

Mezclas Ternarias de  
Cemento Portland  
Cemento de Aluminato de Calcio  
y Sulfato Cálcico:  
Mecanismos de Expansión

Tesis doctoral realizada por:  
David Torrén Martín

Dirigida por:  
Lucía Fernández Carrasco

Barcelona, Julio, 2013  
Universitat Politècnica de Catalunya  
Departament d'Enginyeria de la Construcció

TESIS DOCTORAL

*“La verdadera ciencia enseña, sobre todo,  
a dudar y a ser ignorante”*

**Miguel de Unamuno**



**“A mi padre Nicolás y a mi madre Isabel”**



# AGRADECIMIENTOS

Este trabajo doctoral ha sido posible gracias a la ayuda de mucha gente, tras cuatro años de trabajo, echando la vista atrás y recordando todas las experiencias que me han traído hasta este punto, puedo ver que no solo he crