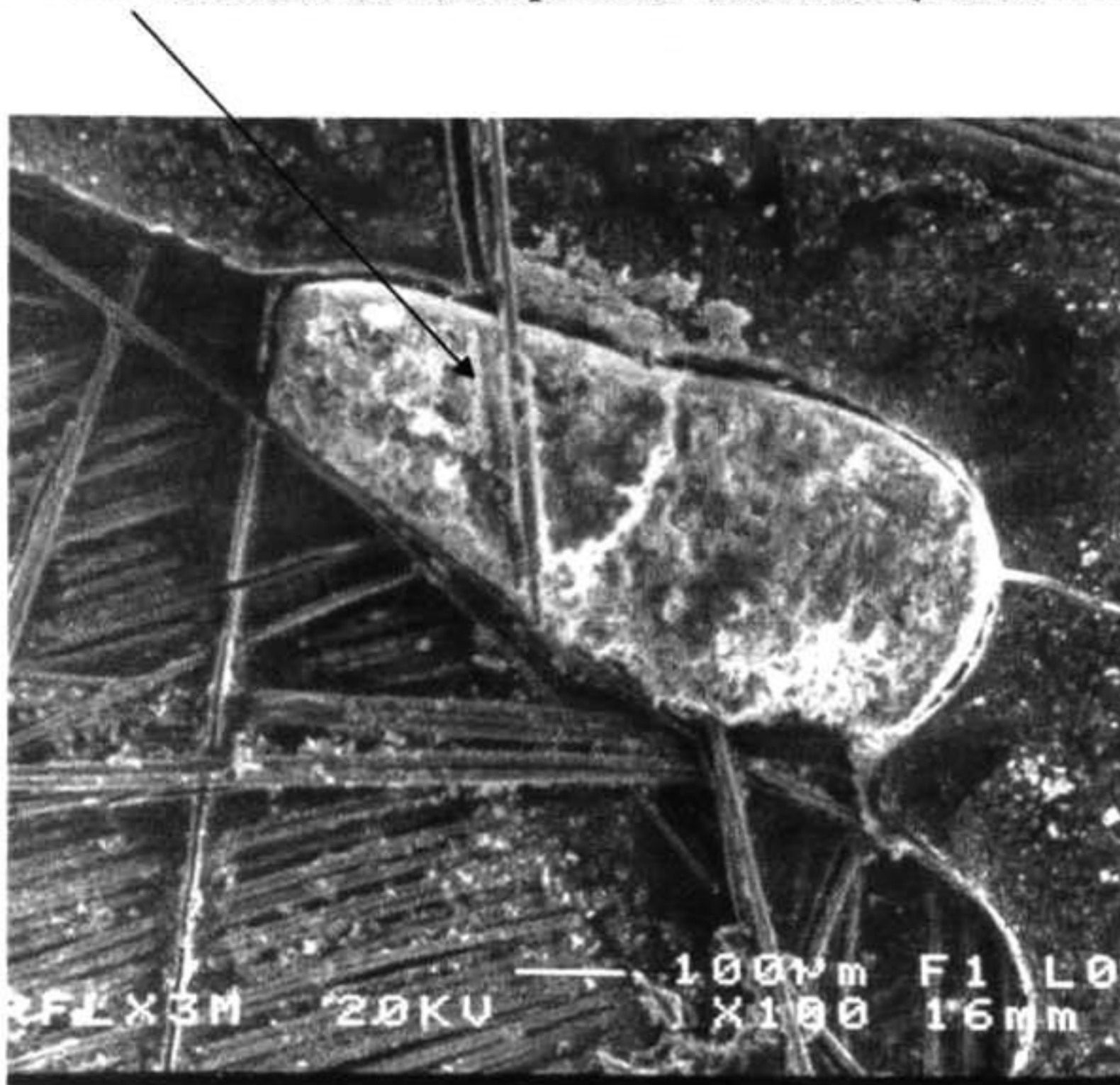


Figura (19) PRFV a 14 días de inmersión en la pasta de cemento X 100. Poliéster ortoftálico.

En la figura (20) se muestra el mismo poliéster embebido por un periodo de 90 días, en esta figura se ve un rompimiento total de las cadenas poliméricas y/o del polímero que va desde la superficie a la masa, provocando que el cemento Pórtland ataque completamente a las fibras de vidrio tipo “e” como se puede observar en las figuras (21) y (22)

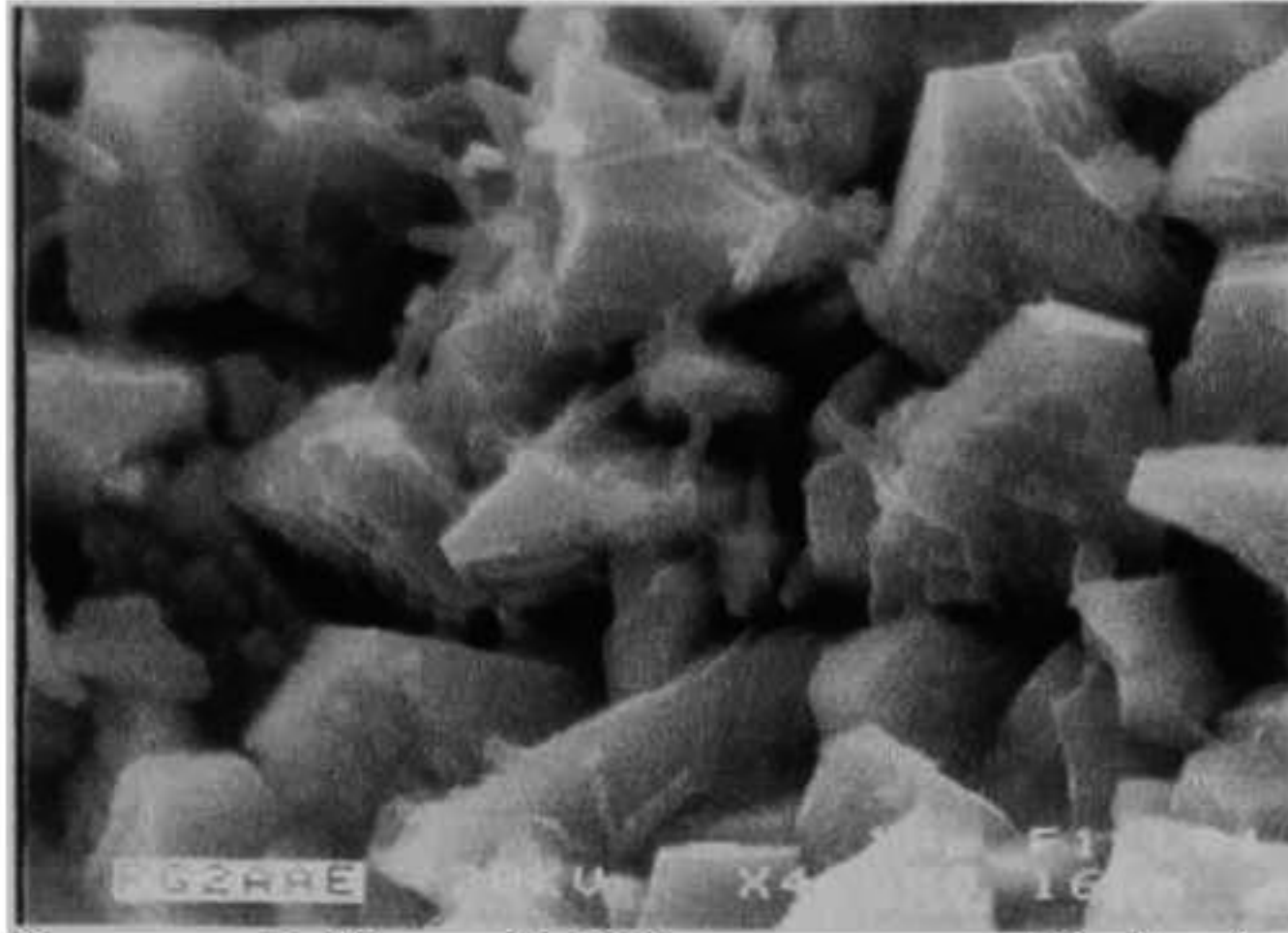


Figura (20) Poliéster ortoftálico embebido en cemento Pórtland por un periodo de 90 días.

Este análisis preliminar se realizó para tener un estándar de referencia y realizar de una manera eficiente la evaluación del ataque químico de la resina poliéster con fumarato de bisfenol y por lo tanto la durabilidad y resistencia de las varillas utilizadas.

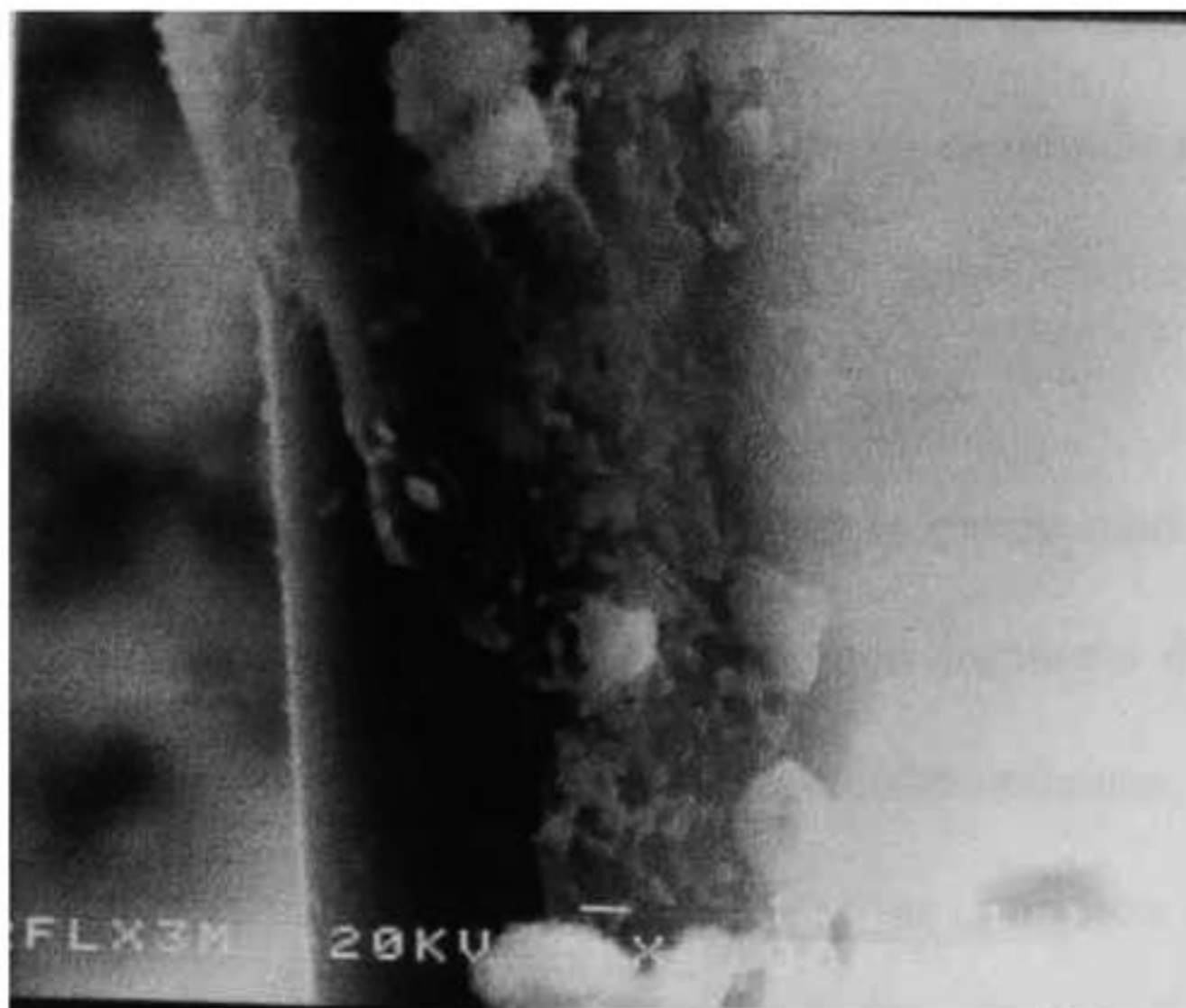


Figura (21) Fibra de Vidrio tipo “e” mostrando en su superficie cristales de cemento Pórtland.

Después de que las fibras de vidrio tipo “e” han estado en contacto directo con los cristales del cemento Pórtland y principalmente los hidróxidos, las fibras de vidrio se destruyen como se puede apreciar claramente en la figura (22).

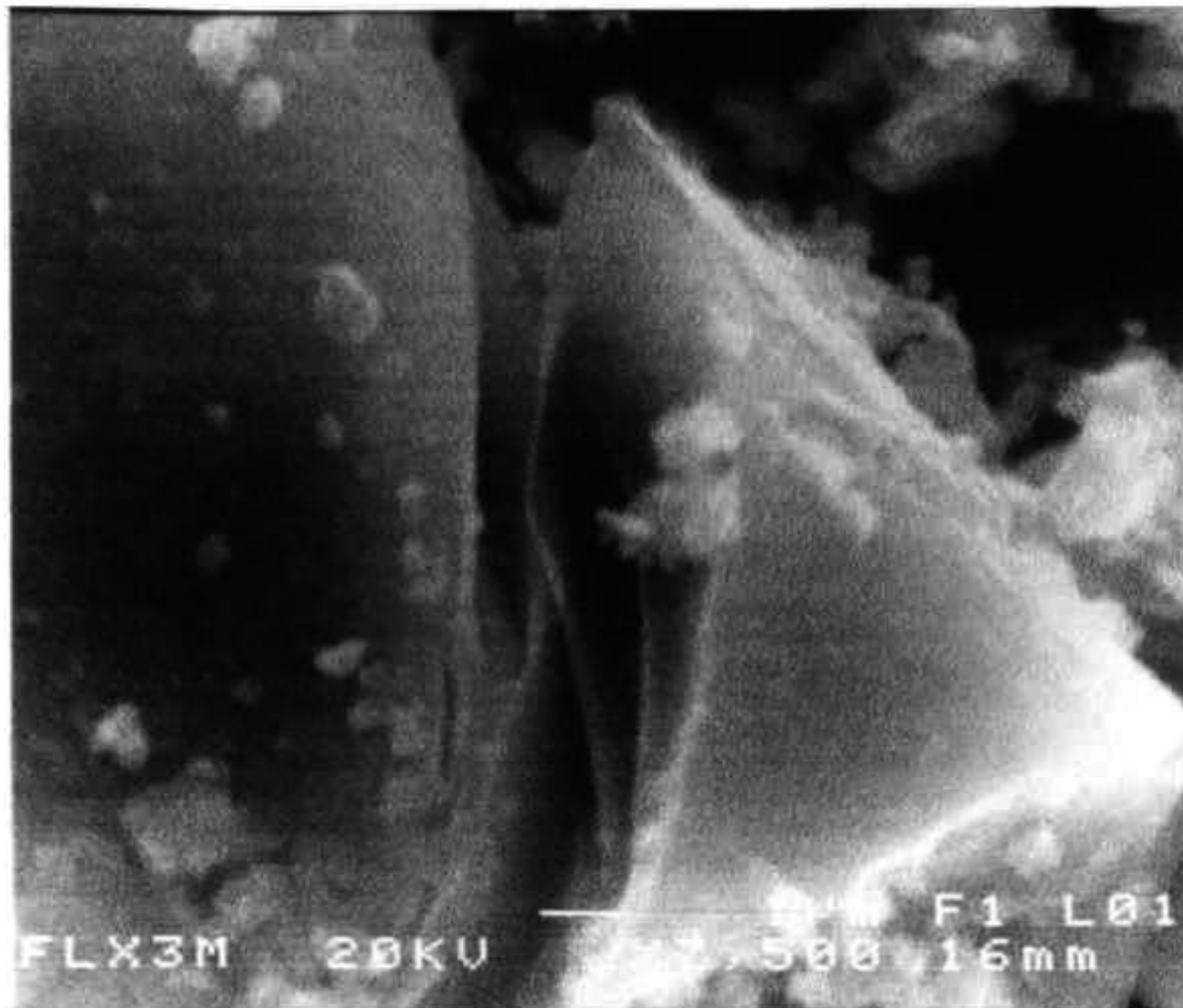


Figura (22) Rompimiento de los enlaces Si-O-Si de la fibra de vidrio “e” provocado por los álcalis del cemento, este rompimiento de enlaces produce el rompimiento del vidrio.

Por lo tanto, en los plásticos reforzados es la resina la que proporciona la resistencia a la corrosión. Cuando una resina como la anterior se deteriora es debido a la descomposición química del plástico. En una resina poliéster la hidrólisis puede causar tal descomposición atacando y rompiendo las ligaduras ésteres.

La estructura molecular entonces es la clave para elegir un determinado polímero para una cierta aplicación. En el caso de las resinas poliéster con fumarato de bisfenol como la utilizada para la fabricación de las varillas para el refuerzo del cemento, mortero o concreto, tiene una diferencia significativa respecto de las otras resinas poliéster (como la orfoftálica que se utilizó en el estudio preliminar y como estándar), esta diferencia es muy significativa porque las resinas bisfenólicas tienen menos ligaduras ésteres y contiene muchas ligaduras etéreas las cuales son especialmente resistentes a la hidrólisis, adicionalmente contiene anillos aromáticos lo cuál mejora su resistencia al agua y a la humedad. Por esta razón se

selecciono este polímero para fabricar las varillas de fibras de vidrio tipo “e” y utilizarlas como refuerzo en matrices de cemento Pórtland.

A continuación se muestran las micrografías del análisis por microscopia electrónica de barrido, en ellas se hace un seguimiento del envejecimiento del polímero y del PRFV dentro de la matriz de cemento Pórtland y se observa su durabilidad y resistencia.

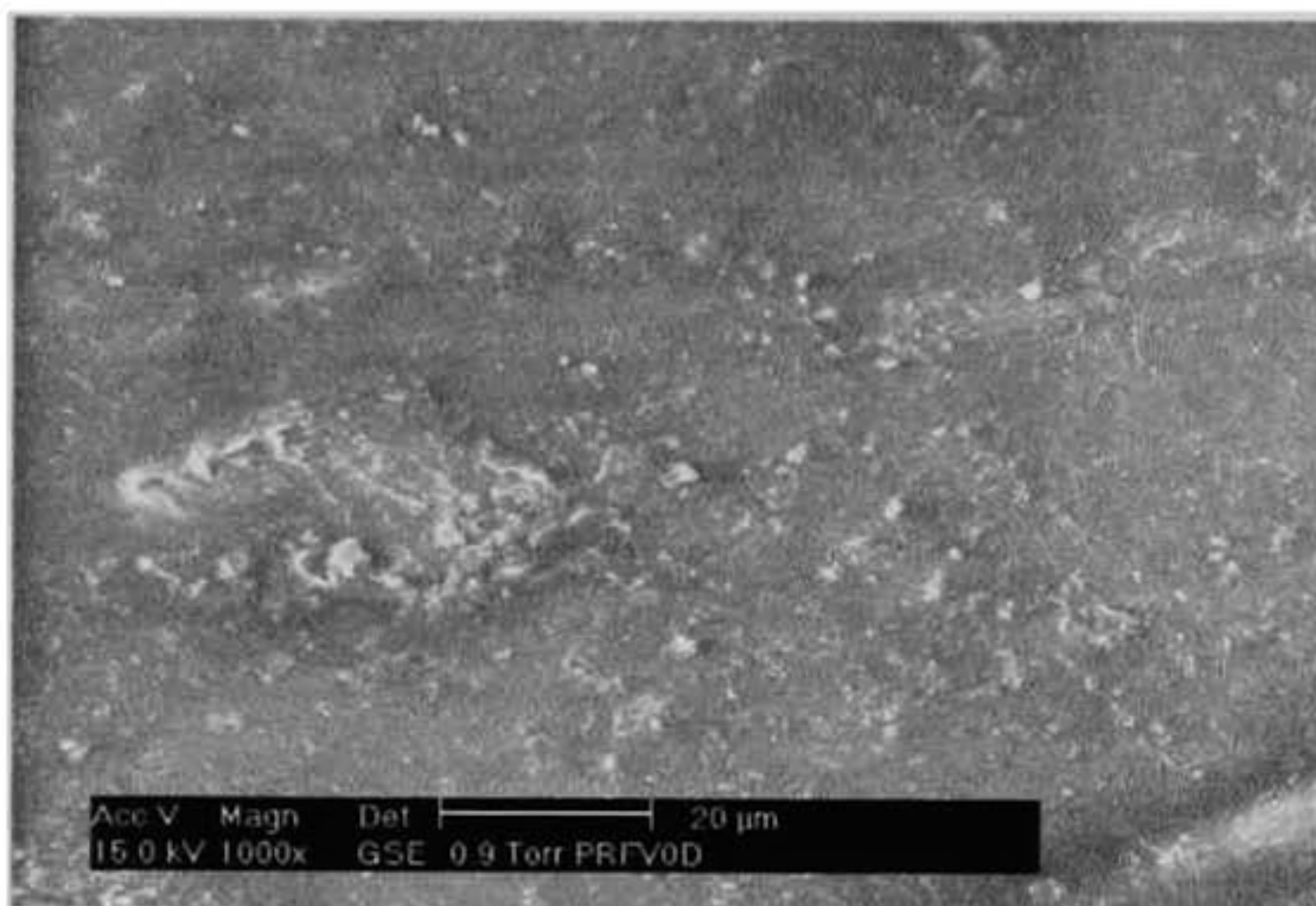


Figura (23) Superficie de la varilla de PRFV sin inmersión en la pasta de cemento Pórtland.

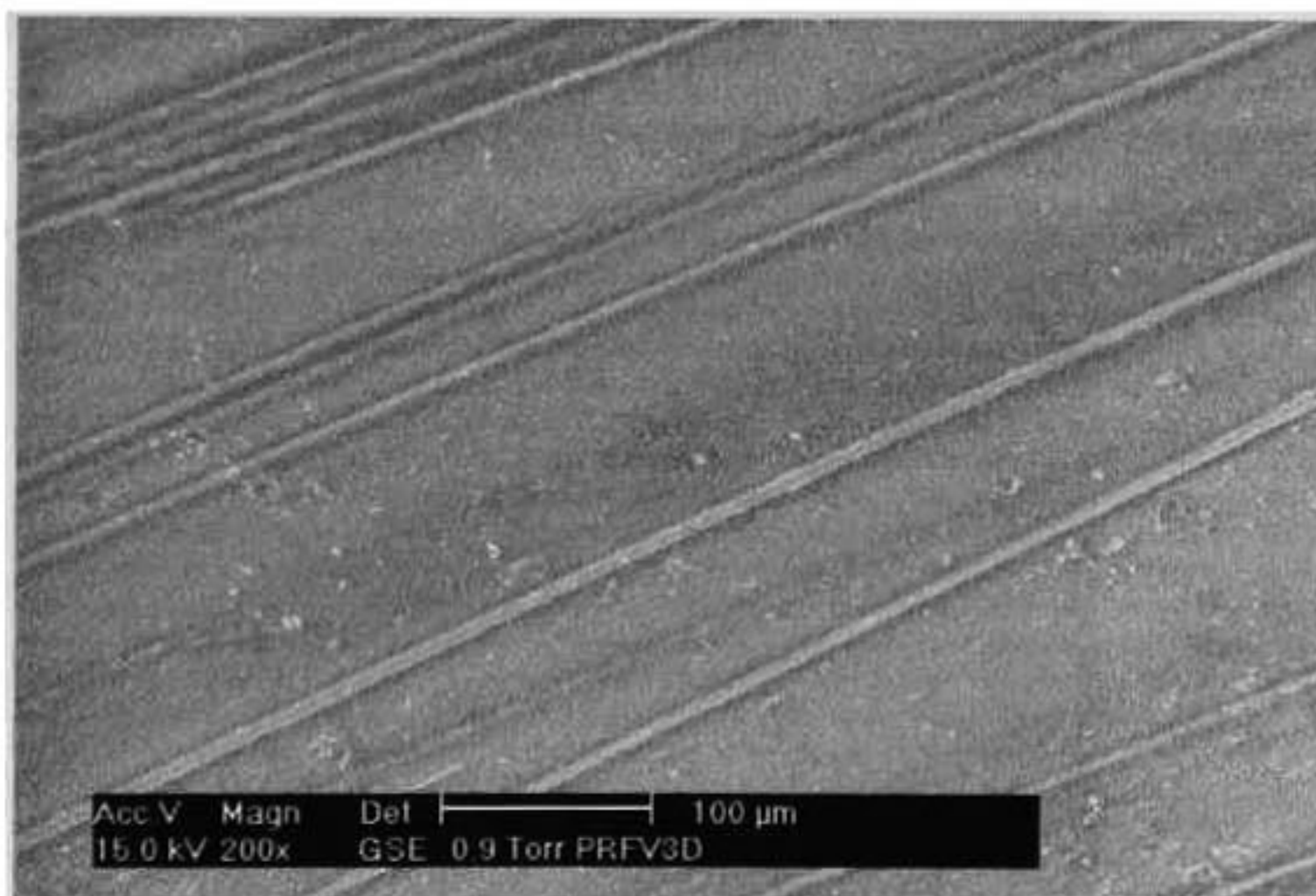


Figura (24) Superficie de la varilla de PRFV a los 3 días de inmersión en la pasta de cemento Pórtland.



Figura (25) Superficie de PRFV a los 7 días de inmersión en la matriz de cemento.

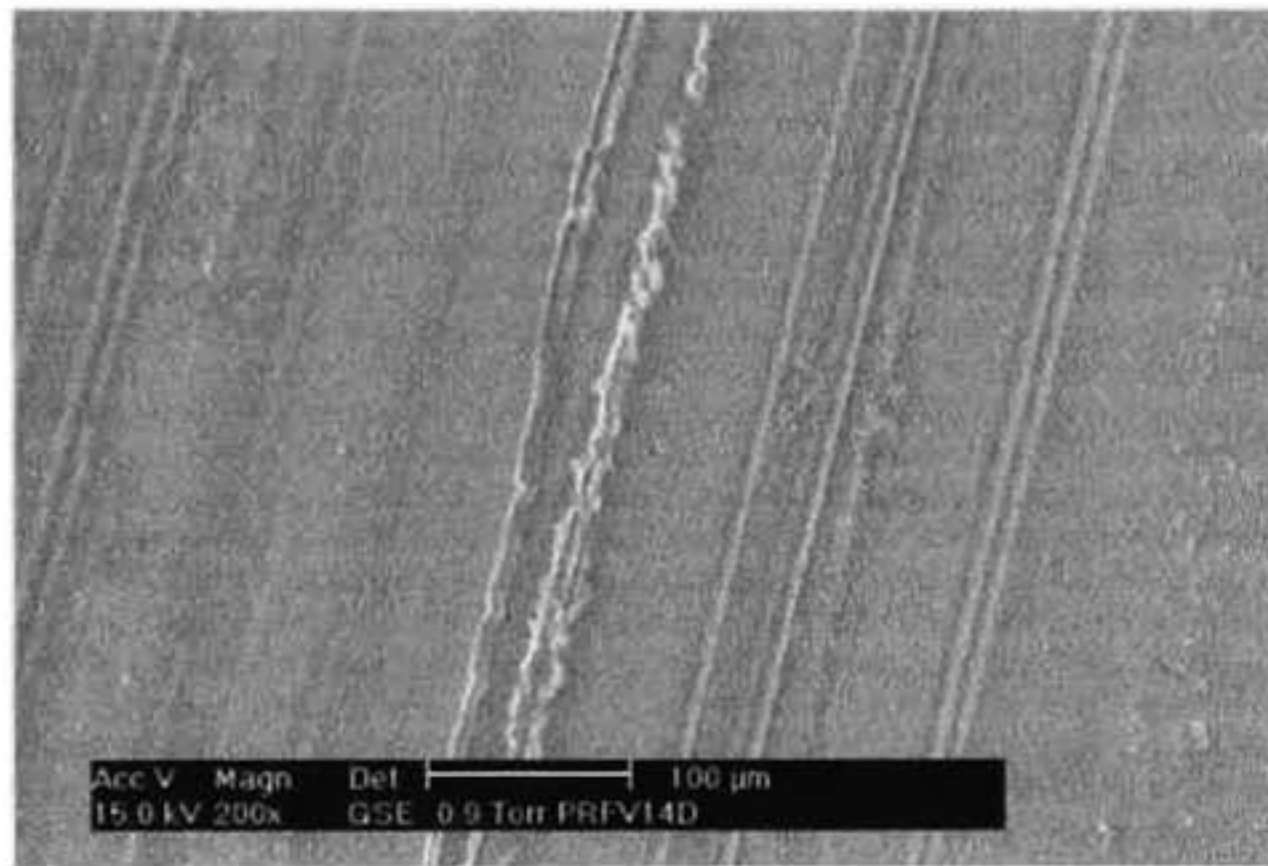


Figura (26) Superficie de la varilla a los 14 días de inmersión en cemento.

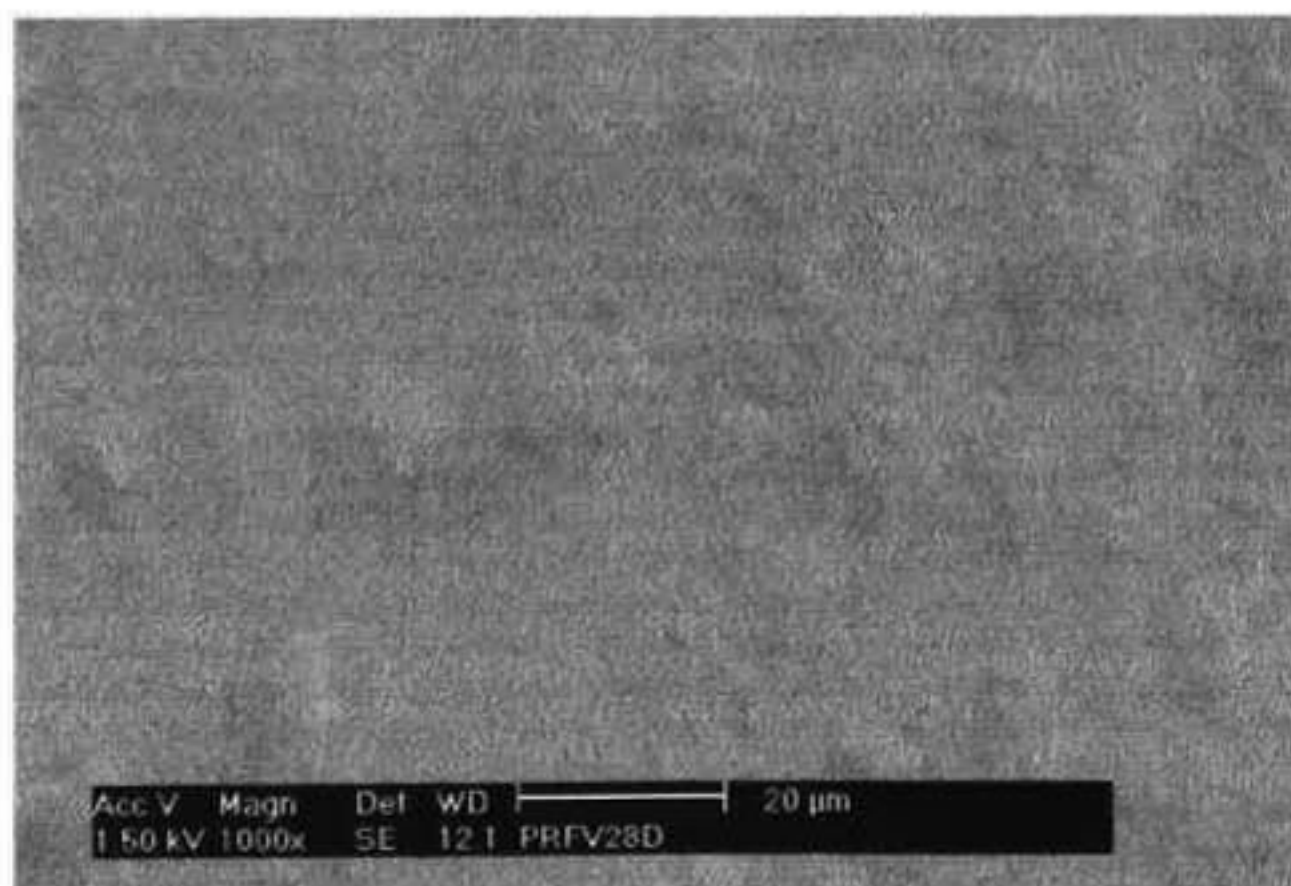


Figura (27) Superficie de la varilla PRFV a 28 días de inmersión en cemento.

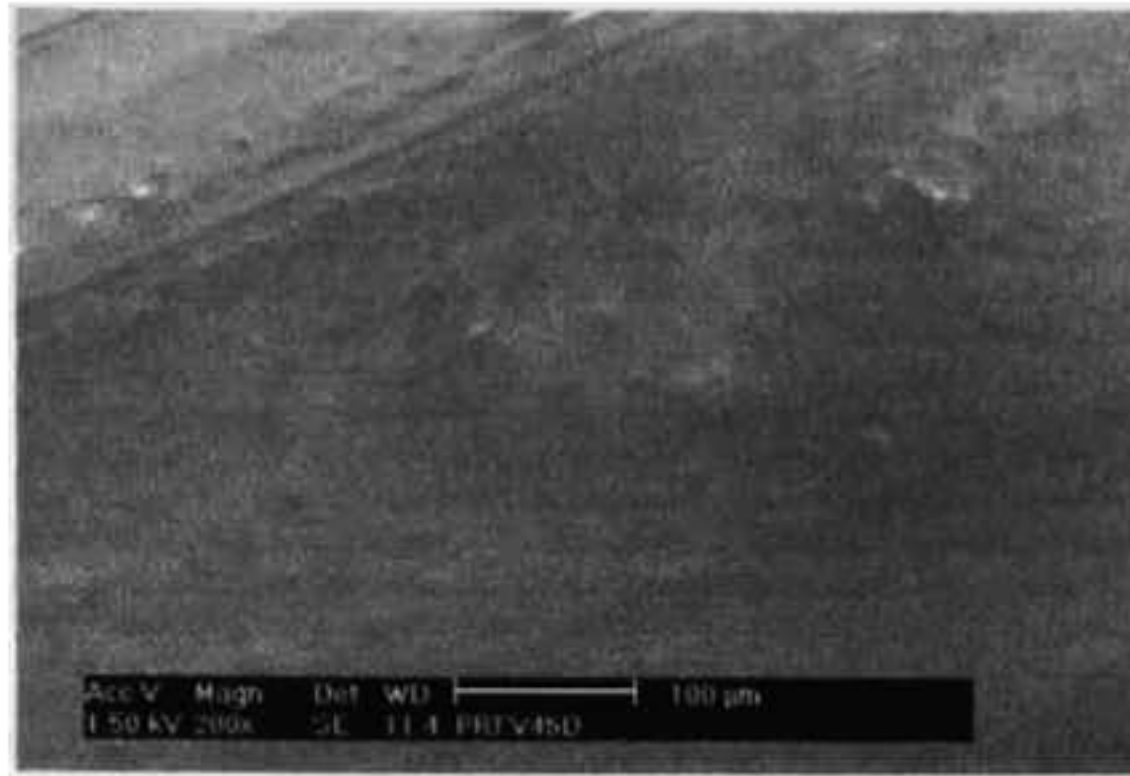


Figura (28) Superficie de la varilla PRFV a 45 días de inmersión en cemento, se aprecia claramente que no existe rompimiento de las cadenas poliméricas y/o del polímero.

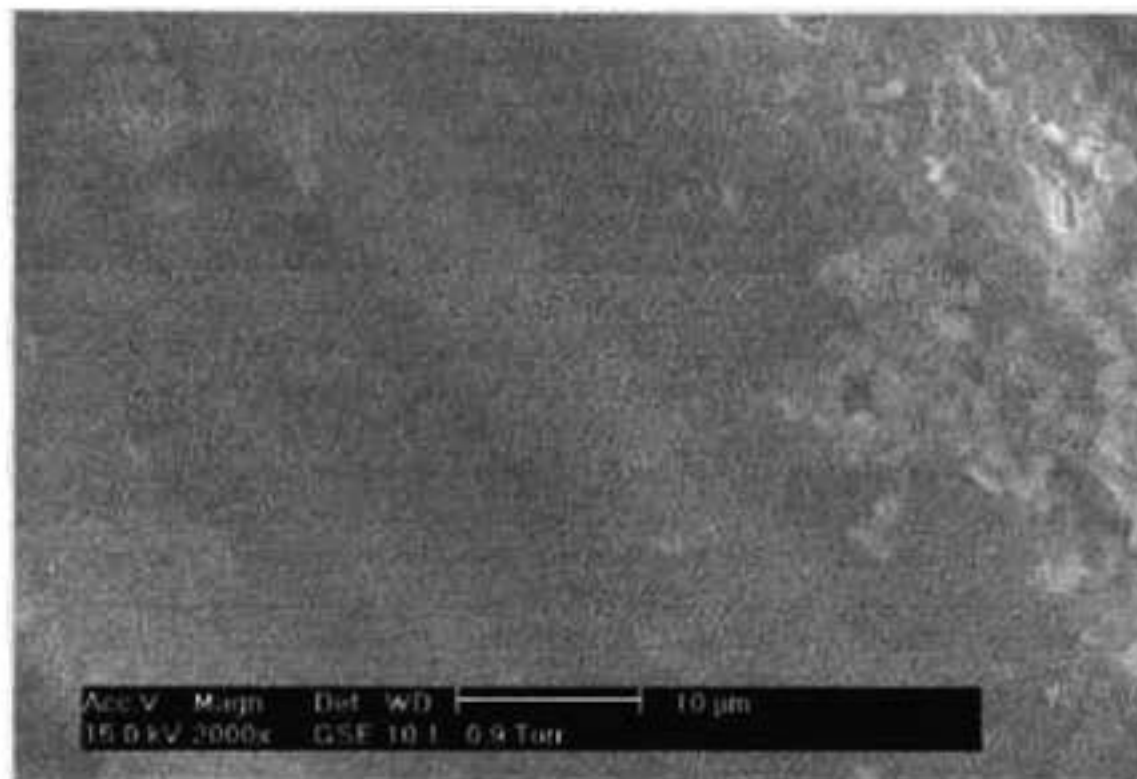


Figura (29) Superficie de la varilla PRFV a 90 días de inmersión en cemento, se aprecian algunos cristales de cemento los cuales no dañan ni la superficie del polímero, ni las fibras de vidrio “e”.

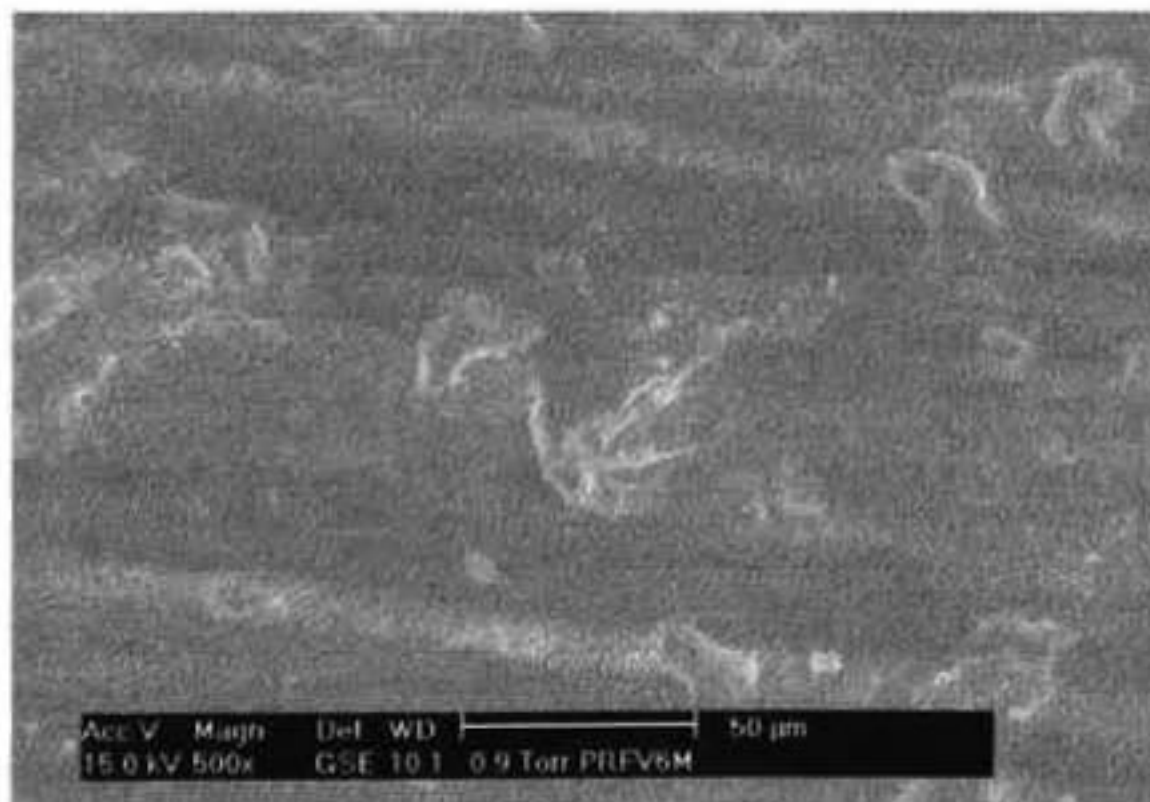


Figura (30) PRFV embebido 180 días en cemento, la superficie no presenta daño alguno.

4.5.6.2 DURABILIDAD DE LAS VARILLAS DE POLIÉSTER REFORZADAS CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” RECUBIERTAS O SELLADAS CON ASFALTO OXIDADO Y EMBEBIDAS EN LA MATRIZ DE CEMENTO PÓRTLAND.

El desarrollo y aplicación en matrices de cemento Pórtland de las varillas de poliéster reforzadas con fibras de vidrio tipo “e” utilizando como polímero protector el fumarato de bisfenol mostraron en los ensayos mecánicos buena resistencia, de hecho la más alta, y por medio de los estudios micro estructurales una durabilidad excelente en los medios básicos en un periodo de evaluación considerable y en las condiciones más desfavorables; sin embargo, estas varillas son utilizadas como elementos de refuerzo en las matrices de cemento Pórtland, por tal razón no debe quedar ninguna duda de su resistencia y durabilidad, aún cuando esta es excelente para el periodo y condiciones fijadas.

Como se pudo apreciar en las micrografías anteriores en el proceso de fabricación pueden formarse rayas superficiales o algún otro micro defecto que pudiera ser perjudicial para la durabilidad y resistencia de las varillas. Adicionalmente el contacto de los plásticos con el agua y la humedad es potencialmente un peligro. Su pequeño tamaño respecto de las moléculas del polímero le da una cierta capacidad de penetrar en el material. Una vez en el interior puede provocar varios efectos: ampollamiento, hidrólisis de ciertos grupos moleculares de naturaleza ácida o álcali, en este caso ésteres, o adsorción al ligante de la fibra a la matriz.

Otra consideración importante son las posibles microburbujas formadas en la masa de la resina, ya que puede acumularse agua y formar vapor de agua y moléculas gaseosas de estireno no reaccionado (solvente utilizado) presionando contra la resina y la interfase fibra – matriz polimérica y disminuyendo la durabilidad y resistencia del composite a largo plazo.

Por lo anterior y para asegurar una excelente durabilidad, se desarrollo un composite de cemento Pórtland y varillas de poliéster reforzadas con fibras de vidrio tipo “e” pero selladas o recubiertas con un material resistente a los álcalis, repelente al agua y adhesivo, el asfalto oxidado.

En las siguientes figuras se aprecia por medio de microscopia electrónica de barrido un análisis del envejecimiento de las varillas de PRFV selladas con asfalto oxidado y embebidas en una matriz de cemento Pórtland saturadas en agua.

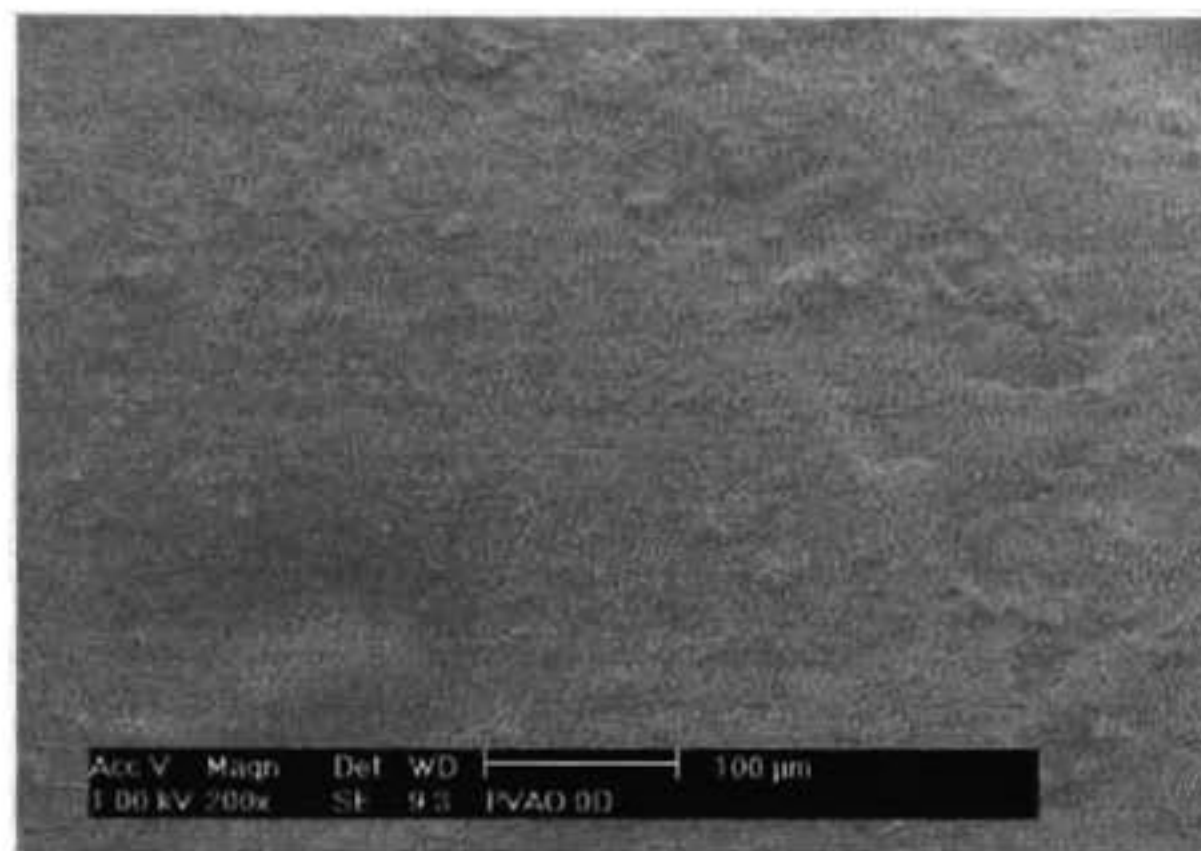


Figura (31) Superficie de una varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado sin inmersión en la pasta de cemento, se aprecia claramente una superficie protegida.

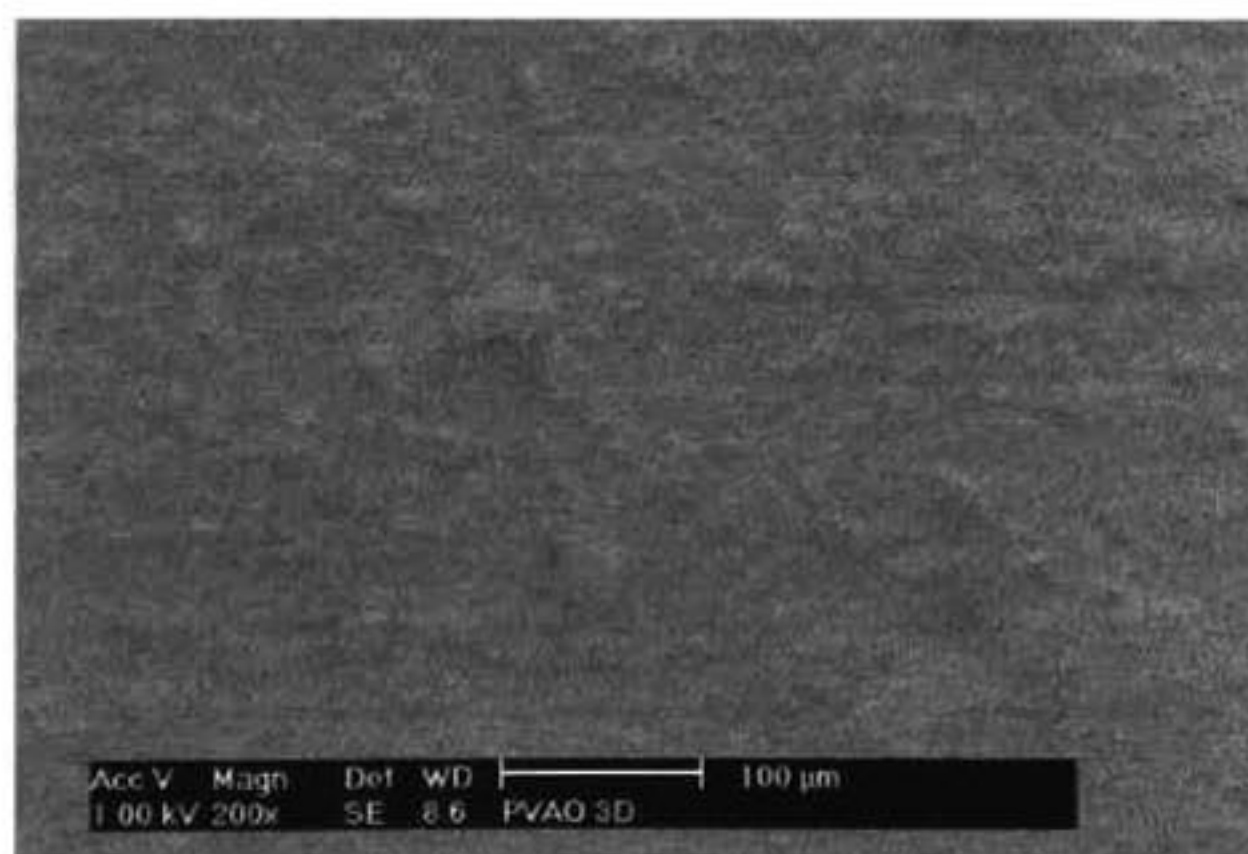


Figura (32) Superficie de una varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado embebida 3 días en cemento Pórtland.

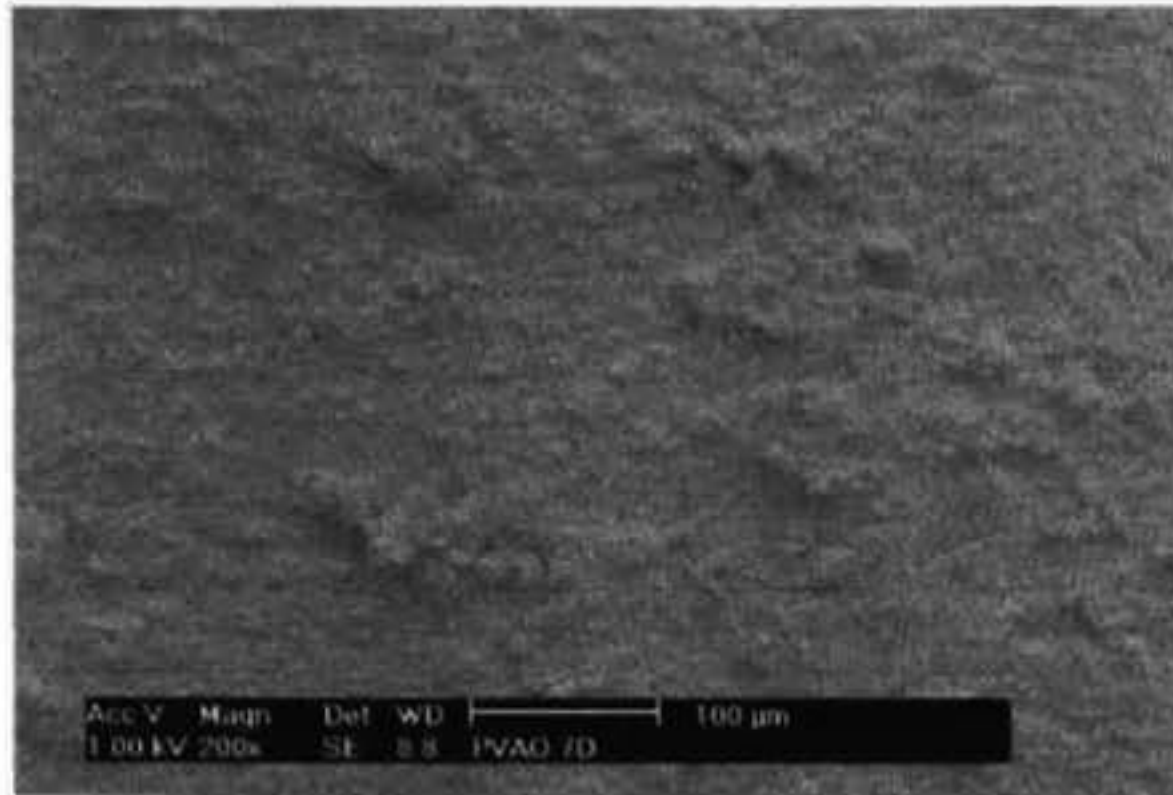


Figura (33) Superficie de una varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado embebida 7 días en cemento Pórtland.

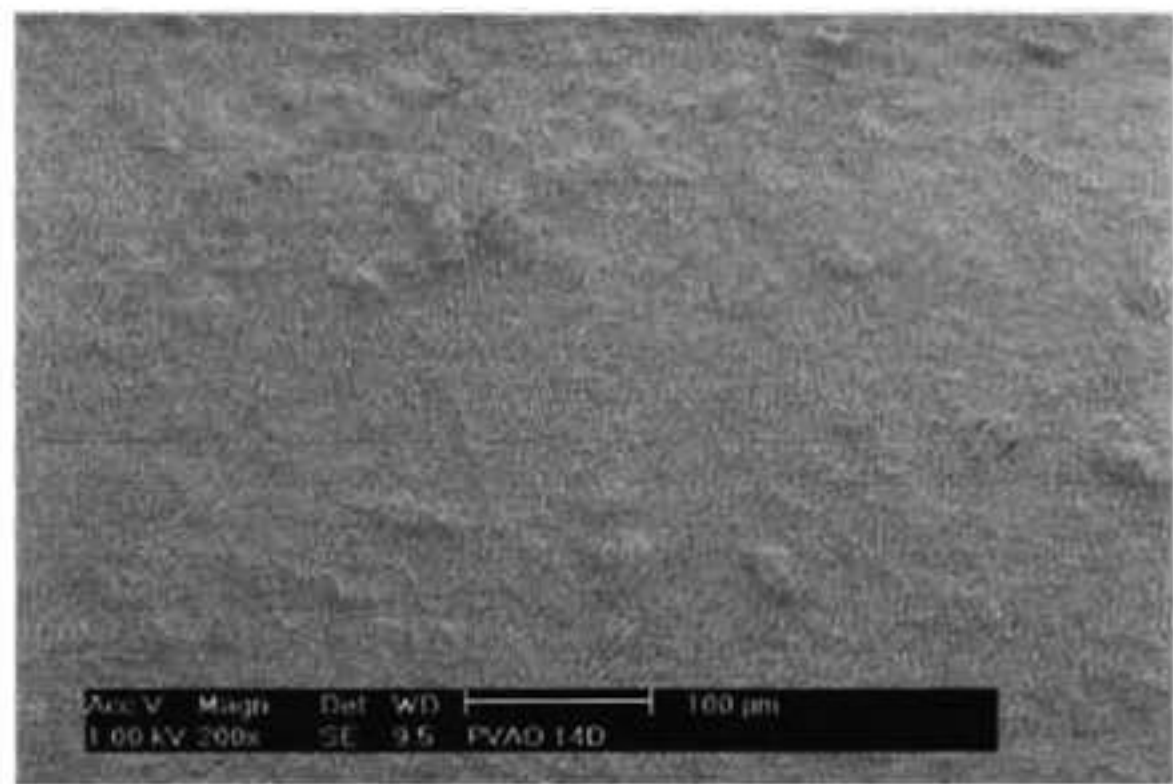


Figura (34) Superficie de una varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado embebida 14 días en cemento Pórtland.

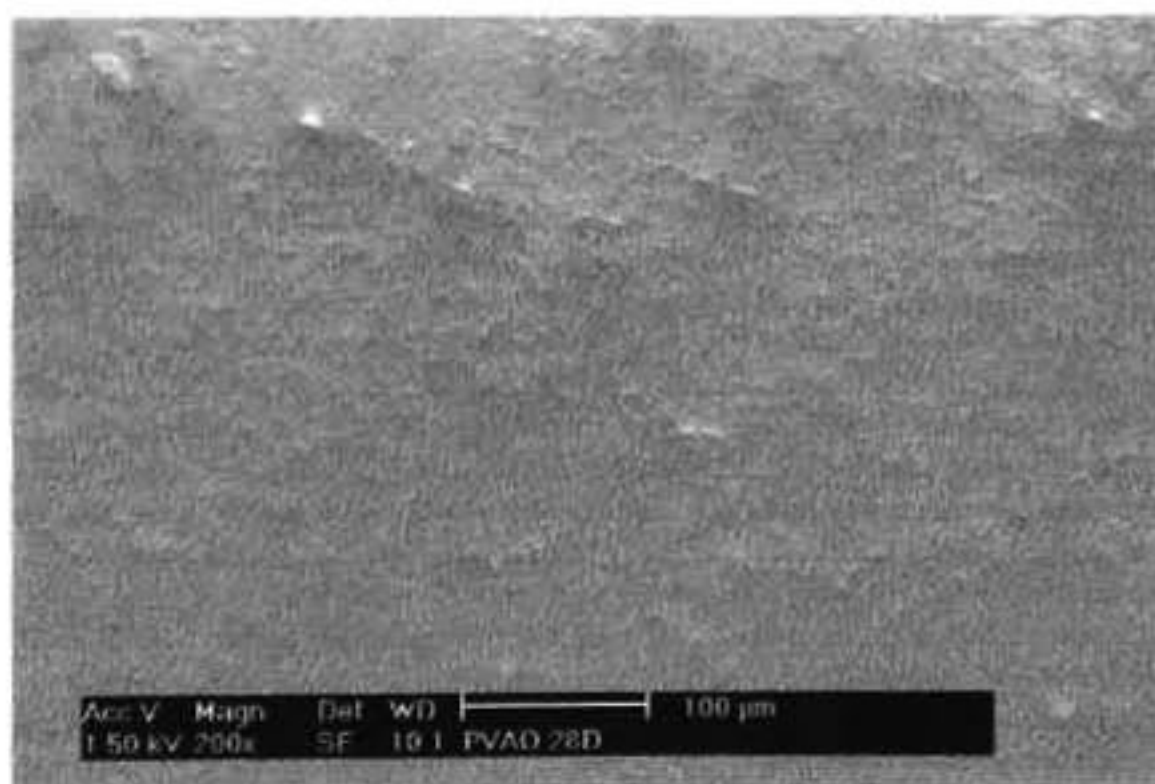


Figura (35) Superficie de una varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado inmersa 28 días en cemento Pórtland.

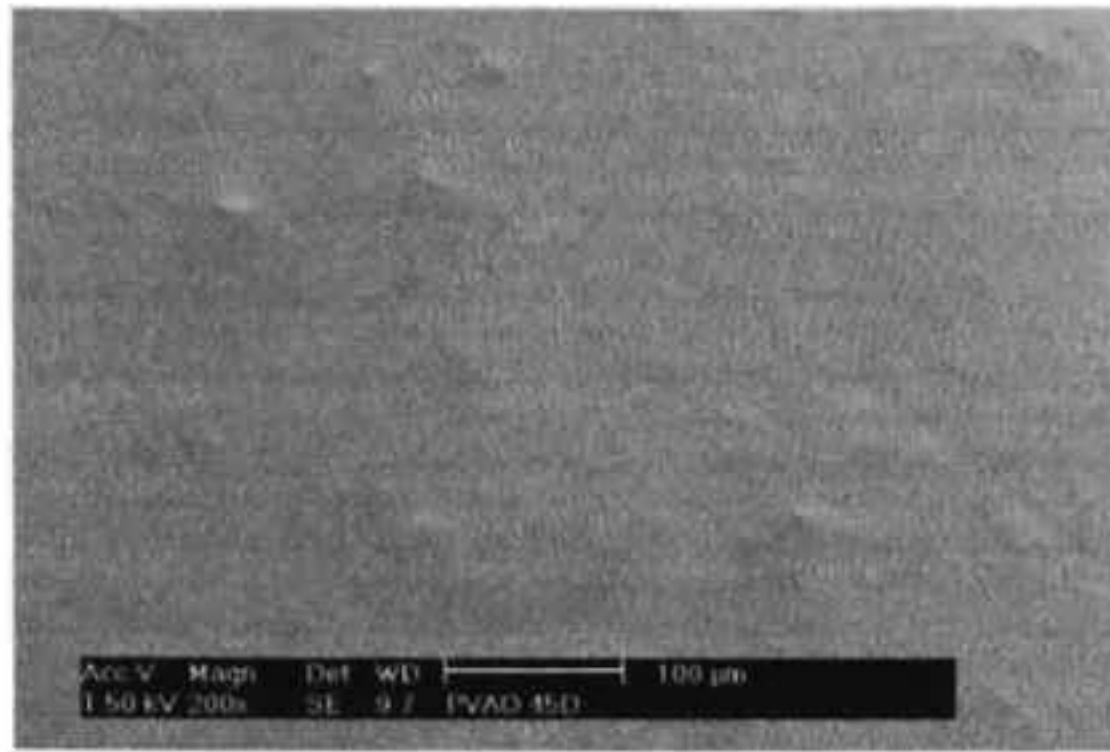


Figura (36) Superficie de una varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado, 45 días dentro de una matriz de cemento Pórtland.

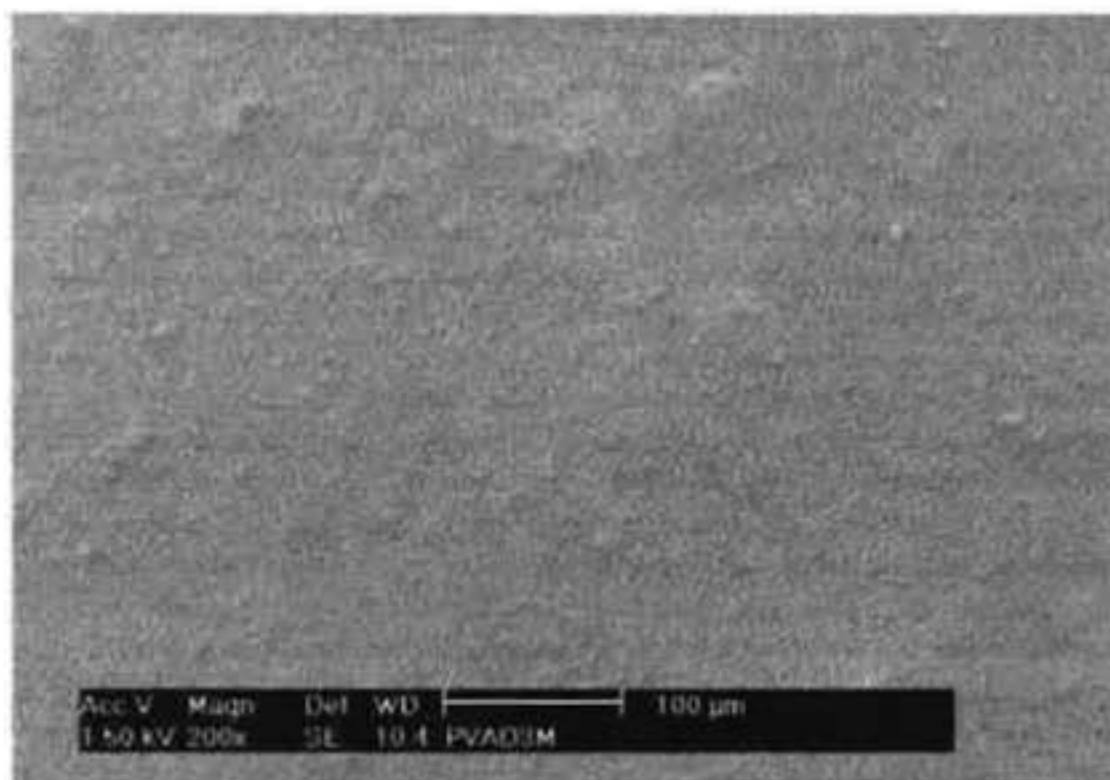


Figura (37) Superficie de una varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado, 90 días de inmersión, se aprecia claramente que no existen poros y no es atacada por el cemento.

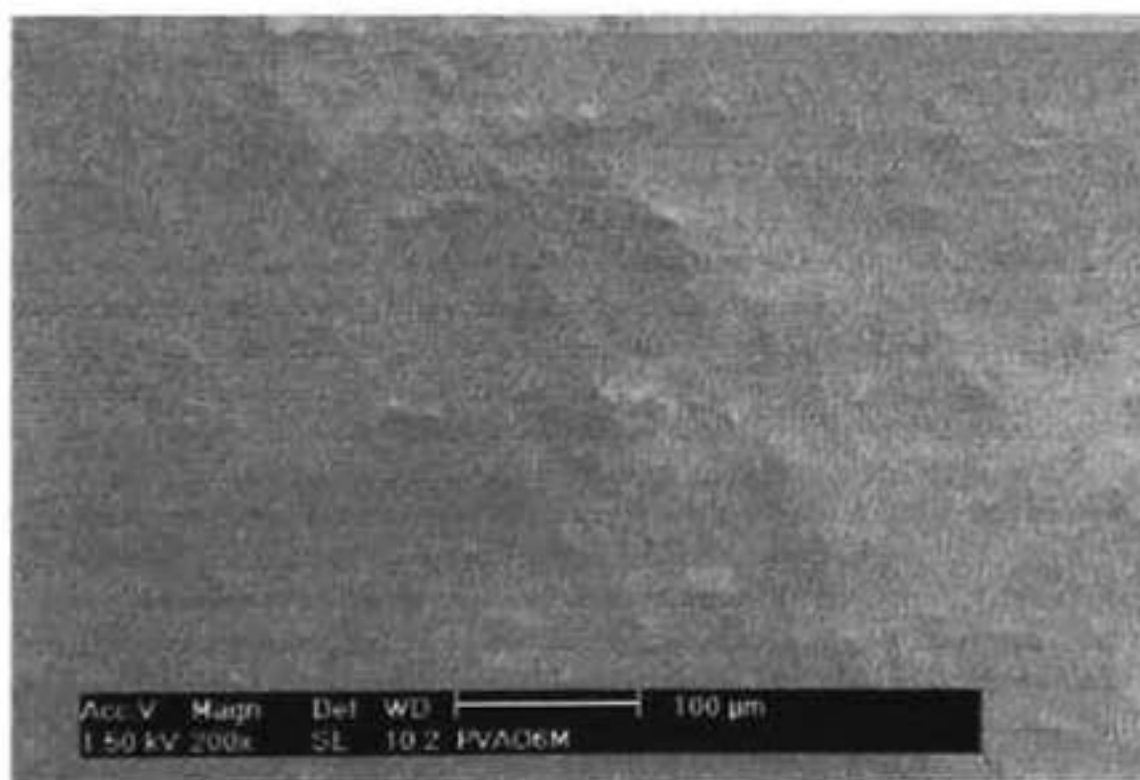


Figura (38) Varilla de PRFV sellada con asfalto oxidado, 180 días de inmersión, la superficie asfáltica es una barrera física protectora del polímero y de las fibras.

4.5.6.3 DURABILIDAD DE LAS VARILLAS DE POLIÉSTER REFORZADAS CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” RECUBIERTAS O SELLADAS CON AZUFRE Y EMBEBIDAS EN LA MATRIZ DE CEMENTO PÓRTLAND.

Los polímeros orgánicos su función es servir de barreras protectoras físicas para las fibras de vidrio tipo “e”; generalmente lo más deseable es que sean inertes para el medio químico en el que van a interactuar. Este trabajo de investigación y desarrollo propone otra alternativa que no ha sido considerada a la fecha para la protección de las fibras de vidrio tipo “e” y para las varillas de PRFV, el uso de polímeros inorgánicos, los cuales ofrezcan tanto la protección física de los polímeros orgánicos sirviendo como barreras físicas, y una protección química anteriormente planteada en la ecuación (1).

El polímero inorgánico utilizado fue el azufre, el cuál se aplicó sobre la superficie de cada una de las varillas de PRFV y los resultados obtenidos fueron positivos, en las micrografías que se muestran en las figuras siguientes se muestra el estudio realizado en un periodo de cero días (sin inmersión) hasta 180 días.

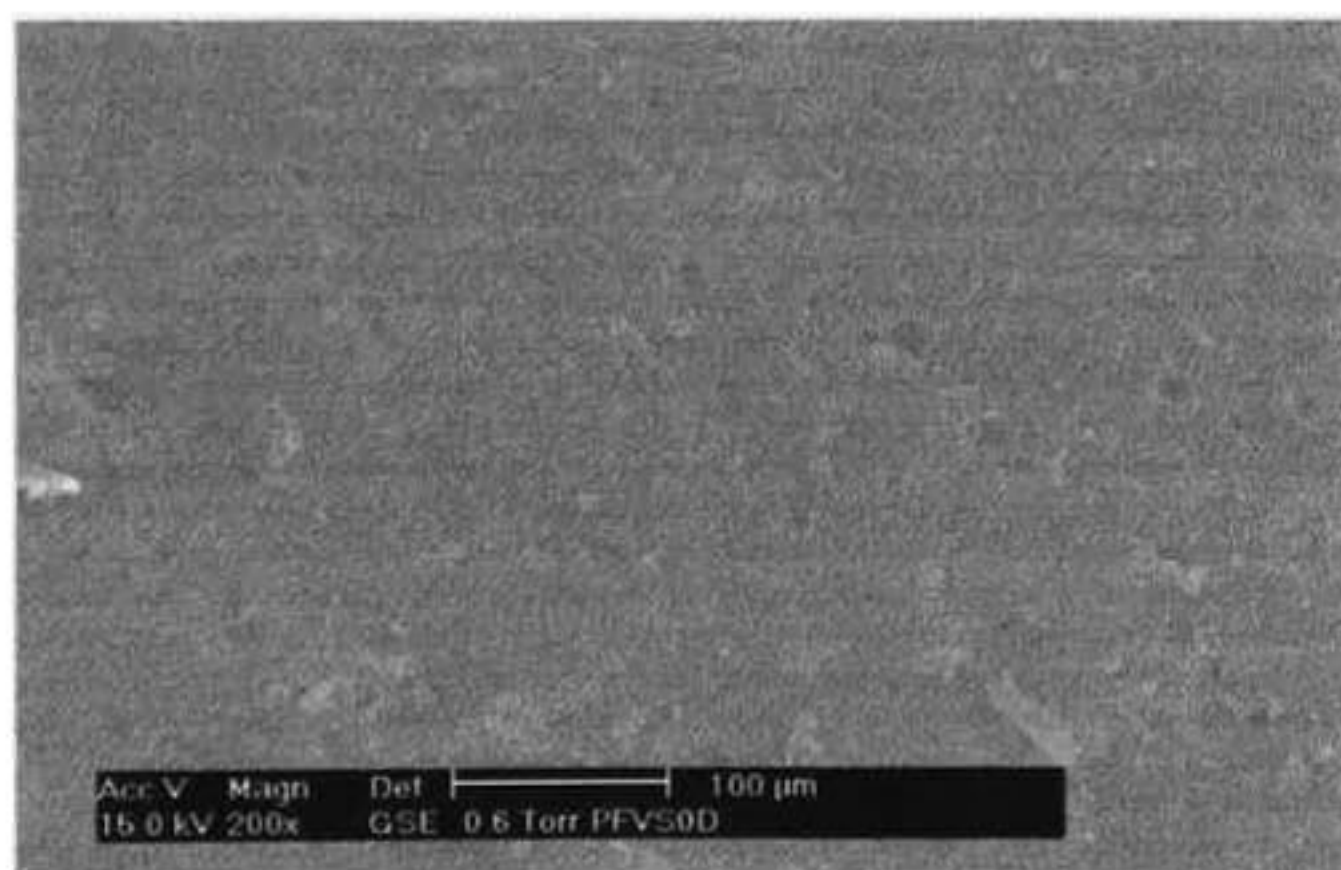


Figura (39) Superficie de una varilla de PRFV recubierta con azufre sin inmersión en cemento Pórtland.

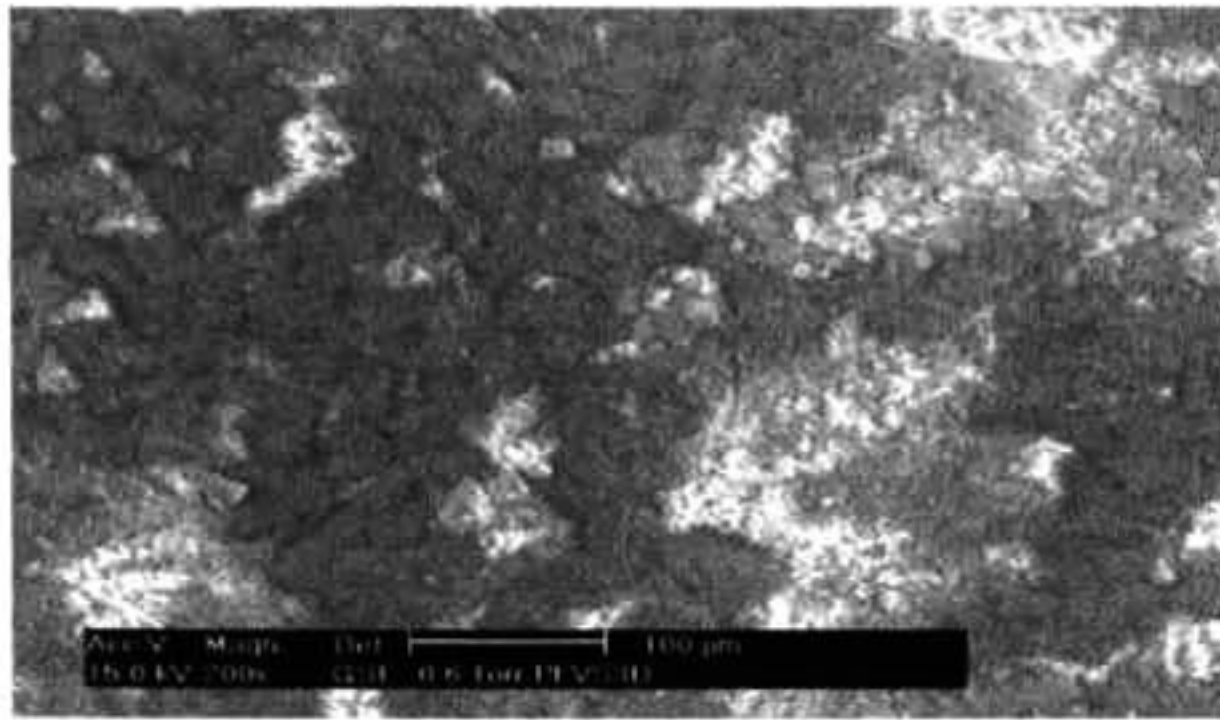


Figura (40) Varilla de PRFV recubierta con azufre embebida en cemento Pórtland durante 3 días, se observan las dos estructuras cristalinas del azufre.

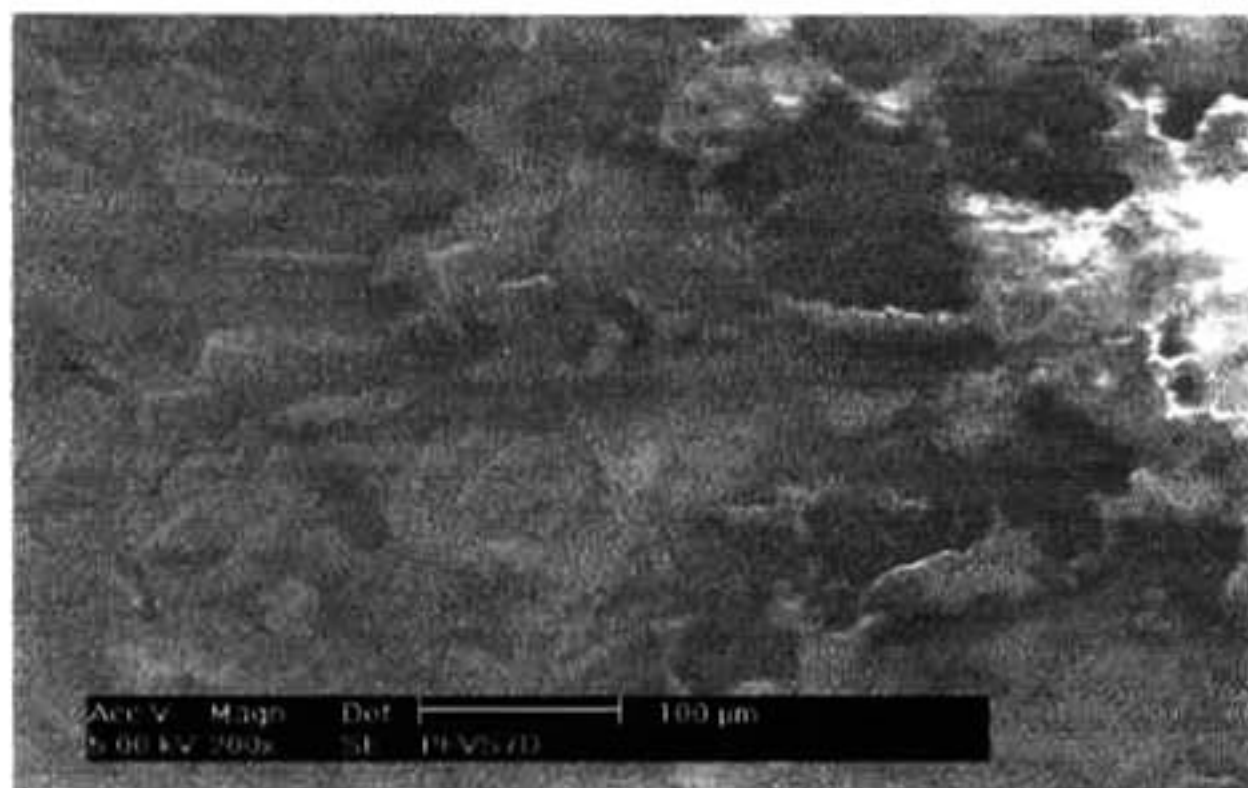


Figura (41) Varilla de PRFV recubierta con azufre embebida en cemento Pórtland 7 días.

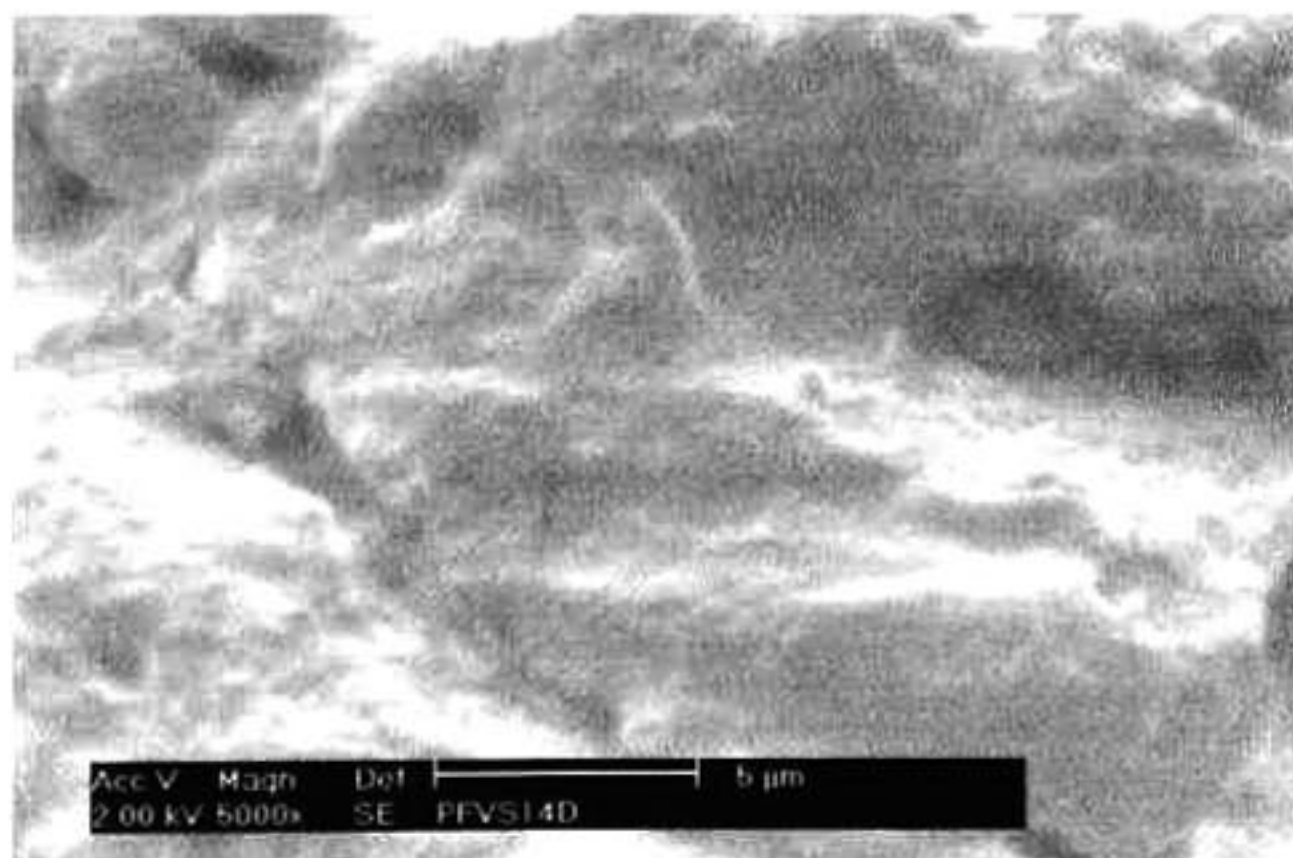


Figura (42) Varilla de PRFV recubierta con azufre embebida en cemento Pórtland 14 días.

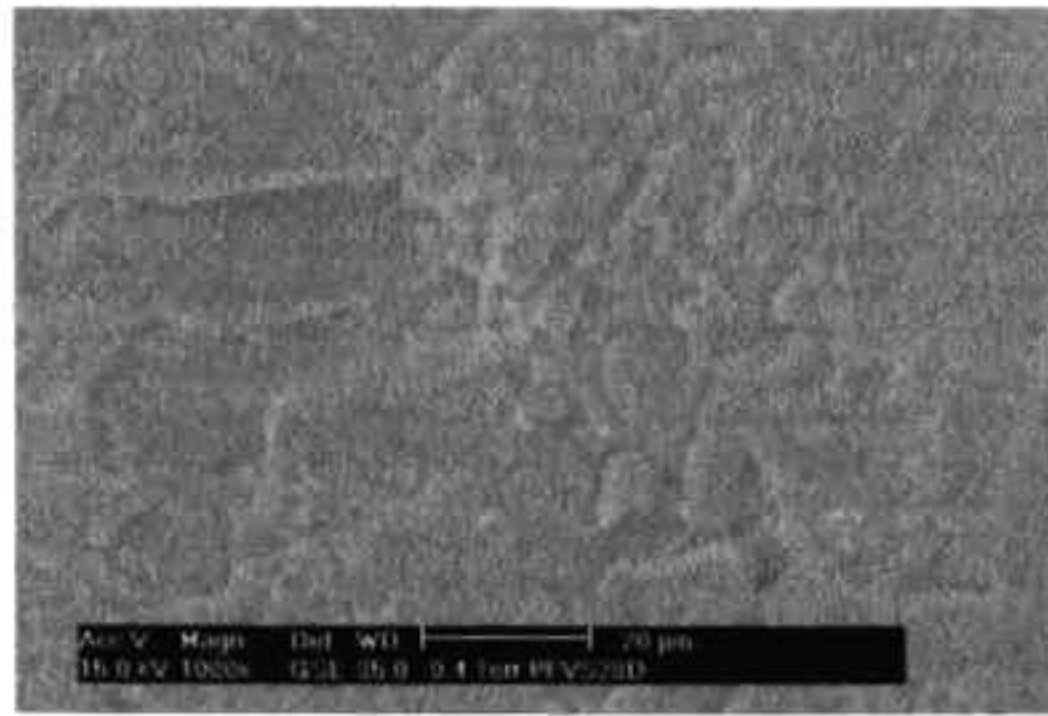


Figura (43) superficie de una varilla de PRFV recubierta con azufre embebida en cemento Pórtland 28 días.

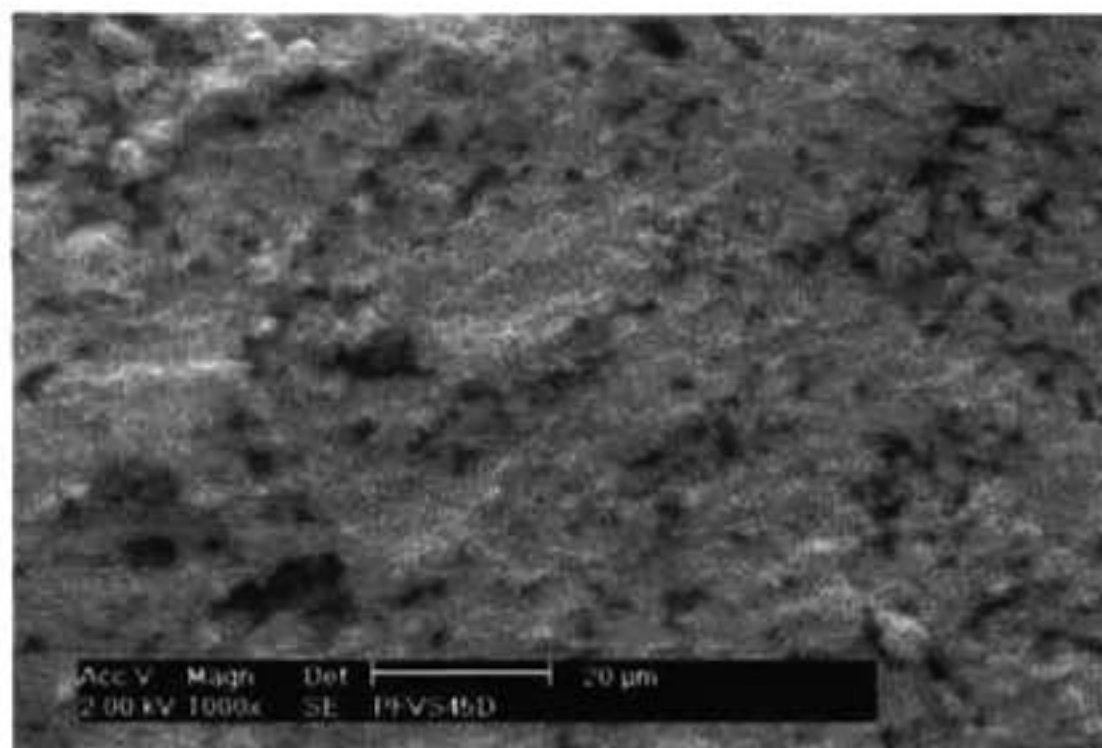


Figura (44) superficie de una varilla de PRFV recubierta con azufre embebida en cemento Pórtland 45 días.

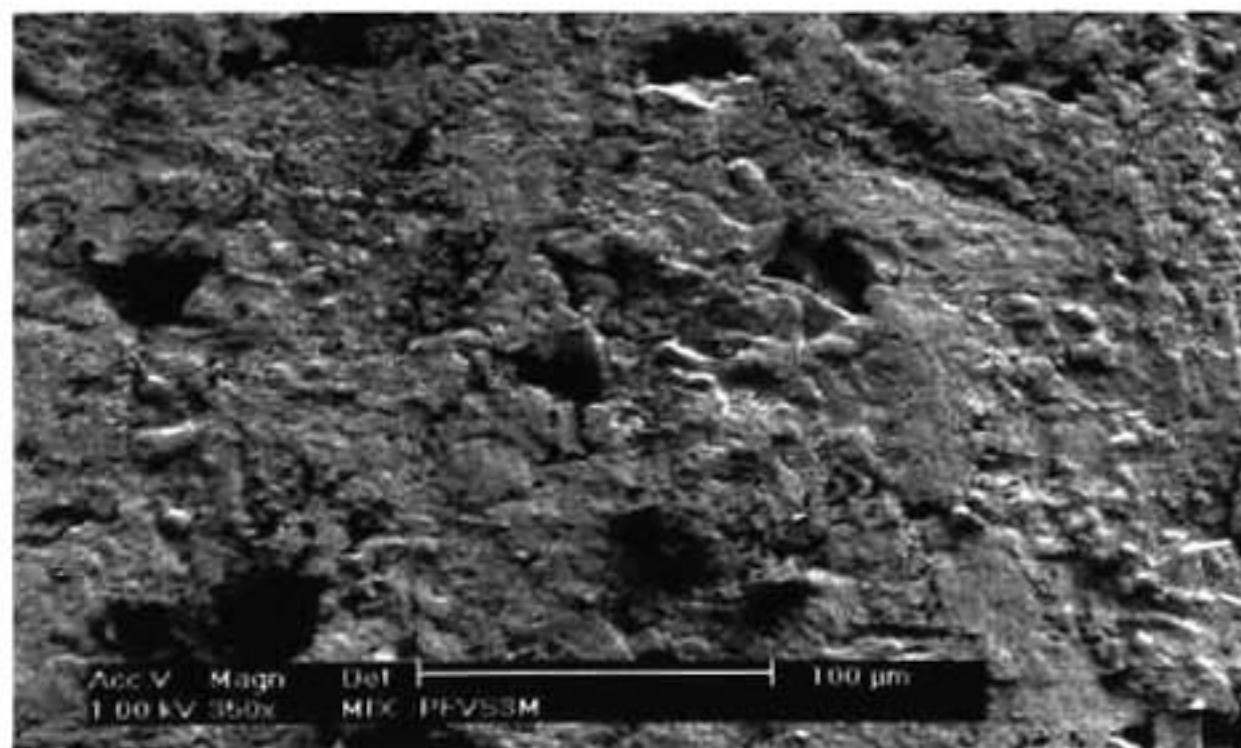


Figura (45) Varilla de PRFV recubierta con azufre embebida en cemento Pórtland 90 días.

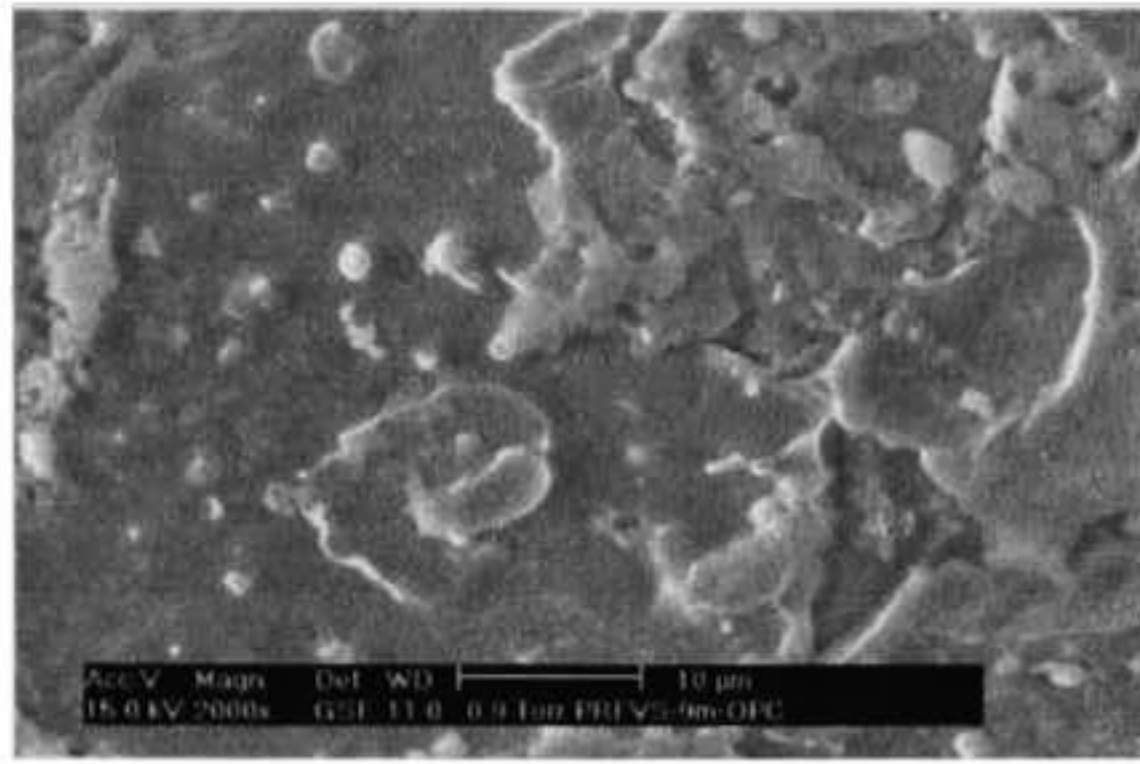


Figura (46) Varilla de PRFV recubierta con azufre embebida en cemento Pórtland 180 días, la superficie no presenta ningún daño.

4.5.6.4 DURABILIDAD DE LAS FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” DE LAS VARILLAS DE PRFV, PRFV AZUFRE, PRFV ASFALTO OXIDADO UTILIZADAS EN EL COMPOSITE DE CEMENTO PÓRTLAND.

En la sección anterior, se mostró la superficie de las varillas a diferentes edades y se pudo observar que no existe degradación de las varillas, sin embargo, para corroborar que no existiera ningún tipo de penetración a través del recubrimiento o recubrimientos protectores, se analizaron las fibras de vidrio tipo “e” de las tres varillas utilizadas.

Para comprobar la integridad de las fibras de vidrio y que no existiera ningún tipo de corrosión en el vidrio (rompimiento de las cadenas Si-O-Si), se cortaron secciones transversales de cada una de las varillas estudiadas y se observaron por microscopia electrónica de barrido, es importante mencionar que estas secciones fueron tomadas de los composites de cemento a las edades de 180 días para que no existiera ninguna duda de su durabilidad al ambiente del cemento Pórtland.

En las siguientes figuras se muestran las micrografías de las secciones transversales de las fibras de vidrio de estos tres composites. En ellas se aprecia claramente que las fibras de

vidrio para cada sistema soportaron el ambiente del cemento y que no tuvieron corrosión alguna, por el contrario se observa una excelente integridad para cada fibra.

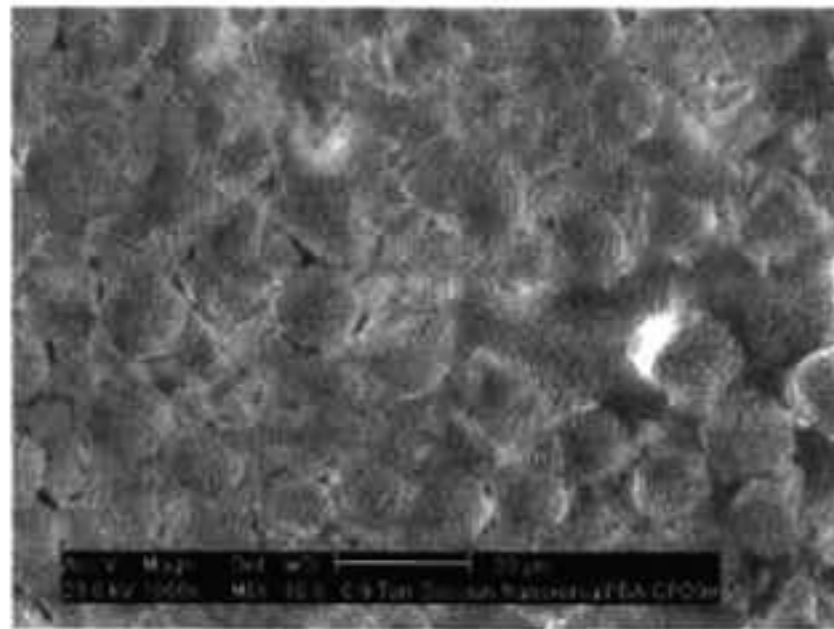


Figura (47) Sección transversal de las Fibras de vidrio tipo “e” y la resina poliéster bisfenólica, embebidas en cemento Pórtland durante un periodo de 180 días.

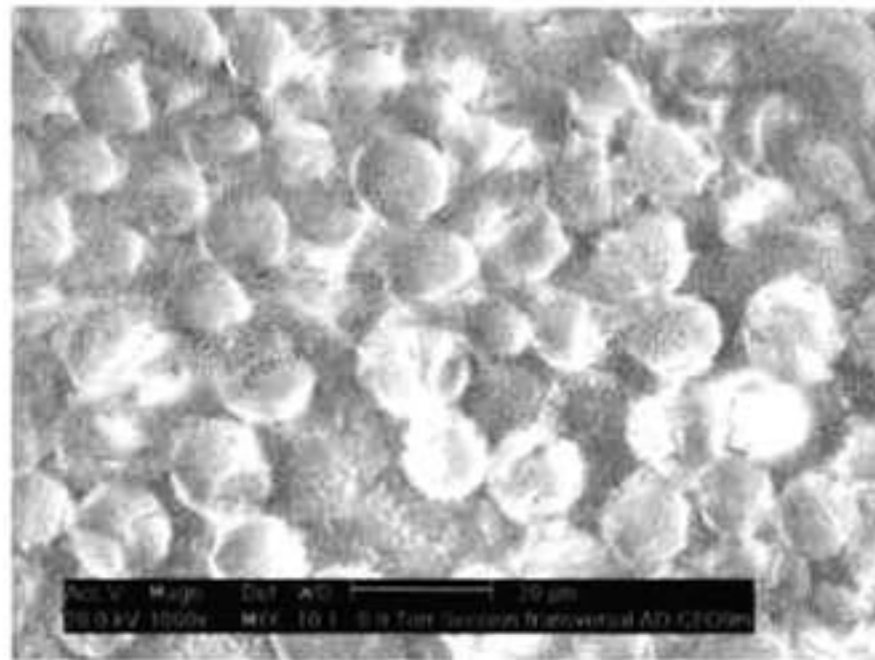


Figura (48) Sección transversal de las Fibras de vidrio tipo “e” y la resina poliéster bisfenólica sellada con asfalto, embebidas en cemento Pórtland por un periodo de 180 días.

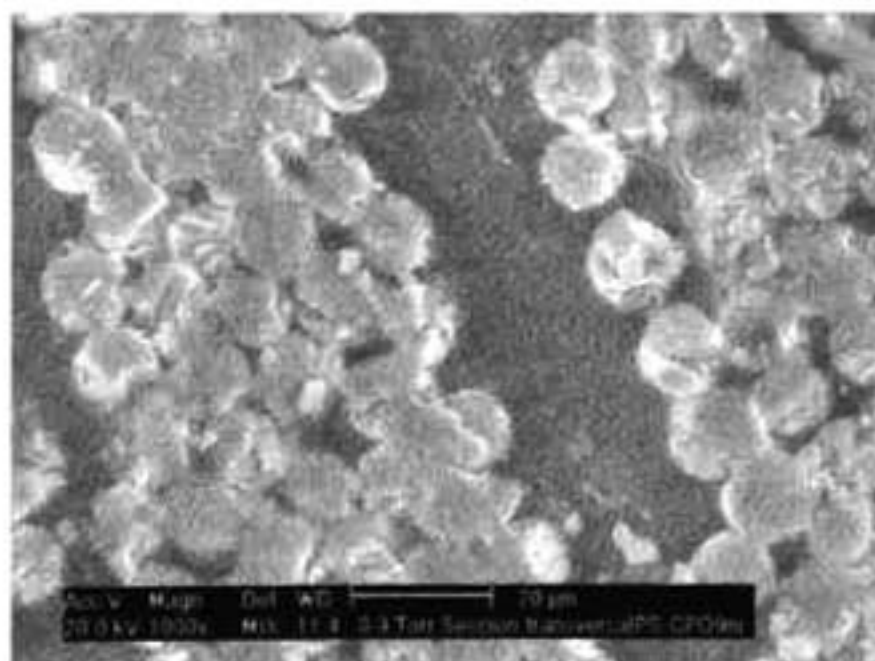


Figura (49) Sección transversal de las Fibras de vidrio tipo “e” y la resina poliéster bisfenólica sellada con azufre, embebidas en cemento Pórtland por un periodo de 180 días.

4.5.6.5 INTERFASE DE LAS FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” Y LA RESINA POLIÉSTER BISFENÓLICA.

La resistencia mecánica de los composites GRC esta relacionada con la interfase de las fibras de vidrio y la resina, ya que las varillas son el agente reforzante y la transferencia de esfuerzos del composite esta íntimamente ligada a la interfase fibra – matriz polimérica.

Las varillas de PRFV que utilizan fibras de vidrio resistente a los álcalis no tienen buen comportamiento en matrices de cemento debido a que estas varillas no tienen buena interfase la superficie de las fibras y los polímeros. Por el contrario, las fibras de vidrio tipo “e” tienen un organosilano o un agente acoplante, el cuál reacciona con los grupos hidróxilos de la superficie de las fibras de vidrio y tambien contiene uno o más grupos reactivos que reaccionan con los polímeros, específicamente a los que se presentan en las resinas termoestables, en síntesis, los silanos producen una forma de puente químico entre la superficie del vidrio y la matriz polimérica [45]. La interfase se define como la región donde se forman enlaces entre las fibras y la matriz, en la figura (50) se muestra una interfase perfecta obtenida entre las fibras de vidrio tipo “e” y la matriz de poliéster fumarato de bisfenol “A” utilizadas en la fabricación de las varillas PRFV de los composites GRC.

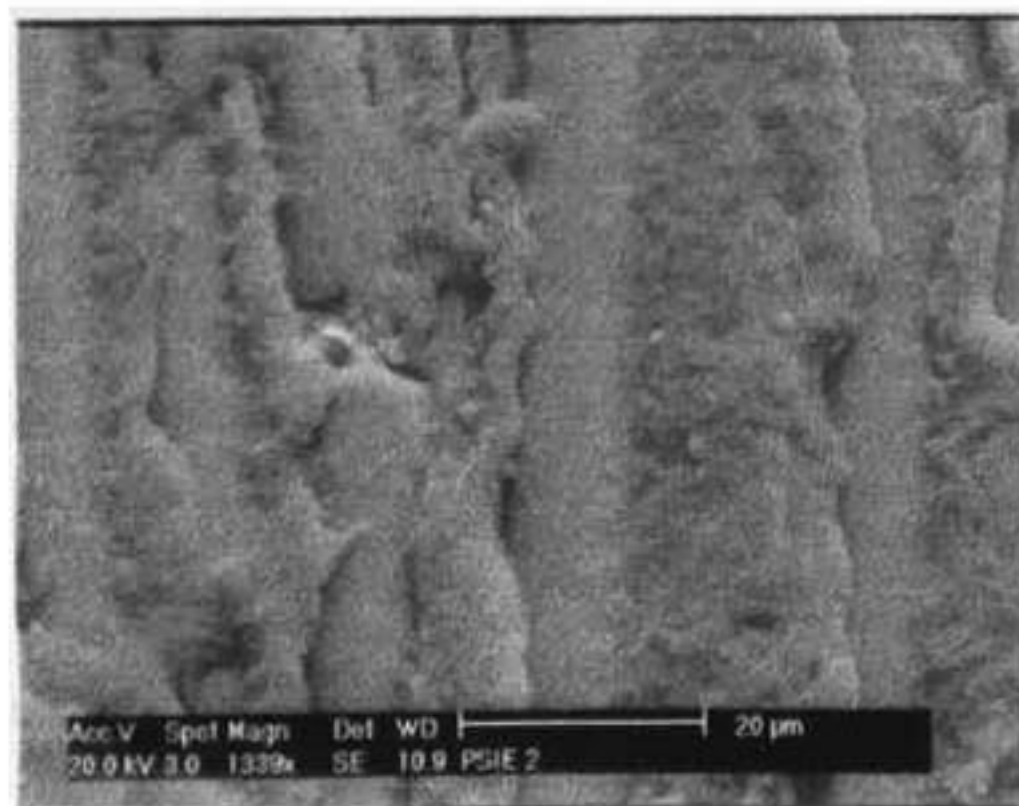


Fig. (50) Interfase fibras de vidrio tipo “e” – poliéster bisfenólico.

4.5.6.6 INTERFASES ENTRE LAS VARILLAS PRFV, PRFV ASFALTO OXIDADO Y PRFV AZUFRE Y LA MATRIZ DE CEMENTO PÓRTLAND ORDINARIO.

La interfase es una pequeña frontera entre dos materiales en contacto físico. Las características morfológicas, la composición química y las características superficiales son diferentes para cada material. Para explotar las características potenciales de un material compuesto un enlace perfecto entre el refuerzo y la matriz es requerido. Las prestaciones y el comportamiento mecánico de un material esta relacionado con sus interfases; la propagación de las macro y micro grietas y su resistencia mecánica en un material compuesto es una consecuencia directa de las diferentes interacciones de las interfases entre los diversos componentes materiales.

Por medio de microscopia electrónica de barrido se observaron las tres interfases. Importantes diferencias se encontraron entre estas. Estas diferencias reflejan y ayudan a entender el comportamiento mecánico (curvas carga – deflexión y la propagación de la fractura) en los tres diferentes composites. Las Figuras (51) y (52), muestran la interfase entre una varilla de PRFV y la matriz de cemento Pórtland. En esta interfase se aprecia una unión lisa y casi continúa, solo una pequeña frontera de pocas micras se aprecio entre ellos. Como resultado de esto, se puede inferir que la transferencia de carga de la matriz cerámica a las varillas y viceversa es más efectiva. De hecho esto explica porque las curvas carga – deflexión para este composite mostró la resistencia más alta de todas las series.

La propagación de las fracturas sobre el composite GRC utilizando estas varillas se muestra en la figura (53), el comportamiento mecánico se comprende mejor al relacionarlo con su micro estructura, la ruta de las micro y macro grietas, su orientación lo determina la interfase que se muestra en las figuras (51) y (52).

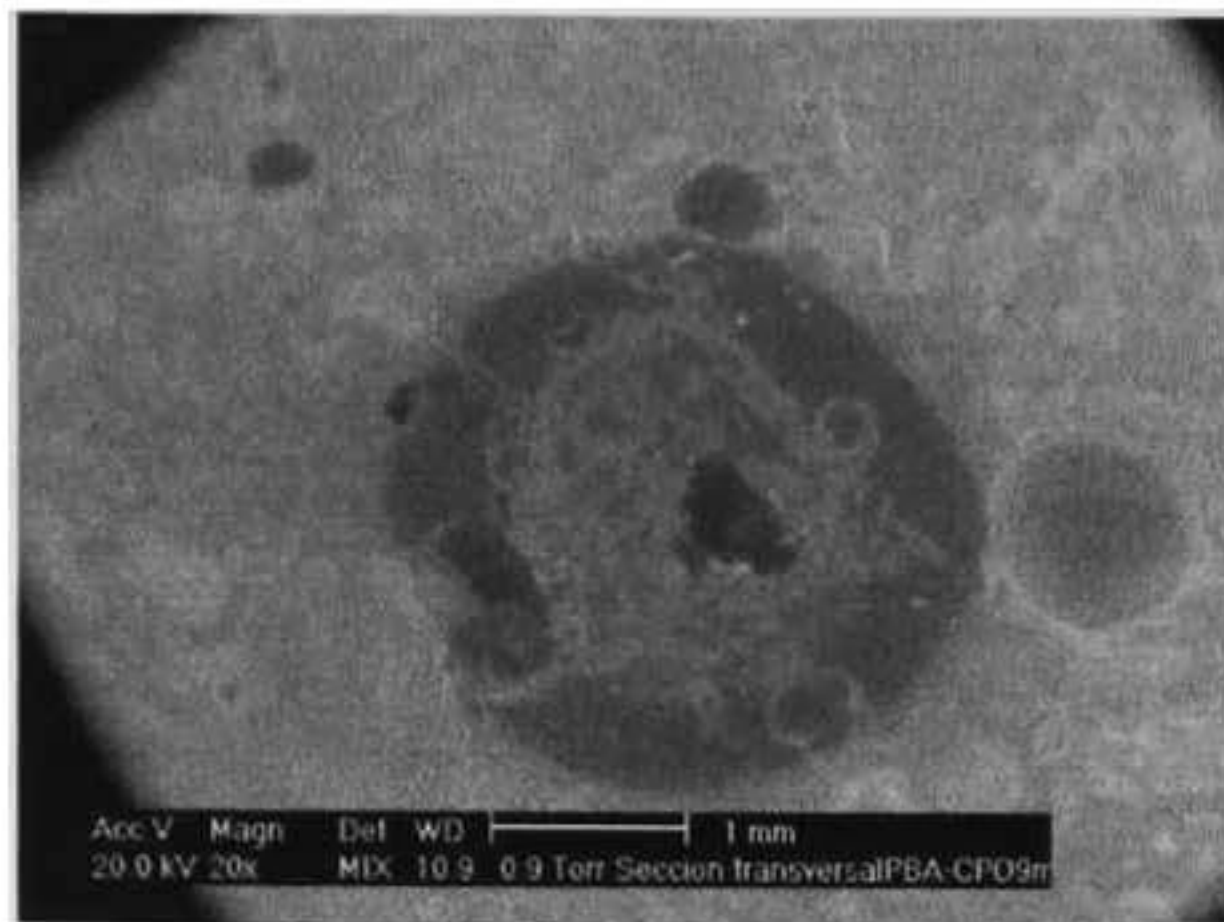


Figura (51) Sección transversal de una varilla de PRFV y una matriz de cemento Pórtland.

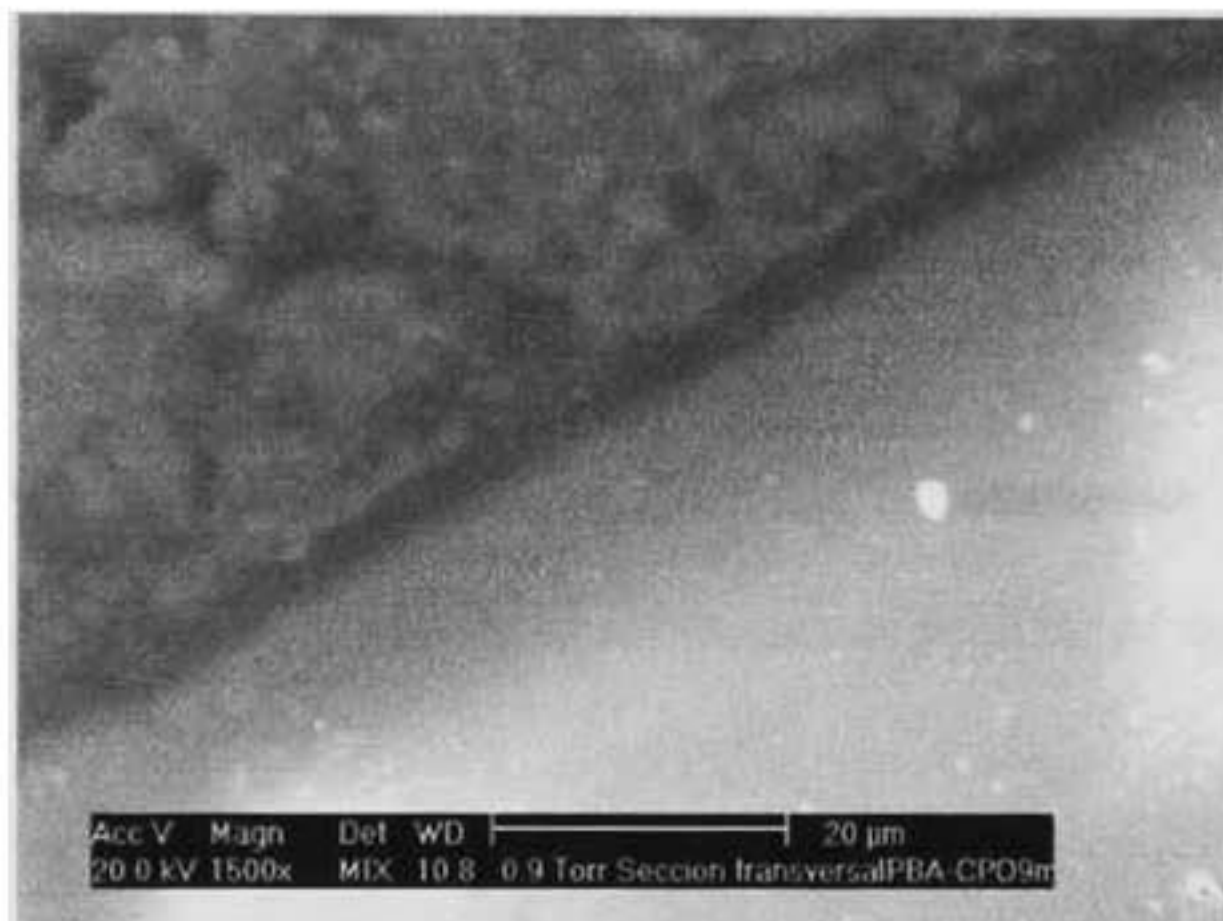


Figura (52) Interfase entre la superficie de la varilla de PRFV y la matriz cerámica.

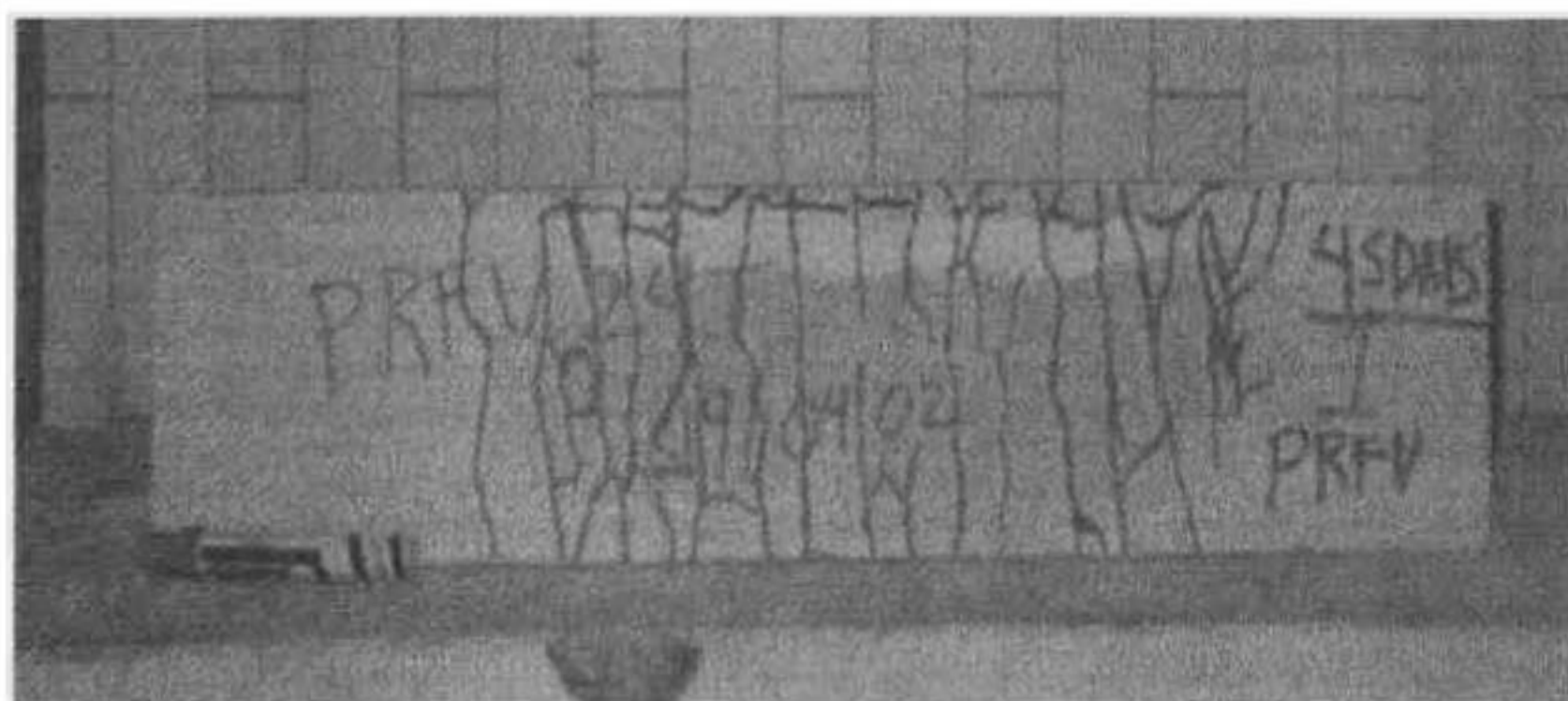


Figura (53) Fractura tipo “longitudinal” en el composite PRFV – CPO.

Para complementar el estudio de la interfase entre la varilla y la matriz cerámica y poder relacionarlo de una forma más cuantitativa se calculo el cortante interfacial utilizando el método de una sola fibra (varilla), la cuál es embebida en un block de la matriz y una Fuerza incremental es aplicada al extremo libre hasta que la fibra es desprendida de la matriz sin fracturarse.

La máx. Fuerza medida (F) se relaciona a la resistencia del cortante interfacial (Z) por medio de la ecuación (4):

$$F = Z \cdot 3.1416 \cdot l \cdot d \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

F = Fuerza medida en (Kg.)

Z = Cortante interfacial en (Kg/Cm²)

l = Longitud de la varilla embebida en (cm.)

d = diámetro de la varilla en (cm.)

La figura (54) muestra una fotografía en el momento de realizar el ensayo.

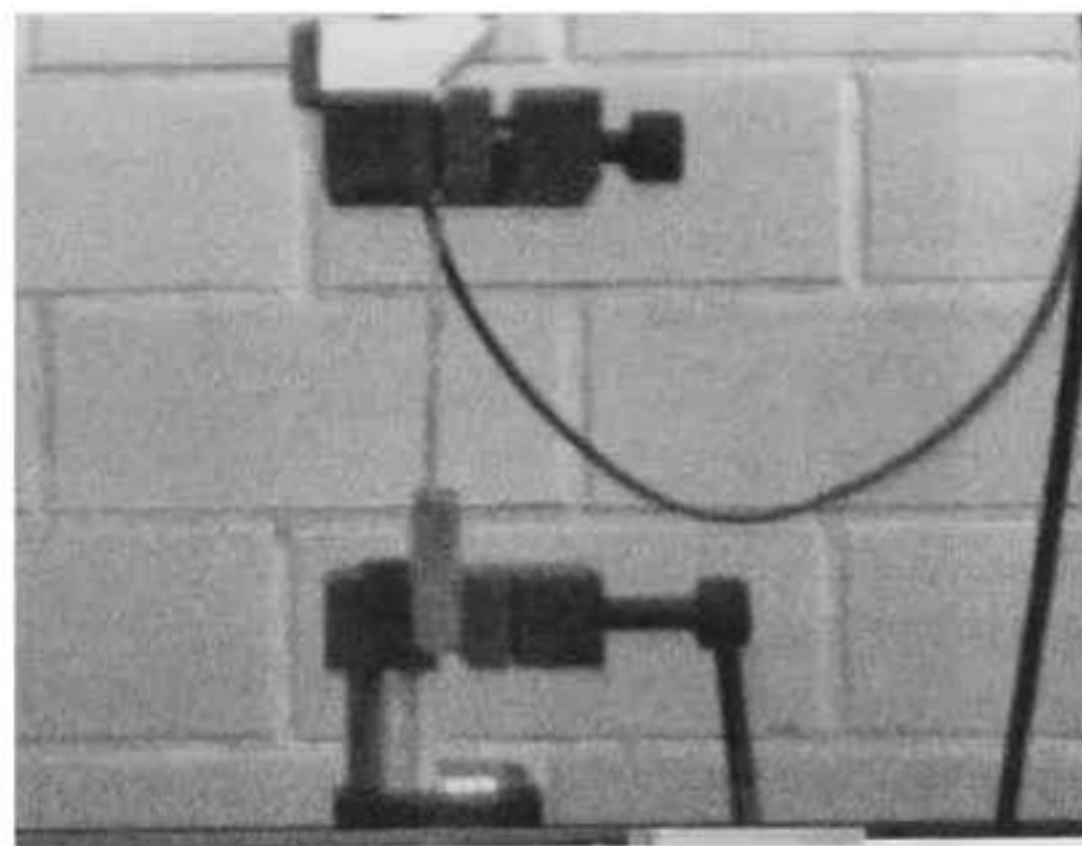


Figura (54) Ensayo para el análisis de las interfases varilla – cemento Pórtland.

El cortante interfacial obtenido para esta serie fue el más alto de las tres y su valor fue de

17.44 Kg/cm²

Por el contrario, en el caso de las varillas de PRFV utilizando azufre como recubrimiento (polímero inorgánico), un comportamiento diferente se obtuvo; hubo una reducción de la resistencia de este composite respecto del composite sin recubrimiento. Las curvas carga – deflexión fueron significativamente diferentes, el hecho puede atribuirse a la interfase obtenida entre el refuerzo y la matriz cerámica (CPO), las figuras (55) y (56) muestran esta interfase.

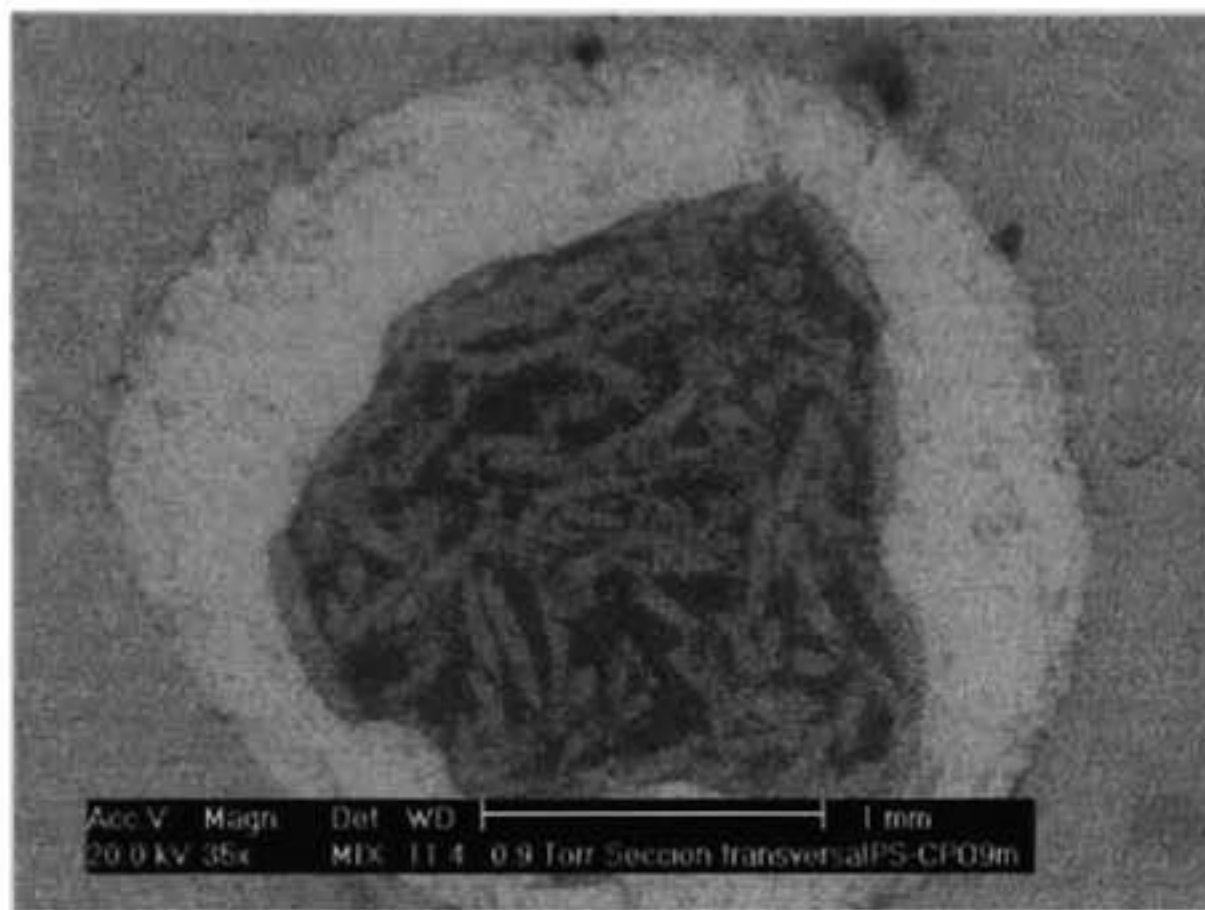


Figura (55) Sección transversal que muestra del interior al exterior: varilla de PRFV, recubrimiento de azufre y cemento Pórtland.

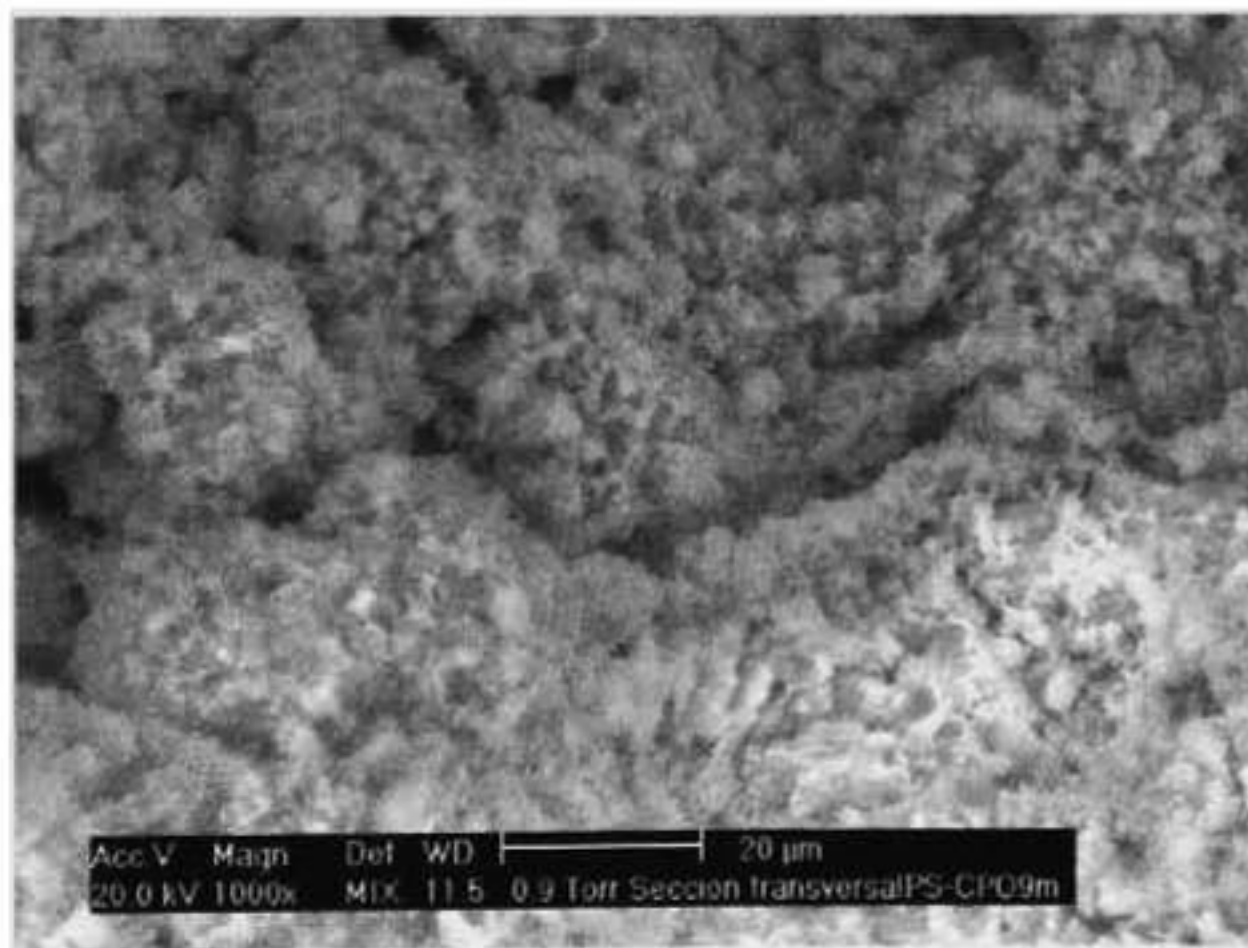


Figura (56) interfase cristalina entre el azufre y el cemento.

El cemento Pórtland ordinario es un material cristalino, por lo tanto, si el azufre es cristalino como pudo apreciarse en las dos figuras anteriores; se presenta un entrecruzamiento de cristales entre los cristales de cemento Pórtland y los cristales del azufre, produciendo una interfase “cerámica”, de aquí que una curva carga – deflexión con dos puntos de agrietamiento fue obtenida y la propagación de la fractura (micro y macro grietas) cambio completamente respecto de las otras dos series.

En la figura (57) se muestra la propagación de la fractura para este composite.

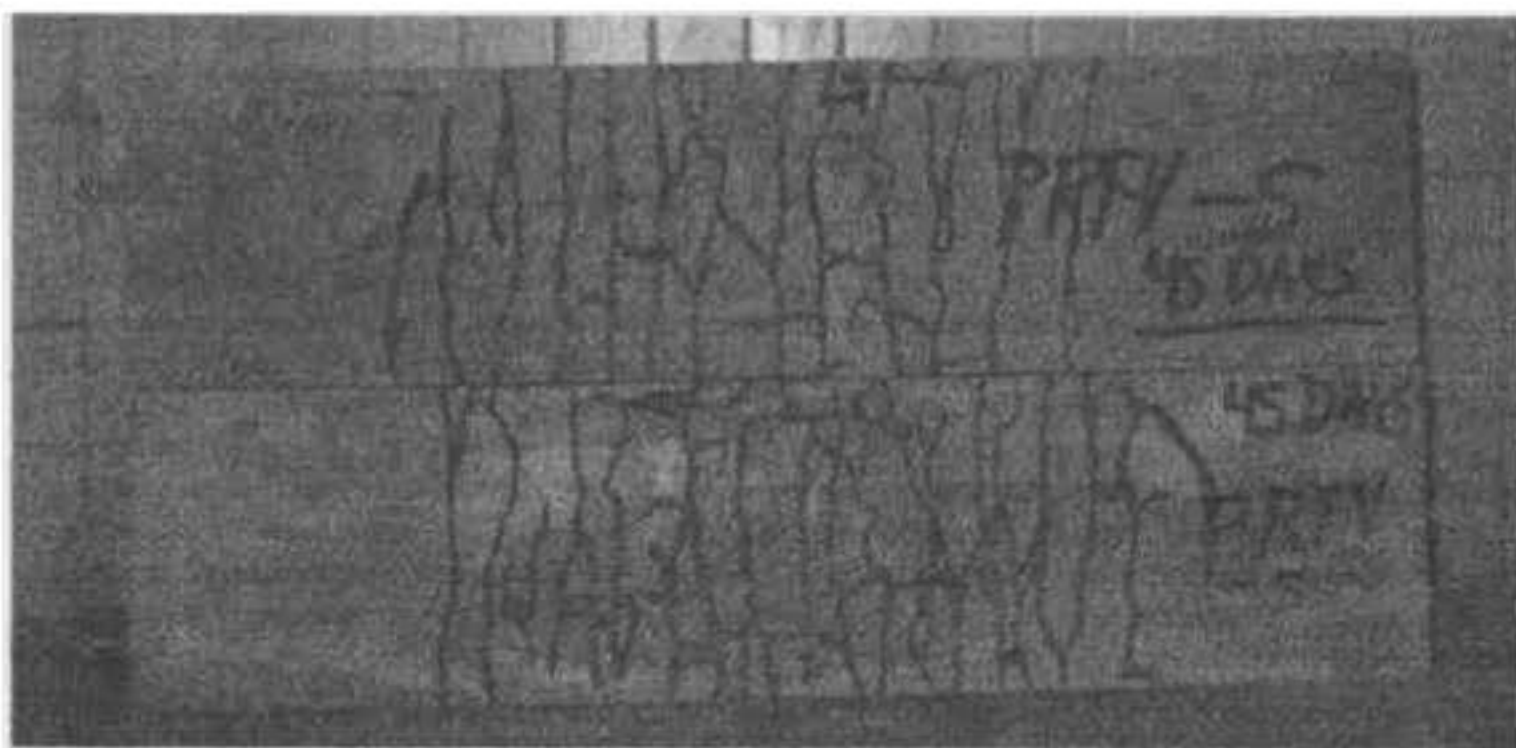


Figura (57) Propagación de la fractura tipo “ortogonal” para el composite CPO-PRFV-S.

El cortante interfacial obtenido para este composite fue de 13.61 Kg/cm^2 . El cuál es menor que el obtenido para el composite de cemento – PRFV. Con este análisis sencillo se resalta de una manera cuantitativa el efecto de la interfase en la transferencia de carga matriz – varilla.

Por último las figuras (58) y (59), muestran la interfase entre las varillas de PRFV usando asfalto oxidado como sellador y la matriz de cemento Pórtland. Este composite GRC mostró la menor resistencia de todos los composites desarrollados base cemento Pórtland.

Esto puede ser asociado a la interfase continua, lisa y más elástica, interfase orgánica – orgánica entre la varilla y el sellador y orgánica – inorgánica entre el asfalto y la estructura

cristalina del cemento Pórtland. El asfalto oxidado actúa como un material elástico, el cuál probablemente cuando se le aplica una carga este fluye entre las varillas de PRFV y la matriz de cemento Pórtland. De aquí, se explica la razón de que tenga la menor resistencia mecánica (demostrada por las curvas carga – deflexión) y que tenga el menor cortante interfacial con un valor de 11.77 kg/cm^2 , respecto de las otras dos series, y una propagación a la fractura diferente como se muestra en la figura (60).

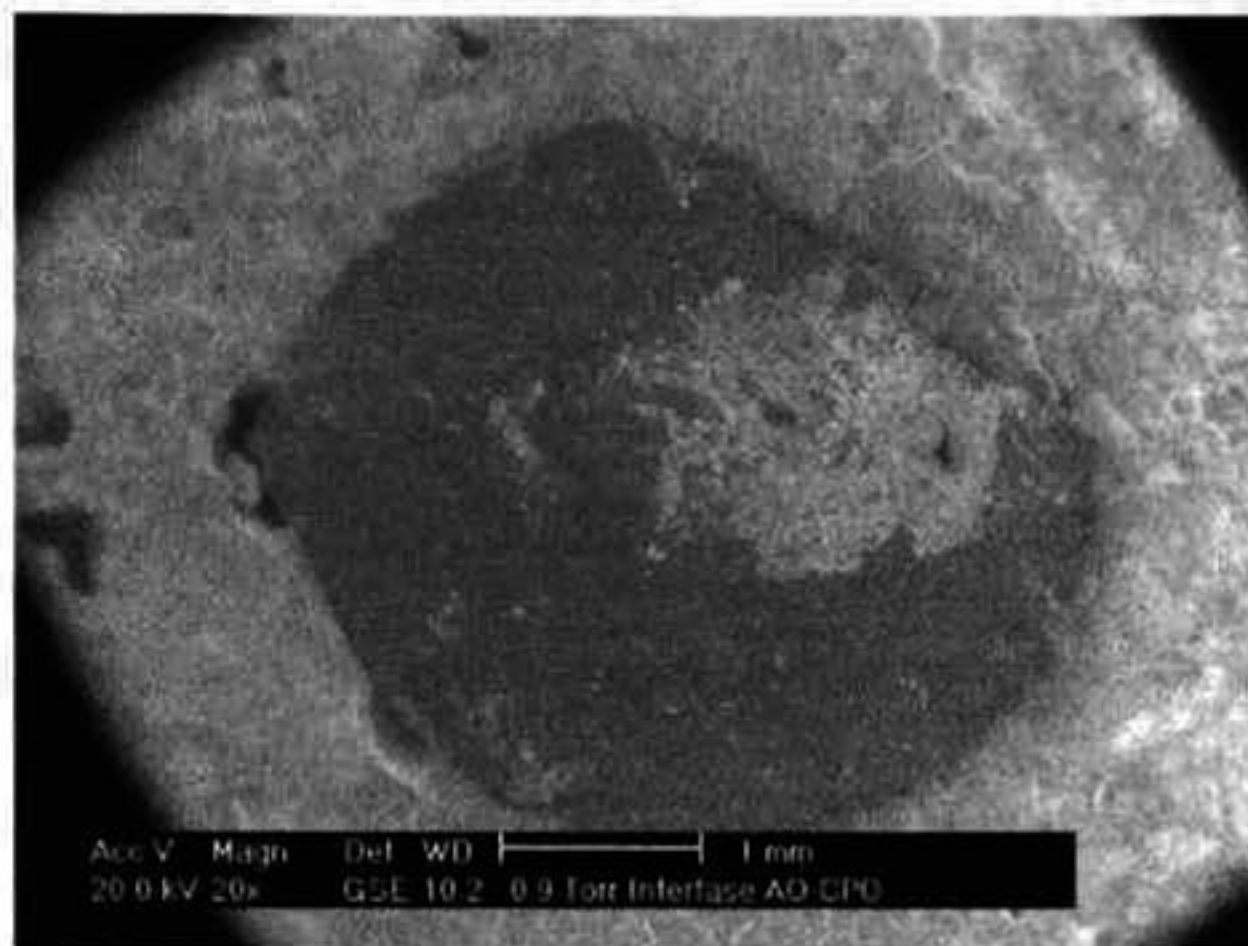


Figura (58) Sección transversal del composite PRFV-Asfalto oxidado – CPO.

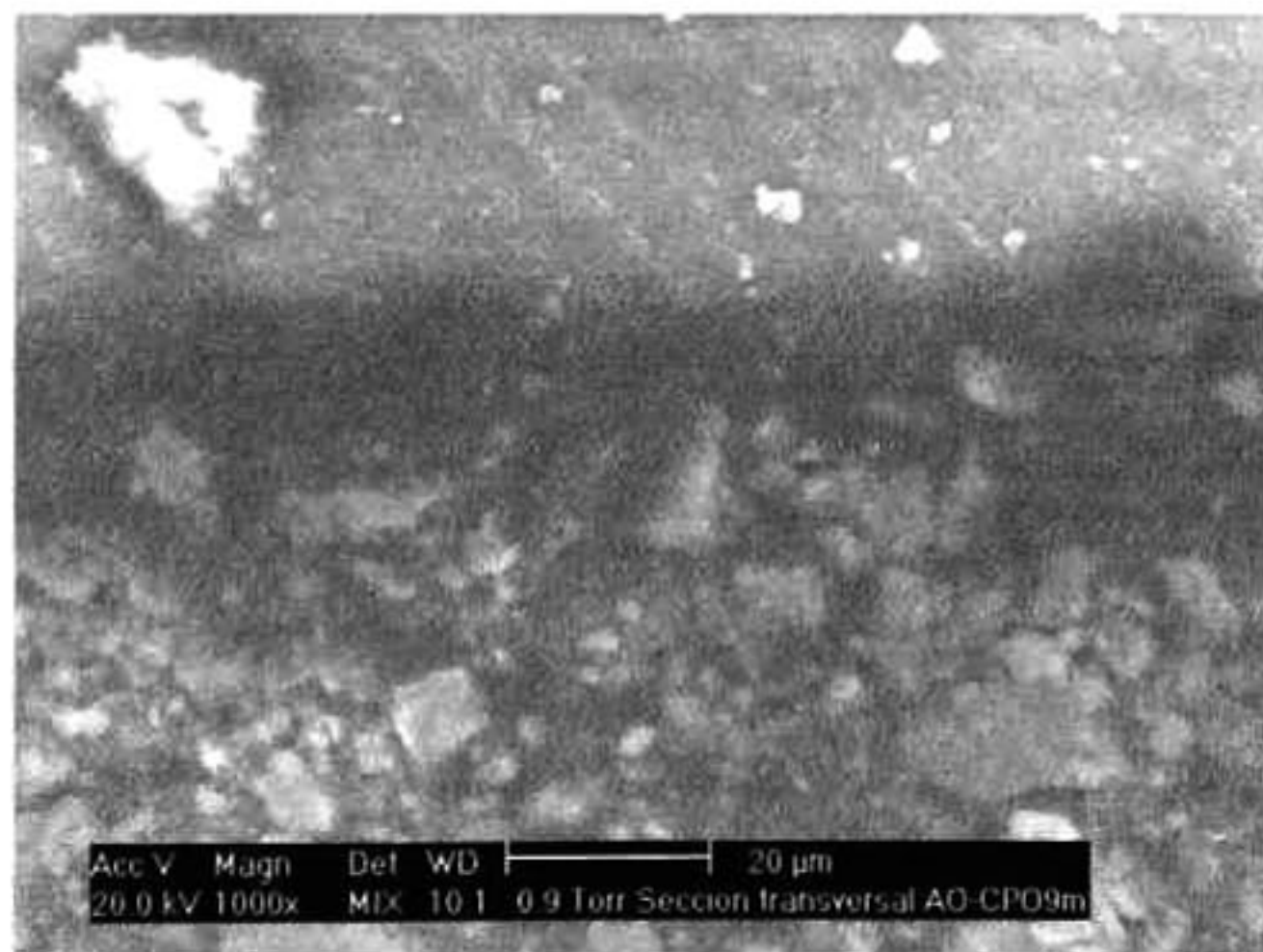


Figura (59) Interfase continúa entre la estructura cristalina del CPO y la superficie lisa de la varilla de PRFV.

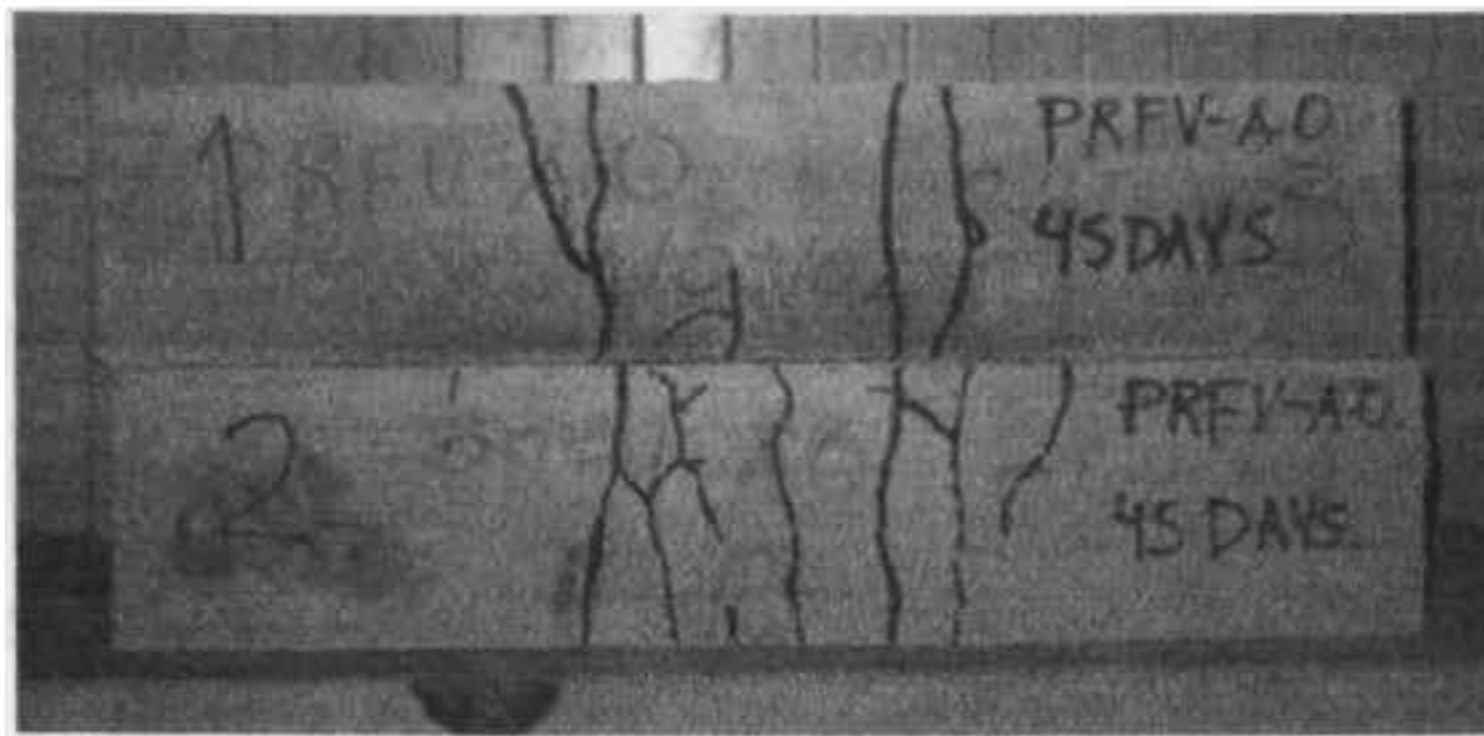


Figura (60) Propagación de la fractura del composite CPO – PRFV – Asfalto oxidado, “fractura longitudinal con desviación ortogonal”.

4.5.6.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS “X” DE LAS INTERFASES DE LOS COMPOSITOS CPO-PRFV, CPO-PRFV-AZUFRE, CPO-PRFV-ASFALTO OXIDADO.

Se realizó adicionalmente un estudio de Difracción de Rayos “X” (DRX) de la matriz de cemento Pórtland que estuvo en contacto directo con las varillas de PRFV (interfase) con la finalidad de observar alguna posible formación de una nueva fase que pudiera afectar o beneficiar a los diferentes materiales (composites). Estos análisis se realizaron tomando la pasta que estuvo en contacto directo con las varillas y posterior molienda hasta que los polvos pasaron la malla número 300. Los estudios se realizaron con un difractómetro marca Rigaku y las condiciones de análisis se mencionaron anteriormente.

En la elaboración de la matriz de cemento Pórtland se utilizó arena de río como agregado pétreo, esto con la finalidad de tener una heterogeneidad de minerales y no tener variables controladas para que el composite se apegue lo más posible a la realidad y no a condiciones de laboratorio. Por tal motivo se tienen presentes una diversidad muy amplia de fases en el material y su identificación de cada una de estas fases es compleja. Por parte del cemento Pórtland son bien conocidas las fases que puede presentar y se mencionaron anteriormente, pero en el caso del agregado pétreo se tenía que identificar previamente las fases presentes;

y una vez conocidas las fases tanto del cemento Pórtland como del agregado pétreo proceder a evaluar e identificar las posibles fases formadas en la interfase de los tres composites o bien, determinar si no hubo formación de ninguna nueva fase.

En la figura (61) se puede apreciar las fases identificadas para el agregado pétreo (arena de río) como puede apreciarse en el difractograma la arena de río es un material muy heterogéneo.

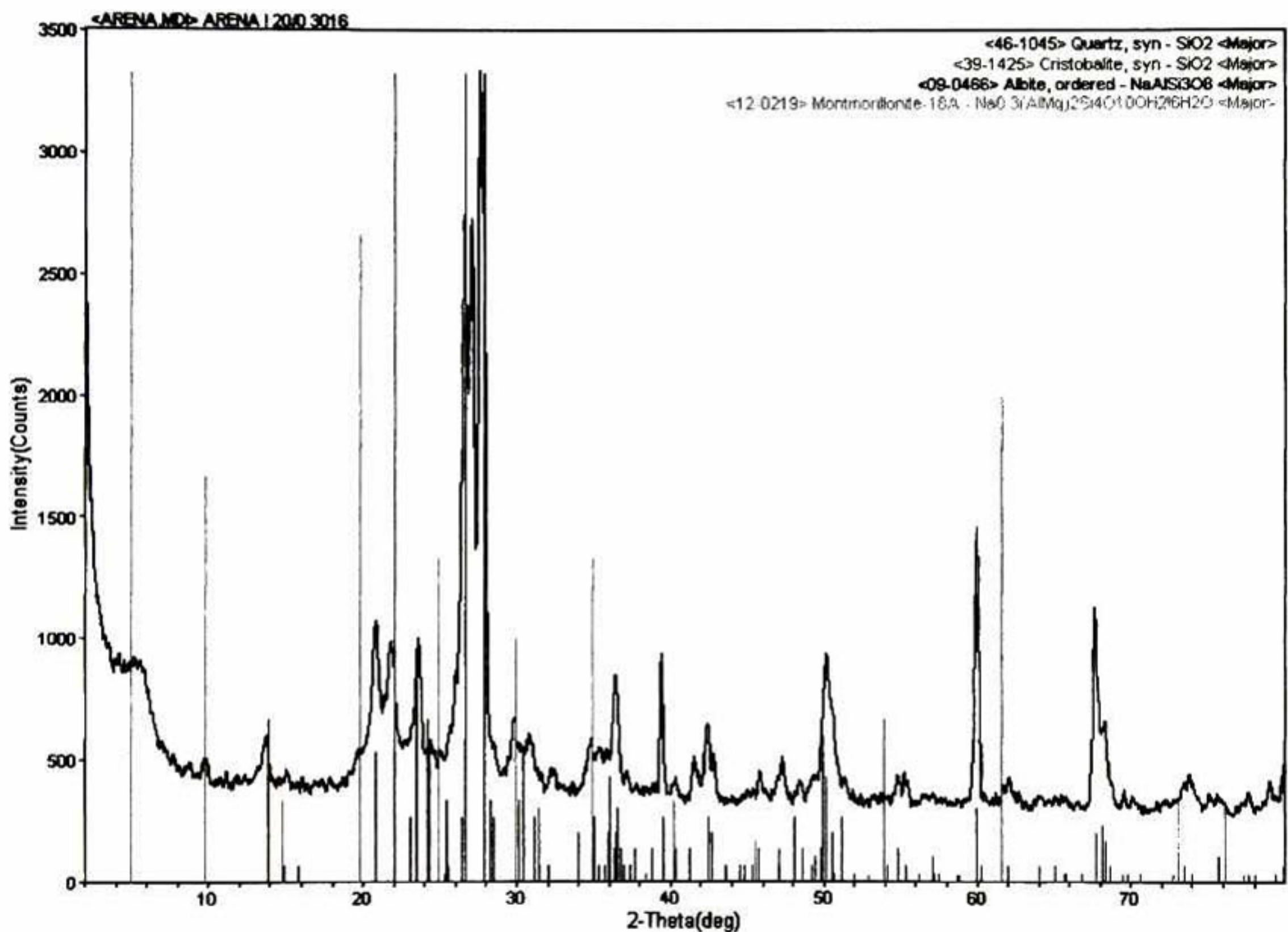


Figura (61) Difractograma de rayos “x” del agregado pétreo, se presenta en este formato para una mejor identificación de las diferentes fases.

Las fases principales fueron: albita (feldespato sódico) inerte en el medio de cemento, cristobalita (SiO₂), cuarzo (SiO₂) las dos fases de sílice son prácticamente inertes por ser cristalinas y montmorilonita (arcilla), la cuál difícilmente interactúa en el medio.

En la figura (62) se muestra el difractograma realizado a la pasta de cemento Pórtland y las varillas de PRFV sin recubrimiento. La formación y desarrollo de una posible nueva fase puede ser formada en el momento de la reacción o bien puede formarse y desarrollarse con el tiempo. Por tal razón, se analizaron para cada composite GRC muestras a diferentes edades de 3 días hasta 180 días para asegurar que no apareciera o hubiera formación de alguna fase.

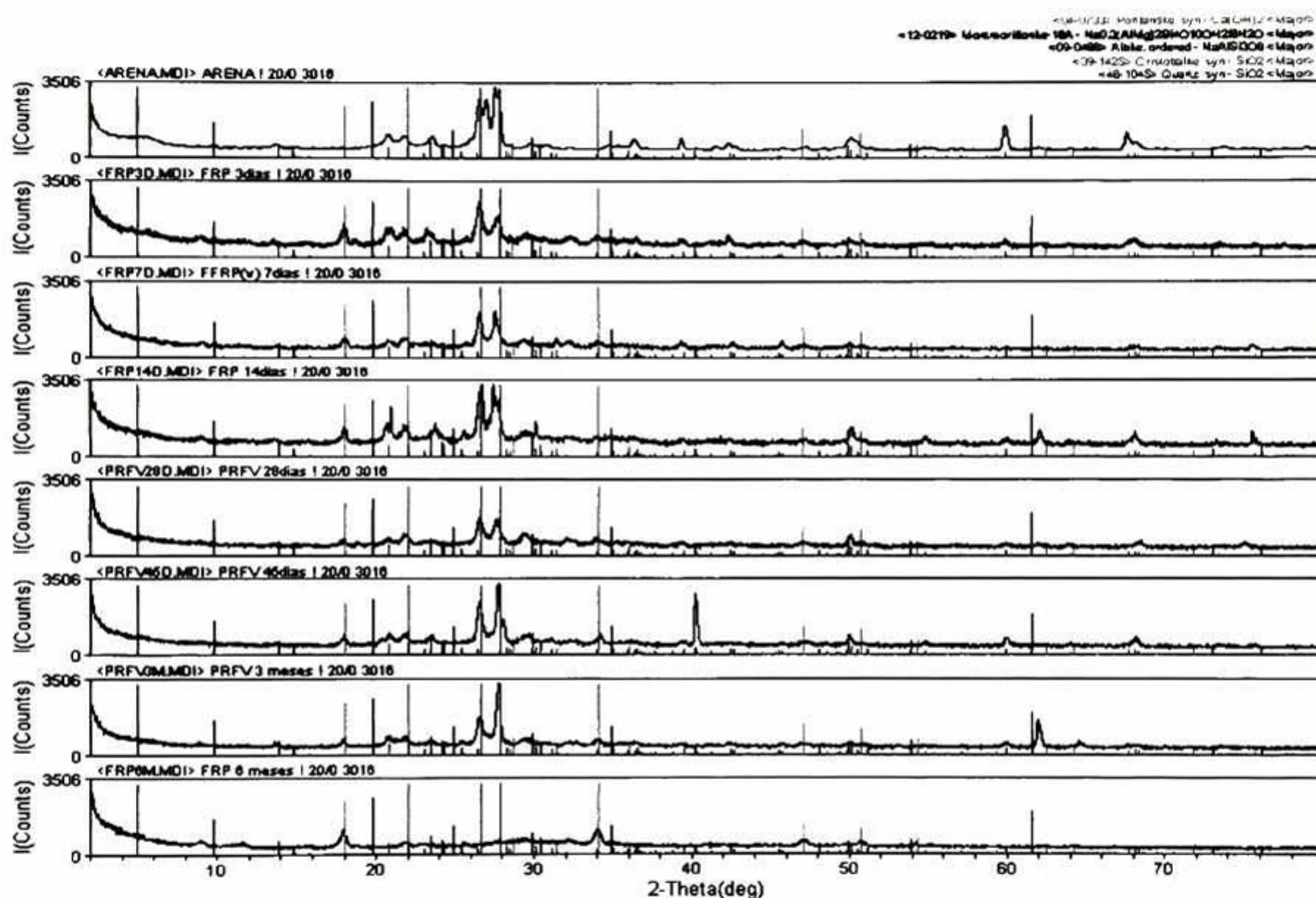


Figura (62) Difractograma de rayos “x” del composite CPO-PRFV de 3 días hasta 180 días y comparado con la arena utilizada para la elaboración de esta serie.

Las principales fases presentes encontradas en el composite CPO-PRFV desde los 3 días hasta los 180 días fueron: Portlandita Ca(OH)_2 , fase producto de la reacción del cemento y principal compuesto químico de riesgo para la destrucción de las fibras y polímero; debido a que produce una gran cantidad de hidroxilos que atacan a las fibras y a los polímeros,

pero como ya se demostró anteriormente para las tres series de composites GRC no hubo ningún daño ni a los polímeros, ni a las fibras. Con este difractograma también se demuestra que el cemento Pórtland, durante todo este periodo de tiempo, tuvo dentro de su masa la presencia y el ataque de bases como es el hidróxido de calcio y el comportamiento para este composite diseñado y elaborado fue excelente como ya se demostró.

Las otras fases presentes fueron: montmorilonita (arcilla), albita (feldespato), cuarzo y cristobalita (sílice cristalina), que al compararlo con el difractograma de la arena realizado previamente son las mismas fases encontradas en el agregado pétreo. De aquí podemos concluir, que para este sistema no hubo formación de ninguna nueva fase a lo largo de este periodo de tiempo, el cuál es considerable.

El difractograma para el sistema CPO-PRFV- azufre, se muestra en la figura (63).

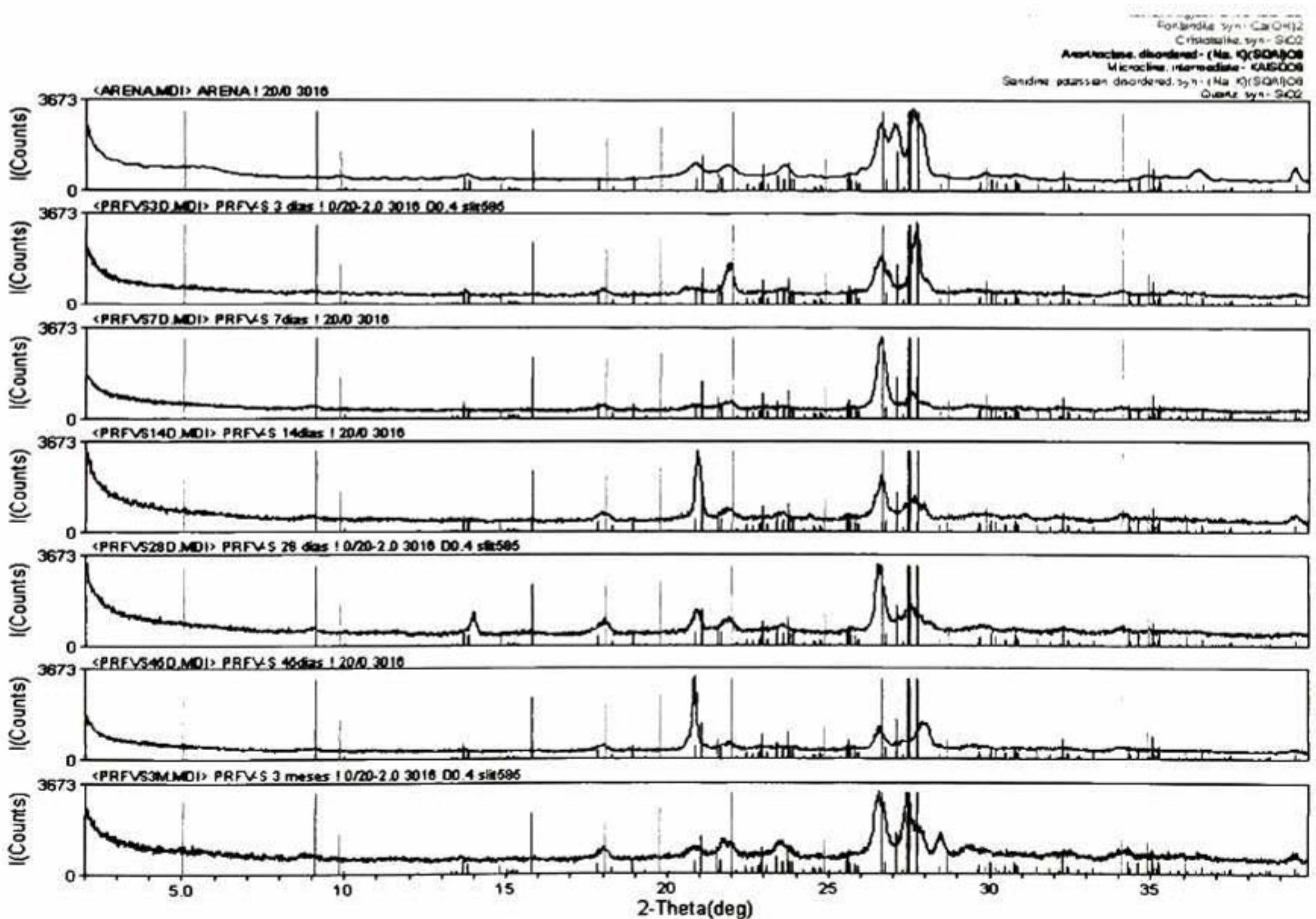


Figura (63) Difractograma del sistema CPO-PRFV-azufre, periodo de 3 días a 90 días.

En la figura (63) se realizó el análisis de las fases presentes para la serie utilizando azufre como recubrimiento. En este difractograma también se realizó una evaluación de las fases encontradas a distintas edades.

Las fases encontradas fueron: Portlandita, cristobalita, cuarzo, estas tres fases se encontraron tanto en la arena como en el composito de PRFV sin recubrimiento. Pero otras fases aparecieron como son anortoclasa, microclina y sanidina sódico-potásica, los cuales son minerales procedentes de la arena de río; en el difractograma de la arena no aparecen inicialmente, pero se debe de tener la consideración que por ser un material muy heterogéneo no estuvieron incluidos en el análisis, pero sirve ampliamente de referencia para conocer los minerales posibles que se pueden encontrar debido a la zona geológica analizada. Por ejemplo, es fácil distinguir y reconocer que la anortoclasa es un mineral, el cuál es un feldespatos, característico de la región y no una nueva fase desarrollada en el sistema, porque para su formación se requiere de temperaturas y presiones elevadas; al igual que la microclina y la sanidina. Por lo tanto, se concluye que para este sistema, no ocurre la formación de una nueva fase desde elaborado el material hasta los 90 días, como se puede apreciar en el difractograma de la figura (63), sin embargo, a los 180 días se presenta una nueva fase como se puede apreciar en la figura (64), y para poder distinguirla y analizarla mejor se separo este difractograma de los anteriores.

En este difractograma se puede observar que continúan algunas de las fases anteriores como son principalmente la portlandita, cristobalita, cuarzo, y la anortoclasa. Sin embargo, aparece la fase cristalina “calcita”, compuesto químico CaCO_3 , esta fase cristalina si es resultado de una nueva formación cristalina dentro de la masa del cemento o mortero y es fácil de explicar porque su formación es muy común en los cementos Portland.

El hidróxido de calcio Ca(OH)_2 , se disocia en agua formando los iones Ca^{2+} y $(\text{OH})^-$ adicionalmente, el aire contiene $\text{CO}_2(\text{g})$ y a temperatura ambiente se forma el carbonato de calcio ó calcita, lo cuál se conoce en los cementos Pórtland como carbonatación del cemento y esto es muy peligroso, debido a que se reduce el pH de la masa de 13 o 13.5 a valores cercanos a 9 o 10. Cuándo se utiliza acero como refuerzo esta es una de las causas de la corrosión del acero, pero en nuestro caso esta conversión resulta benéfica debido a que se reduce el número de posibles iones hidróxilos que pudieran en un momento determinado atacar los polímeros y las fibras de vidrio tipo “e”.

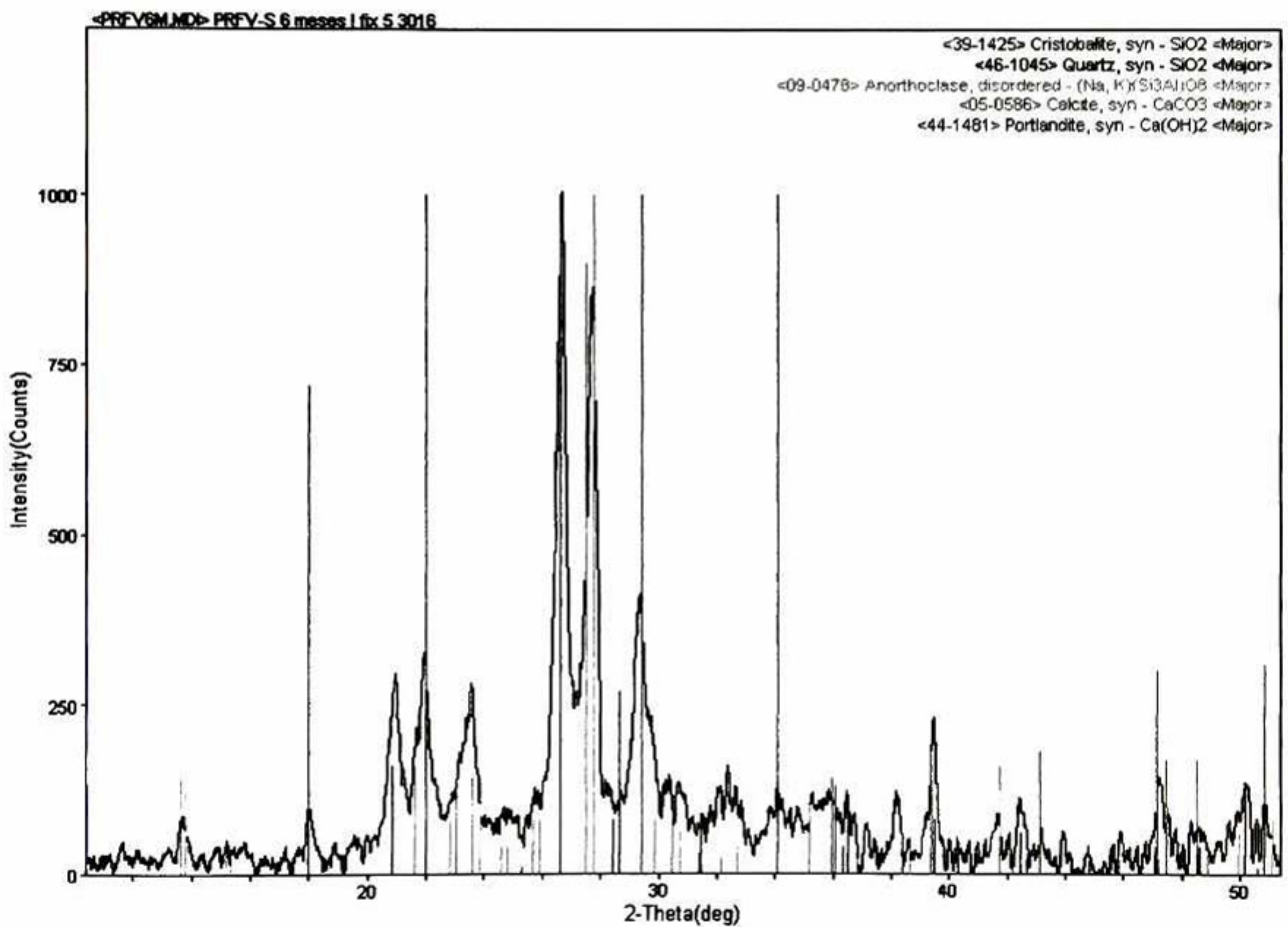


Figura (64) Difractograma de rayos “x”serie CPO-PRFV-S a 180 días de edad, aparece la fase cristalina calcita en el sistema por efecto de carbonatación del CPO.

Para corroborar que esta fase cristalina de calcita fuera producida por el efecto de carbonatación del cemento Pórtland, se realizó un estudio complementario, el cuál consistió en rociar en la interfase de una muestra, una solución de fenolftáleina, alcohol y agua. La presencia de hidróxido de calcio en la matriz de cemento Pórtland colorea de rosa la superficie en contacto, y la formación de calcita (carbonatación) no produce la generación de ningún color sobre la superficie de contacto (superficie transparente).

En la figura (65) se muestra una fotografía del estudio realizado.

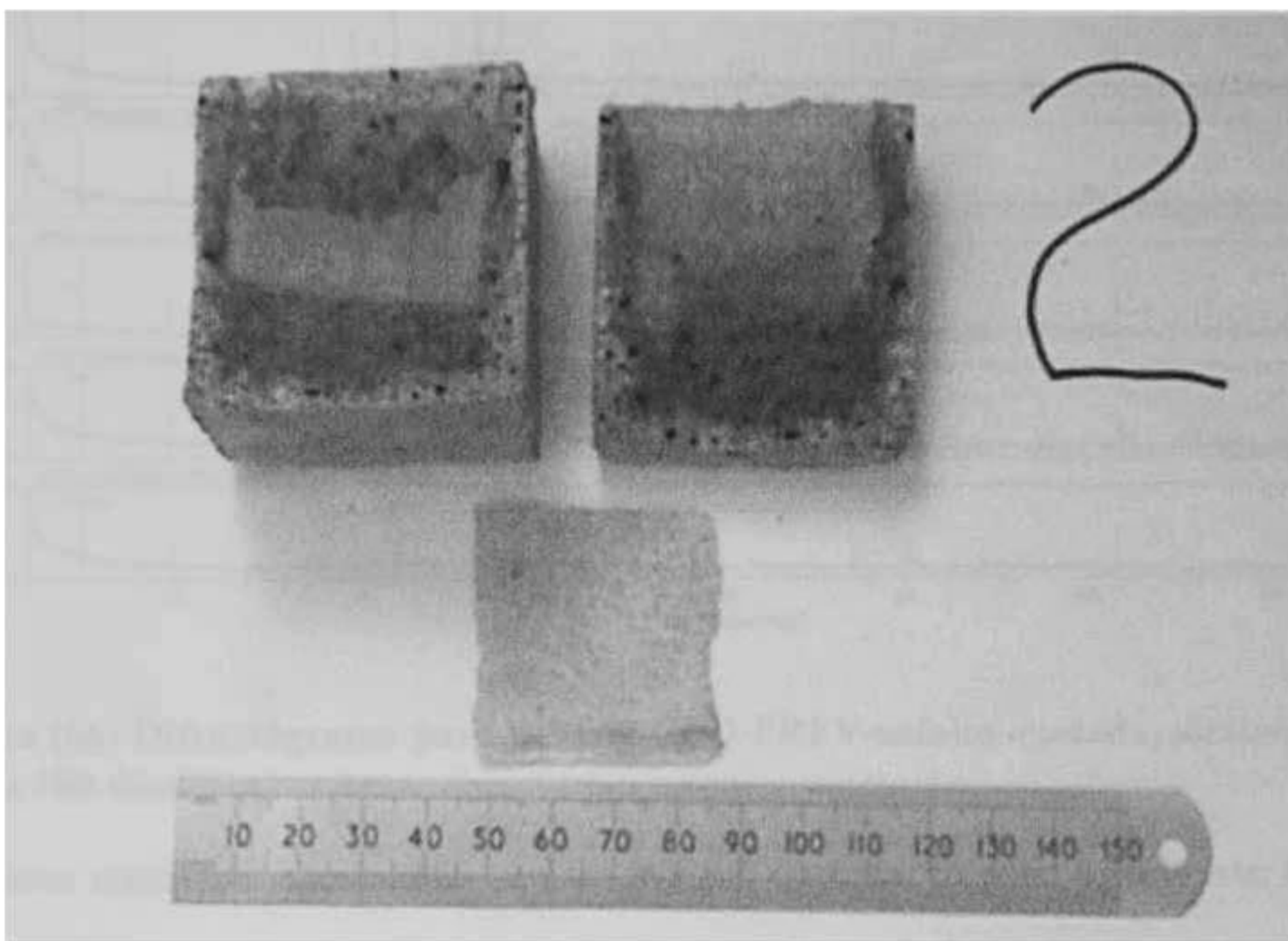


Figura (65) Estudio de carbonatación del cemento, conversión de la fase cristalina portlandita a la fase cristalina calcita.

Como se pudo apreciar en la figura (65), efectivamente el cemento Pórtland se carbonato parcialmente lo que demuestra la formación de la calcita en la masa, así mismo se aprecia que solo una pequeña área del total esta carbonatada, esto explica porque existe la presencia de ambas fases en el difractograma de la figura (64).

Para el sistema de cemento Pórtland- PRFV-asfalto oxidado, las fases cristalinas que se encontraron se muestran en el difractograma de la figura (66).

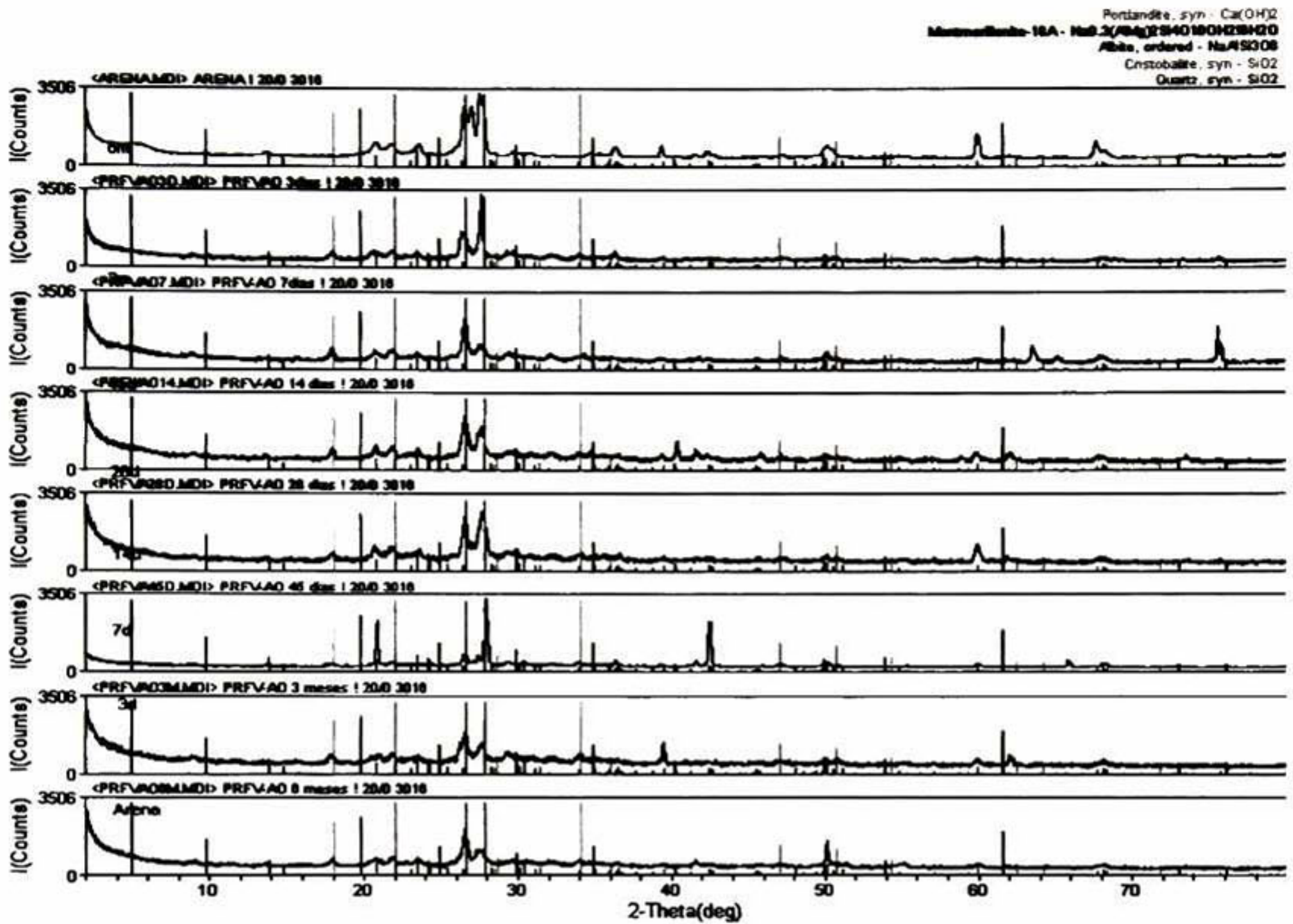


Figura (66) Difractograma para la serie CPO-PRFV-asfalto oxidado, análisis de fases de 3 a 180 días.

Las fases cristalinas encontradas son las mismas que para la serie de cemento Pórtland – PRFV y son: Portlandita, montmorilonita, albita, cristobalita y cuarzo y con relación al tiempo no se desarrollo ninguna fase nueva en el periodo de 3 días a 180 días, el cuál es bastante considerable. En síntesis este sistema presento una notable estabilidad.

4.6 CONCLUSIONES PARA EL LAMINADO DE CEMENTO PORTLAND REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”.

1. Se diseñó un equipo para el recubrimiento de las fibras y se adaptó la técnica de extrusión por estirado (Pultrusión), para poder realizarla de una forma de menor costo, (curado en frío) desarrollándose el composite de matriz polimérica (varilla de refuerzo) más adecuado de acuerdo a las necesidades solicitadas, y en base a los resultados de las pruebas de Tensión se obtuvo un refuerzo con resistencias mayores a las de los aceros para construcción convencionales, Esfuerzo a Tensión de la Varilla = 10,582.01 Kg/cm².
2. Las observaciones por microscopia electrónica de barrido mostraron que la resina poliéster bisfenólica utilizada en la impregnación de las fibras de vidrio tipo “e” producen suficiente protección contra el ataque alcalino del cemento Pórtland. Definitivamente no se produce ninguna degradación química (corrosión) sobre la superficie del polímero y en las fibras de vidrio tipo “e”.
3. Observaciones por microscopia electrónica de barrido muestran que ambos recubrimientos (selladores) utilizados los cuales fueron: el polímero inorgánico (azufre), y el polímero orgánico (asfalto oxidado) son buenas barreras físicas y posiblemente químicas entre las varillas de PRFV y la matriz de cemento Pórtland, esto se concluye debido a que no se apreció ningún ataque químico.
4. Las curvas carga – deflexión de las tres series de GRCs mostraron una resistencia a la flexión y un mejor comportamiento que la matriz de cemento Pórtland sin reforzar. Esto se atribuye al efecto benéfico del refuerzo continuo unidireccional dentro de la matriz de cemento Pórtland y tomando en cuenta que la interfase entre la matriz y las varillas de refuerzo tienen una frontera mínima, para el caso de la serie CPO-PRFV

5. Tomando en consideración las curvas carga – deflexión, los resultados del límite de proporcionalidad elástico (PEL) y del modulo de ruptura (MOR), se puede concluir que el composite que mejor resultados dio fue el CPO-PRFV, debido a una mejor transferencia de carga de la matriz al refuerzo y viceversa. Hecho que se atribuye directamente a la interfase entre la matriz y el refuerzo.
6. Por el contrario, los materiales compuestos GRC recubiertos con los polímeros inorgánico (azufre) y orgánico (asfalto oxidado) mostraron resistencias a la flexión menores y se atribuyen a una interfase cerámica frágil y lisa – elástica, respectivamente.
7. Los resultados obtenidos por el uso de recubrimientos poliméricos como el azufre y el asfalto oxidado mostraron una mayor durabilidad a largo plazo, sin embargo, se requiere de más investigación con otros recubrimientos que protejan a las varillas de los ataques químicos, pero que no reduzcan la resistencia mecánica, en específico la resistencia a flexión.
8. Las curvas carga – deflexión para el composite GRC utilizando varillas de PRFV recubiertas con el polímero inorgánico de azufre reportaron un comportamiento diferente y nunca antes reportado en la literatura. El punto de la primera grieta puede atribuirse al desarrollo de una región de múltiple agrietamiento directamente relacionado con la interfase frágil y cristalina del azufre y las varillas de PRFV. Como resultado de esto, se encontró que el azufre modifica la transferencia de carga (energía) a la matriz cerámica, por tal razón hay una disminución de la resistencia a la tensión. El segundo pico se atribuye a la presencia de una superficie específica alta de las varillas de refuerzo, las cuales cambian la propagación de la grieta (propagación de la fractura) de la matriz. Tal superficie y la transferencia de carga a la varilla de refuerzo son la causa del incremento en la resistencia a la tensión después del segundo pico.

9. Por medio del análisis de las curvas carga - deflexión a diferentes edades, se observa que la resistencia del material se incrementa con el tiempo hasta llegar a un límite donde se mantiene y no decae, lo cual refleja de una manera macro estructural que las fibras no se destruyen y el recubrimiento es efectivo.

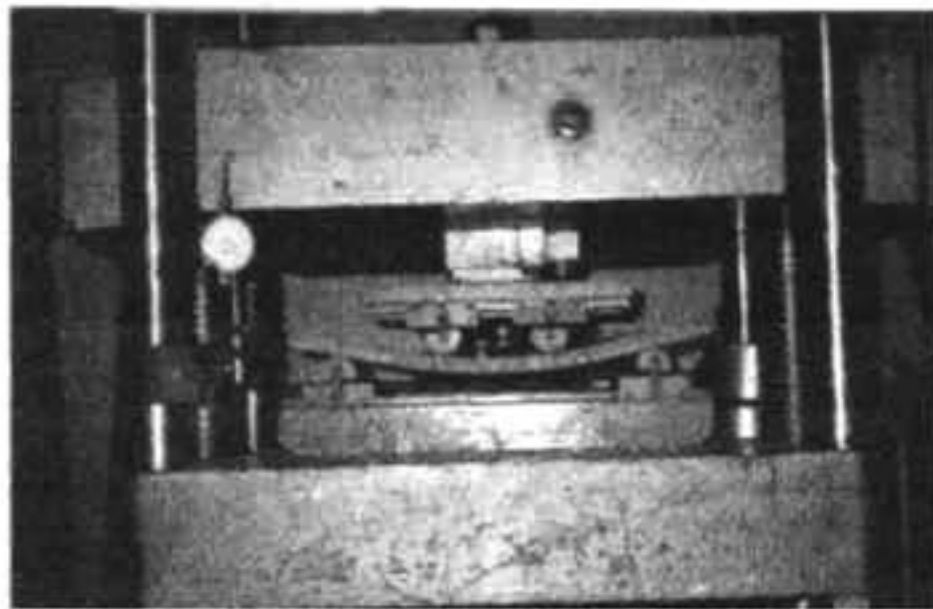
10. El estudio micro estructural se realizó por MEB Y DRX donde se pudo observar, después de un estudio a profundidad, por tiempos prolongados y en condiciones extremas (Altamente Básicas), que tanto el Copolímero como las fibras de vidrio “e” no se degradan o corroen en el sistema, no existe rompimiento de las cadenas poliméricas, ni de los enlaces del vidrio.

11. También por MEB se pudo analizar y correlacionar las interfases Varillas-cemento con el tipo de fracturas presentadas y entender con mayor profundidad los resultados obtenidos de los cortantes interfaciales (Z) y sus resistencias mecánicas correspondientes de cada una de las series.

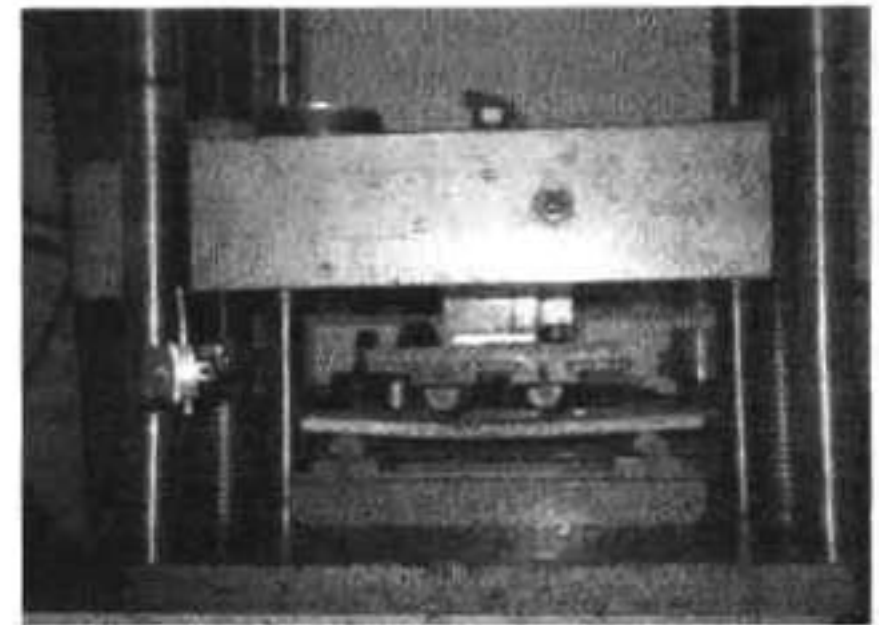
12. En el análisis realizado por MEB se observa que el mejor sellado de la varilla de refuerzo se obtiene mediante el uso del Asfalto Oxidado y aún cuando este presenta una resistencia media inicialmente, a largo plazo este podría ser el mejor refuerzo por la protección y correspondiente durabilidad de las fibras de vidrio.

13. Por medio de DRX se realizó un análisis de las fases presentes en los diversos sistemas y se encontró que la arena puede aportar una fase diferente de un sistema a otro, pero se entiende debido a que la fuente es natural y presenta diferentes tipos de minerales. Cabe señalar que lo más importante y ya conocido que se identificó en uno de los sistemas es la conversión de Portlandita a Calcita, lo cual no se atribuye a la inclusión del refuerzo, sino a la inclusión del dióxido de carbono de la atmósfera, generando una carbonatación y bajando gradualmente con el tiempo el pH del sólido, lo cual resulta benéfico para nuestro sistema.

14. Con los resultados obtenidos se puede considerar que las fibras de vidrio tipo “e” pueden ser utilizadas como agentes de refuerzo en matrices de cemento Pórtland y desarrollar composites de altas prestaciones. Adicionalmente, con la información resultante y disponible se concluye que se pueden diseñar paneles de construcción flexibles, como el que se muestra en la figura (67), para ser aplicados en la industria de la construcción con la forma y textura deseada, tridimensional, superficial, texturizado, pintado.



A)



B)

Figura (67) Laminado exterior base cemento Pórtland reforzado con fibras de vidrio “e”.

A) Bajo carga a flexión. B) Después de retirar la carga y terminar la prueba se observa que la deformación del panel no es permanente, sino que es un material cerámico con alta capacidad de deformación, alta flexibilidad y recuperación de su forma estructural.

4.7 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.

A continuación, se discuten posibles líneas de acción en la investigación de los composites base cemento Pórtland reforzados con fibras de vidrio:

1. Nuevas composiciones de vidrios AR; los sistemas con ZrO_2 son de bastante interés para la investigación y desarrollo de vidrios resistentes a los álcalis. Este es un tema para desarrollarse solo con las empresas fabricantes de fibras de vidrio debido a la disponibilidad del equipo para elaborar a escala producciones de fibras para su estudio en laboratorios; es importante hacer notar que se deben hacer las pruebas de resistencia química sobre las fibras de vidrio y no sobre un vidrio de otra forma o tamaño ya que esto no nos daría el comportamiento exacto de su resistencia y sería diferente para cuando esta composición estuviera en forma de fibra; solo nos daría una aproximación del posible comportamiento químico.
2. El tratamiento de las superficies de las fibras de vidrio, es otro tema de bastante importancia en la investigación; lo cual se recomienda se realice solo con polímeros orgánicos de afinidad química NO POLAR e investigar las posibilidades de penetración de las moléculas de agua en el polímero ya que puede presentarse el caso de que el polímero no se destruya, sin embargo, el ataque continúe sobre la fibra de vidrio hasta su destrucción total debido a la destrucción de enlaces en la fibra de vidrio Si-O-Si. Otro efecto interesante que ocurre es que si se logrará penetrar el agua al polímero por cualquier forma que esta fuera como por micro agrietamientos, fracturas, fallas en el recubrimiento o bien el tamaño de sus moléculas puede crear por capilaridad entre la fibra y las moléculas de agua una película alrededor de la fibra formando como un guante y ocasionando problemas serios entre el polímero y la fibra que generen

problemas de comportamiento mecánico severos del laminado o del sistema polímero – fibra debido a una desviación o distorsión de esfuerzos en este compuesto. Habría entonces que tener especial cuidado en todos estos factores para el desarrollo de otros sistemas de composites.

3. Otro tema de bastante interés sería el desarrollo de cementos o concretos especiales que tengan entre sus características principales alta durabilidad y bajo costo. Cementos que no contengan álcalis e hidróxido de calcio o bien que este se neutralice por adición de agregados inorgánicos y con efecto puzolánico como la metacaoliníta, cenizas volantes, sílice coloidal, alúmina, entre otros. Uno de los más interesantes de estudiar sería la metacaoliníta, pero habría que estudiar como influyen los productos de reacción sobre el funcionamiento del material compuesto.
4. El otro desarrollo pero un poco más costoso y que ha tenido aplicaciones recientemente en países avanzados, es el de combinar polímeros en suspensión con los cementos, formando lo que se conoce como cementos libres de defectos (MDF, macro defects free) y estos además fibrorreforzarlos. El polímero en suspensión tiene la función protectora sobre las fibras, barreras frente al agua, reguladoras de reacciones químicas y de relleno de los poros del concreto; habría que desarrollar estudios de la forma en que el polímero afectaría el desarrollo de las fases cristalinas del cemento, es decir, sus productos de reacción química.
5. La combinación de uno o más de los puntos anteriores resulta de bastante interés y de grandes expectativas.

4.8 BIBLIOGRAFIA DEL LAMINADO EXTERIOR DE LA PARED TIPO "SÁNDWICH".

1. Swamy, r.n.: "Concrete Technology and Design", 3 t., Surrey University Press, London, 1983.
2. Ramaswany, s.d.; c.k. murthy and t.s. nagaraj: "Use of waste materials and industrial by-products in concrete construction": in Concrete Technology and Design, Vol. I, pp. 137-172, London, 1983.
3. ASTM Standard: "Efectiveness of mineral admixtures in preventing excessive expansion of concrete due to the alkali-aggregate reaction", ASTM Standard C 441-69, 1969.
4. Majumdar, a.j. & j.f. ryder: "Glass Fibre Reinforcement of Cement Products", Glass Technology 9, pp. 78-84, 1968.
5. Bentur, a.; m.ben-bassat & d. Schneider: "Durability of glass fiber reinforced cements with different Alkali resistant glass fibers", J. Amer. Ceram. Soc. 68, pp. 203-208, 1985.
6. Dimbleby, v. & w. E. S. Turner: "Relation between chemical composition and the resistance of glasses to the action of chemical reagents", J. Soc. Glass Tech, 10, pp 304-358, 1926.
7. Dimbleby v. & w.e.s. turner: "Relation between chemical composition and the resistance of the glasses to the action of chemical reagents", J.Soc. Glass Tech 15, pp. 172, 1931.
8. The chemical durability of glass, International commision on glass, Vol. I, 1972, Vol. 2, 1973 y Vol. 3, 1979.
9. Bezborodov, m.a. & i.c. kachan: "Influence of zirconium and titanium on some properties of silicate glasses", Dokl. Akad. Nauk. SSSR 115, pp. 1148-51, 1957.
10. Corning Glass Works, Corning Laboratory Products, N.Y. 1971.
11. Bacon, f.r.: "The chemical durability of silicate Glass part two", The glass Ind., pp. 497-499, September, 1968.
12. Bacon, f.r. & f.c. raggon: "Promotion of attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral solutions", J. Amer. Ceram. Soc. 42, pp. 199-205, 1959.

13. Lamer, I.J.; K. Speakman & A.J. Majumdar: "Chemical interactions between glass fibers and cement", *J. Non.-Cryst. Solids* 20, pp. 43-74, 1976.
14. Parfenov, A.I., et al.: "Corrosion of sodium zirconium silicate glasses in caustic soda sodium carbonate solution at 90-150°C", *Soviet J. Glass Phys. and Chem.* 3, pp. 581-586, 1977.
15. Parfenov, A. I.; I.N. Ananeva & N.Y. Kuprina: "Estudio de la composición de la capa superficial de un vidrio de silicocirconato de sodio atacado por soluciones 2N de soda cáustica y de carbonato de sodio", *Fiz, Khim. Stekla* 4, pp. 601-4, 1978.
16. Fernandez Navarro, J.M. & E.A. Mari: "Chemical resistance of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses containing B₂O₃ and TiO₂ or ZrO₂", presentado al XV Int. Congress on glass, Leningrado, 1989.
17. Pena, P. & S. De Aza: "Compatibility relationships of Al₂O₃ and ZrO₂ in the systems ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO", publicado en N. Claussen, M. Ruhle y H. Heuer: "Science and technology of Zirconia II", *Advances in ceramics*, Vol. 12, American Ceramic Society, Columbus, 1984.
18. Sircar, A.; N.H. Brett & J. White: "Phase studies in the system CaO-MgO-ZrO₂-SiO₂-part II Compatibility relationships of zirconia", *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 77, pp. 77-88, 1978.
19. Ohta, H. et al.: "New AR-Glass Fiber, Airfibre super", collected papers, XIV Int. Congress on Glass, Vol. II, pp. 233-240 New Dehli, 1986.
20. Ohta, H. y Suzuki: "Chemical durability of glasses in the systems SiO₂-CaO-Na₂O-RmOn", *Ceram. Bull.* 57, pp.602-04, 1978.
21. Blackman, I.C. F.: "Development of glass fibre reinforced cement", *Proc. X Int. Congress on glass*, vol. 2, pp.10/69-76, Kyoto, 1974.
22. Nieto Jimenez, M.I.: "Transformaciones de la superficie del vidrio"; *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 26, pp.83-92, 1987.
23. Zermeño Mario, Patrice Hamelin: "Estimación de la vida útil de cables de fibra de vidrio utilizados como elementos de preesfuerzo en estructuras", tercer simposio CIB/RILEM, México 89 ponencia número 42, 1989.
24. Massol, J.J.; M.H. Chopinet & A. Sabouraud: "L'alcali resistance et la ciment-resistance des verres", *Glastechn Ber.* 56K, pp. 662-667, 1983.
25. Mills, R.H.: "Preferential precipitation of calcium hydroxide on alkali resistant glass fibers", *cement and concrete research* 11, pp. 689-697, 1981.

26. Rabinovich, f.n. & n.d. klishanis: "Resistance of glass fibers to the action of hydrating cements", *Inorg. Mater* 19, pp.1792-1796, 1983.
27. Koshizaki, n.; h. Takayanagi & k.kemmochi: "Interfacial analysis between zirconia containing glass and various alkaline media by X ray photoelectron spectroscopy", *J.Non.-Cryst. Solids*, 95 and 96, pp.1111-1118, 1987.
28. Keer, j.g.: "Fiber reinforced concrete", *concrete technology and design*, Vol.II, pp. 52-105, 1983.
29. Proctor, b.a.: "The long term behaviour of glassfibre reinforced composites", in A.F. Wrigth y J. Dupuy (Editors): *GlassCurrent issues*, M. Nijhoff publ., Dodrecht, pp 524-550, 1985.
30. Proctor, b.a.: "Alkali resistant glass fibers for reinforcement of cement", in *glass current issues*, pp. 555-573, 1985.
31. Bijen, j.: "A survey of new developments in glass composition, coatings and matrices to extend service lifetime of GRC", *Int. Symposium on durability of glassfiber reinforced concrete*, chicago, 1985.
32. Jaramillo Héctor : "Una contribución a la aplicación de la piedra pómez en el cemento Pórtland, cal y yeso, como material alternativo", tesis Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, 1998.
33. Curso de materiales compuestos fibrorreforzados, curso internacional, CYTED-Universidad de Cali, Colombia, 1998.
34. A.S.T.M. C 348, Standard Test Method for flexural strength of hydraulic cement mortars.
35. A.S.T.M. C 349, Standard Test Method for Compressive strength of Hydraulic Cement Mortars (using portions of prisms broken in flexure).
36. A.S.T.M. C 947 Standard Test Method for Flexural Properties of thin –Section Glass-fiber-reinforced concrete (Using simple beam with third-point loading).
37. P. Soroushian, A. Tlili, M. Yohena, B.L. Tilsen. Durability Characteristics of polymer –modified glass fiber reinforced concrete.*ACI Materials Journal* 1993; 90 (1): 40-49.
38. A. Bentur, M. Ben-Bassat and D. Schneider. Durability of glass-fiber-reinforced cements with different alkali-resistant glass fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985; 68 (4): 203-208.

39. A.E. Naaman. Ferrocement and laminated cementitious composites. Techno Press 3000. Ann Arbor, MI, USA, 2000.
40. Shashidhara Marikunte, Corina Aldea, and Surendra P. Shah. Durability of Glass Fiber Reinforced Cement Composites: Effect of Silica Fume and Metakaolin. *Advn Cem Bas Mat* 1997; (5): 100-108.
41. S. Mindess, J. Skalny. *Fiber-Reinforced Cementitious Materials*, Vol. 211. Materials Research Society. Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1991.
42. D. W. Richerson. *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1992.
43. V.M. Malhotra, K.E. Painter, J.A. Soles. Development of high strength concrete at early ages using a sulphur infiltration technique. In: *Proceedings of the first international congress on polymer concretes: 5th to 7th May, 1975*: The construction Press Ltd., 1976. p. 276-281.
44. G.W. Ehrenstein and A. Schmiemann, A. Bledzki, R. Spaude. Corrosion Phenomena in glass-fiber-reinforced thermosetting resins. In: Nicholas P. Cheremisinoff, editor. *Handbook of Ceramics and Composites, Vol. 1 Synthesis and Properties*. New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1992. p. 231-268.
45. F. A. Cassis, R.C. Talbot. Polyester and Vinyl Ester Resins. In: *Handbook of Composites, Second Edition*, Edited by S.T. Peters: Chapman and Hall, 1998. p. 34-47.

5. Sección II.

**Espuma Inorgánica usada como material
aislante (Núcleo).**

5. ESPUMA INORGÁNICA USADA COMO MATERIAL AISLANTE (NÚCLEO).

5.1.1 RESUMEN.

En la industria de la construcción casi todos los materiales expansivos y aislantes son “espumas orgánicas”. En este apartado, se describe la producción de una espuma inorgánica de bajo costo. El bicarbonato de sodio es usado como un generador de gas. El dióxido de Carbono (CO_2), es liberado en el momento en que se adiciona el agua a la mezcla de bicarbonato de sodio y yeso en polvo del tipo β -hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). La estabilización de la espuma inorgánica se logra cuando el gas de dióxido de carbono es liberado y el yeso en polvo del tipo β -hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) absorbe el agua para posteriormente convertirse en una matriz de yeso de Sulfato de Calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Se realizó la caracterización micro estructural por medio de las técnicas de microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos “x”, se determinaron las propiedades mecánicas al igual que las propiedades térmicas como la conductividad térmica y la difusividad térmica.

5.1.2 ABSTRACT.

In the construction industry almost all of the insulating and expansive materials are organic foams. In this work, the production of an inorganic foam at a low cost is described. Sodium bicarbonate is used as a gas generator. CO₂ gas is released when water is added to the mixture of sodium bicarbonate and β-hemihydrate gypsum powder (CaSO₄.1/2H₂O). Hence, stabilization of the foam is achieved when CO₂ gas is released and water is absorbed by β-hemihydrate gypsum powder which subsequently is converted into calcium sulphate dihydrate (gypsum matrix). Microstructural characterization has been carried out by SEM and XRD, mechanical properties were determined as well as thermal properties such as thermal conductivity and diffusivity.

5.2 INTRODUCCION.

5.2.1 ANTECEDENTES, APOYO Y FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACION.

Las espumas orgánicas son costosas y se queman a temperaturas muy bajas (80 a 100°C). Cuando estos materiales sintéticos se queman se liberan gases tóxicos. Además presentan una baja durabilidad al medio ambiente, debido a un mecanismo de oxidación producido por los rayos U.V. proveniente de la radiación solar. La oxidación de las espumas orgánicas empieza con un cambio de color y continúa con una pérdida de dimensiones causada por una reducción de la estructura de cada una de las celdas del interior de la matriz polimérica [1]. La significancia relativa de cada uno de estos problemas en las espumas orgánicas en la industria no ha sido totalmente resueltas.

Para evitar esta rápida degradación o pobre durabilidad, así como para reducir los riesgos de salud por el uso y aplicación de las espumas orgánicas en la industria de la construcción, se han realizado investigaciones dentro de la química inorgánica, produciendo espumas inorgánicas, por ejemplo, el concreto celular [2-4]. Estos materiales son más amigables con los humanos y el medio ambiente.

Existen diferentes formas de producir el concreto celular; una de estas es usando polvo de aluminio o polvos de otros metales los cuales reaccionen con el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) en matrices de cemento Pórtland [2]. Sin embargo, polvos metálicos como el polvo de aluminio no son amigables con el ser humano y además son materiales explosivos cuando hay altas concentraciones en el medio ambiente. De aquí que se necesitan de mayores cuidados para su manejo y cuando se usa en la elaboración del cemento o concreto celular. La elaboración de concreto celular requiere de grandes cantidades de energía por períodos prolongados, así como del uso de altas presiones para obtener la mejor estructura

cristalina final [5]. Como es bien conocido [6], el β -sulfato de calcio hemi hidratado es un material que es amigable con el ser humano y el medio ambiente y requiere de bajas cantidades de energía para producir a partir de la materia prima, el sulfato de calcio di hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El β -sulfato de calcio hemi hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), es una materia prima cerámica para una variedad de productos cerámicos y se convierte a sulfato de calcio di hidratado cuando se adiciona agua, una vez que la hidratación del yeso se completa, una estructura de cristales monoclinicos se obtiene [7].

5.3 OBJETIVO.

En el presente trabajo, se pretende desarrollar una red abierta tridimensional de cristales monoclinicos modificada debido a la generaci3n de CO₂ (g); como resultado de esto una considerable cantidad de peque1as celdas deber1 ser obtenida dentro de la matriz cer1mica (a temperatura ambiente y presi3n atmosf3rica). De esta forma se desarrollara un nuevo proceso para la obtenci3n de una espuma inorg1nica homog3nea, estable y amigable con el medio ambiente (ecol3gico).

5.3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

1. Desarrollar una espuma inorg1nica base yeso usando di3xido de carbono como generador de gas.
2. Determinar las propiedades f1sicas y mec1nicas.
3. Determinar las propiedades micro estructurales (qu1micas, morfol3gicas, etc).
4. Determinar las propiedades t3rmicas (conductividad y difusividad t3rmica).

5.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.4.1 MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.4.1.1. MATERIA PRIMA Y MANUFACTURA.

La materia prima requerida para la obtención de una espuma inorgánica homogénea (espuma de yeso) fue: el β -sulfato de calcio hemi hidratado, bicarbonato de sodio (como generador de gas) y agua.

Para fabricar la espuma inorgánica, el β -sulfato de calcio hemi hidratado se mezcló uniformemente con el bicarbonato de sodio, posteriormente se adicionó agua y se mezcló hasta la obtención de una pasta cerámica homogénea. Esta pasta cerámica puede ser vaciada o colada en diferentes tipos de moldes plásticos dependiendo de la forma requerida.

La reacción entre el β -sulfato de calcio hemi hidratado, bicarbonato de sodio y agua es prácticamente inmediata, de aquí que se requiere tener cuidado para evitar la pérdida del dióxido de carbono liberado en la reacción química entre los tres componentes; como se muestra en la siguiente ecuación (1):



Esta reacción química toma lugar a temperatura ambiente. Los productos finales de la reacción son: una matriz de yeso celular, pequeñas cantidades de sulfato de sodio formado como precipitado y dióxido de carbono (g).

Diversos experimentos se realizaron para obtener la cantidad óptima de bicarbonato de sodio usado, para producir la mejor espuma inorgánica. Se encontró que el mejor porcentaje de bicarbonato de sodio está entre 1.0 y 1.5% por ciento en peso y la cantidad de agua requerida es la que de una relación agua/yeso= 0.50.

5.4.1.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y MICRO ESTRUCTURAL.

Un microscopio electrónico de barrido ambiental, marca Philips, modelo XL 30 se uso para observar la morfología de los productos de hidratación, así como la micro estructura del material.

Un difractor de rayos "x", marca Rigaku, modelo DMAX 2100, se utilizó para identificar las fases presentes en la espuma inorgánica. El patrón de difracción se obtuvo usando una radiación Cu Kalfa (1.5406Å) y filtrado por Ni. El barrido fue realizado con el goniómetro Rigaku a partir de 2 a 80 grados, en un rango de 2θ con 0.02 grados de intervalos de muestreo y una velocidad de escaneo de 4.8 (grados/min).

5.4.1.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

Esta se realizó siguiendo los estándares ASTM C 348 (para esfuerzo a flexión) y C 109 (para esfuerzo a compresión) [8,9]. De esta manera, una serie de 30 muestras para la obtención del esfuerzo a flexión y 30 muestras para esfuerzo a compresión se prepararon para cada edad (3, 7, 14, 28 y 45 días). Las muestras de yeso sin modificar (matriz de yeso) fueron usadas como estándar y se prepararon dos series de la espuma inorgánica con el 1.0 y 1.5% (por ciento en peso) de bicarbonato de sodio.

5.4.1.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICA.

La densidad se determinó siguiendo el estándar del ASTM C 373 [10]. Una serie de 30 muestras fue obtenida para contenidos de bicarbonato de sodio de 1.0 y 1.5 por ciento en peso. Las muestras de yeso sin modificar fueron usadas como estándares.

5.4.1.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

El calor específico (C_p), fue obtenido por medio de un DSC (calorímetro diferencial de barrido), marca Mettler Toledo, modelo 822e, las condiciones de medición fueron: Crisol estándar de aluminio; se uso una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dentro de un rango de 30 a 400°C ; atmósfera de argón a 50 ml/min y una referencia estándar de zafiro de 28.1 mg. El método foto acústico [11], se uso para determinar la difusividad térmica (α) mientras que la conductividad térmica (K) fue calculada a partir del flujo de calor, q , siguiendo el método de prueba estándar para mediciones de flujo de calor en estado estacionario y sus propiedades de transmisión térmica, estándar ASTM C 177 [12,13].

5.4.2 RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE LAS TRES SERIES DIFERENTES.

Las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la compresión y flexión tanto de la espuma inorgánica con el 1.0 y 1.5 por ciento en peso de bicarbonato de sodio, como del yeso sin modificar se muestran en las figuras (1a) y (1b), respectivamente.

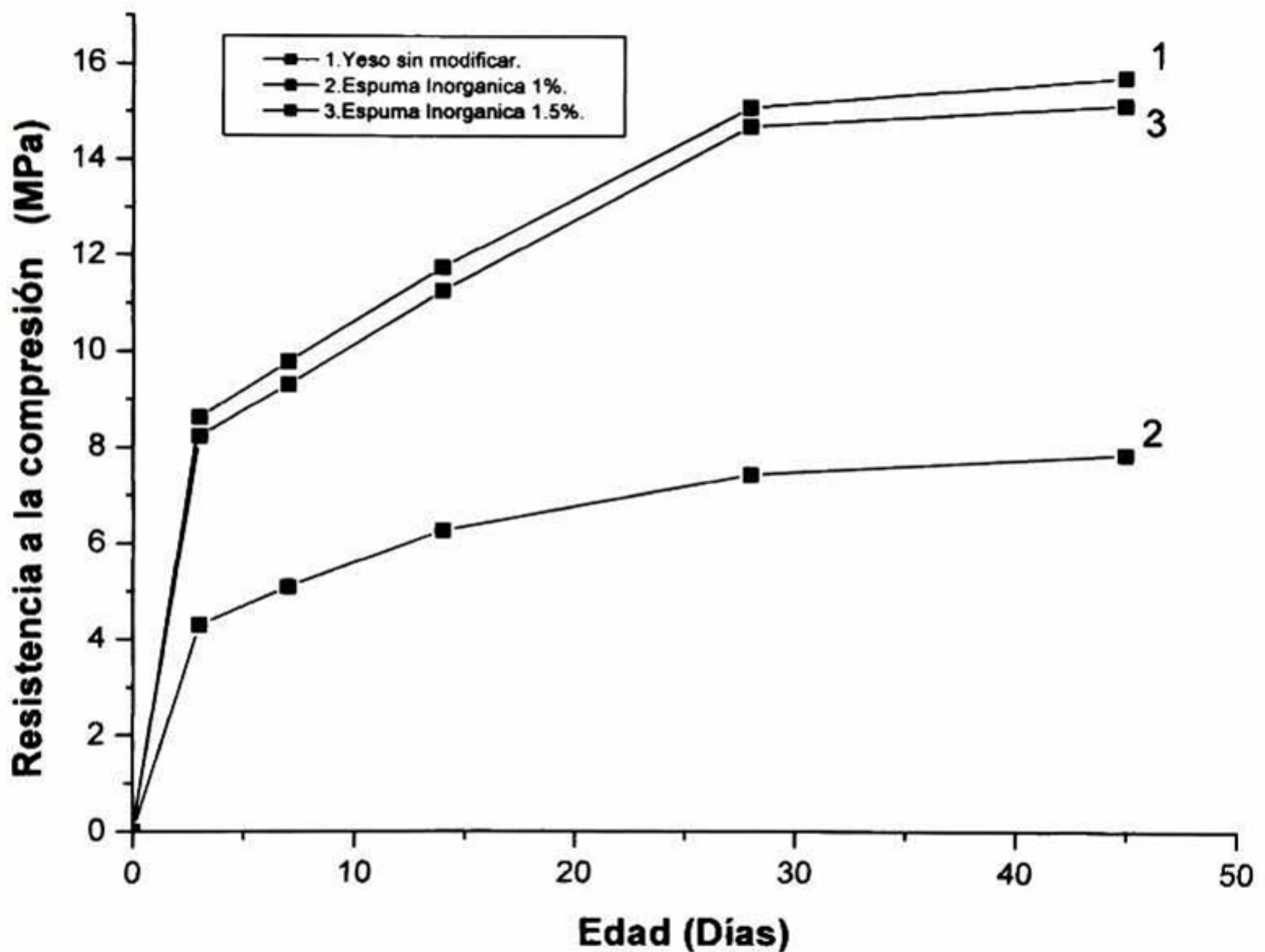


Figura (1a) Resistencia (Esfuerzo) a la compresión simple de un yeso sin modificar y espuma inorgánica usando 1% y 1.5% en peso de bicarbonato de sodio.

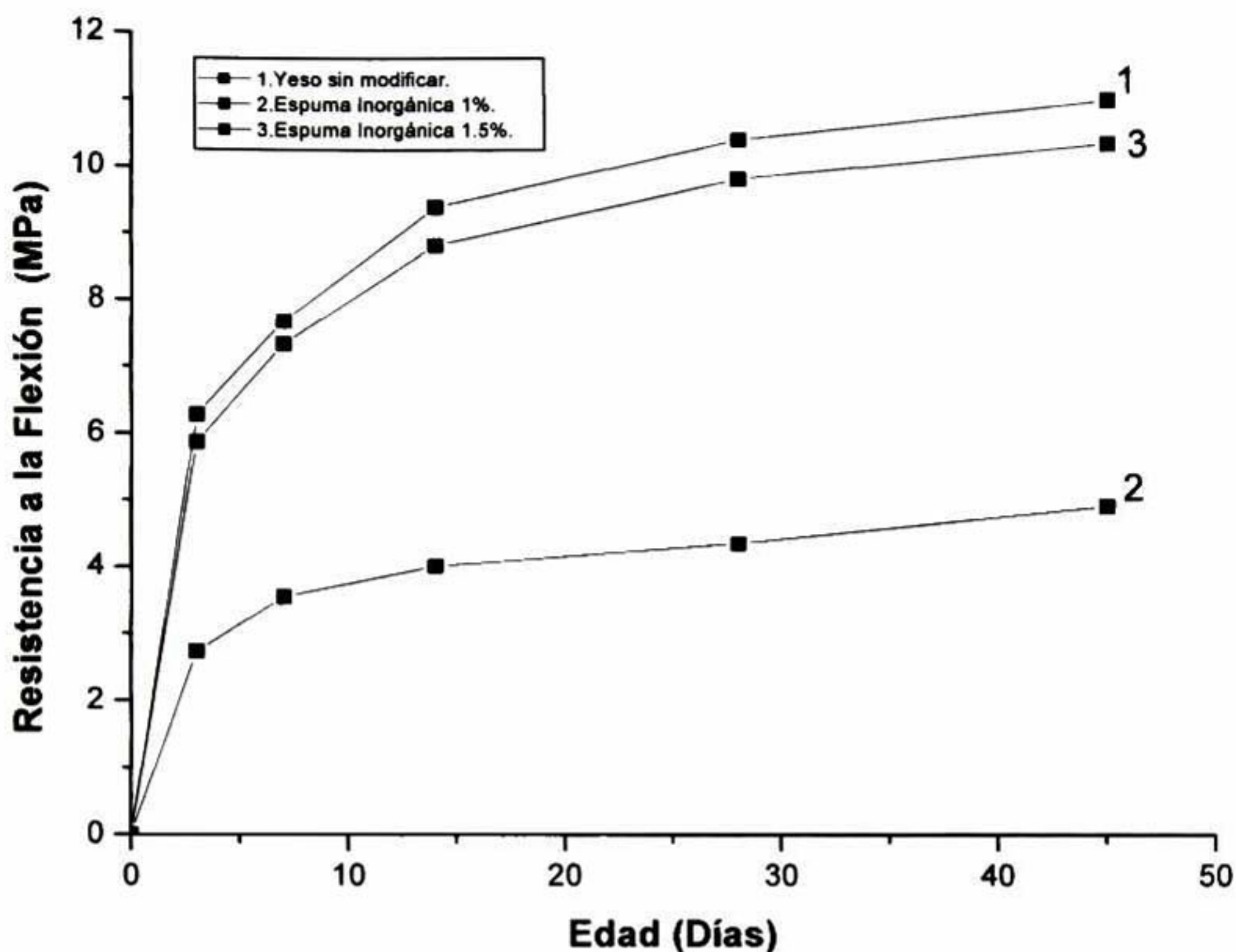


Figura (1b) Resistencia (Esfuerzo) a la Flexión de un yeso sin modificar y espuma inorgánica usando 1% y 1.5% en peso de bicarbonato de sodio.

En las dos figuras se puede observar como la resistencia para la espuma inorgánica con el 1% en peso es más baja que para el yeso sin modificar y para la espuma inorgánica con el 1.5% en peso. Esta reducción en resistencia (esfuerzos) es debido a la formación de una estructura celular. Además el yeso sin modificar es una estructura muy compacta y en el caso de la espuma inorgánica usando 1.5% en peso de bicarbonato de sodio es más débil que ésta, como puede verse por sus valores de densidad en la tabla (1).

Matriz de Yeso sin modificar Densidad	Espuma Inorgánica 1% Densidad	Espuma Inorgánica 1.5% Densidad
2300 Kg/m³	1400 Kg/m³	2250 Kg/m³

Tabla (1) Densidad de la matriz de yeso y de la espuma inorgánica usando el 1% y 1.5% en peso de bicarbonato de sodio.

En resumen, las propiedades mecánicas de la espuma inorgánica son menores que para el yeso sin modificar, especialmente para la espuma con el 1% de bicarbonato de sodio, sin embargo, las propiedades térmicas se mejoran ampliamente y esto se explicará posteriormente en la sección de caracterización térmica.

La densidad de la matriz de yeso y de la espuma inorgánica se muestra claramente en la tabla (1). Aquí se observa como la densidad de la espuma inorgánica con el 1% en peso de bicarbonato de sodio se reduce considerablemente con respecto de la matriz de yeso sin modificar. Sin embargo este efecto no se observa para la espuma inorgánica con 1.5% en peso de bicarbonato de sodio. Esto puede atribuirse a que con el 1.5% de bicarbonato de sodio la cantidad de gas generado es muy alta y entonces la cantidad de porosidad es mayor que la obtenida con el 1% de bicarbonato de sodio y como resultado de esto, mientras la pasta esta fresca, la estructura celular es más débil y la masa del material se colapsa produciendo una espuma inorgánica más densa.

5.4.3 CARACTERIZACIÓN MICRO ESTRUCTURAL.

5.4.3.1 MECANISMO DE SOLIDIFICACIÓN DE LA MATRIZ DE YESO.

Después de mezclar el yeso hemi hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) con el agua, el fraguado comienza, formándose el sulfato de calcio di hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y el material endurece. El mecanismo de fraguado ya anteriormente se ha explicado por la ley de Le Chatellier [14], en síntesis el hemi hidrato se disuelve en el agua, formando iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} que con el agua forma sulfato de calcio di hidratado que precipita de la solución. De esta manera el proceso continúa hasta que todo el yeso ha completado las tres etapas siguientes: 1, disolución; 2, hidratación, es decir, unión molecular con el agua; y 3, precipitación de los cristales monoclinicos de ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como se muestra en la figura (2) [14].

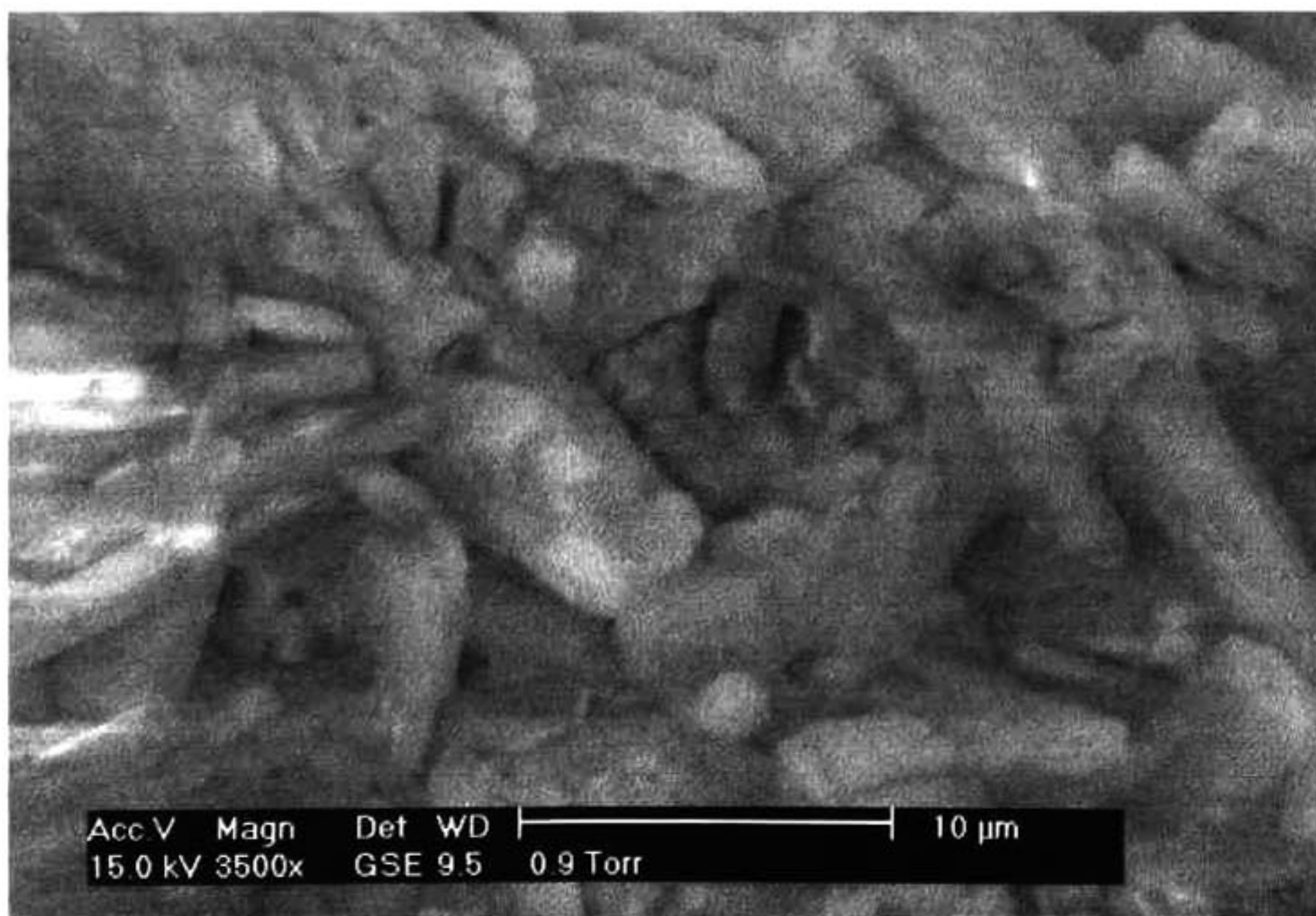


Figura (2) Cristales monoclinicos de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, red cristalina de yeso sin modificar.

En esta figura también es posible observar una red cristalina muy compacta en la matriz de yeso. Es bien conocido [14], que la forma específica de los cristales formados y la forma de crecimiento es muy importante para el tipo de expansión de la pasta cerámica, la formación de cristales pequeños y delgados, los cuales llenan más fácilmente los espacios dentro de la masa donde crecen ellos. Bajo estas circunstancias, fuerzas pequeñas se desarrollan en el interior de la masa causando la expansión [14].

En la figura (3) se muestra un micro análisis por EDS-SEM de un cristal típico de yeso de la red cristalina mostrada en la figura anterior.

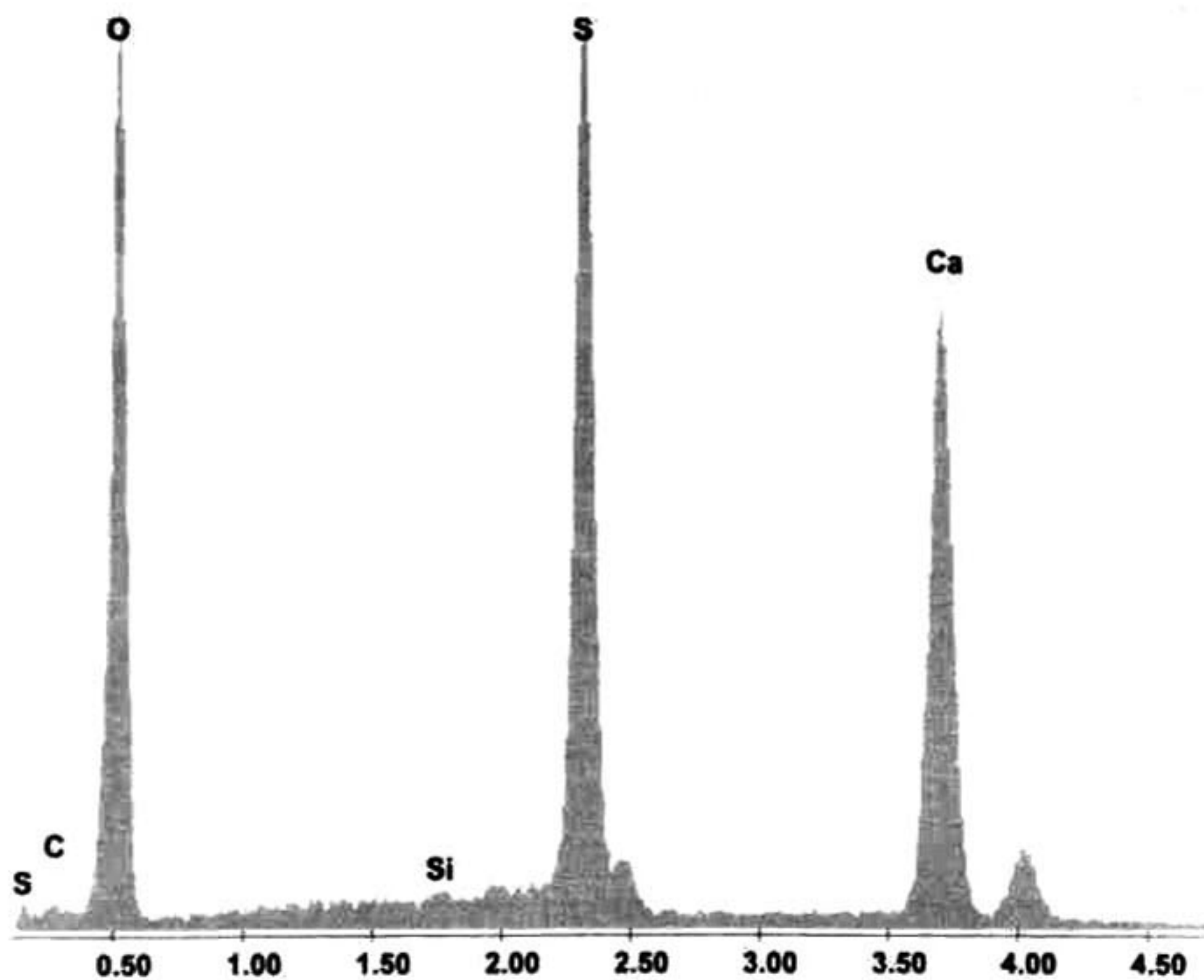


Figura (3) Micro análisis por EDS-SEM de un cristal de yeso de la red cristalina de la masa de yeso.

En esta figura se pueden apreciar los principales elementos de sulfato de calcio dihidratado con pequeñas trazas de silicio como impurezas.

5.4.3.2 MECANISMO DE SOLIDIFICACIÓN DE LA MATRIZ DE LA ESPUMA INORGÁNICA.

El mecanismo es muy similar al de la matriz de yeso. Pasa por las mismas tres etapas: 1, disolución; 2, hidratación, y 3, precipitación de los cristales de yeso, pero en el proceso dos diferencias importantes están presentes: 1) la generación de CO_2 gas por la adición de bicarbonato de sodio, lo que provoca la expansión de la red cristalina, Figura (4); 2) la formación de una nueva fase de cristales de sulfato de sodio los cuales precipitan dentro de la masa de yeso, Figura (4), produciendo una estructura celular.

En la figura (5), diferentes tamaños de células pueden apreciarse en la matriz. La figura (6) muestra el espectro de EDS de la espuma inorgánica con 1% en peso de bicarbonato de sodio, en estas, la figura (6a) muestra el espectro de EDS obtenido a partir del precipitado de Na_2SO_4 mientras que la figura (6b) muestra el espectro de EDS de uno de los cristales de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

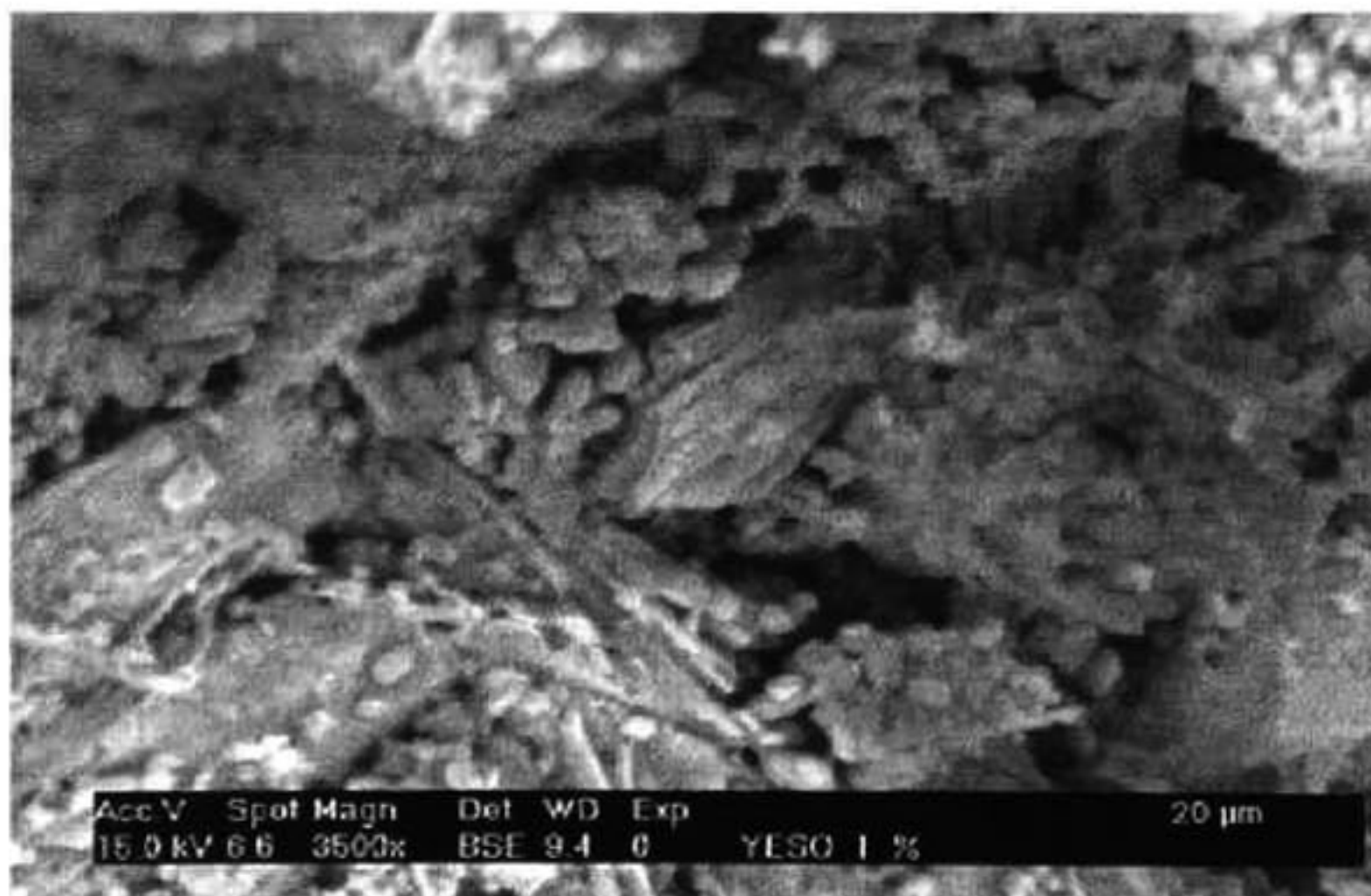


Figura (4) Expansión de la red cristalina de la espuma inorgánica y formación de una nueva fase de cristales precipitados dentro de la masa de yeso de sulfato de sodio.

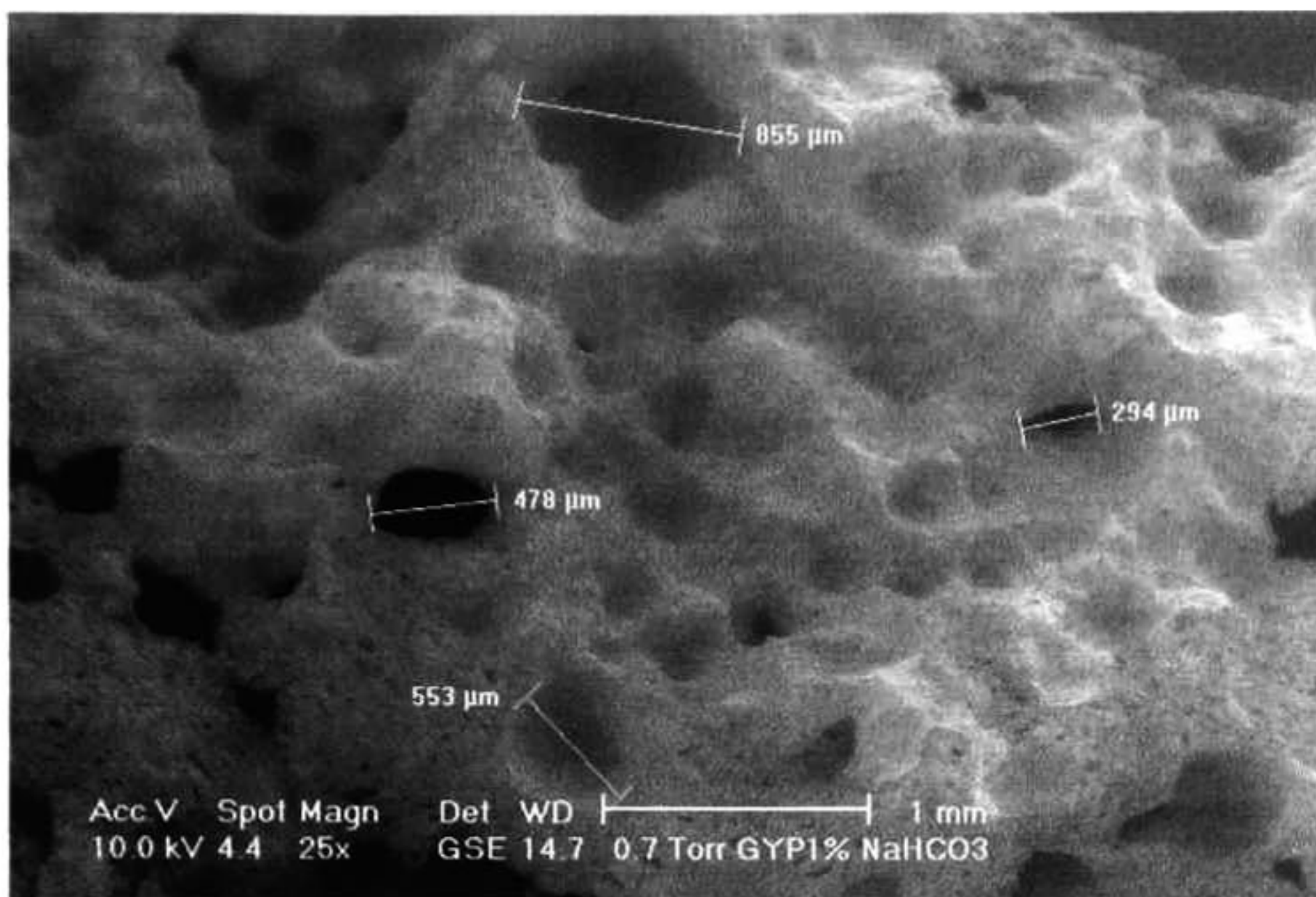


Figura (5) Estructura celular de la espuma inorgánica.

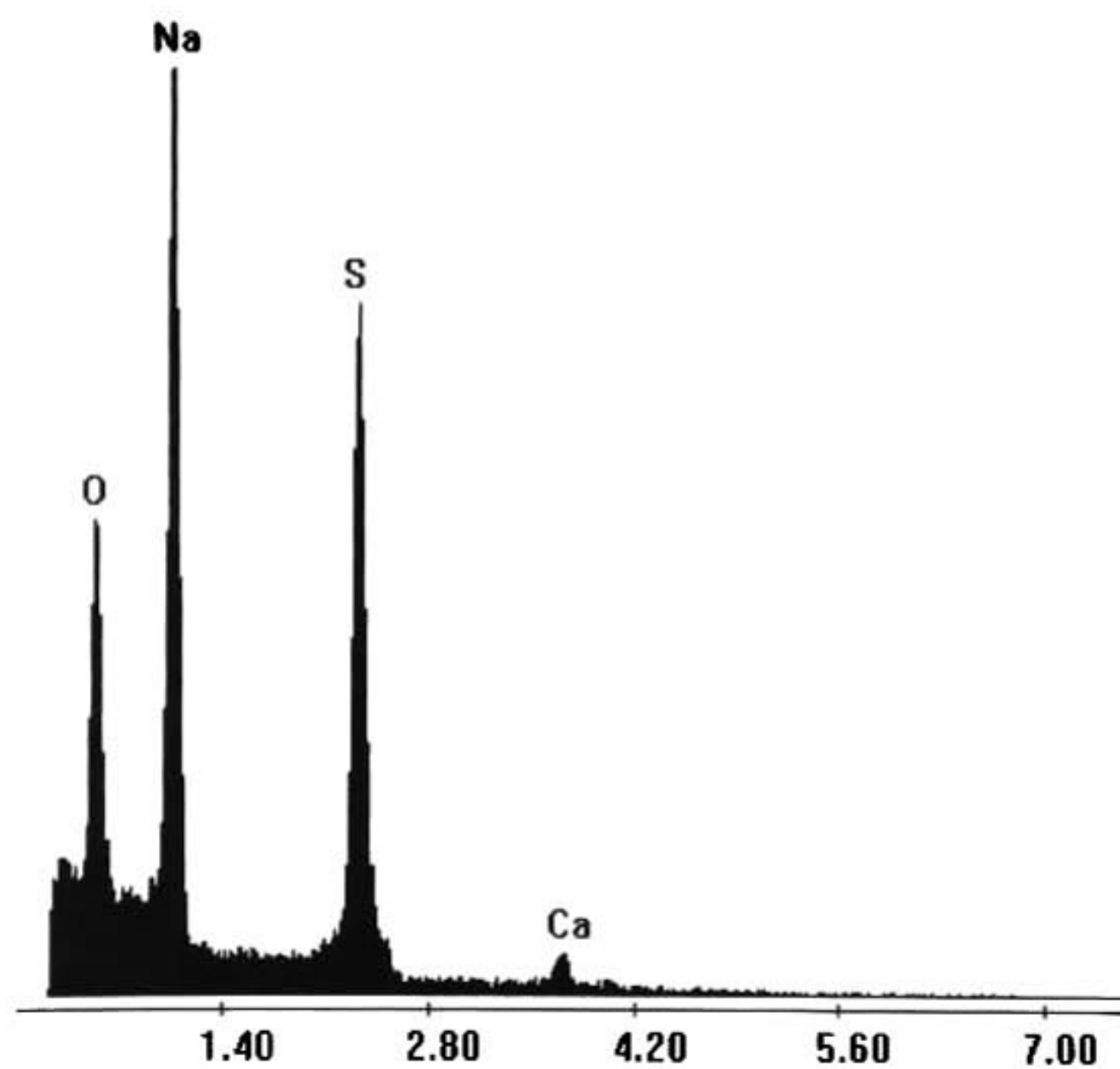


Figura (6a) Espectro de EDS obtenido del precipitado de Na_2SO_4 .

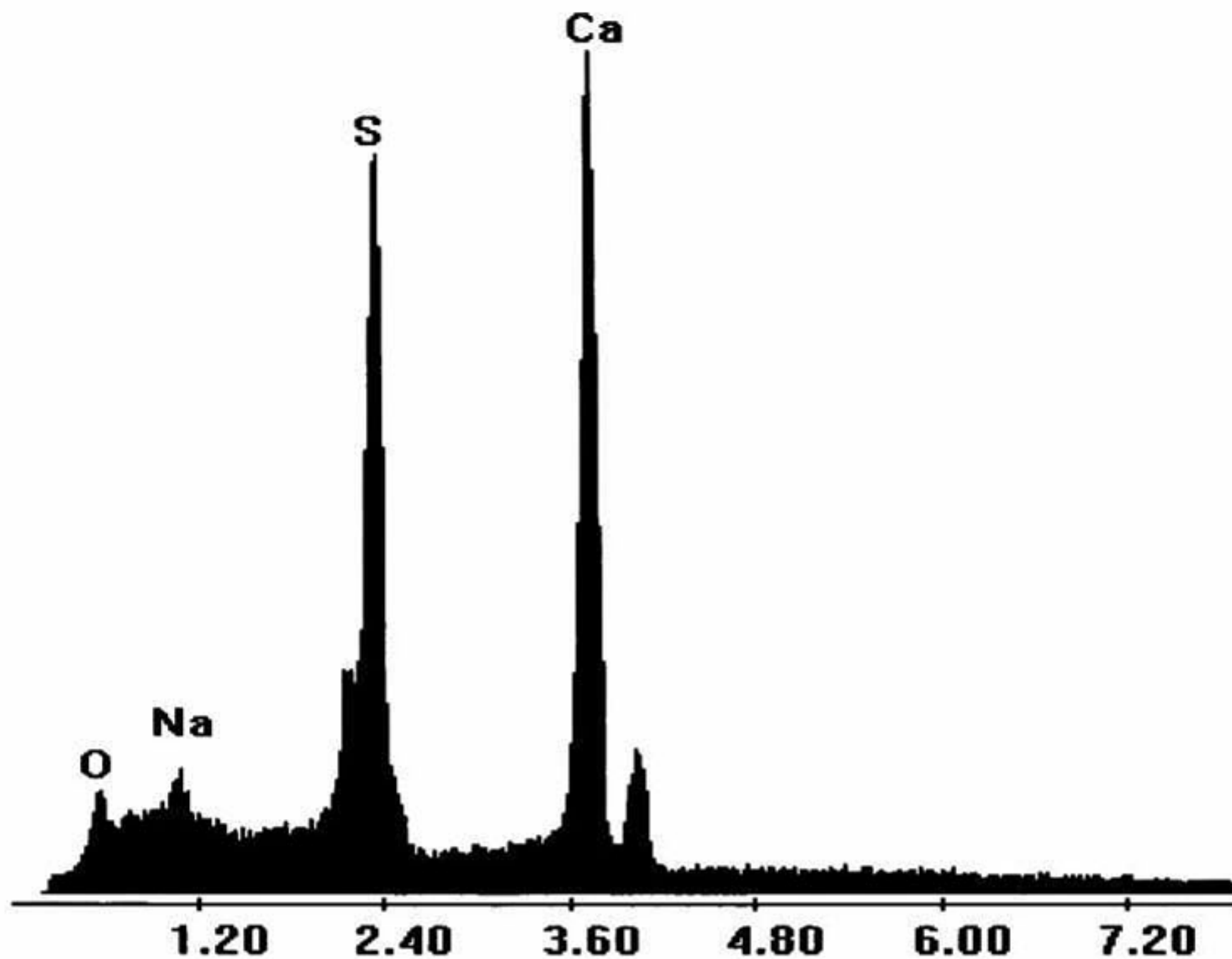


Figura (6b) Espectro de EDS de un cristal de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de la espuma inorgánica.

5.4.3.3 FASES CRISTALINAS FORMADAS EN LA MATRIZ DE LA ESPUMA INORGÁNICA DE YESO.

Para identificar las fases cristalinas presentes en el sistema $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ - NaHCO_3 - H_2O ; después de que las reacciones de hidratación han sido completadas, la técnica de difracción de rayos "x" (DRX) fue utilizada. Muestras de la espuma inorgánica con el 1% y 1.5% en peso de bicarbonato de sodio fueron analizadas. La figura (7a) muestra un patrón de difracción de rayos "x" del yeso sin modificar, mientras que en la figura (7b) se muestra el patrón de difracción de rayos "x" de la espuma inorgánica con el 1.5% en peso de bicarbonato de sodio, aquí se puede observar la presencia de dos fases cristalinas: la fase cristalina de Na_2SO_4 , así como la fase de la matriz de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

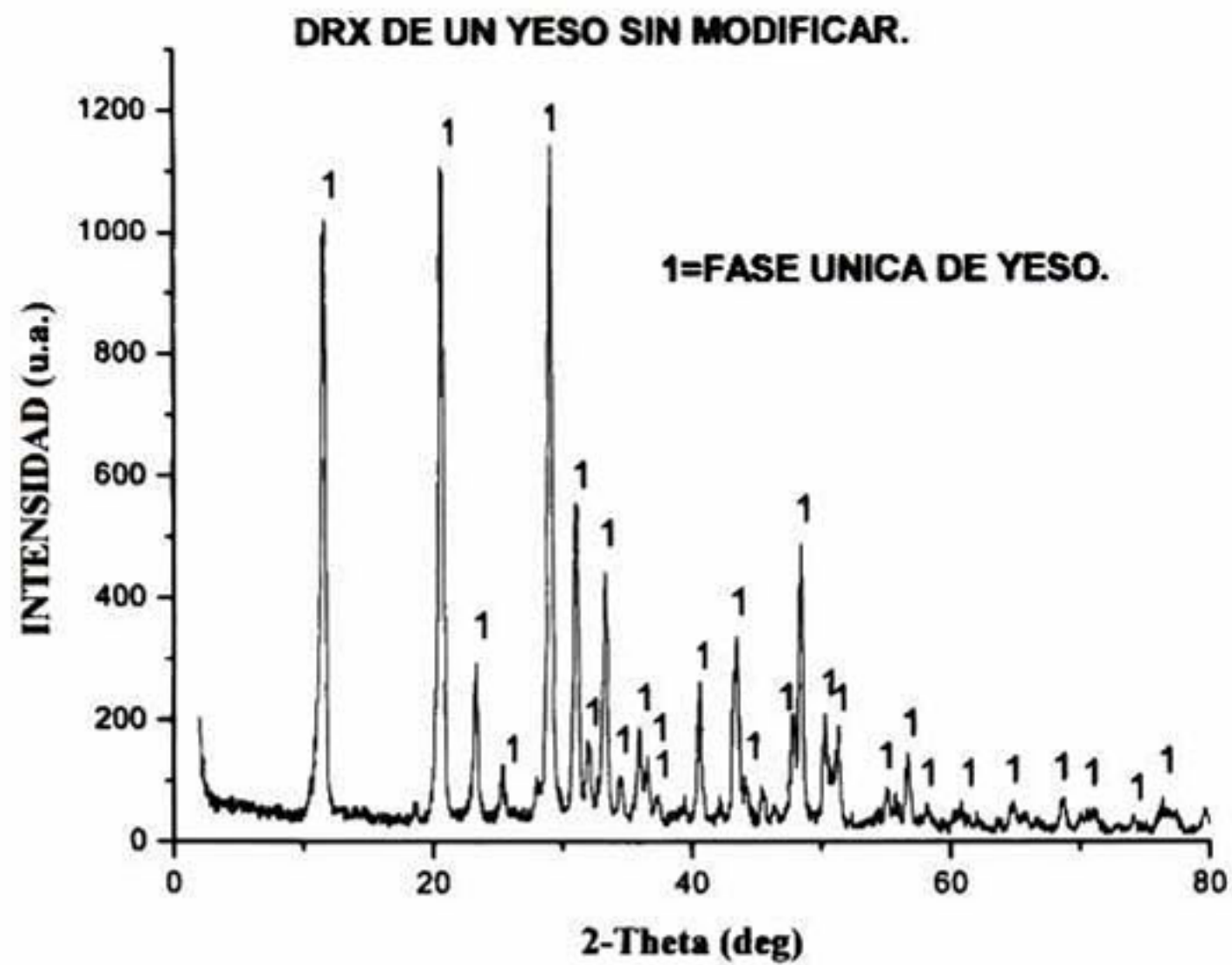


Figura (7a) Patrón de Difracción de rayos “x” de una matriz de yeso sin modificar.

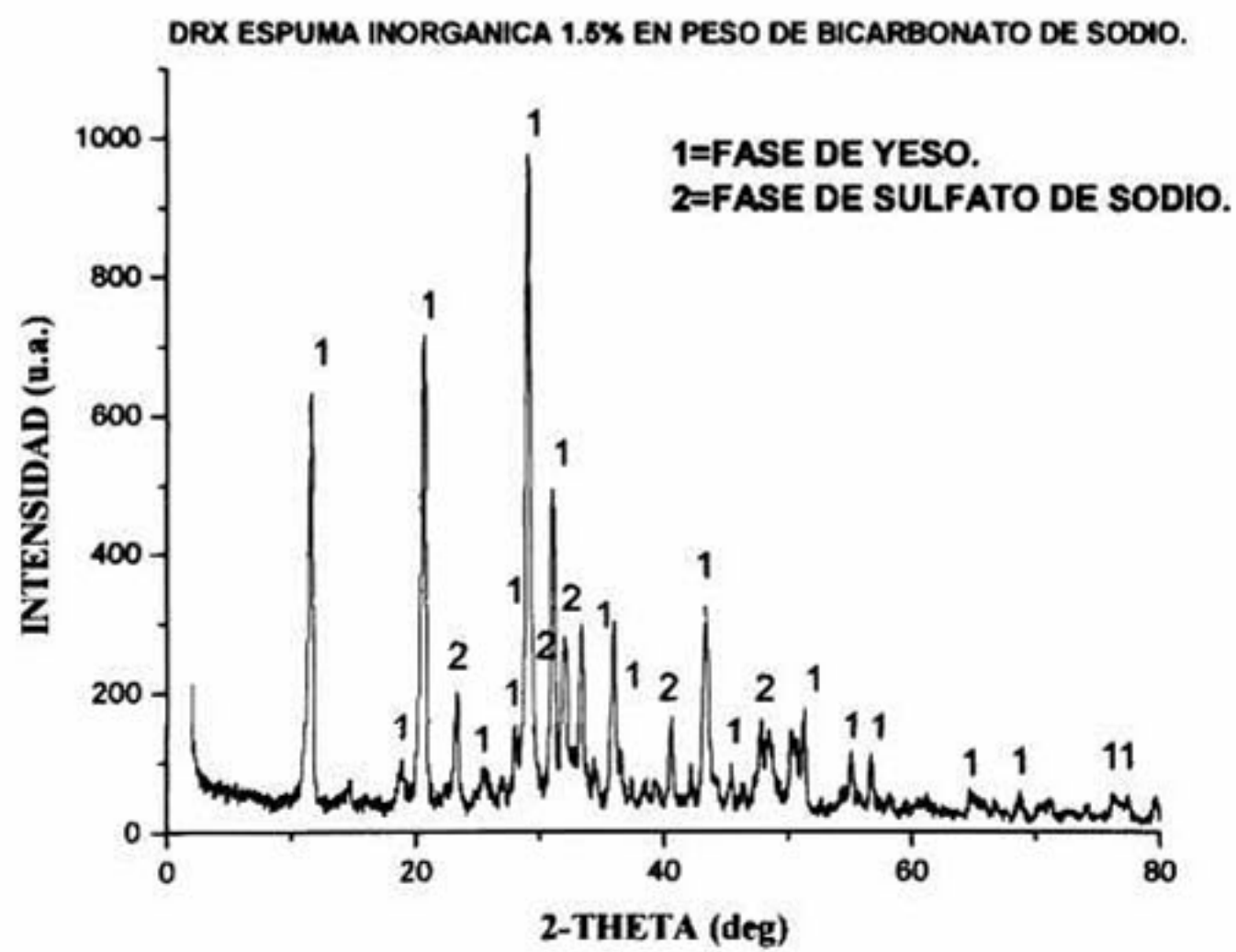


Figura (7b) Patrón de difracción de rayos “x” de la matriz de la espuma inorgánica usando 1.5% en peso de bicarbonato de sodio.

5.4.4 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

Las propiedades térmicas de la espuma inorgánica tales como la conductividad térmica (K) y la difusividad térmica (α) se muestran en la tabla (2). En esta puede observarse como la conductividad térmica medida cae de 0.591 ± 0.012 W/m.K, para matrices de yeso normal, a 0.399 ± 0.008 W/m.K para la espuma inorgánica con el 1% de bicarbonato de sodio, debido a la matriz celular, figura (5), producida por la adición de bicarbonato de sodio en el yeso β -hemihidratado la cuál produce tal estructura celular, esto incrementa el efecto de aislamiento térmico. Por otro lado, la medición de la conductividad térmica de la espuma inorgánica con 1.5% de bicarbonato de sodio se incrementa cerca del valor del yeso sin modificar, 0.571 ± 0.011 . Este hecho puede asociarse al colapso de la estructura cristalina debido a un exceso de gas de CO_2 generado que destruye todas las celdas pequeñas formadas, dando como resultado una estructura cristalina compacta en la matriz de yeso, Figura (8).

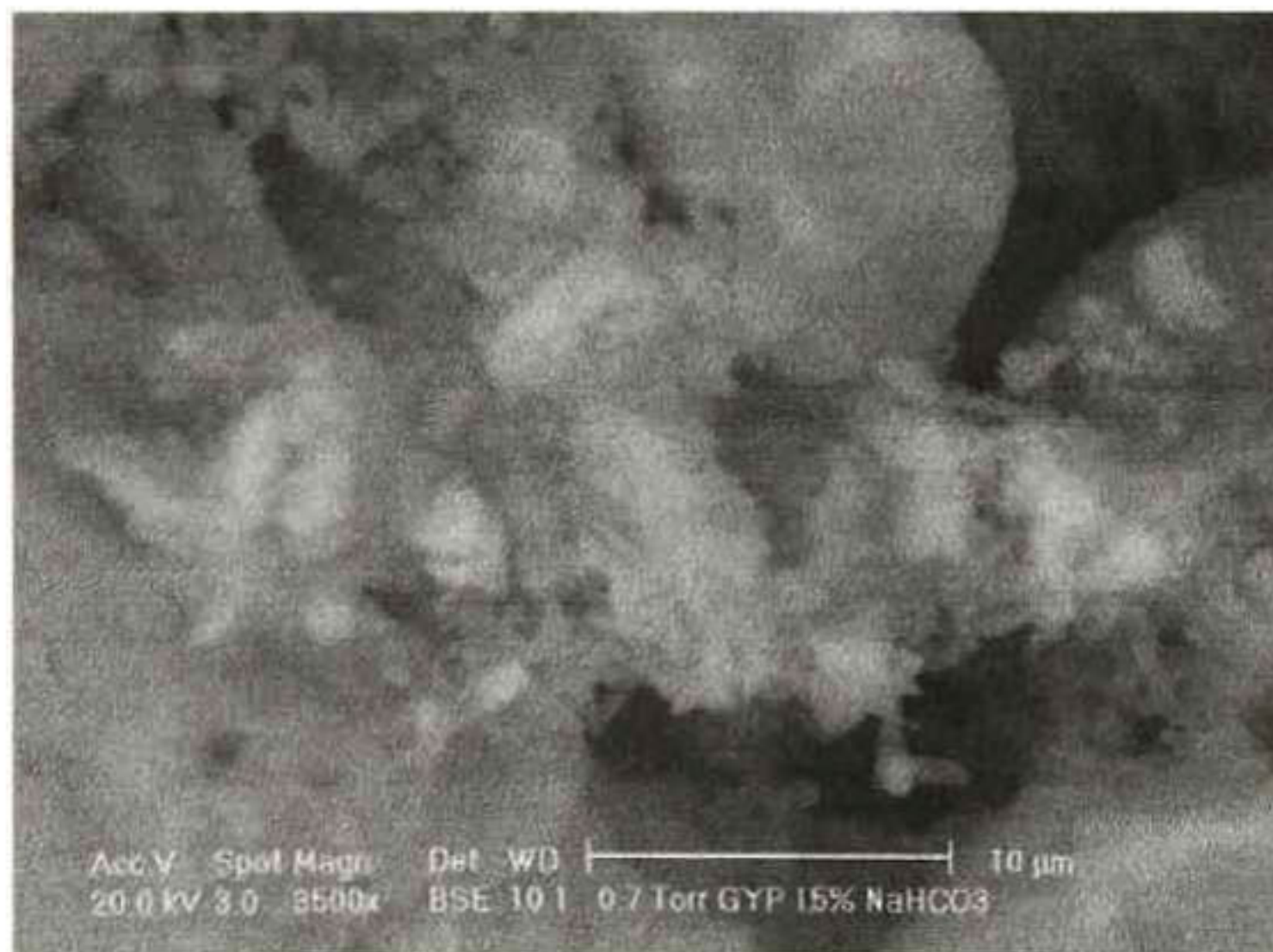


Figura (8) Colapso de la estructura cristalina debido a un exceso de gas de CO_2 generado en la espuma inorgánica con 1.5% de bicarbonato de sodio.

La difusividad térmica (α) representa la habilidad del material a transportar energía con cierta rapidez, esta propiedad térmica muestra los mismos cambios que los que presenta la conductividad térmica (K), tabla (2).

Material	Conductividad Térmica K (w/m.K)	Difusividad Térmica α (m²/seg)	Cp Jg⁻¹ °C⁻¹ 1 50°C	Cp Jg⁻¹ °C⁻¹ 1 170°C	Cp Jg⁻¹ °C⁻¹ 1 290°C
Matriz de Yeso Sin Modificar	0.591±0.012	36x10⁻⁸	1.30	1.86	2.00
Espuma Inorgánica 1%	0.399±0.008	16.04x10⁻⁸	1.26	1.73	1.58
Espuma Inorgánica 1.5%	0.571±0.011	39.15x10⁻⁸	1.21	2.68	2.75

Tabla (2) Propiedades térmicas de un yeso sin modificar y de la espuma inorgánica tales como la conductividad térmica (K), la difusividad térmica (α) y el calor específico (Cp).

En el presente trabajo, la conductividad térmica obtenida para una matriz de yeso sin modificar, 0.591 W/m · K esta muy cerca de la reportada por diversos autores [14], K = 0.60 W/m · K. Este valor esta dentro de la precisión de $\pm 2\%$ indicada por la norma internacional ASTM C-177 para “Aislantes térmicos de baja densidad para aplicaciones a temperatura ambiente”. El método de prueba y el equipo usado está acorde con las normas ASTM C-177, el método mide y reporta el flujo de calor en estado estacionario. Adicionalmente, en este método, las líneas de flujo de calor de densidad constante son perpendiculares a los

tres componentes del núcleo, por tal motivo no hay componentes radiales de flujo de calor dentro o adyacentes al volumen de prueba. Como resultado de esto, se decidió usar la ecuación de flujo de calor a través de una placa plana en estado estacionario en un sistema en una dimensión, ecuación (2) [15], para calcular el espesor de varios materiales tales como el concreto, el yeso sin modificar y la espuma inorgánica, asumiendo el flujo de calor constante:

$$q = - K (dT/dx) = -K/L(T1-T2) \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

q es el flujo de calor.

K es la conductividad térmica.

L es el espesor de la placa (losa).

(T1-T2) es el gradiente de temperatura.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla (3). En esta puede observarse, como se esperaba, que el espesor de la losa disminuye conforme la conductividad térmica del material disminuye. Adicionalmente, existe un por ciento de reducción en el espesor del yeso sin modificar, 60.6% respecto del concreto que fue tomado como referencia. Adicionalmente al anterior $\approx 14\%$ de reducción en el espesor fue obtenido para la espuma inorgánica usando el 1% de bicarbonato de sodio. Por el contrario y como resultado de las conductividades térmicas similares entre el yeso sin modificar y la espuma inorgánica usando 1.5% de bicarbonato de sodio, la reducción en el espesor de la losa es casi la misma.

Material	Conductividad Térmica K (w/m.k)	Flujo Calor q (w/m²)	de Espesor losa (m)	de Porcentaje de reducción del espesor de la losa. (%)
Concreto Referencia [16]	1.50	300	0.10	0
Matriz de yeso sin modificar Referencia [14]	0.60	300	0.04	60
Matriz de yeso sin modificar obtenida experimentalmente.	0.591±0.012	300	0.039	60.6
Espuma Inorgánica Usando 1% en peso de bicarbonato de sodio.	0.399±0.008	300	0.027	73.4
Espuma Inorgánica usando 1.5% en peso de bicarbonato de sodio.	0.571±0.011	300	0.038	61.9

Tabla (3) Porcentaje de reducción del espesor de la losa de varios materiales tales como el concreto, yeso sin modificar y espuma inorgánica asumiendo el mismo flujo de calor.

5.5 CONCLUSIONES PARA EL NÚCLEO:

(1) Por la adición de bicarbonato de sodio, la estructura de un yeso normal (sin modificar) se puede modificar generando una estructura celular debido a la liberación de gas de dióxido de carbono (CO_2). De aquí que las propiedades térmicas de un yeso sin modificar cambien y como resultado de todo esto, se ha obtenido un material inorgánico que es aislante térmico (espuma).

(2) La densidad de la masa y las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y flexión) de la espuma inorgánica con el 1% en peso de bicarbonato de sodio decrece considerablemente respecto de la matriz de yeso sin modificar. Por el contrario, este efecto no se aprecia para la espuma inorgánica con el 1.5 % en peso de bicarbonato de sodio. Esto puede explicarse por un colapso de la débil estructura celular con el 1.5% en peso de bicarbonato de sodio.

(3) El proceso para la obtención de la espuma inorgánica pasa por las tres mismas etapas que el yeso sin modificar lo hace y las cuáles son: 1 disolución, 2 hidratación, 3 precipitación de los cristales de yeso. Sin embargo en el proceso de la espuma inorgánica están presentes dos diferencias principales:

(i). Primero existe la formación y liberación del gas CO_2 por la adición del bicarbonato de sodio, promoviendo la expansión de la red cristalina, dando lugar a una estructura celular con diferentes tamaños de celdas.

(ii). La formación de una nueva fase de cristales de sulfato de sodio, precipitados dentro de la matriz de yeso.

(4) La conductividad térmica (K) en la espuma inorgánica con el 1% en peso de bicarbonato de sodio es menor que la obtenida para una matriz de yeso sin modificar (yeso

normal) y la obtenida para la espuma inorgánica con el 1.5% en peso de bicarbonato de sodio. La capacidad de aislamiento térmico es una consecuencia directa de su estructura porosa obteniendo de esta manera un mejor material aislante. La difusividad térmica (α) representa la habilidad del material a transportar energía con determinada rapidez; esta propiedad térmica muestra los mismos cambios que los presentados por la conductividad térmica (K).

(5) Usando la ecuación de flujo de calor a través de una placa plana en estado estacionario en un sistema en una sola dimensión, se observa como manteniendo el flujo de calor constante, el espesor de la losa de la espuma inorgánica es 73.4% menor que la losa de concreto de 10 cm. de espesor.

(6) El proceso para fabricar la espuma inorgánica es considerado totalmente ecológico y de muy bajo costo, de aquí que sea atractivo para un sinnúmero de aplicaciones, entre ellas la de servir como núcleo en sistemas constructivos tipo sándwich.

5.6 BIBLIOGRAFIA PARA EL DESARROLLO DEL NUCLEO.

1. N. R. López-Chavez, International Symp. about glass fiber (1998) 1-14.
2. W. Kinniburgh, A. Short, Lightweight Concrete, C. R. Broocks Limited, London, 1963.
3. B. Andersson, Manufacture and Properties of Aerated Concrete, Euro-International committee for concrete, The construction Press, Lancaster, U.K., 1978.
4. T. Mitsuda, C.F. Chan, Anomalous tobermorite in autoclaved aerated concrete, Cem. Concr. Res., 7, (1977), 191-194.
5. T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, Phase evolution during autoclaving process of aerated concrete, Journal of the American ceramic society, 75, 7, (1992), 1858-1863.
6. I. Odler, Special Inorganic Cements, E & FN Spon, New York, 2000.
7. G. Pacheco, M. Portilla, Mechanism of gypsum hydration, Materiales de Construcción (1991) 27-35.
8. ASTM C 348, Standard Test Method for flexural strength of hydraulic cement mortars.
9. ASTM C 109 Standard Test Method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. or 50-mm cube specimens).
10. ASTM C 373, Standard Test Method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products.
11. J.J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sinencio, H. Vargas, J.C.C. Figueroa, M. Yañez-Limón, F. Martínez Bustos, J.L. Martínez-Montes, J. González-Hernández, Photo acoustic monitoring of processing conditions in cooked tortillas: Measurement of thermal diffusivity, Journal of Food Science, 60, 3, (1995), 438-442.
12. ASTM C 518 Standard Test Method for steady-state thermal transmission properties by means of the heat flow meter apparatus.

13. ASTM C 177 Standard Test Method for steady-state heat flux measurements and thermal transmission properties by means of the guarded hot-plate apparatus.
14. J. Karni, E. Karni, Gypsum in construction: origin and properties, *Materials and Structures*, 28, (1995) 92-100.
15. G.H. Geiger and D.R. Poirier, *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison-Wesley publishing company, New York, 1980.
16. S. Mindess and J. Francis Young, *Concrete*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1981.

6. Sección III.

**Material compuesto de sección delgada de
Cemento base Sulfato modificado con polímero del
tipo elastómero y fibras de vidrio tipo “e”
(Laminado Interior de la pared tipo “Sándwich”).**

6. MATERIAL COMPUESTO DE SECCIÓN DELGADA DE CEMENTO BASE SULFATO MODIFICADO CON POLÍMERO DEL TIPO ELASTÓMERO Y FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” (LAMINADO INTERIOR DE LA PARED TIPO “SÁNDWICH”).

6.1 RESUMEN.

Se desarrollo un material compuesto orgánico-inorgánico con mayor flexibilidad, menor densidad y de bajo costo, utilizando materiales de bajo costo como lo es el yeso (cemento base sulfato de calcio) y una emulsión base látex de SBR. Se estudiaron la micro estructura, las propiedades físicas y mecánicas del nuevo material compuesto. Se demostró como adicionando el látex de SBR en la matriz de yeso se desarrolla una red polimérica y/o una delgada película polimérica entre los cristales de yeso de la matriz incrementando la elasticidad o el comportamiento a flexión de un yeso sin modificar.

Finalmente, de la mejor composición obtenida se desarrollo y caracterizó un material compuesto de sección delgada de cemento base sulfato de calcio (yeso), modificado con el elastómero y reforzado con fibras de vidrio tipo “E” obteniendo un laminado para uso interior de la pared tipo sándwich.

6.1.2 ABSTRACT.

A more flexible organic-inorganic composite material with low density has been obtained using low cost and flexible latex, SBR latex in a gypsum matrix (Calcium sulfate based binders). As a result of this, the microstructure and flexural properties of the new composite, were studied. It is shown how by the addition of the SBR latex in the gypsum matrix either a polymer network or a thin polymer film are developed between the gypsum crystals increasing the elasticity or flexural behavior of normal gypsum.

Finally, a calcium sulfate based binder composite of thin section was obtained using the best ratio of gypsum/sbr latex, water and "E" glass fiber as reinforcement material. This composite has a lot of applications, one of them is as a wall panel for interior use in sandwich walls or partitions.

6.2 INTRODUCCION.

6.2.1 ANTECEDENTES, APOYO Y FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACION.

Cuando una carga es aplicada a un material cerámico, ejemplo en flexión, ocurre la deformación a causa de un pequeño cambio en el espacio interatómico tanto a temperatura ambiente como intermedias por cargas o esfuerzos de corto tiempo. La mayoría de los materiales cerámicos se comportan elásticamente sin deformación plástica hasta la fractura [1]. Esto se conoce como fractura frágil y es una de las características más críticas de un cerámico que debe de considerarse en el diseño para cualquier aplicación. Diversos materiales cerámicos tienen una combinación de enlaces iónicos y covalentes, ejemplo de ello el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), del cual los enjarres o masillas cerámicas son fabricados [1]. El yeso es un material cristalino y está compuesto de muchos cristales monoclinicos en orientación aleatoria [2]. Además este cerámico tiene un modulo elástico simple y los cristales individuales dentro de la micro estructura son anisotrópicos, adicionalmente, esfuerzos internos pueden estar presentes lo cual puede afectar la aplicación del material. Por el contrario, los materiales orgánicos son muy flexibles debido a sus bajos valores de modulo de elasticidad [1]. Su comportamiento esta regido por débiles uniones de Van der Waals entre sus moléculas, en lugar de los fuertes enlaces iónicos y covalentes entre los átomos de cada molécula de los materiales cerámicos [1]. La fabricación de materiales compuestos orgánicos-inorgánicos esta bajo intenso estudio desde el punto de vista de sus propiedades físicas, mecánicas, químicas y micro estructurales [3]. En décadas pasadas y hasta la fecha, los recubrimientos base yeso y/o las pastas de yeso se han convertido en el material preferido para acabados interiores en muchos países. Excelente comportamiento, apariencia atractiva, fácil aplicación, y su contribución a la salud y ecológica para las

condiciones de vida han hecho al yeso el material más popular para acabados durante siglos y útil para una variedad de aplicaciones [4]. La micro estructura y las propiedades mecánicas de un material base yeso determina su comportamiento y aplicaciones y estas propiedades pueden ser modificadas por el uso de polímeros orgánicos. Los materiales compuestos base yeso (MCBY), se han hecho usando polímeros solubles en agua para mejorar su comportamiento respecto del yeso tradicional. Los polímeros más usados son los siliconatos, acrílicos y meta acrilatos [5]. Estos polímeros son muy costosos y de aquí que resulten inatractivos desde el punto de vista comercial.

6.3 OBJETIVO.

Se plantea elaborar un material compuesto base yeso (MCBY), usando un látex de estireno butadieno como fuente polimérica. Que forme una red polimérica de estireno butadieno que modifique la micro estructura del yeso (cemento base sulfato) así como su comportamiento y propiedades mecánicas.

Después de obtener la mejor composición desarrollar un composite de sección delgada de cemento base sulfato y elastómero reforzado con fibras de vidrio tipo "E" para su aplicación en laminados de paredes tipo "sándwich".

6.3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

1. Desarrollar un material compuesto orgánico-inorgánico con mayor flexibilidad, menor densidad y bajo costo.
2. Estudiar propiedades físicas, mecánicas y micro estructurales del material compuesto.
3. Demostrar la formación de una película o red polimérica interpenetrante en la matriz cerámica.
4. Desarrollar y caracterizar un composite de sección delgada de cemento base yeso reforzado con fibras de vidrio tipo "E" para su aplicación en paneles interiores de paredes no estructurales tipo "sándwich".

6.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.4.1 ADQUISICIÓN DE MATERIA PRIMA.

1. Látex de estireno butadieno (SBR) con un contenido de sólidos de 45% y una razón de estireno/butadieno = 44/50; pH = 8.6 - 9.4 a 25°C; Viscosidad Brookfield = 250 cPs; un emulsificante aniónico fue utilizado, el uso de monómeros aniónicos con aditivos carboxílicos permite un buen comportamiento a largo plazo y estabilidad en el sistema base yeso; además el látex tiene una $T_g = -15^\circ\text{C}$.
2. β -Sulfato de calcio hemi hidratado ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) grado industrial fue usado como fuente cerámica y posteriormente convertido a sulfato de calcio di hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cuando se adiciona el agua.
3. Agua Potable.
4. Fibras de vidrio discontinuas tipo "e".

6.4.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS, PRUEBA Y CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO BASE SULFATO Y EL ELASTÓMERO (HIBRIDO).

6.4.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MECÁNICA.

Esta se realizó siguiendo el método de prueba para propiedades tanto físicas como mecánicas de un tablero de yeso por ASTM C 473 y complementándose con los estándares ASTM: C 348 para la resistencia o el esfuerzo a flexión usando especímenes con medidas 4 x 4 x 16 cm. Estos especímenes fueron probados con la prueba a flexión en tres puntos usando un claro de 10 cm. Y la norma ASTM C 109 se utilizó para determinar la resistencia o el esfuerzo a compresión, especímenes de 5 x 5 x 5 cm. fueron probados [2,6,7]. La caracterización de esfuerzos a flexión para materiales cerámicos son reportados en términos de su módulo de ruptura MR; el esfuerzo a flexión se define como el esfuerzo a

tensión máximo a la falla y frecuentemente es referido como el módulo de ruptura MR [1] y el comportamiento elástico de los materiales puede apreciarse a partir de las curvas carga-deflexión. Por lo tanto usando los estándares del ASTM C 473 y C 947 [2,8], las curvas carga-deflexión fueron registradas usando micrómetros a temperatura ambiente; especímenes de 60 x 13 x 2 cm. bajo la prueba de 4 puntos usando un claro de 45 cm. Se prepararon 30 especímenes para la prueba a flexión con carga en tres puntos, 30 especímenes para la resistencia a la compresión simple y 30 especímenes para la prueba a flexión con carga en 4 puntos, estos se curaron en condiciones de laboratorio a 20° C y una humedad relativa del 50% durante 45 días seguido por un secado posterior en un horno a 40° C durante 24h y después probados. Se utilizaron como estándares los especímenes de yeso sin modificar (matriz de yeso normal). Especímenes MCBY también fueron preparados y la relación de látex/yeso fue variada de 0.05, 0.10 y 0.20. La cantidad de agua se mantuvo constante para eliminar el efecto de la relación agua/yeso en los resultados. La relación agua/yeso utilizada fue de 0.5.

La densidad fue calculada a partir de la masa y el volumen de los especímenes usando la norma ASTM C 473. Se obtuvo un valor promedio de 30 especímenes de cada serie (0.05,0.10,0.20). Especímenes de yeso sin modificar fueron utilizados como estándares.

El tiempo de fraguado de un yeso sin modificar y de los materiales compuestos base yeso (MCBY) fueron determinados por medio de la aguja de Vicat (aparato de Vicat) de acuerdo con el procedimiento ya conocido [4,5].

6.4.2.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y MICRO ESTRUCTURAL.

Un microscopio electrónico de barrido, tipo ambiental, marca PHILIPS, modelo XL 30 fue utilizado para observar la morfología de los productos de hidratación, así como la micro estructura del yeso sin modificar y de los materiales compuestos base yeso.

6.4.2.3 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD POR MEDIO DE ULTRASONIDO.

La inspección ultrasónica hace uso de vibraciones mecánicas de alta frecuencia (arriba de 20 kHz). Se uso un ultrasonido modelo 58 E-48 con un transmisor y un receptor de 54 kHz. Esta prueba no destructiva se realizo usando la velocidad del pulso ultrasónico descrita en [11].

6.4.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE UN MATERIAL COMPUESTO BASE YESO Y LÁTEX SBR.

La adición de látex SBR en el material cerámico (yeso) produce una pequeña reducción tanto en la resistencia a la compresión como en la densidad, como se muestra en la Tabla (1).

Los resultados fueron obtenidos a una relación constante de agua/yeso de 0.5 para todos los Especimenes.

SBR-Latex/Yeso (%)	Densidad (g/cm³)	Resistencia a la Flexión Prueba en Tres puntos MPa	Resistencia a la compresión Mpa
0	1.40	8.9	17
5	1.33	9.0	16.5
10	1.26	11.5	16.2
20	1.17	11.0	16.0

Tabla (1) Propiedades de un yeso sin modificar y un material compuesto base yeso.

La reducción en la resistencia a la compresión y la densidad de un MCBY cuando se compara con un yeso sin modificar puede ser atribuida al contenido del ligero y suave material polimérico (hule SBR), en la frágil matriz de yeso [9]. Sin embargo, esta reducción en la resistencia a la compresión es muy pequeña y los valores obtenidos están muy cerca de los valores para un yeso sin modificar. Por el contrario, la resistencia a la flexión (en tres puntos de carga) se incrementa por la adición de látex SBR, como se puede apreciar en la misma tabla. Este incremento en la resistencia a la flexión puede atribuirse al efecto adhesivo del látex SBR en los cristales de yeso, así como a la formación de una red polimérica y/o una película polimérica delgada desarrollada en los MCBY. La figura (1)

muestra una micrografía de la micro estructura de un MCBY. Aquí se puede apreciar como una red polimérica a partir del látex SBR se desarrolla en el material cerámico (yeso).



Figura (1) Película de SBR y su efecto adhesivo en los cristales de yeso en un MCBY.

La influencia de la relación látex/yeso en el tiempo de fraguado de un MCBY con una relación agua/yeso de 0.5 se muestra en la figura (2).

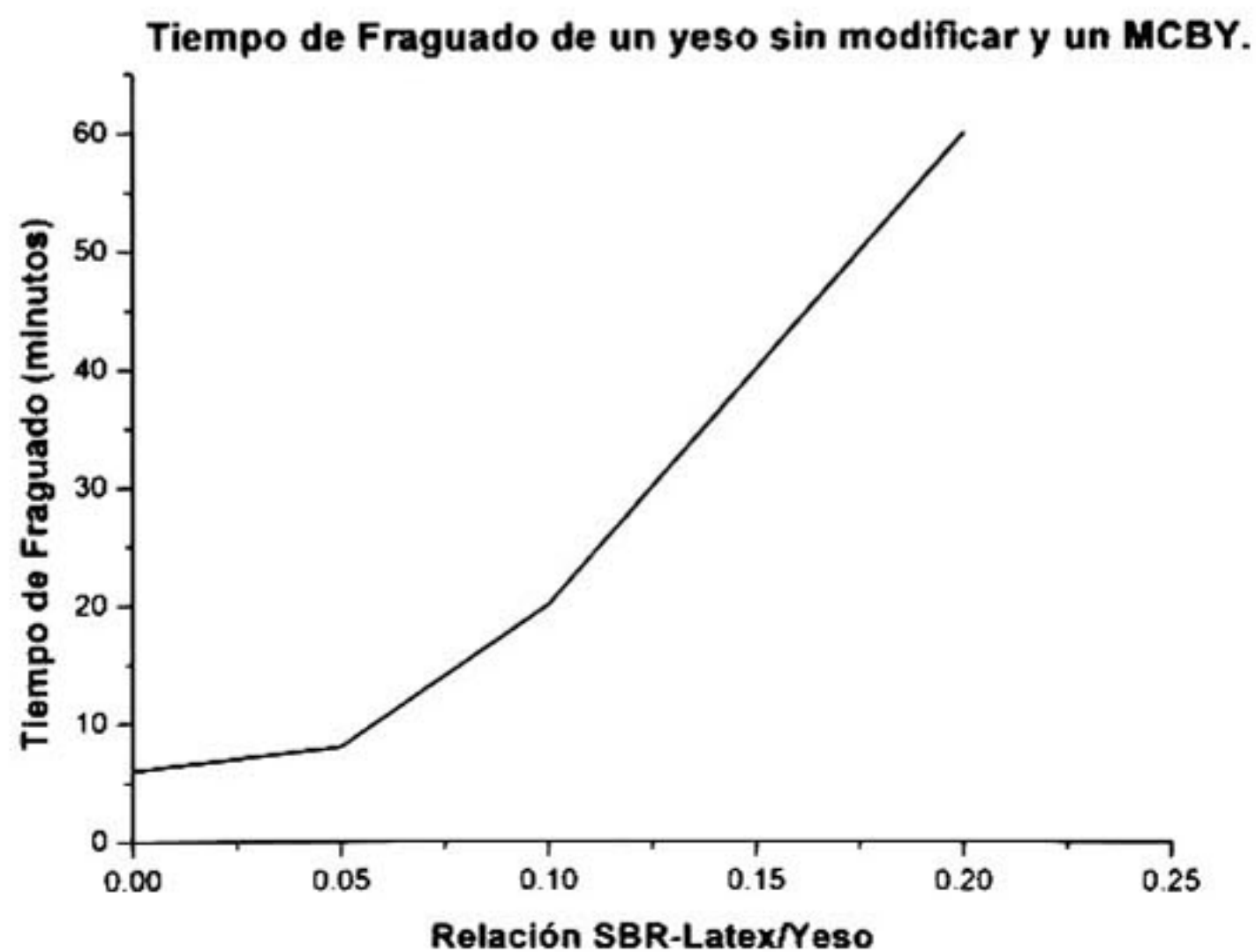


Figura (2) Influencia de la relación SBR látex/yeso en el tiempo de fraguado usando una relación constante de agua/ yeso de 0.5.

En esta figura, puede apreciarse, como el tiempo de fraguado de los materiales compuestos cambia dependiendo de la relación de SBR látex/yeso de 0 a 0.2. El látex SBR interfiere con la hidratación del yeso y causa mayores tiempos de fraguado. Este efecto es más notorio cuando la relación SBR-látex/yeso se incrementa. Puede apreciarse que la adición de 20% de SBR-látex incrementa el tiempo de fraguado de aproximadamente 6 minutos a 60 minutos. El tiempo de fraguado se incrementa posiblemente por la interacción que ocurre entre el sistema coloidal del polímero látex y el cerámico (yeso).

6.4.4 CURVAS CARGA-DEFLEXIÓN Y SU ANÁLISIS MICRO ESTRUCTURAL.

El comportamiento de los materiales cerámicos y MCBY fueron evaluados por medio de la resistencia a la flexión (Resistencia a la flexión en 4 puntos de carga). El comportamiento a la flexión de una viga (plato) es relevante para muchas aplicaciones, y con una selección apropiada del claro y de la altura, la prueba de la viga (plato), puede ser usada para demostrar la flexibilidad de los materiales. El látex es una suspensión coloidal de un polímero en agua [10] y se cree que la interacción entre el polímero y el material cerámico (ejemplo, el concreto), existe la formación de una película polimérica continua dentro de la pasta cerámica [11,12,13].

Esta película cubre efectivamente las paredes de los poros capilares. Además, la alta resistencia a la tensión de la película polimérica mejora considerablemente la naturaleza frágil de la pasta cerámica e inhibe la propagación de fracturas bajo esfuerzos debido a que la película polimérica inhibe la propagación de micro grietas cuando el material se somete a esfuerzos de tensión; esta inhibición es debido a la alta flexibilidad del polímero que ayuda a disipar los esfuerzos antes de la fractura [11,14].

El comportamiento a la flexión de las curvas carga-deflexión para un yeso sin modificar y un MCBY se muestran en la figura (3).

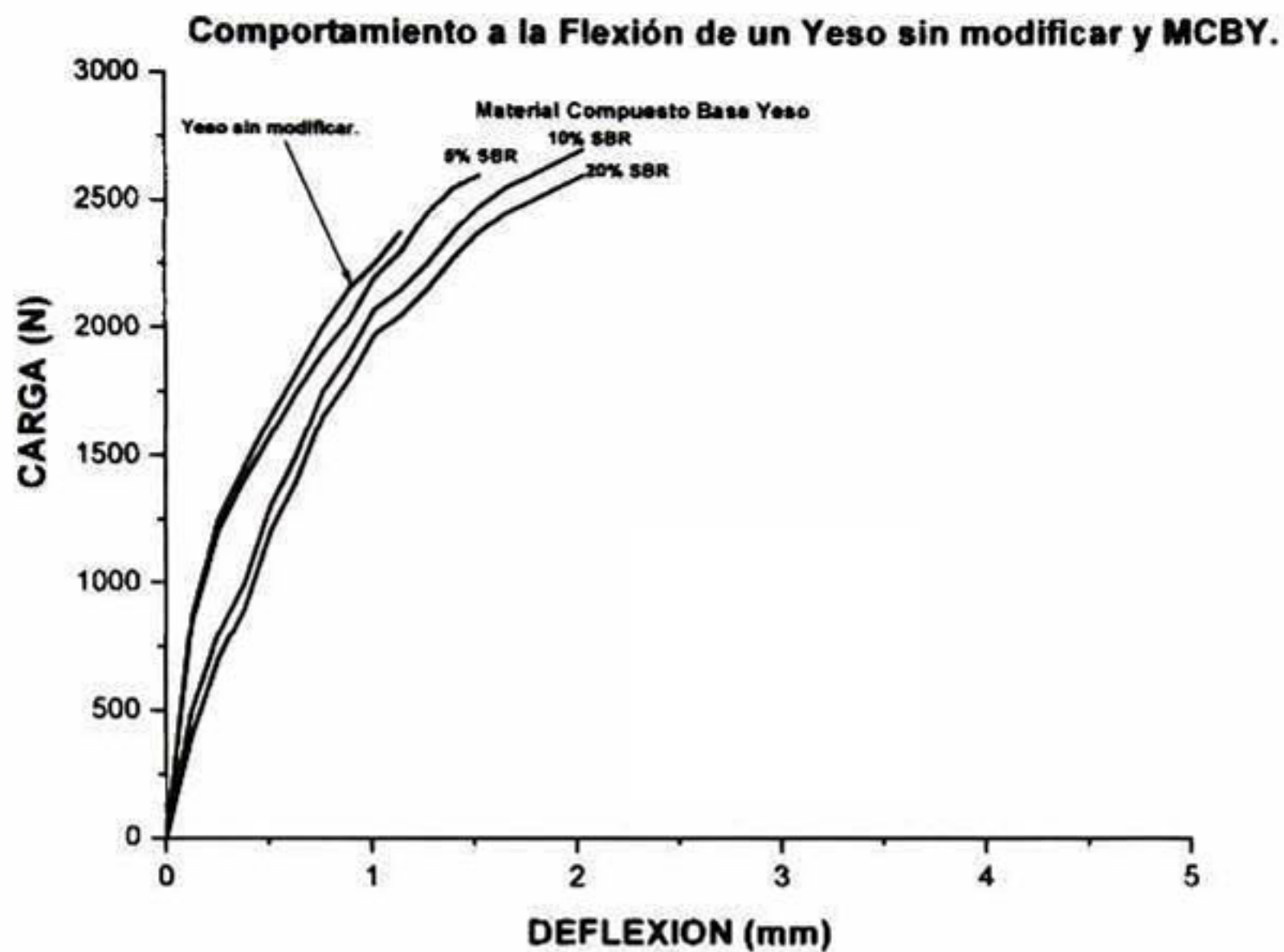


Figura (3) Comportamiento de las curvas carga – deflexión de un yeso sin modificar y de diferentes materiales compuestos base yeso.

Los valores de carga se incrementan directamente con el contenido de polímero hasta una relación de SBR-látex/yeso de 0.10, por el contrario se observa que existe una pequeña reducción para el compuesto con una relación de SBR-látex/yeso de 0.20. Esta pequeña reducción puede ser atribuida a un exceso de material polimérico dentro del cuerpo cerámico. Sin embargo, el comportamiento a flexión cambia con el contenido de polímero (0.05, 0.10, 0.20). Estas curvas carga-deflexión son típicas de un material cerámico sin deformación plástica hasta la fractura, la cual es conocida como falla frágil. El aumento en la flexibilidad de los materiales compuestos base yeso es reflejada por un módulo de elasticidad más bajo. Este módulo de elasticidad menor es debido al contenido de polímero en el material cerámico. El incremento en flexibilidad es importante para diversas

aplicaciones donde se requieren materiales cerámicos más flexibles que los tradicionales. A partir de los datos de las curvas carga – deflexión, el modulo de ruptura (MR) se calculó para obtener el esfuerzo a flexión y se compararon los valores obtenidos de un yeso sin modificar y un MCBY.

El modulo de ruptura fue calculado como se indica en la Ecuación (1):

$$MR = P_{\max}L/bd^2 \quad (\text{MPa}) \quad \text{Ec.(1)}$$

Donde: P_{\max} = Máxima Fuerza aplicada al espécimen (N).

L= claro entre apoyos, en este caso en particular, L=450 mm.

b= ancho del espécimen, en este caso en particular, b=130 mm.

d= espesor del espécimen, en este caso en particular, d=20 mm.

Los valores obtenidos del modulo de ruptura (MR) se muestran en la figura (4).

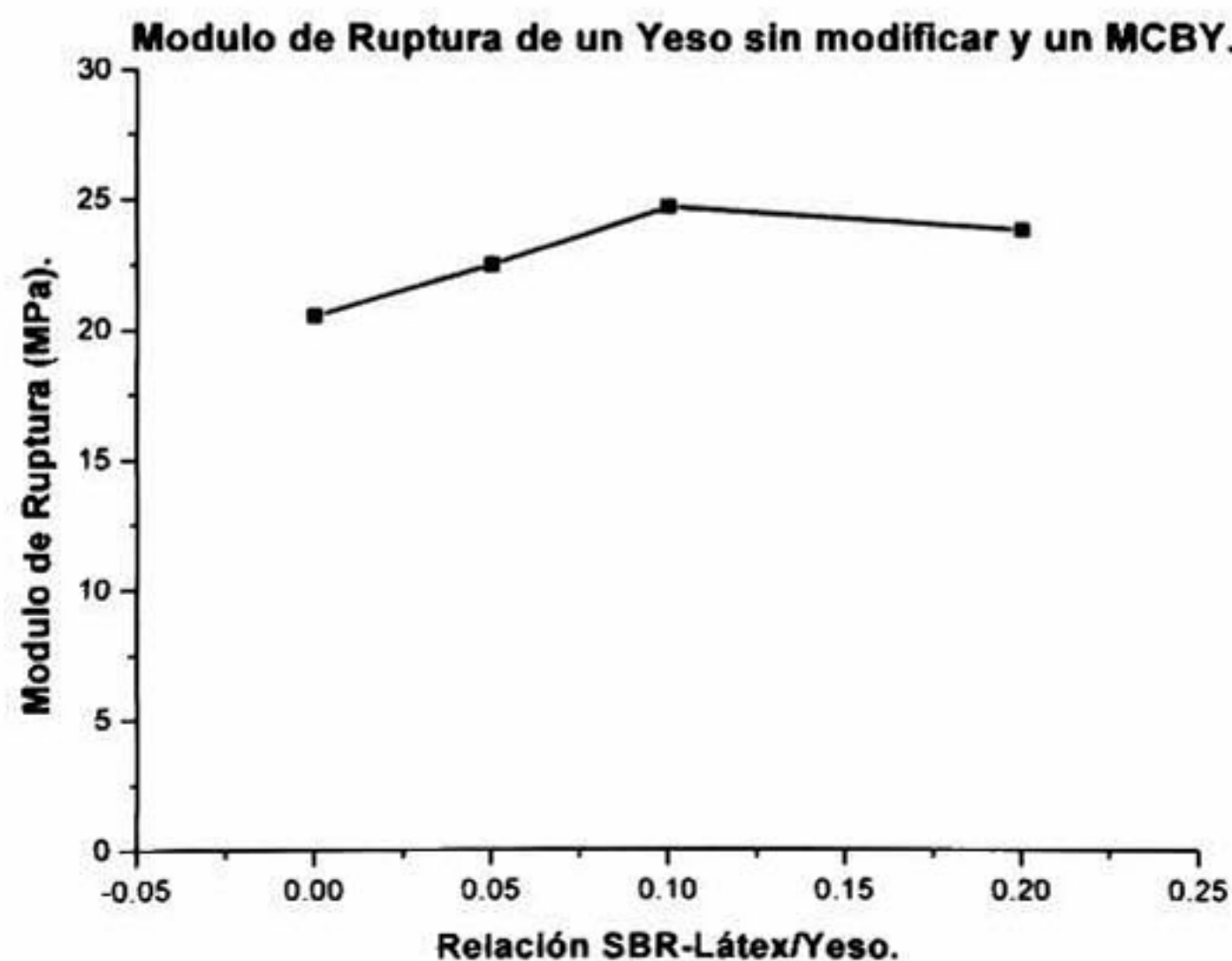


Figura (4) Modulo de ruptura de un yeso sin modificar y de diferentes materiales compuestos base yeso.

En todas las series de materiales compuestos base yeso hasta la relación de 0.10 de sbr/yeso a 45 días, se observó un incremento en la resistencia a la flexión respecto del yeso sin modificar, mientras que para la relación de sbr/yeso de 0.20 una pequeña reducción en resistencia se apreció, esto se puede atribuir a que los esfuerzos a tensión a la falla cambiaron debido a un exceso de material polimérico, mientras que para valores de relación de sbr/yeso de 0.10 la resistencia de tensión, esto se atribuye a los efectos benéficos de los recubrimientos protectores del polímero SBR o a la formación de películas poliméricas y/o redes poliméricas en la matriz cerámica (matriz de yeso).

Investigaciones realizadas por microscopia electrónica de barrido (MEB) de la microestructura, muestran algunos cambios del yeso sin modificar comparado con los materiales compuestos base yeso (MCBY) con los diferentes porcentajes de látex SBR (relaciones látex sbr/yeso = 0.05, 0.10, 0.20). La figura (5) muestra la microestructura de una matriz de yeso sin modificar.



Figura (5) Estructura cristalina de la matriz de yeso sin modificar.

En esta micrografía, es posible observar una red cristalina de yeso muy compacta. Se ha reportado [15], que la forma específica de los cristales formados y la manera en que ellos

crecen es muy importante para la velocidad de expansión del cerámico (yeso), por lo tanto se desarrollan cristales pequeños y delgados los cuales llenan más fácilmente la red cristalina de la masa. Debido a estas circunstancias se desarrollan pequeñas fuerzas dentro de la masa, lo cual se conoce bien como “expansión del yeso” [15]. Por el contrario, los materiales compuestos de yeso-SBR muestran una micro estructura diferente, figura (1). Los mecanismos de solidificación de la matriz de yeso en los materiales compuestos base yeso (MCBY) sigue casi los mismos pasos que para el yeso sin modificar y se describen a continuación: Inmediatamente poco después de mezclar el polvo de yeso β -hemi hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) con agua el fraguado comienza, dando lugar al sulfato de calcio di hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formando una masa cerámica dura. En el mecanismo de fraguado, el hemi hidrato se disuelve en el agua, formando iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} y junto con el agua forman el sulfato de calcio di hidratado el cual precipita de la solución de acuerdo a la ley de Le Chatellier's [15]. De esta manera, el proceso continúa hasta que todo el yeso ha pasado los siguientes tres pasos: 1, disolución; 2, hidratación, y 3, precipitación de los cristales monoclinicos de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como se muestran en la figura (5) [15]. La principal diferencia en los MCBY respecto del yeso sin modificar se encuentra solo en el tiempo de fraguado debido a la adición de látex SBR. El látex SBR modifica el tiempo de fraguado debido a la reacción de polimerización de la emulsión del látex SBR. La emulsión tiene altos contenidos de agua, por lo tanto, la relación agua/yeso se incrementa, debido a la adición del látex, modificando los tiempos de fraguado. Después de que la reacción de polimerización ha terminado, se desarrolla dentro de la matriz cerámica un material polimérico suave y altamente flexible de morfologías diferentes, desde una película polimérica, hojuelas de polímero SBR, hasta la formación de una red polimérica dentro de la matriz. Esta red polimérica y/o películas poliméricas producen una reducción en la

densidad y una resistencia a la flexión mayor debido a los efectos adhesivos del látex SBR formando un material compuesto orgánico- inorgánico. Las propiedades adhesivas de la película de SBR en la micro estructura del MCBY se muestran en la figura (6), aquí se aprecia como los cristales de yeso están recubiertos por el polímero, se observa también que los cristales cerámicos están ligados entre sí con una película polimérica.

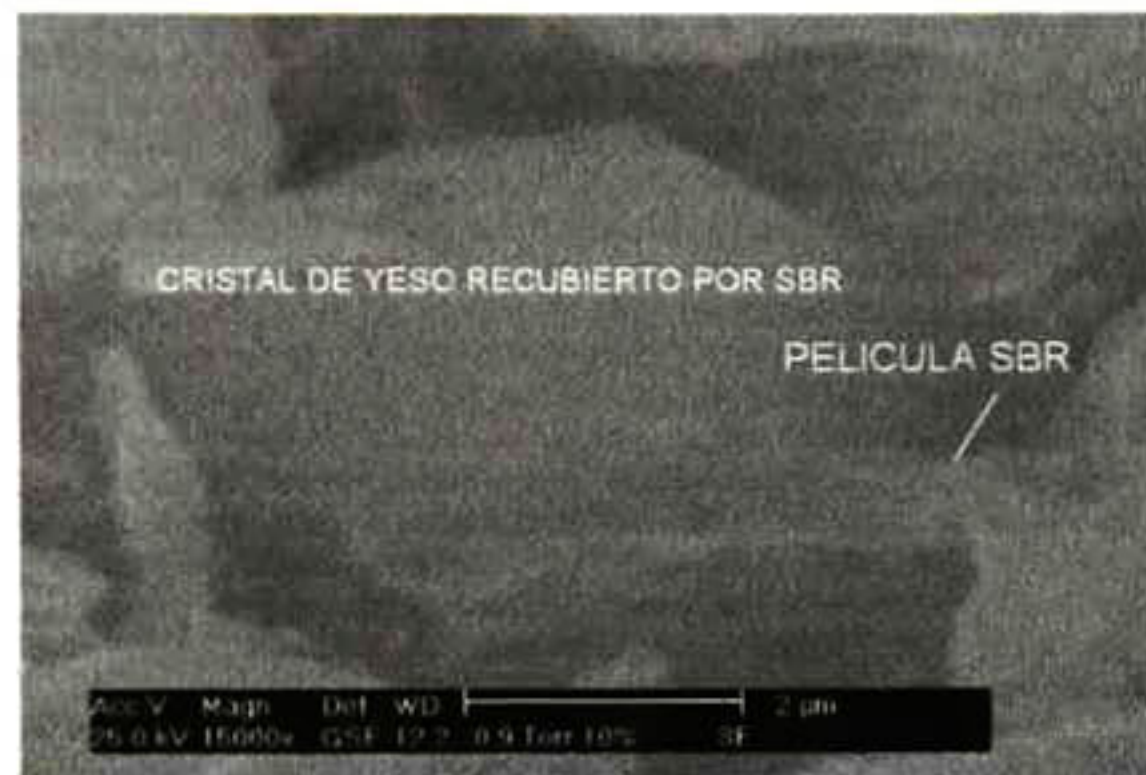


Figura (6) Cristales de yeso recubiertos y unidos por una película polimérica de SBR.

En la Figura (7) se puede observar parte de la red polimérica que está entrelazada con la micro estructura cerámica, como resultado de esto se obtuvo un material menos frágil y más elástico. El comportamiento mecánico de un material híbrido orgánico – inorgánico está directamente relacionado con su relación SBR/cerámico.



Figura (7) Red polimérica desarrollada en el material compuesto base yeso (híbrido orgánico-inorgánico).

La micro estructura de los MCBY usando diferentes relaciones de látex SBR/yeso (0.05, 0.10, 0.20) se muestran en las figuras (8a, 8b, 8c) respectivamente. Estas figuras muestran el efecto del polímero en la micro estructura del yeso, a bajos contenidos de látex SBR (relación = 0.05) se muestra que no existe la formación de una red polimérica, sin embargo, se aprecia la presencia de polímero en la estructura cristalina del yeso, esto puede observarse en la figura (8a).

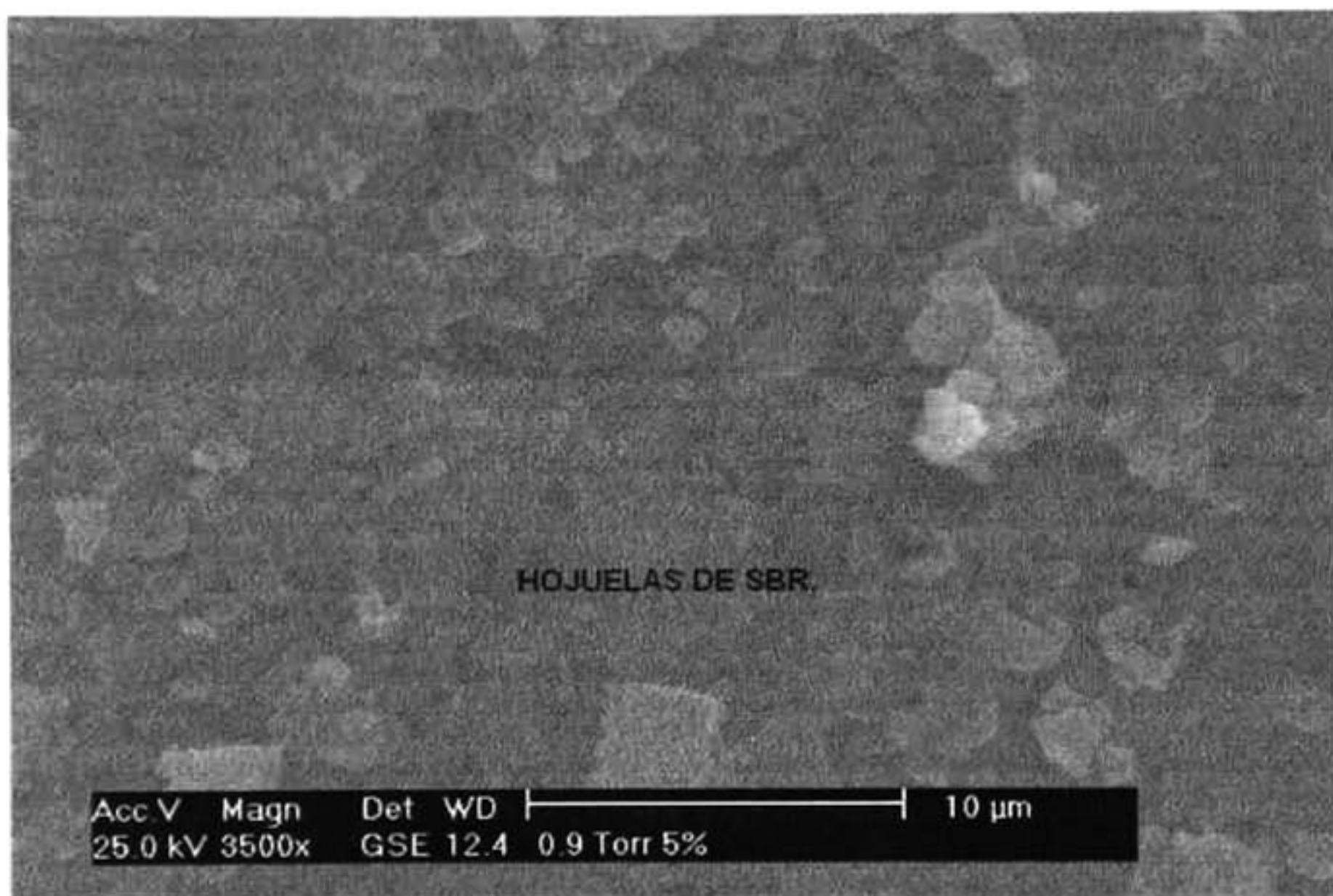


Figura (8a) Pequeñas hojuelas de SBR están presentes en el yeso.

Usando una relación de látex SBR/yeso = 0.10, la micro estructura cambia, se observa que el polímero látex forma una película polimérica, la cual está bien dispersada dentro de la matriz de yeso formando de esta manera una densa red polimérica que está entrelazada con la matriz de yeso; parte de la red polimérica desarrollada se muestra en la figura (8b).



Figura (8b) Red polimérica de SBR entrelazada en la matriz de yeso.

Finalmente, cuando se usa la relación de látex SBR/yeso = 0.20, se presenta una precipitación de polímero con morfología de hojuelas grandes y bien definidas en lugar de la formación de la red polimérica, figura (8c), como resultado de esto se incrementa ligeramente la elasticidad del MCBY (como se mostró en la figura 3), sin embargo, el esfuerzo a flexión de este MCBY se reduce (figura 4), esto puede ser atribuido a la formación de hojuelas de polímero en lugar de la formación de la red polimérica la cuál entrelaza la estructura cristalina de la matriz de yeso.



Figura (8C) Precipitación de polímero y formación de grandes hojuelas de polímero SBR.

6.4.5 EVALUACIÓN NO DESTRUCTIVA DEL MODULO DE ELASTICIDAD DEL YESO Y DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BASE YESO (MCBY).

Se determinó el modulo de elasticidad del yeso y de los MCBY usando la técnica de ultrasonido, se fabricaron 30 especimenes para cada serie, se utilizó el método de velocidad de un pulso ultrasónico el cuál se describe ampliamente en [11]. Este método se basa en el hecho que la velocidad del sonido, V , en un material esta relacionado con el modulo de elasticidad, E , por la expresión:

$$V = (E/\delta)^{1/2} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde: δ es la densidad del material.

La velocidad del pulso ultrasónico depende solamente de las propiedades elásticas y no de la geometría, está es una técnica muy conveniente para la evaluación de la calidad de los materiales. Existen tres métodos para la medición de la velocidad a través de un material: a) método de transmisión directa; b) método de transmisión semidirecta; c) método de transmisión de superficie. El método de transmisión directa parece dar los mejores resultados, y fue utilizado para medir el módulo de elasticidad de un yeso sin modificar y de los materiales compuestos base yeso MCBY. La figura (9), muestra el comportamiento del módulo de elasticidad tanto del yeso sin modificar como de los MCBY. Se aprecia claramente como el módulo de elasticidad disminuye aumentando el contenido de polímero (látex SBR), como resultado de esto un material cerámico más flexible se obtiene debido a la adición del látex y la formación tanto de la película como de la red polimérica en la matriz cerámica como se mostró en las figuras (6, 7).

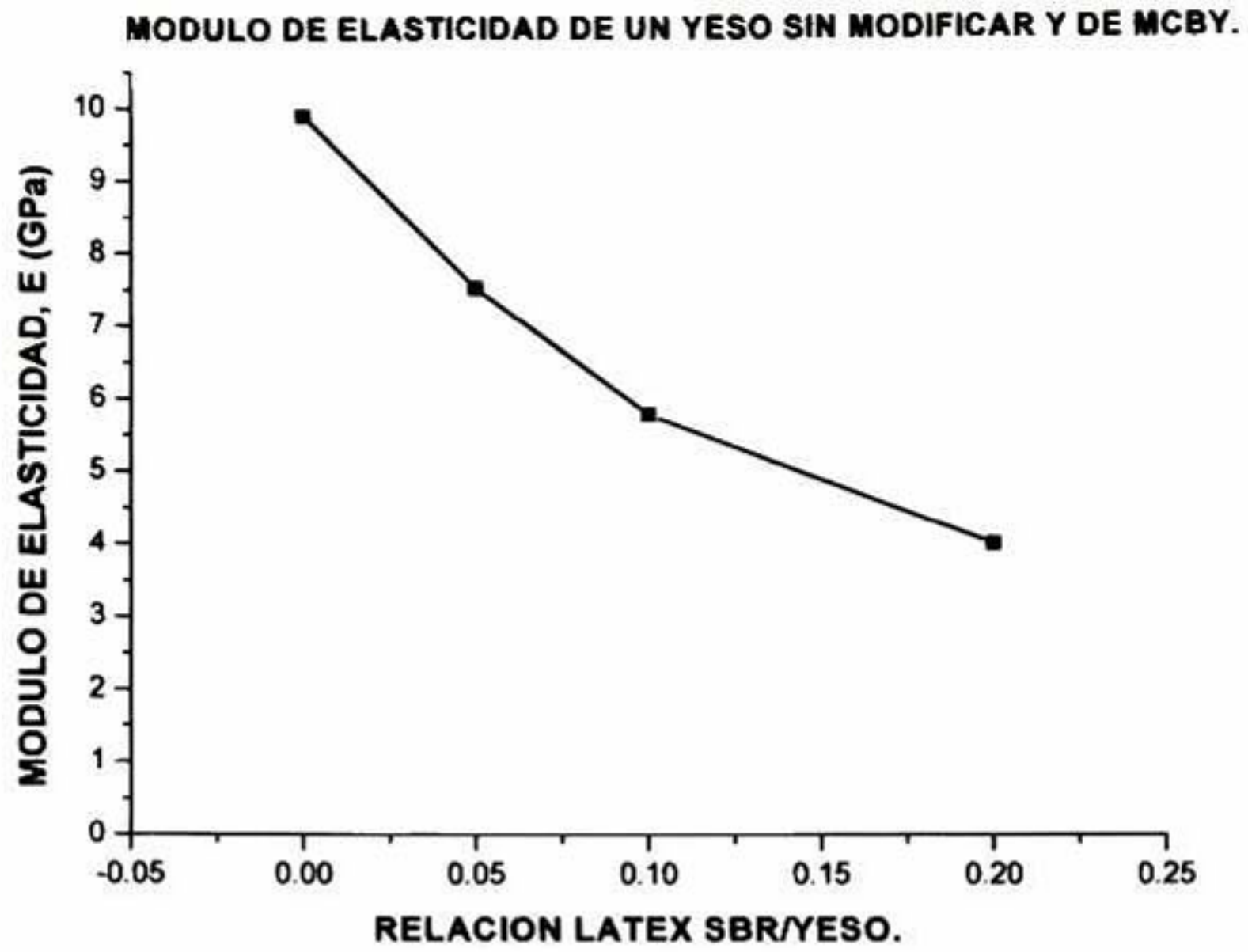


Figura (9) Módulo de elasticidad de un yeso sin modificar y de los materiales compuestos base yeso.

6.5 DESARROLLO Y CARACTERIZACION MECANICA Y MICRO ESTRUCTURAL DEL COMPOSITE DE CEMENTO BASE SULFATO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”.

6.5.1 PREPARACION DE MUESTRAS.

Para la caracterización mecánica y micro estructural del composite de cemento base sulfato de calcio reforzado con fibras de vidrio tipo “e” se prepararon 30 especímenes siguiendo la norma ASTM C 947 para laminados de sección delgada, utilizando la composición más óptima de látex SBR/yeso.

Del estudio anterior, se pudo observar que la mejor composición tanto por sus propiedades físicas, mecánicas como micro estructurales es la relación látex SBR/yeso = 0.10. A esta composición se le añadió un 3% en peso de fibras de vidrio tipo “e” discontinúas como agente reforzante [14]. Una vez preparadas las placas del composite se procedió a caracterizar mecánica y micro estructuralmente el material.

6.5.2 CARACTERIZACION MECANICA Y MICRO ESTRUCTURAL DEL COMPOSITE DE CEMENTO BASE SULFATO DE CALCIO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”.

Por ser un elemento sometido a esfuerzos de flexo – tensión (laminado de sección delgada), la prueba requerida para su evaluación es la de la resistencia a flexión en 4 puntos determinada por la norma ASTM C 947, de aquí se obtuvo la curva carga – deflexión y su módulo de ruptura, el cual fue calculado usando la ecuación (1) de esta sección.

A continuación, en la figura (10) se muestran las curvas carga – deflexión para el composite cemento base sulfato de calcio – látex SBR reforzado con fibras de vidrio tipo “e” y de un yeso sin modificar. La curva del híbrido: látex-yeso reforzado con fibras de vidrio tipo “e”, se puede comparar con las curvas obtenidas para el cerámico sin modificar, para el híbrido en sus diferentes porcentajes sin reforzar y se aprecia claramente una mejora

en el comportamiento a flexión y su resistencia debido a la adición del agente reforzante (fibras de vidrio tipo “e”).

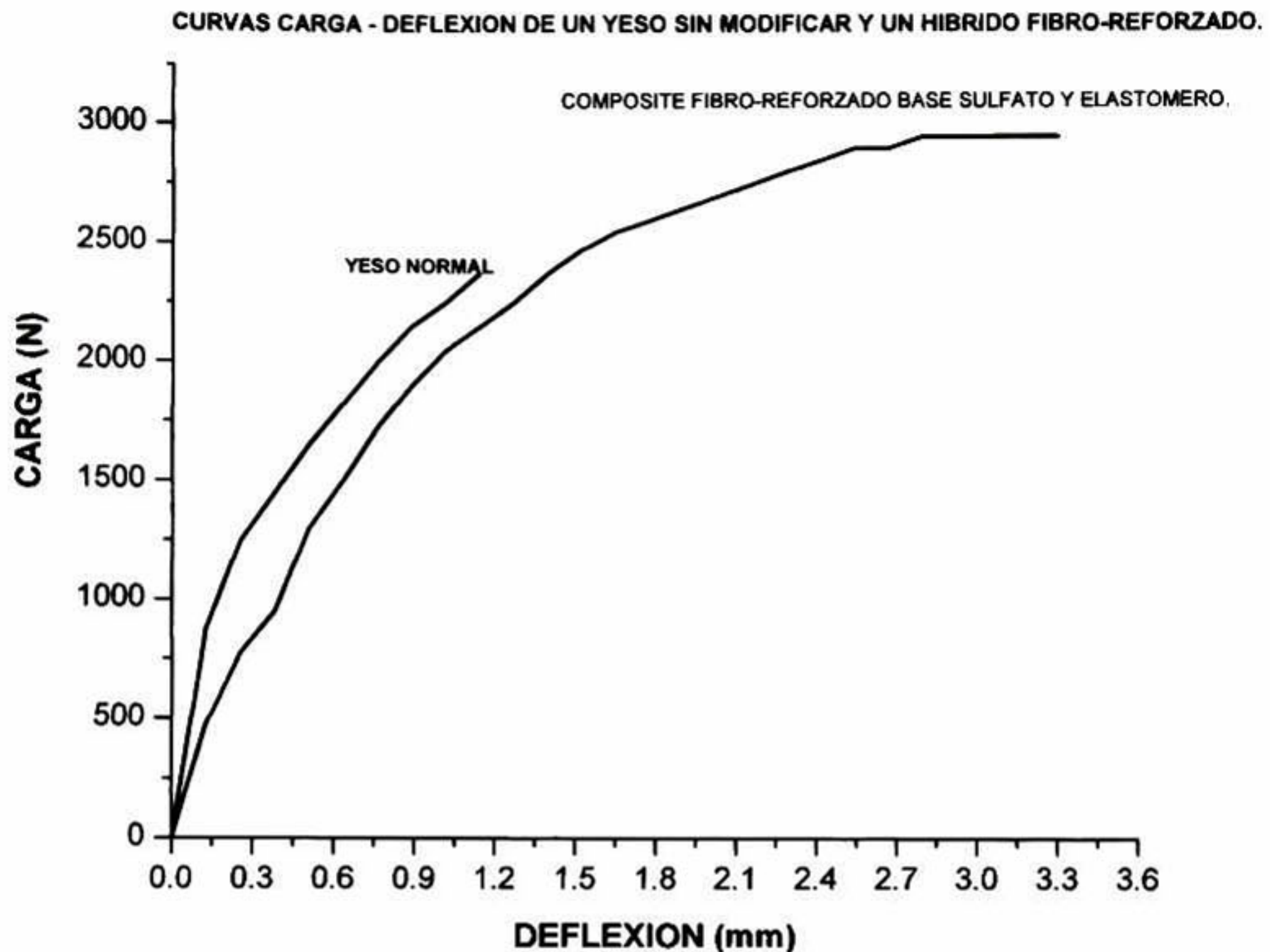


Figura (10) Comportamiento de las curvas carga – deflexión del híbrido fibroreforzado y del yeso sin modificar.

El modulo de ruptura fue calculado utilizando la ecuación (1), obteniéndose un valor de 25.53 MPa si se compara con el yeso sin modificar el cual presento un modulo de ruptura de 20.55 MPa, el composite presenta un aumento de su resistencia cercano a 5 Mpa, esto representa un incremento en porcentaje de aproximadamente el 25% en relación al yeso normal o sin modificar.

Adicionalmente en las curvas carga – deflexión se presenta una capacidad de deformación mayor entre el cerámico normal y el composite reforzado con fibras de vidrio tipo “e”. La

deflexión para un cerámico sin modificar fue de aproximadamente 1.2 mm y para el composite de cemento base sulfato de calcio reforzado con fibras de vidrio tipo “e” fue de aproximadamente 3.6 mm equivalente a un 200% de aumento en su capacidad de deformación.

Esto se atribuye a la adición del látex SBR y al reforzamiento de la matriz con fibras de vidrio tipo “e”, las cuales tienen una distribución en forma aleatoria como se pueden apreciar en la micrografía de la figura (11).

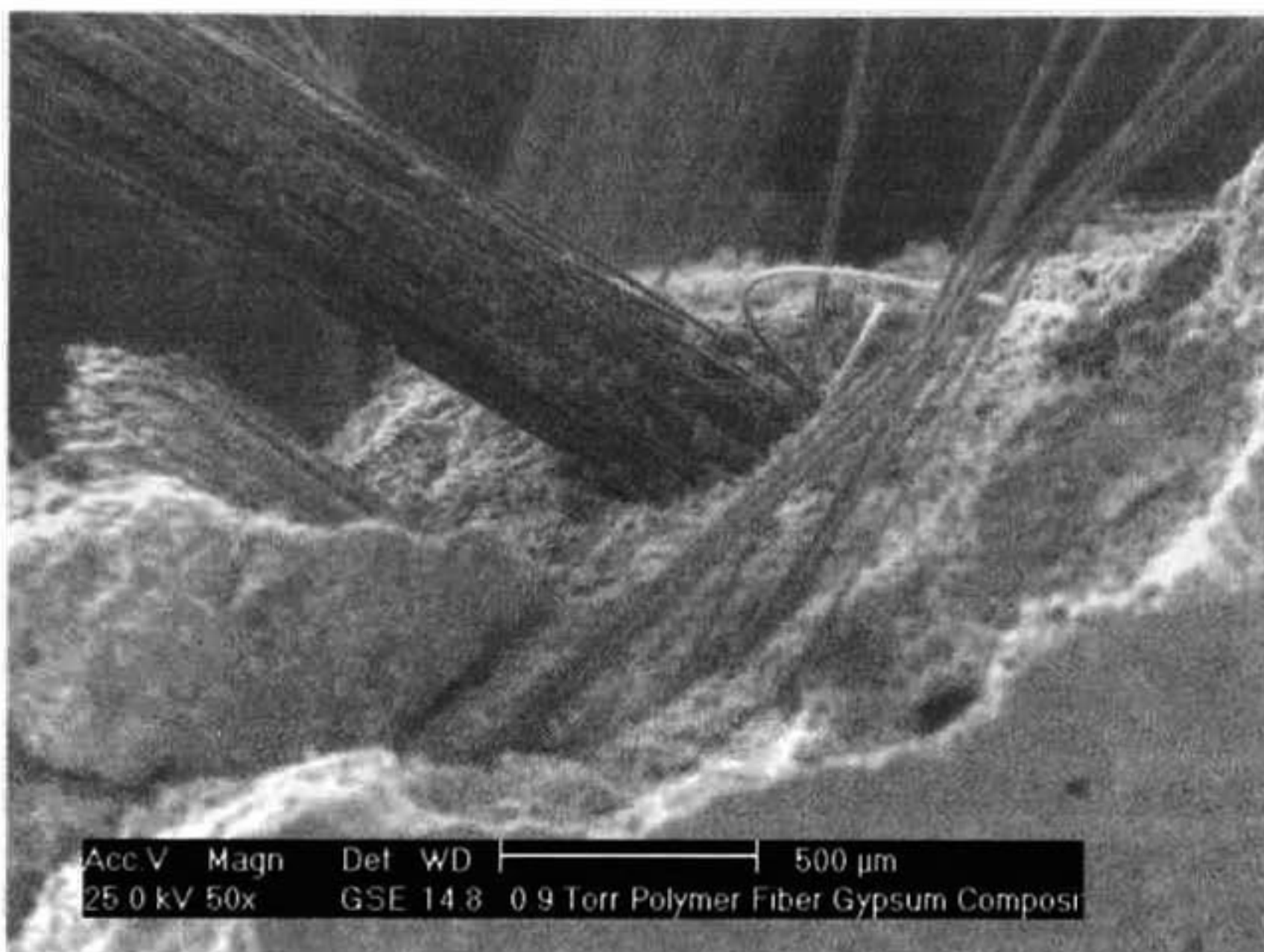


Figura (11) Composite de cemento base sulfato modificado con látex SBR reforzado con fibras de vidrio tipo “e” con distribución aleatoria dentro de la matriz.

Las fibras de vidrio tipo “e” actúan como las varillas de acero en un concreto reforzado, soportando los esfuerzos de tensión y aumentando la elasticidad del material cerámico. En el caso particular de agentes reforzantes multidireccionales como el utilizado, tienen la ventaja de estar mezclados dentro de la masa y los esfuerzos que se aplican se distribuyen dentro de ella. Pero a diferencia del composite de cemento Pórtland reforzado con fibras de

vidrio “e” en forma unidireccional la resistencia del composite aumenta cuando los esfuerzos se dirigen en una dirección.

En la micrografía del composite yeso – sbr – fibras de vidrio “e” mostrada en la figura (12) se observa un acercamiento de un conjunto de fibras dentro de la masa híbrida (cerámica – polimérica).

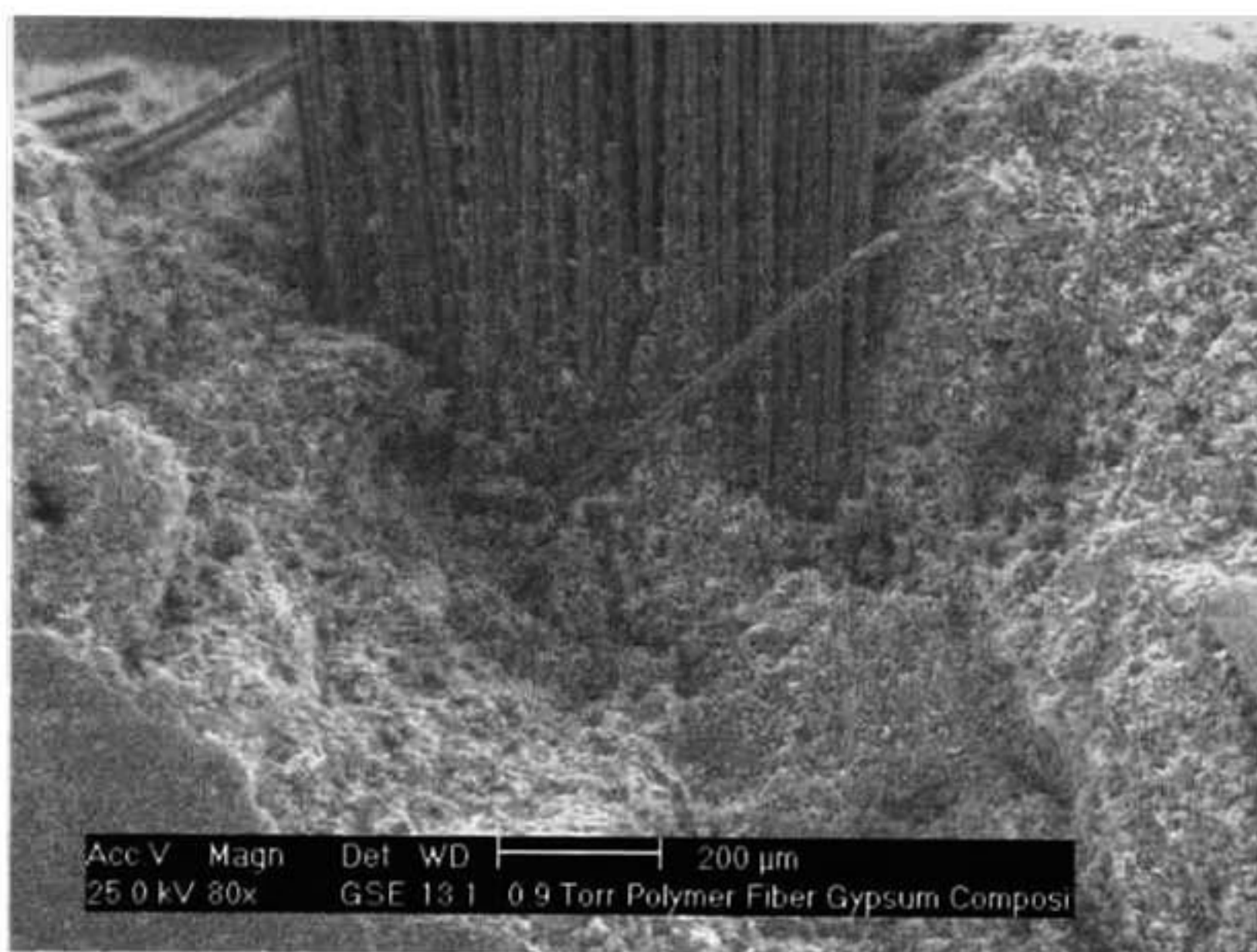


Figura (12) Micrografía de un grupo de filamentos de vidrio “e” dentro del híbrido.

Finalmente, en la figura (13) se observa la superficie de los filamentos de vidrio y su interacción dentro del híbrido.

En esta figura se aprecia como las fibras de vidrio “e” sirven de agentes reforzantes y su función principal es la de transmitir los esfuerzos de tensión de la matriz a la fibra y viceversa, por otro lado, el látex SBR al formar una película dentro del cerámico se adhiere mejor a cada una de las fibras de vidrio “e” formando un “puente” entre la matriz y el refuerzo esto explica el aumento de la resistencia a flexión (modulo de ruptura) y la mayor flexibilidad del composite de cemento base sulfato de calcio (yeso).

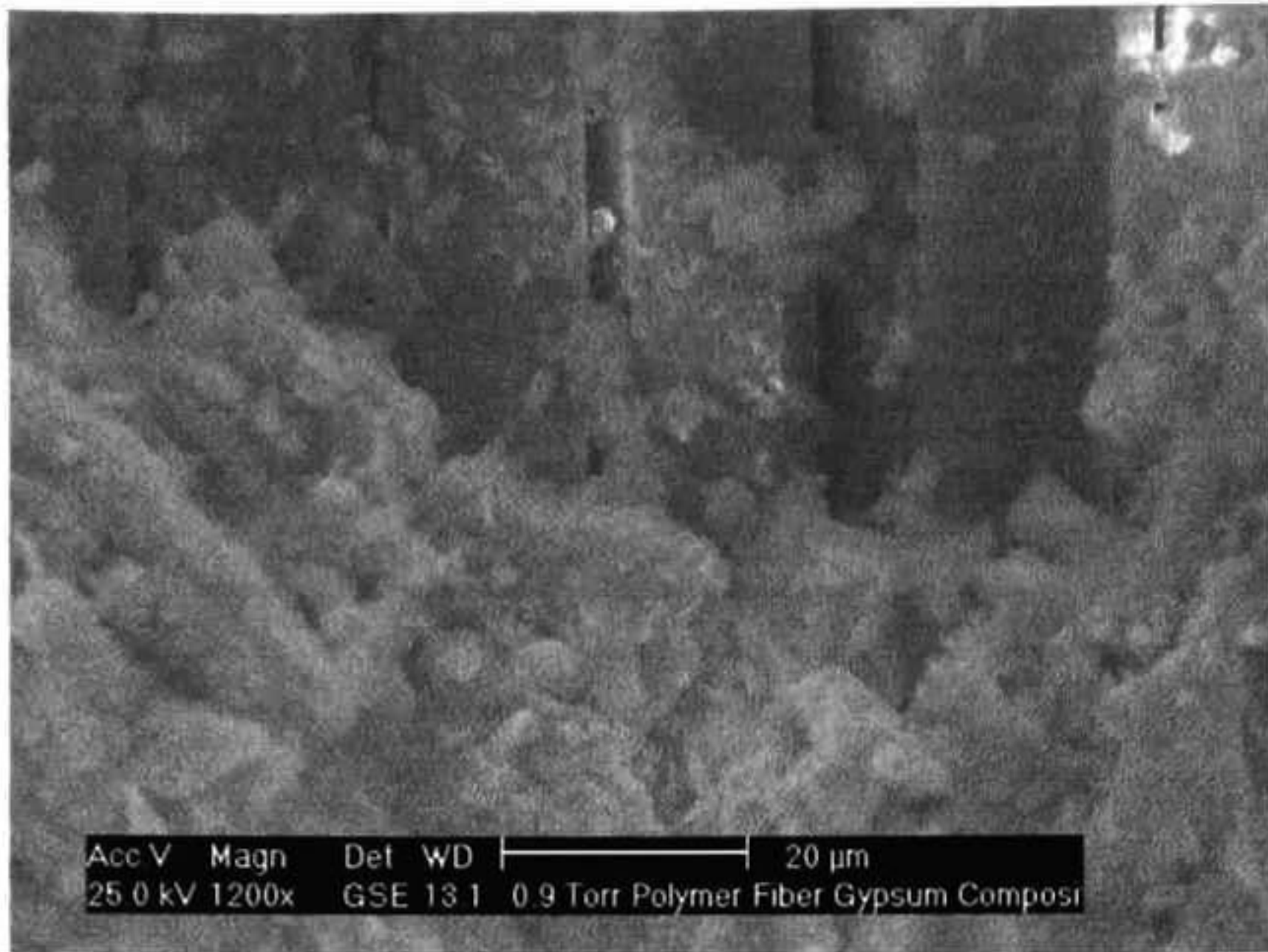


Figura (13) Superficie de los filamentos de vidrio y su interacción dentro del híbrido.

6.6 CONCLUSIONES PARA EL MATERIAL COMPUESTO: YESO/SBR REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E” (LAMINADO INTERIOR DE LA PARED TIPO SÁNDWICH).

En esta sección, usando una estructura cerámica cristalina bien definida, (cristales monoclinicos de yeso), y después del análisis mecánico y micro estructural se observó que la adición del látex SBR en la matriz de yeso incrementa la flexibilidad de la matriz de yeso, reduce el modulo de elasticidad debido a la formación de una red polimérica entrelazada en el cerámico y adicionalmente se forma una película polimérica, las cuales actúan como agentes ligantes entre los cristales de yeso y las fibras de vidrio tipo “e”. Por lo tanto, se obtuvo un material compuesto o híbrido orgánico-inorgánico fibroreforzado con mayor resistencia a la flexión, menor densidad y fragilidad, lo cuál le permite ser utilizado para diversas aplicaciones, como laminados interiores en estructuras tipo sándwich con una diversidad de formas y apariencias.

6.7 BIBLIOGRAFIA PARA EL DESARROLLO DEL LAMINADO DE CEMENTO BASE SULFATO DE CALCIO Y SBR REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO “E”.

1. David W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, Second Edition, (Marcel Dekker, Inc., New York, 1992).
2. R.A. Kuntze, *The Chemistry and Technology of Gypsum*, (ASTM Special Technical Publication 861, Philadelphia, PA, U.S.A., 1984).
3. C. Kumnuantip, N. Sombatsompop, Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends, *Materials Letters* 57 (2003) 3167-3174.
4. M. Arikan, K. Sobolev, The optimization of a gypsum-based composite material, *Cement and Concrete Research* 2115 (2002) 1-4.
5. Adnan Colak, Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1539-1547.
6. ASTM C 348, Standard Test Method for flexural strength of hydraulic cement mortars.
7. ASTM C 109 Standard Test Method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. or 50-mm cube specimens).
8. A.S.T.M. C 947 Standard Test Method for Flexural Properties of thin –Section Glass-fiber-reinforced concrete (Using simple beam with third-point loading).
9. L.M. Saija, Waterproofing of portland cement mortars with a specially designed polyacrylic latex, *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 503-509.
10. Drew Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and applications*, Second edition, (Wiley-VCH, New York, 1999).

11. Sindy Mindess, J. Francis Young, *Concrete*, (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1981).
12. F.A. Shaker, A.S. El-Dieb, M.M. Reda, Durability of styrene-butadiene latex modified concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 5 (1997) 711-720.
13. S.H. Okba, A.S. El-Dieb, M.M. Reda, Evaluation of the corrosion resistance of latex modified concrete (LMC), *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 6 (1997) 861-868.
14. Yoshihiko Ohama, Review Article: Recent Progress in concrete-polymer Composites, *Advn Cem Bas Mat* (1997); 5:31-40.
15. J. Karni, E. Karni, Gypsum in construction: origin and properties, *Materials and Structures*, 28, (1995) 92-100.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS GENERALES.

1. En la presente tesis doctoral se investigaron, caracterizaron y desarrollaron tres materiales con principios y bases diferentes. Los cuales en conjunto forman un nuevo sistema constructivo, el cuál se propone como una alternativa dentro de los sistemas constructivos de edificación actuales. Esta alternativa ofrece importantes características y ventajas como son: rapidez de edificación (construcción), ligereza, resistencia mecánica, estabilidad química y micro estructural, flexibilidad, estética y por el tipo de sus precursores (materia prima) bajo costo.

2. Este trabajo de investigación no pretende eliminar el problema de la vivienda en México, sin embargo, con los resultados obtenidos ofrece una nueva propuesta a las ya existentes.

3. Para el laminado exterior de la pared tipo sándwich: composite de cemento Pórtland reforzado con varillas de fibras de vidrio tipo “e”; se concluye de manera general que se logró obtener un laminado GRC con resistencia a la intemperie, flexible, y con recuperación de su forma estructural. Utilizando las fibras de vidrio “e” en ambientes altamente básicos.

4. El material desarrollado como núcleo de la pared tipo “sándwich”, se demostró (capítulo 5) que es dimensionalmente estable, aislante térmico y baratos por los precursores utilizados.

5. Por último, el laminado interior del sistema constructivo fue el material híbrido de cemento base sulfato de calcio reforzado con fibras de vidrio “e”. Este material ofrece una diversidad de ventajas como son: excelentes propiedades mecánicas, combinando su buena resistencia a la flexión con su capacidad de deformación. Micro estructuralmente se observó que el látex funciona como un agente ligante entre las fibras de refuerzo y la matriz

cerámica produciendo una buena transferencia de carga matriz – fibras y viceversa, es un material ecológico (reciclable), barato por los precursores utilizados, y estético.

6. De manera general, la combinación, uso y aplicación de los tres materiales en conjunto formaron un sistema constructivo de edificación tanto para la construcción de viviendas como de cualquier espacio habitable como hospitales, escuelas, oficinas, naves industriales etc.

7. Las perspectivas generales para el sistema constructivo de edificación utilizando paredes tipo “sándwich”, con los materiales desarrollados son las siguientes:

(i) Realizar un trabajo de difusión y promoción del sistema constructivo y/o de cada uno de sus materiales para su producción y aplicación. Tal vez esta es una de las partes que requiere de mayor atención y seguimiento debido a que una vez realizada la investigación trasladar los productos obtenidos a nivel planta piloto y escalarlos a nivel industrial es un trabajo adicional y concluyente.

(ii) Por lo anterior, se requiere de la vinculación con empresas interesadas en el sector y/o bien con organismos y dependencias gubernamentales que fomenten los desarrollos realizados para que estos puedan ser aplicados.

(iii) La fuerte necesidad de vivienda en nuestro país y alrededor del mundo aumenta cada día, esta variable será determinante para que los nuevos materiales y sistemas constructivos se acepten con mayor rapidez.

(iv) Se requiere de mayores estudios e investigaciones para el desarrollo de nuevos materiales de construcción que nos permita la creación de otros sistemas de edificación y o productos materiales que se puedan combinar con los actuales (materiales tradicionales).

8. BIBLIOGRAFIA GENERAL.

- [1] Swamy, r.n.: "Concrete Technology and Design", 3 t., Surrey University Press, London, 1983.
- [2] Ramaswany, s.d.; c.k. murthy and t.s. nagaraj: "Use of waste materials and industrial by-products in concrete construction": in Concrete Technology and Design, Vol. I, pp. 137-172, London, 1983.
- [3] ASTM Standard: "Efectiveness of mineral admixtures in preventing excessive expansion of concrete due to the alkali-aggregate reaction", ASTM Standard C 441-69, 1969.
- [4] Majumdar, a.j. & j.f. ryder: "Glass Fibre Reinforcement of Cement Products", Glass Technology 9, pp. 78-84, 1968.
- [5] Bentur, a.; m.ben-bassat & d. Schneider: "Durability of glass fiber reinforced cements with different Alkali resistant glass fibers", J. Amer. Ceram. Soc. 68, pp. 203-208, 1985.
- [6] Dimbleby, v. & w. E. S. Turner: "Relation between chemical composition and the resistance of glasses to the action of chemical reagents", J. Soc. Glass Tech, 10, pp 304-358, 1926.
- [7] Dimbleby v. & w.e.s. turner: "Relation between chemical composition and the resistance of the glasses to the action of chemical reagents", J.Soc. Glass Tech 15, pp. 172, 1931.
- [8] The chemical durability of glass, International commision on glass, Vol. I, 1972, Vol. 2, 1973 y Vol. 3, 1979.
- [9] Bezborodov, m.a. & i.c. kachan: "Influence of zirconium and titanium on some properties of silicate glasses", Dokl. Akad. Nauk. SSSR 115, pp. 1148-51, 1957.
- [10] Corning Glass Works, Corning Laboratory Products, N.Y. 1971.
- [11] Bacon, f.r.: "The chemical durability of silicate Glass part two", The glass Ind., pp. 497-499, September, 1968.
- [12] Bacon, f.r. & f.c. raggon: "Promotion of attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral solutions", J. Amer. Ceram. Soc. 42, pp. 199-205, 1959.
- [13] Lerner, l.j.; k. Speakman & a.j. majumdar: "Chemical interactions between glass fibers and cement", J. Non.-Cryst. Solids 20, pp. 43-74, 1976.

- [14] Parfenov, A.I., et al.: "Corrosion of sodium zirconium silicate glasses in caustic soda sodium carbonate solution at 90-150°C", Soviet J. Glass Phys. and chem. 3, pp. 581-586, 1977.
- [15] Parfenov, a. I.; i.n. ananeva & n.y. kuprina: "Estudio de la composición de la capa superficial de un vidrio de silicocirconato de sodio atacado por soluciones 2N de soda cáustica y de carbonato de sodio", Fiz, Khim. Stekla 4, pp. 601-4, 1978.
- [16] Fernández Navarro, j.m. & e.a. mari: "Chemical resistance of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses containing B₂O₃ and TiO₂ or ZrO₂", presentado al XV Int. Congress on glass, Leningrado, 1989.
- [17] Pena, p. & s. De aza: "Compatibility relationships of Al₂O₃ and ZrO₂ in the systems ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO", publicado en N.Claussen, M. Ruhle y H. Heuder: "Science and technology of Zirconia II", Advances in ceramics, Vol. 12, American Ceramic Society, Columbus, 1984.
- [18] Sircar, a.; n.h. brett & j. White: "Phase studies in the system CaO-MgO-ZrO₂-SiO₂-part II Compatibilty relationships of zirconia", Trans. Brit. Ceram. Soc. 77, pp. 77-88, 1978.
- [19] Ohta, h. et al.: "New AR-Glass Fiber, Airfibre super", collected papers, XIV Int. Congress on Glass, Vol. II, pp. 233-240 New Dehli, 1986.
- [20] Ohta, h. Y y. Suzuki: "Chemical durability of glasses in the systems SiO₂-CaO-Na₂O-RmOn", Ceram. Bull. 57, pp.602-04, 1978.
- [21] Blackman, l.c. f.: "Development of glass fibre reinforced cement", Proc. X Int. Congress on glass, vol. 2, pp. 10/69-76, Kyoto, 1974.
- [22] Nieto Jiménez, m.i.: "Transformaciones de la superficie del vidrio"; Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 26, pp.83-92, 1987.
- [23] Zermeño Mario, Patrice Hamelin: "Estimación de la vida útil de cables de fibra de vidrio utilizados como elementos de preesfuerzo en estructuras", tercer simposio CIB/RILEM, México 89 ponencia número 42, 1989.
- [24] Massol, j.j.; m.h. chopinet & a. Sabouraud: "L'alcali resistance et la ciment- resistance des verres", Glastechn Ber. 56K, pp. 662-667, 1983.
- [25] Mills, r.h.: "Preferential precipitation of calcium hydroxide on alkali resistant glass fibers", cement and concrete research 11, pp. 689-697, 1981.
- [26] Rabinovich, f.n. & n.d. klishanis: "Resistance of glass fibers to the action of hydrating cements", Inorg. Mater 19, pp.1792-1796, 1983.

- [27] Koshizaki, n.; h. Takayanagi & k.kemmochi: "Interfacial analysis between zirconia containing glass and various alkaline media by X ray photoelectron spectroscopy", *J.Non.-Cryst. Solids*, 95 and 96, pp.1111-1118, 1987.
- [28] Keer, j.g.: "Fiber reinforced concrete", *concrete technology and design*, Vol.II, pp. 52-105, 1983.
- [29] Proctor, b.a.: "The long term behaviour of glassfibre reinforced composites", in A.F. Wriyth y J. Dupuy (Editors): *GlassCurrent issues*, M. Nijhoff publ., Dodrecht, pp 524-550, 1985.
- [30] Proctor, b.a.: "Alkali resistant glass fibers for reinforcement of cement", in *glass current issues*, pp. 555-573, 1985.
- [31] Bijen, j.: "A survey of new developments in glass composition, coatings and matrices to extend service lifetime of GRC", *Int. Symposium on durability of glassfiber reinforced concrete*, chicago, 1985.
- [32] Jaramillo Héctor: "Una contribución a la aplicación de la piedra pómez en el cemento portland, cal y yeso, como material alternativo", tesis Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, 1998.
- [33] Curso de materiales compuestos fibrorreforzados, curso internacional, CYTED-Universidad de Cali, Colombia, 1998.
- [34] A.S.T.M. C 348, Standard Test Method for flexural strength of hydraulic cement mortars.
- [35] A.S.T.M. C 349, Standard Test Method for Compressive strength of Hydraulic Cement Mortars (using portions of prisms broken in flexure).
- [36] A.S.T.M. C 947 Standard Test Method for Flexural Properties of thin –Section Glass-fiber-reinforced concrete (Using simple beam with third-point loading).
- [37] P. Soroushian, A. Tlili, M. Yohena, B.L. Tilsen. Durability Characteristics of polymer –modified glass fiber reinforced concrete.*ACI Materials Journal* 1993; 90 (1): 40-49.
- [38] A. Bentur, M. Ben-Bassat and D. Schneider. Durability of glass-fiber-reinforced cements with different alkali-resistant glass fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985; 68 (4): 203-208.
- [39] A.E. Naaman. *Ferrocement and laminated cementitious composites*. Techno Press 3000. Ann Arbor, MI, USA, 2000.

- [40] Shashidhara Marikunte, Corina Aldea, and Surendra P. Shah. Durability of Glass Fiber Reinforced Cement Composites: Effect of Silica Fume and Metakaolin. *Advn Cem Bas Mat* 1997; (5): 100-108.
- [41] S. Mindess, J. Skalny. *Fiber-Reinforced Cementitious Materials*, Vol. 211. Materials Research Society. Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1991.
- [42] D. W. Richerson. *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1992.
- [43] V.M. Malhotra, K.E. Painter, J.A. Soles. Development of high strength concrete at early ages using a sulphur infiltration technique. In: *Proceedings of the first international congress on polymer concretes: 5th to 7th May, 1975*: The construction Press Ltd., 1976. p. 276-281.
- [44] G.W. Ehrenstein and A. Schmiemann, A. Bledzki, R. Spaude. Corrosion Phenomena in glass-fiber-reinforced thermosetting resins. In: Nicholas P. Cheremisinoff, editor. *Handbook of Ceramics and Composites, Vol. 1 Synthesis and Properties*. New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1992. p. 231-268.
- [45] F. A. Cassis, R.C. Talbot. Polyester and Vinyl Ester Resins. In: *Handbook of Composites, Second Edition*, Edited by S.T. Peters: Chapman and Hall, 1998. p. 34-47.
- [46] N. R. López-Chavez, *International Symp. about glass fiber (1998)* 1-14.
- [47] W. Kinniburgh, A. Short, *Lightweight Concrete*, C. R. Broocks Limited, London, 1963.
- [48] B. Andersson, *Manufacture and Properties of Aerated Concrete*, Euro-International committee for concrete, The construction Press, Lancaster, U.K., 1978.
- [49] T. Mitsuda, C.F. Chan, Anomalous tobermorite in autoclaved aerated concrete, *Cem. Concr. Res.*, 7, (1977), 191-194.
- [50] T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, Phase evolution during autoclaving process of aerated concrete, *Journal of the American ceramic society*, 75, 7, (1992), 1858-1863.
- [51] I. Odler, *Special Inorganic Cements*, E & FN Spon, New York, 2000.
- [52] G. Pacheco, M. Portilla, Mechanism of gypsum hydration, *Materiales de Construcción* (1991) 27-35.
- [53] ASTM C 109 Standard Test Method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. or 50-mm cube specimens).
- [54] ASTM C 373, Standard Test Method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products.

- [55] J.J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sincencio, H. Vargas, J.C.C. Figueroa, M. Yañez-Limón, F. Martínez Bustos, J.L. Martínez-Montes, J. González-Hernández, Photo acoustic monitoring of processing conditions in cooked tortillas: Measurement of thermal diffusivity, *Journal of Food Science*, 60, 3, (1995), 438-442.
- [56] ASTM C 518 Standard Test Method for steady-state thermal transmission properties by means of the heat flow meter apparatus.
- [57] ASTM C 177 Standard Test Method for steady-state heat flux measurements and thermal transmission properties by means of the guarded hot-plate apparatus.
- [58] J. Karni, E. Karni, Gypsum in construction: origin and properties, *Materials and Structures*, 28, (1995) 92-100.
- [59] G.H. Geiger and D.R. Poirier, *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison-Wesley publishing company, New York, 1980.
- [60] S. Mindess and J. Francis Young, *Concrete*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1981.
- [61] David W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, Second Edition, (Marcel Dekker, Inc., New York, 1992).
- [62] R.A. Kuntze, *The Chemistry and Technology of Gypsum*, (ASTM Special Technical Publication 861, Philadelphia, PA, U.S.A., 1984).
- [63] C. Kumnuantip, N. Sombatsompop, **Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends**, *Materials Letters* 57 (2003) 3167-3174.
- [64] M. Arikan, K. Sobolev, **The optimization of a gypsum-based composite material**, *Cement and Concrete Research* 2115 (2002) 1-4.
- [65] Adnan Colak, **Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum**, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1539-1547.
- [66] L.M. Saija, **Waterproofing of portland cement mortars with a specially designed polyacrylic latex**, *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 503-509.
- [67] Drew Myers, **Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and applications**, Second edition, (Wiley-VCH, New York, 1999).
- [68] F.A. Shaker, A.S. El-Dieb, M.M. Reda, **Durability of styrene-butadiene latex modified concrete**, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 5 (1997) 711-720.
- [69] S.H. Okba, A.S. El-Dieb, M.M. Reda, **Evaluation of the corrosion resistance of latex modified concrete (LMC)**, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 6 (1997) 861-868.

[70] Yoshihiko Ohama, Review Article: Recent Progress in concrete-polymer Composites, *Advn Cem Bas Mat* (1997); 5:31-40.

ANEXO

ARTICULOS ACEPTADOS



Flexural behavior and microstructure analysis of a gypsum-SBR composite material

J.C. Rubio-Avalos^{a,*}, A. Manzano-Ramírez^a, J.G. Luna-Bárceñas^a, J.F. Pérez-Robles^a,
E.M. Alonso-Guzmán^b, M.E. Contreras-García^c, J. González-Hernández^a

^aCentro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del I.P.N. Querétaro, Querétaro, C.P. 76230, México

^bFacultad de Ingeniería Civil, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, C.P. 58000, México

^cInstituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, C.P. 58000, México

Received 11 June 2004; received in revised form 9 July 2004; accepted 10 July 2004

Abstract

A more flexible organic–inorganic composite material with low density has been obtained using low cost and flexible latex, SBR latex in a gypsum matrix. Because of this, the microstructure and flexural properties of the new composite were studied. It is shown how, by the addition of the SBR latex in the gypsum matrix, either a polymer network (PN) or a thin polymer film is developed between the gypsum crystals increasing the elasticity or flexural behavior of normal gypsum.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ceramics; Composite materials; Elastic properties; Mechanical properties; Microstructure; Polymers

1. Introduction

Most ceramics behave elastically with no plastic deformation up to fracture [1]. Many ceramic materials have a combination of ionic and covalent bonding, e.g., gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), from which plaster is manufactured [1]. Gypsum is a crystalline material and is made up of many monoclinic crystals in random orientation [2]. Although this ceramic has an apparent single elastic modulus and the individual crystals within the microstructure are anisotropic, in addition, an internal stress may be present which can affect the application of the material. On the contrary, organic materials are very flexible due to their low values of modulus of elasticity (because modulus of elasticity E is the amount of stress required to produce a unit elastic strain [1]). Their behavior is dominated by the weak Van der Waals bonds between molecules, rather than the strong ionic

and covalent bonds between atoms within each molecule of ceramic materials [1]. The fabrication of organic–inorganic composites is under intense study from the viewpoint of their physical, mechanical, chemical, and microstructure properties [3]. In the past few decades, gypsum-based renders and plasters have become the material of choice for indoor finishing in many countries [4]. Gypsum-based composite materials (GBCM) have been made using water-soluble polymers to improve its performance with regard to traditional gypsum material. The most widely used are siliconates, acrylics, and methacrylate polymers [5]. These polymers are expensive, and therefore commercially unattractive. Hence, it is desirable to develop and alternate and less expensive approach to accomplishing this objective. This article discusses the flexural behavior and the microstructure formation of a gypsum-based composite material (GBCM), using styrene–butadiene polymer latex as an organic polymer source. A polymer network (PN) and/or a polymer thin film of styrene–butadiene modify the gypsum microstructure as well as its flexural properties and behavior.

* Corresponding author. Tel.: +52 442 441 4900; fax: +52 441 4938.
E-mail address: jcrubioa@yahoo.com (J.C. Rubio-Avalos).

56 **2. Experimental procedure**58 *2.1. Raw materials*

- 59
60 (1) Styrene-butadiene latex (SBR) with a solid content of
61 45% and styrene/butadiene ratio=44/50; pH=8.6–9.4 at
62 25 °C; Brookfield viscosity=250 cPs. Anionic
63 emulsifier was used and the use of anionic mono-
64 mers with carboxylic additives allows a long-term
65 behavior and stability in gypsum material; this latex has
66 a $T_g = -15$ °C.
67 (2) Industrial-grade β -calcium sulfate hemihydrate (β -
68 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).
69 (3) Potable water.

71 *2.2. Sample preparation, testing, and characterization*72 *2.2.1. Mechanical and physical characterization*

73 This was performed following the physical testing of
74 gypsum board per ASTM C 473 and C 348 for flexural
75 strength using $4 \times 4 \times 16$ cm specimens tested under three-
76 point loading on a span on 10 cm [2,6]. The strength
77 characterization data for ceramics are reported in terms of
78 MOR (modulus of rupture) or bend; the bend strength is
79 defined as the maximum tensile stress at failure and it is
80 often referred to as MOR [1] and flexural materials
81 behavior can be appreciated from the load-deflection
82 curves. In this way and using the ASTM standard C 947
83 [2,7], load-deflection curves were recorded using strain
84 gauges at room temperature; specimens of $60 \times 13 \times 2$ cm
85 tested under four-point loading on a span of 45 cm. Total of
86 30 samples for flexural under three-point loading and 30
87 samples for flexural under four-point loading were pre-
88 pared, cured in laboratory conditions at 20 °C and 50% of
89 relative humidity for 45 days, followed by drying in an
90 oven at 40 °C for 24 h and then tested. Unmodified gypsum
91 samples (normal gypsum matrix) were used as standard.
92 GBCM samples also were prepared and the latex/gypsum
93 ratio was varied from 0.05, 0.1, and 0.2. The quantity of
94 water was kept constant to eliminate the effect of the water/
95 gypsum ratio on results. The water/gypsum ratio used was
96 0.5.

97 Density was calculated from the mass and volume of the
98 samples using the ASTM C 473 [2,4,5]. Hence, an average
99 value of 30 samples in each series (0.05, 0.1, and 0.2.) was

obtained. Unmodified gypsum samples were used as a
standard.

102 *2.2.2. Morphology and microstructure characterization*

103 A PHILIPS Environmental Scanning Electron Micro-
104 scope (ESEM) model XL 30 was used to observe the
105 morphology of the hydration products as well as the
106 microstructure of the ceramic material and the gypsum-
107 based composite material (GBCM).

108 **3. Results and discussion**109 *3.1. Physical and mechanical properties of SBR latex-
110 gypsum-based composite material*

111 The addition of SBR-latex in the ceramic material
112 produce a reduction in density, as it can be seen in Table 1.
113 The reduction in density of GBCM when it is compared
114 with unmodified gypsum is ascribed to the content of the
115 light and soft polymeric material in the stiff gypsum
116 matrix [8]. However, this density reduction is not
117 significant. On the contrary, flexure strength under three-
118 point loading increases by the addition of SBR-latex, as it
119 is shown in the same table. These increment in flexural
120 strength can be attributed to the adhesive effect of the
121 SBR-latex between gypsum crystals as it is shown in Fig.
122 1 as well as to the polymer network (PN) developed in the
123 GBCM in Fig. 4a.

124 *3.2. Load-deflection curves and its microstructure analysis*

125 Flexural performance in a beam (plate) test is relevant to
126 many applications, and can be used to demonstrate the
127 flexibility of the material. As its well known, latex is a
128 colloidal suspension of polymer in water [9] and it is
129 believed that, in the interaction between polymer and the
130 ceramic material (e.g., concrete), there is the formation of a
131 continuous polymer film within the ceramic paste [10–12].
132 This film can effectively coat the walls of the capillary
133 pores. Moreover, the tensile strength of the polymer film can
134 offset the brittle nature of the ceramic paste and inhibit crack
135 propagation under stress; it is also thought that the polymer
136 film inhibits the propagation of microcracks under tensile
137 stress because the high flexibility of the polymer will relieve
138 the stresses at the crack tip [10,13].

139 The flexural load-deflection behavior curves for unmodi-
140 fied gypsum and GBCMs are shown in Fig. 2. The load
141 values increased with the polymer content until 10 wt.% on
142 the contrary, a small load reduction for the composite with
143 20 wt.% of SBR-latex is observed. This small load reduction
144 can be ascribed to an excess of polymeric material in the
145 ceramic body. Nevertheless, the flexural behavior changes
146 with polymer content (5, 10, and 20 wt.%). Improvements
147 in material's flexibility have been shown by the GBCMs; in
148 addition, the increase in flexibility is important for many

t1.1 Table 1
t1.2 Density, flexural strength, and modulus of rupture of unmodified gypsum
and GBCM

SBR-latex/ gypsum ratio	Density (g/cm ³)	Flexural strength (MPa)	Modulus of rupture (MPa)
0	1.40	8.9	20.55
0.05	1.33	9.0	22.50
0.10	1.26	11.5	24.75
0.20	1.17	11.0	23.85

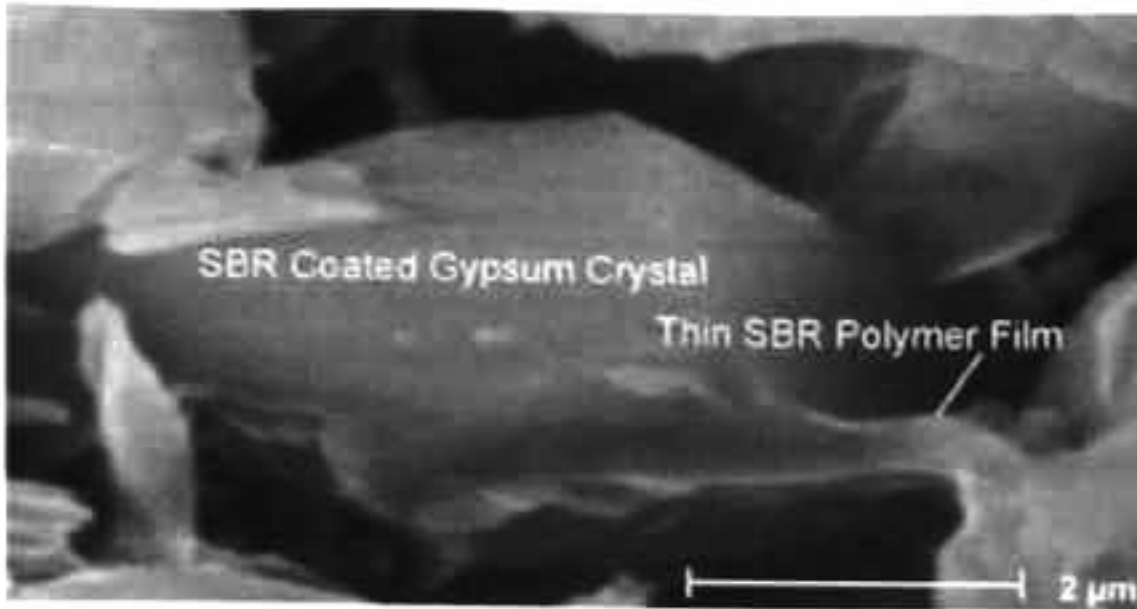


Fig. 1. Adhesive effect of a thin SBR polymer film coating in the ceramic microstructure of GBCM.

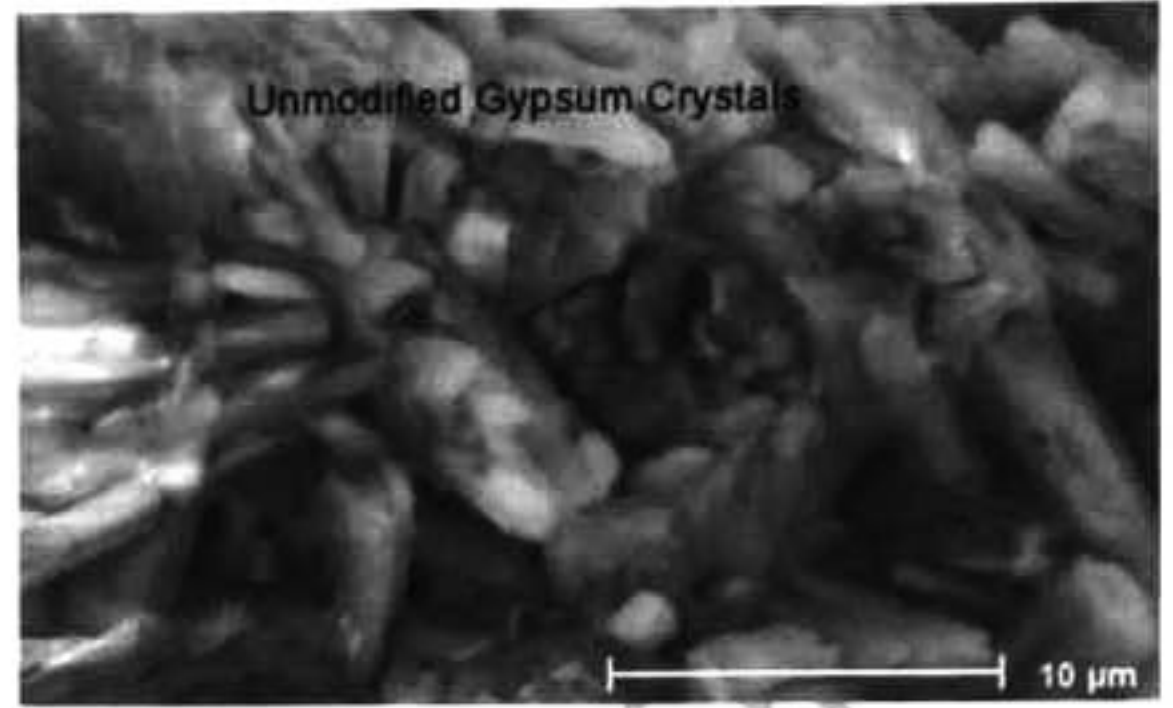


Fig. 3. Typical unmodified gypsum matrix; a well-compacted crystalline network is observed.

149 applications where more flexible ceramic materials than
150 traditional ceramics are required.

151 From the load–deflection curves data, the modulus of
152 rupture (MOR) values were calculated so that the bend
153 strength obtained for the unmodified gypsum and GBCM
154 were compared.

155 The modulus of rupture were calculated as it is indicated
156 in Eq. (1):

$$\text{MOR} = P_{\max}L/bd^2 \text{ (MPa)} \quad (1)$$

158 where: P_{\max} =maximum force achieved by the specimen (N).
159 L =major support span; in this particular case, $L=450$ mm.
160 b =width of specimen; in this particular case, $b=130$ mm.
161 d =depth of specimen; in this particular case, $d=20$ mm.

162 MOR values are shown in Table 1. In all series at 45
163 days, an increase in bend strength is observed from
164 unmodified gypsum until 10 wt.% of SBR-latex, while for
165 20 wt.% of SBR-latex, a small strength reduction is
166 appreciated and because of this, the tensile stress at failure
167 for each series change; this can be attributed to the
168 beneficial effect of the protective SBR polymer coating or

169 polymer film formation and the polymer network (PN) in
170 the ceramic matrix.

171 SEM investigation of the microstructure showed major
172 differences between the unmodified gypsum and the
173 gypsum-based composite materials. Fig. 3 shows a typical
174 unmodified gypsum matrix; in this figure, it is possible to
175 observe a well-compacted crystalline network in the gypsum
176 matrix. On the contrary, SBR–gypsum composite material
177 shows a different microstructure (Fig. 1). Here, it can be
178 seen a more open crystalline gypsum network mixed with

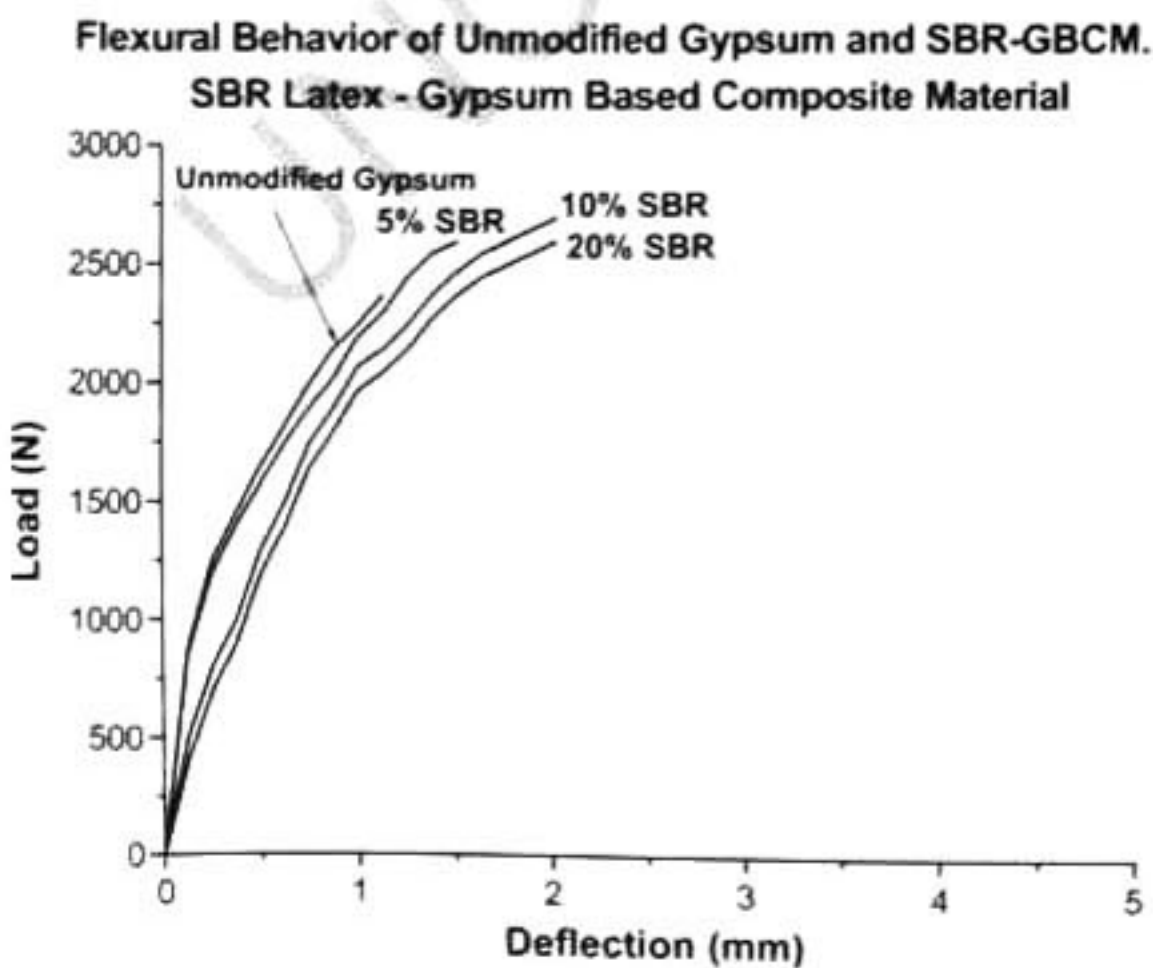


Fig. 2. Flexural load–deflection curves for unmodified gypsum and GBCM.

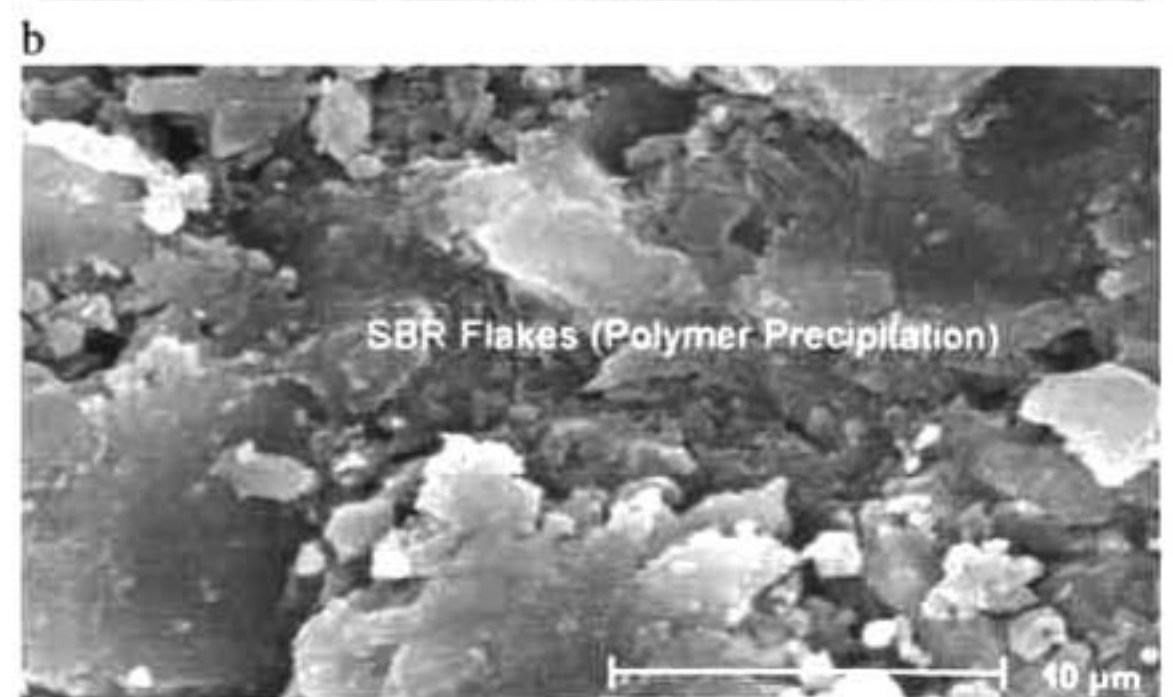
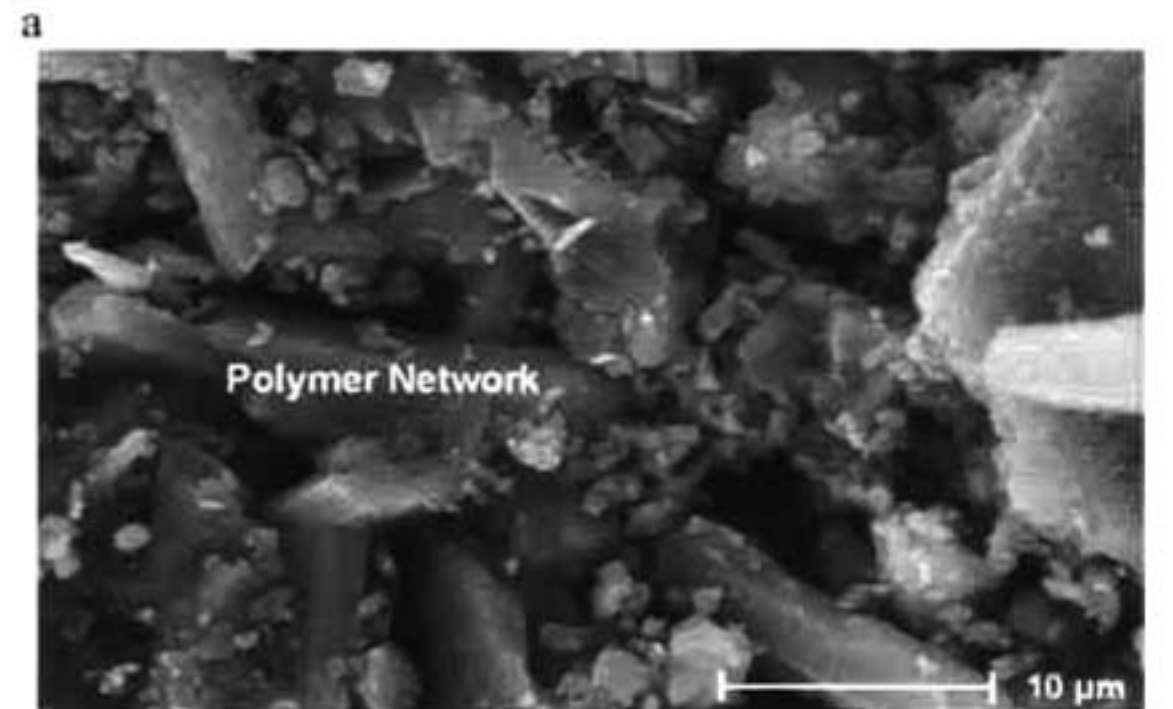


Fig. 4 (a) Using 10% of SBR-latex in the ceramic matrix, the microstructure changed, the polymer latex was observed to form a polymer network which is well-dispersed throughout the gypsum matrix. (b) About 20% of SBR-latex in the ceramic matrix, a polymer precipitation in the matrix occurs.

179 SBR polymer. It is believed that the solidification mechanism of the gypsum matrix in GBCM follows the same mechanism for the unmodified gypsum and it is described as follows: shortly after mixing β -hemihydrate gypsum powder ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) with water, setting begins, calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is formed, and the material hardens. In the setting mechanism, the hemihydrate dissolves in water, forming Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions which, with water, form calcium sulfate dihydrate that precipitates from the solution, according to Le Chatellier's law [14]. In this way, the process continues until all the gypsum has passed the following three stages: 1, dissolution; 2, hydration, i.e., binding to the water; and 3, precipitation of the $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinic crystals as it is shown in Figs. 1 and 3 [14]. In GBCM, after the polymerization reaction has finished, a soft polymeric material is developed in the ceramic matrix (as a polymer network and/or a thin polymer film coating). These PN and/or thin polymer coatings produce a density reduction and a higher flexural strength due to the adhesive effect of the SBR in the organic-inorganic composite. The adhesive effect of SBR film in the ceramic microstructure of GBCM is shown in Fig. 1; here, the gypsum crystals are coated by the polymer. These ceramic crystals were found to be bridged with the polymer film. In Fig. 4a, the PN which is interwoven with the ceramic microstructure can be observed and because of this, a less fragile and more elastic material was obtained. The mechanical behavior of the hybrid organic-inorganic material is related with the SBR/Ceramic ratio. The microstructure of the GBCM using different contents of SBR 10 and 20 wt.% of SBR latex are shown in Fig. 4a and b, respectively. The panels show the effect of the polymer in the microstructure. Using 10% of SBR-latex in the ceramic matrix, the microstructure changed; the polymer latex was observed to form a polymer film which is well-dispersed throughout the gypsum matrix forming a dense network (PN) which is interwoven with the gypsum matrix as shown in Fig. 4a. Finally, when it used 20 wt.% of SBR-latex in the ceramic matrix, a polymer precipitation with a flake morphology occurs instead of the PN formation, Fig. 4b; as a result of this, there is a slight increase in the elasticity of the GBCM as shown in Fig. 2. However, the bend strength of this GBCM is reduced (Table 1) and this may be attributed to the polymer flakes instead of the PN because the latter is interwoven with gypsum crystals.

224 4. Conclusions

225 In the present work, using a well-defined crystalline
226 ceramic structure, (monoclinic gypsum crystals), mechan-
227 ical and microstructure analysis have shown how the

development of a polymer network (PN) interwoven with
ceramic matrix as well as a polymer film formation in such
matrix, after the addition of a latex in gypsum, increases the
elasticity or flexural behavior of the ceramic material.
Hence, it is considered that a more flexible or elastic hybrid
ceramic material (with low density) has been developed for
ceramic and building applications.

Acknowledgments

J.C. Rubio-Avalos wants to thank CONACyT for scholarship. The authors thank M.C. G. A. López-Huape, Q.A. M.A. Hernández-Landaverde, Ing. J.A. Muñoz-Salas, Tec. A. Galindo-Sifuentes, Ing. R. Flores-Farias, M.C. L.M. Aviles-Arellano, and Ing. J.E. Urbina-Alvarez for their assistance in sample preparation and characterization of such samples by the techniques used in the present work.

References

- [1] David W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, Second edition, Marcel Dekker, New York, 1992.
- [2] R.A. Kuntze, *The chemistry and technology of gypsum*, ASTM Special Technical Publication, vol. 861, 1984 Philadelphia, PA, USA.
- [3] C. Kumnuantip, N. Sombatsompop, Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends, *Materials Letters* 57 (2003) 3167–3174.
- [4] M. Arikan, K. Sobolev, The optimization of a gypsum-based composite material, *Cement and Concrete Research* 2115 (2002) 1–4.
- [5] Adnan Colak, Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1539–1547.
- [6] ASTM C 348, Standard Test Method for flexural strength of hydraulic cement mortars.
- [7] A.S.T.M. C 947 Standard Test Method for Flexural Properties of thin-Section Glass-fiber-reinforced concrete (Using simple beam with third-point loading).
- [8] L.M. Saija, Waterproofing of portland cement mortars with a specially designed polyacrylic latex, *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 503–509.
- [9] Drew Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, Second edition, Wiley-VCH, New York, 1999.
- [10] Sindy Mindess, J. Francis Young, *Concrete*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981.
- [11] F.A. Shaker, A.S. El-Dieb, M.M. Reda, Durability of styrene-butadiene latex modified concrete, *Cement and Concrete Research* 27 (5) (1997) 711–720.
- [12] S.H. Okba, A.S. El-Dieb, M.M. Reda, Evaluation of the corrosion resistance of latex modified concrete (LMC), *Cement and Concrete Research* 27 (6) (1997) 861–868.
- [13] Yoshihiko Ohama, Review article: recent progress in concrete-polymer composites, *Advanced Cement Based Materials* 5 (1997) 31–40.
- [14] J. Kami, E. Kami, Gypsum in construction: origin and properties, *Materials and Structures* 28 (1995) 92–100.

228
229
230
231
232
233
234

235

236
237
238
239
240
241
242

243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280

Preparation and characterization of sol–gel silica based neutral optical density coatings by the addition of graphite particles

J.L. Almaral-Sanchez, J. Alvarez-Quintana, C. Araujo-Andrade, J.A. Calderón-Guillén, H. Carrillo-Esquivel, E.A. Elizalde-Peña, N. Flores-Ramírez, F.A. Garcia-Pastor, O. Gomez-Guzman, L. Licea-Jiménez, D. Meneses-Rodríguez, A.E. Peña-Hernández, S.A. Pérez-García, J.C. Rubio-Avalos, A. Salazar-Flores, M. Talavera-Ortega, G. Vazquez-García, L.D. Vázquez-Santoyo, J. González-Hernández*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fraccionamiento Real de Juriquilla, Z.C. 76230 Querétaro, Mexico

Received 12 February 2002; received in revised form 11 October 2002; accepted 27 October 2002

Abstract

Silica based coatings with various thicknesses (600–3000 nm) were prepared from the gelation of aqueous suspensions composed of colloidal silica particles, small graphite particles and inorganic binder materials, the latter were included to improve the coating structure. The graphite particles added in amounts of 0.8–3.6 wt.%, in the dried coating, absorb visible light with the same efficiency, which results in coatings with neutral optical density in this range of the spectrum. The optical density of the coatings can be changed from basically 0, in coatings without graphite, to more than 2 in thick coatings with 3.6 wt.% of graphite. The structural characterization of the coatings was carried out using X-ray diffraction, Raman scattering and atomic force microscopy.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Silicon oxide; Optical properties; Optical spectroscopy; Optical coatings

1. Introduction

A filter, which is intended to reduce the intensity of an incident beam of light evenly over a wide spectral region is known as a neutral-density filter. The performance of a neutral-density filter is usually defined in terms of the optical density D , which is defined as $D = \log_{10}(I_0/I_T)$, where I_0 and I_T are the incident and transmitted intensities at a given wavelength, respectively.

Thin-film neutral-density filters generally consist of single metallic layers with thicknesses chosen to give the correct transmission values. Rhodium, palladium, tungsten, chromium, as well as other metals, are all used

to some extent, but one of the best performance is obtained by a nickel chromium alloy, approximately 80% nickel and 20% chromium [1]. In most cases the thin-film neutral-density filters are prepared using vacuum techniques, such as thermal evaporation and RF- and DC-sputtering [1].

In the present article we will show how it is possible to prepared thin-film neutral-density filters using a modified sol–gel method. This method is simpler and less expensive than the vacuum techniques.

In recent years, several publications have described low temperature preparation and processing of ceramic coatings on various types of substrates [2–6]. For instance, using the sol–gel and spin-on techniques silica based coatings with various structural characteristics have been prepared for multiple applications [7–12]. The term sol–gel processing is broadly used to describe the synthesis of inorganic oxides by wet chemistry

*Corresponding author. Tel.: +52-442-211-99-25; fax: +52-442-211-99-39.

E-mail address: gonzalez@ciateq.net.mx (J. González-Hernández).

methods. Starting from molecular precursors, this process is based on the hydrolysis and condensation of metal alkoxides. The oxide network is obtained via inorganic polymerization reactions, which occur in solutions.

Another method used to produce ceramic coatings with different characteristics is based on the use of aqueous colloidal silica suspensions, as the main component, combined with inorganic binding agents. The use of appropriate binders produces coatings with dense structures [13–16]. The term colloidal silica here refers to a stable dispersion or sols of discrete particles of amorphous silica, commonly suspended in water with size larger than approximately 5 nm in diameter. During the evaporation of the water, in which the colloidal silica particles and binders are suspended, some polymerization/condensation reactions take place and a solid dried coating is obtained when the water is completely removed.

The use of the methods described above, allow the incorporation of different species such as atoms, molecules or small particles into the dried glass. These species are incorporated in the precursor suspensions and produce characteristic properties in the solid glass. For instance, the optical properties of silica based coatings prepared using wet processes depend on the type and amount of the incorporated species. In general, atoms, molecules and nanometric particles embedded in a transparent glass matrix produce a special coloration due to the presence of characteristic absorption bands in the visible spectrum [17–20]. Silica based opaque ceramic coatings have been prepared adding absorbing species, such as tungsten carbide into the ceramic matrix [21].

In this article we report the optical and structural properties of silica based coatings prepared from precursor suspensions, consisting of commercial colloidal silica, small graphite particles and inorganic binder materials to form the coating matrix in which the small graphite particles are embedded. X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering show the presence of small graphite particles embedded into the coating matrix. From optical transmission measurements it is observed that, in the visible range, the coatings have a *constant optical density*, due to the absorption of the graphite particles. The value of the *optical density* depends on the amount of graphite particles added and on the coating thickness. Coatings with reflecting surfaces were obtained. The surface morphology was analyzed using the atomic force microscopy (AFM), and surface features were much smaller than the wavelength of visible light. To our knowledge, the preparation of ceramic coatings, with a neutral optical density in the visible range, produced using the method described in this article, has not been reported in the literature.

2. Sample preparation

The samples were prepared from the gelation of an aqueous suspension consisting of a mixture of colloidal silica, graphite particles and the inorganic binders, KOH and Sodium Metasilicate. The aqueous colloidal silica was obtained from the company OPTA, México, D.F. with 40 wt.% of solid material, the binders were commercial grade. The graphite was obtained in the form of a paste from the company Forjas Spicer, Grupo Spicer, Querétaro, México. The aqueous suspension was prepared in the following way: 50 ml of colloidal silica were added to 70 ml of distilled water, the suspension was homogenized using magnetic stirring for 5 min, after that, 2.4 g of KOH were added to this suspension under magnetic stirring for another 10 min. In two separate vessels, 12.5 g of sodium metasilicate were dissolved in 60 ml of distilled water and the graphite particles were suspended in 12 ml of distilled water. These two components were mixed together using magnetic stirring to form a suspension of the graphite particles with the binder dissolved in it. This latter suspension, was mixed using magnetic stirring for 20 min, with the suspension containing the colloidal silica to form the precursor suspension. The amount of graphite paste was adjusted to obtain 0.8, 2.4 and 3.6 wt.% of graphite into the dried samples.

Samples in the form of coatings and powders were obtained. The coatings were prepared on commercial microscope glass slides and copper substrates using a dip coating apparatus. The substrates were immersed into the precursor suspension, maintained there for approximately 30 s and then removed at a constant speed of approximately 4.8 mm/seg. At this removal speed, the coating thickness was of approximately 600 nm. Coatings with various thicknesses were prepared by successive exposures of the same substrate to the precursor suspension. The latter was done in the following way; after the first application was done, the coating was dried in air in an open oven at 100 °C for 10 min; this procedure was repeated up to five times to build up a thickness of approximately 3000 nm. For comparison, coatings without graphite were also prepared, for that, the precursor suspensions were made without the addition of the graphite particles. Samples in the form of powders were obtained by drying various precursor suspensions, with and without graphite, in air at temperatures of 100 °C for approximately 4 h. Both coatings and powders were heated in air at 100, 200 and 300 °C for 30 min.

The XRD measurements were carried out using a D/Max-2100 Rigaku X-ray diffractometer, equipped with the Cu K α radiation. The optical transmission measurements were done in an UV–VIS Perkin–Elmer spectrophotometer Lambda 2 and the Raman measurements in a Dilor micro-Raman system with the 632.8-nm line for

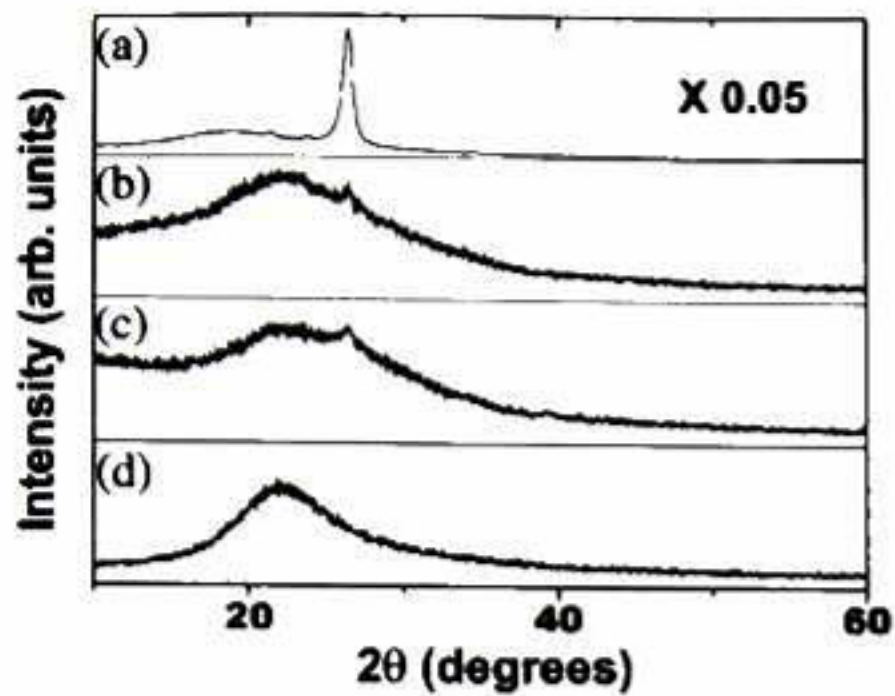


Fig. 1. XRD of powder samples with 3.6 wt.% of graphite treated at 100 °C (c) and at 300 °C (b). Patterns (a) and (d) correspond to the graphite particles and to the ceramic matrix without graphite particles, respectively.

excitation. The surface morphology was analyzed using a nanoscope IIIa from Digital Instruments operating in the AFM mode. The composition and thickness of the samples were obtained with a Philips environmental scanning electron microscope model XL30ESEM. For samples without graphite, deposited on copper substrates, the percentage atomic composition was O (45), Na (12), Si (38) and K (5).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns for samples in the form of powders subjected to different treatments. Pattern (a), corresponds to the graphite particles obtained after the commercial graphite paste was dehydrated in an open oven at 80 °C for several hours. As it is observed, only the (0 0 2) diffraction line of graphite is observable at approximately 26.4 ° in the 2 θ scales, this is the most intense line in a powder diffraction pattern. The intensity of other diffraction lines is significantly lower than that of the (0 0 2), for instance, the intensity of the (1 0 1) and the (0 0 4), the second and third most intense lines in a diffractogram of a graphite powder, is only 6 and 4% that of the (0 0 2) line, respectively. From the linewidth at half intensity of this line, a particle size of approximately 12 nm was calculated.

In Fig. 1, the broad signal at lower angles of the (0 0 2) line could be associated with some amorphous graphite or with some organic impurities added to the graphite paste as dispersing agents of the graphite particles. Patterns (b) and (c) correspond to dried powder samples with 3.6 wt.% of graphite particles heat treated in air at 300 and 100 °C for 30 min, respectively. Pattern (d) corresponds to a dried powder sample prepared under the same conditions as samples represented by patterns (b) and (c), but without graphite. The broad diffraction signal centered at approximately 22 ° is produced by the amorphous ceramic matrix. A

weak graphite signal is observed in patterns (b) and (c), the low intensity of these lines is basically due to the small amount of graphite and also to the low X-ray scattering efficiency of graphite. Notice that the intensity of the diffraction line of graphite is slightly reduced after the sample has been heated at 300 °C, this could be due to partial oxidation of the graphite particles by atmospheric oxygen permeating into the porous ceramic structure of these materials. Powdered samples with lower graphite contents showed weaker graphite signal. XRD measurements were also carried out in coatings, however, no clear evidence of the graphite signal was observed, this is due to the small amount of analyzed material. Another sensitive technique that can be used to analyze samples with carbon in both graphite and diamond structures, especially in thin coatings, is Raman spectroscopy, the results of this measurements are shown in the next figure.

Fig. 2 shows the first-order Raman data for two samples, spectrum *a* corresponds to the graphite particles obtained after the commercial graphite paste was dehydrated in an oven at 80 °C for several hours. Spectrum *b* was obtained from a coating with 2.4 wt.% of graphite particles; the coating was treated in air at 200 °C for 30 min. The lower intensity in spectrum *b* is due to the less amount of graphite in these samples. As can be observed in both spectra, the Raman signal consists of two lines. For spectrum *a*, the position of these lines is well defined at 1340 and 1580 cm^{-1} and their linewidth is of 55 and 25 cm^{-1} , respectively. Spectrum *b* also shows two lines at positions (1320 and 1581 cm^{-1}) similar to the observed in spectrum *a*, but with a much broader linewidth, of approximately 275 and 97 cm^{-1} , respectively. The position, amplitude and width of the Raman lines in spectra *a* and *b*, were obtained using a computer program to decompose the spectra into two Gaussian lines, for that a linear background was used.

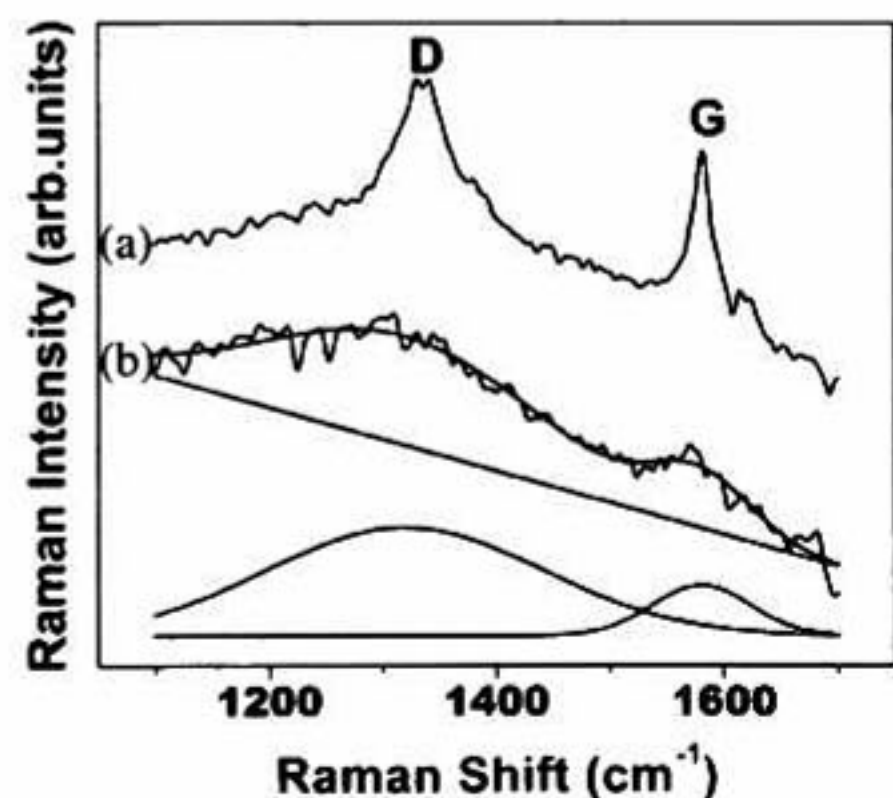


Fig. 2. Raman spectra for the graphite particles (a), for a coating with 3.6 wt.% of graphite particles (b) and the result of the decomposition of spectrum *b* is shown at the bottom of the figure.

Result of the decomposition of spectrum *b* is shown at the bottom of the Raman figure. If instead of the linear background, we used a parabolic background, the position and relative amplitude of the Raman lines do not change but they appear approximately 30% wider. In a graphite single crystal the Raman spectrum only shows the line at 1580 cm^{-1} with a linewidth of 12 cm^{-1} . Raman spectra of natural [22] and synthetic [23] graphitic samples in which both lines have widths comparable or wider than the observed in the present work have been reported in the literature. Previously, these two lines have been denoted as the D and G lines [22–25]. The G line is related to vibrations associated with the E_{2g} mode in the hexagonal planes of the graphite structure [22–25]. The D line only appears in microcrystalline samples and its origin is associated to structural disorder induced by the small particle size [22,24,26]. In a previous publication it was shown that the intensity ratio of the D/G lines in the Raman spectra of microcrystalline samples is inversely related to the particle size along the hexagonal plane of the graphite structure [26]. According to this method, the particle size of sample in spectrum *a* in Fig. 2 is of approximately 12 nm, and it is less than 9 nm in the sample corresponding to spectrum *b* in the same figure. The broader Raman lines in spectrum *b* not only indicate a smaller particle size but also a more disordered structure for the graphitic particles in the ceramic matrix [24]. The structural degradation of the graphite particles could be related to the chemical process utilized to introduce them into the ceramic matrix. The particle size determined by Raman scattering is smaller, but of the same order of magnitude, than that determined from XRD measurements.

Fig. 3 shows tri-dimensional AFM images, in an area of $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$, for coatings on glass with a thickness of approximately 1800 nm, heat treated in air for 30 min at (a) 200, (b) 300, (c) and 300 °C. In these images, each division in the vertical scale corresponds to 200 Å. Images a and b were obtained from a coating with 3.6 wt.% of graphite particles and image c from a coating with similar thickness, but without the graphite particles. In general it was observed that the surface features in samples with graphite depend on the heat treatment, being smaller for higher temperatures, but they are basically independent of coating thickness. From the AFM measurements the average surface roughness was obtained for coatings treated at 100, 200 and 300 °C. The values were 10, 4.6 and 5 nm for samples with graphite and 6.7, 3.1 and 1.8 nm for samples without graphite, respectively. Coatings with less amount of graphite have a smoother surface. The AFM also suggests that the graphite do not aggregate into large particles, otherwise one would see a larger roughness corresponding to the size of the features formed by the aggregation of multiple single graphite particles. The

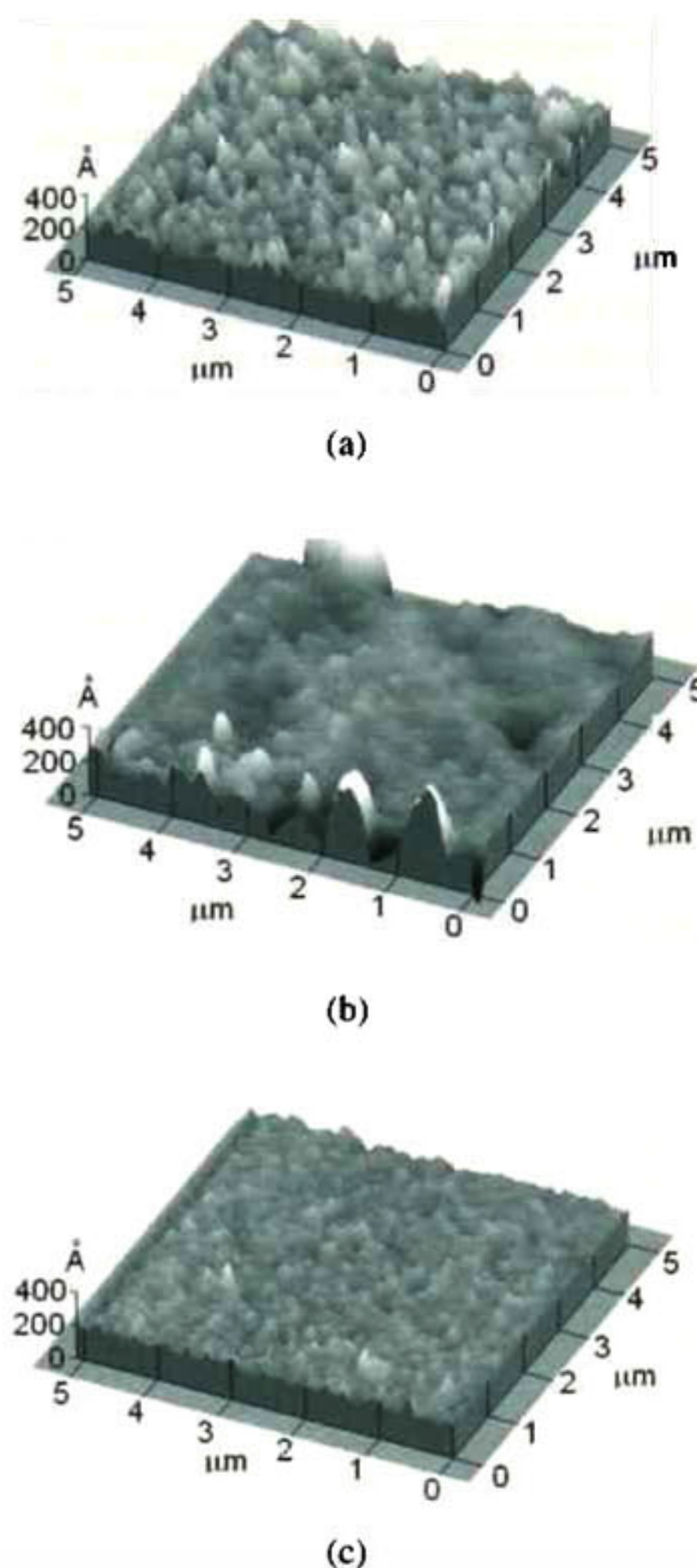


Fig. 3. Atomic force images of coatings with 3.6 wt.% of graphite treated at 200 °C (a) and 300 °C (b). Image (c) corresponds to a coating without graphite particles treated at 300 °C.

fact that the roughness is of few nanometers results in highly reflective surfaces for all the coatings.

Fig. 4 shows the optical density, in the range of 350–750 nm for coatings on glass substrate with (a) 0.0, (b) 0.8, (c) 2.4 and (d) 3.6 wt.% of graphite, heated in air at 300 °C for 30 min. All coatings have a thickness of approximately $1.8\ \mu\text{m}$. The coating without graphite (a) was prepared using similar conditions than the others. The absorption curve for this coating is constant with basically 0 absorption in the investigated wavelength range.

For the coatings with graphite the absorption curves are approximately flat in the spectral range investigated and the optical density increases with the increase in the amount of incorporated graphite. Coatings with a

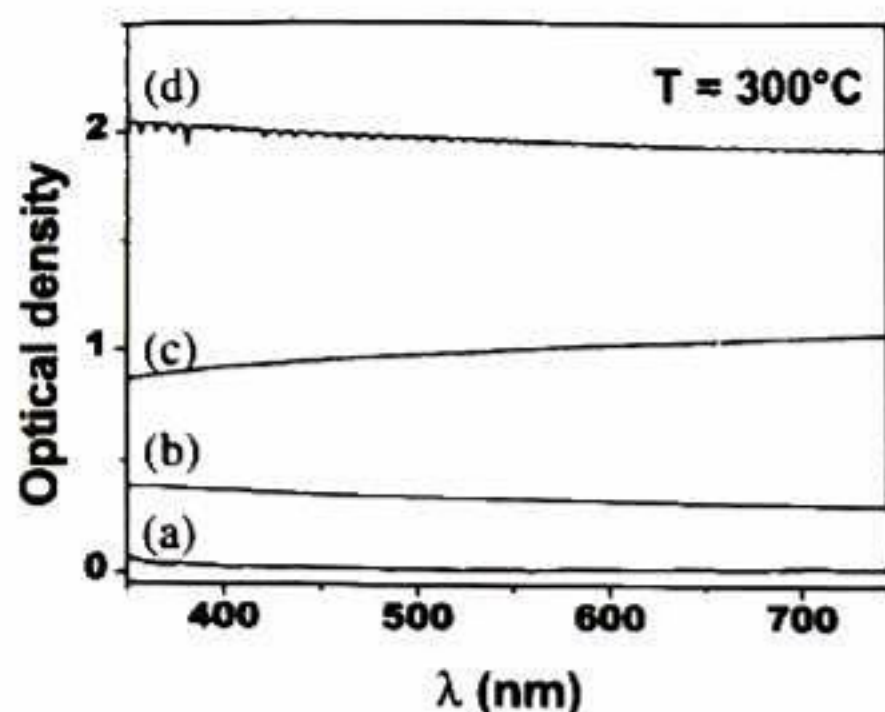


Fig. 4. Optical density for coatings with 0.0 (a), 0.8 (b), 2.4 (c), and 3.6 (d) wt.% of graphite.

thickness of approximately $3.0 \mu\text{m}$ and 3.6 wt.% of graphite are black with less than 0.5% of transmission in the visible range. The fact that these curves are approximately flat is because the black graphite particles absorb the incident light in the spectral range investigated with the same efficiency. In principle, varying the thickness and/or the amount of incorporated graphite it is possible to prepare uniform coatings with the desired neutral optical density. However, we observed some agglomeration of the graphite particles, in the precursor suspensions, when the amount exceeded 3.6 wt.%, reason why, for films with a high optical density can only be prepared by increasing thickness.

The optical stability of the coatings was tested using white light from a tungsten lamp with the intensity equivalent to 10 suns. In samples treated at 300°C , no change in the absorption coefficient was observed after light exposure for various periods of time, adding a total of 250 h. In coatings treated at lower temperatures it was observed that in the longer wavelength range, the absorption coefficient was slightly increased after long exposures to the light.

4. Conclusions

In this article, the properties of opaque ceramic coatings with neutral optical density in the visible range are reported. The coatings were obtained from the gelation of an aqueous suspension composed of colloidal silica particles, small graphite particles and other inorganic materials used as binders, the latter materials allowed the solidification into a dense coating. XRD and Raman scattering show the presence of the graphite particles embedded in the ceramic matrix. The AFM show coatings with surface features of less than 10 nm, with no evidence of large graphite aggregates, the result of this, is a coating with a highly reflective surface. The

incorporation of small graphite particles in controlled amounts in coatings with various thicknesses allows to increase the optical density from basically zero, in coatings without graphite particles, to more than 2.

Acknowledgments

We acknowledge the financial support of CONACyT of México. The authors appreciate the technical assistance of L.M. Avilez-Arellano, M.A. Hernández-Landaverde, F. Melgarejo and L.L. Díaz-Flores.

References

- [1] J.A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, McGraw Hill, New York, 1989.
- [2] B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 1203.
- [3] M. Yamane, S. Aso, S. Okano, T. Sakaino, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 865.
- [4] H. Dislich, *Glass Tech. Ver.* 44 (1971) 1.
- [5] P. Mukherjee, J. Zarzyck, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 341.
- [6] B.E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids* 105 (1982) 31.
- [7] C.J. Brinker, G.W. Sherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Process*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [8] J. González-Hernández, F. Pérez-Robles, A. Manzano-Ramírez, R. Ramírez-Bon, E. Prokhorov, Y.V. Vorobiev, F.J. García-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3192.
- [9] T.P. Ma, K. Miyauchi, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 88.
- [10] K.A. Vorotilov, E.V. Orlova, V.I. Petrovsky, *Thin Solid Films* 209 (1992) 188.
- [11] R.A. Weimer, P.M. Lenahan, T.A. Marchione, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1179.
- [12] Y. Shacham-Diamand, E. Finkman, Y. Pinkas, N. Moriya, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 2953.
- [13] T. Mori, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 523.
- [14] R.G. Horn, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1117.
- [15] J.M. Fitzgibbons, E. James French, United States Patent No. 5626923, 6 May 1997.
- [16] C. Williams Perkins, W. Lewis, United States Patent No. 5221560, 22 June 1993.
- [17] F. Orgaz, H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 378.
- [18] A. Durán, J.M. Hernández-Navarro, P. Mazon, A. Jogar, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 391.
- [19] J.F. Pérez-Robles, J.F. García-Cerda, F.J. Espinoza-Beltrán, M. Yañez-Limón, J. González-Hernández, V. Vorobiev, J.R. Parga-Torres, F. Ruiz, J. Mendez-Nonell, *Phys. Status Solidi* 172 (1999) 49.
- [20] L.L. Díaz-Flores, J.J. Pérez-Bueno, F.J. Martínez, F. Ruiz, V. Vorobiev, J. González-Hernández, *Mater. Lett.* 43 (2000) 25.
- [21] C.R. Camilletti, L.A. Haluska, K.W. Michael, United States Patent No. 5730792, 24 March 1998.
- [22] R. Tsu, J. González-Hernández, I. Hernández-Calderón, C.A. Luengo, *Solid State Commun.* 27 (1978) 507.
- [23] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3482.
- [24] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 392.
- [25] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. MaQuillan, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 63.
- [26] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.

Construction **and Building** **MATERIALS**

Regional Editor:
Professor Sami H. Rizkalla, Ph.D.
Department of Civil Engineering
North Carolina State University
Centennial Campus
Campus Box 7533, Raleigh, NC
27695-7533 USA
Tel: (919) 513-1733
Fax: (919) 513-1765

February 3, 2004

Mr. Alejandro Manzano-Ramirez
Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados
Del I.P.N.
Queretaro, Queretaro, C.P. 76230
MEXICO

Title of Paper: Development and Characterization of an inorganic foam using sodium bicarbonate as a gas generator

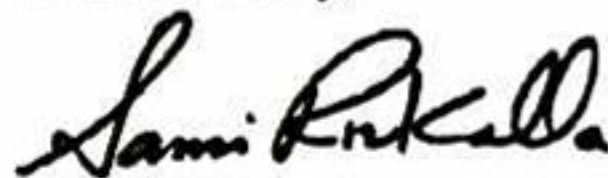
Ref. No: 04.01.30

Dear Mr. Manzano-Ramirez:

I am pleased to acknowledge receipt of the above paper, submitted to the Journal of Construction and Building Materials. I shall write to you again after I have received the referees' comments. Please quote the above reference number in all future correspondence concerning this paper.

Thank you for choosing to submit your paper to Construction and Building Materials.

Yours sincerely,



Sami H. Rizkalla
Regional Editor
Distinguished Professor of Civil
Engineering and Construction
North Carolina State University
Director, Constructed Facilities Laboratory



EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. JOSE CARLOS RUBIO AVALOS TITULADA: "DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES: CEMENTO REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO "E" Y ESPUMA INORGÁNICA, PARA PAREDES NO ESTRUCTURALES TIPO "SÁNDWICH", EN LA INNOVACIÓN DE SISTEMAS CONSTRUCTIVOS DE EDIFICACIÓN.", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 4 DÍAS DEL MES DE NOVIEMBRE DE 2004.



DR. ALEJANDRO MANZANO RAMIREZ.



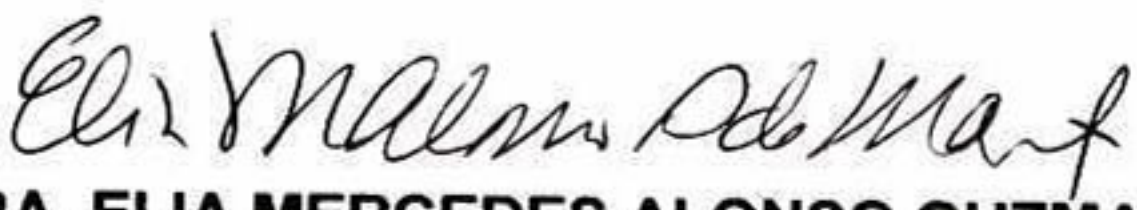
DR. J. GABRIEL LUNA BARCENAS.



DR. JUAN FRANCISCO PEREZ ROBLES.



DRA. MARIA EUGENIA CONTRERAS GARCIA.



DRA. ELIA MERCEDES ALONSO GUZMAN.



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000007805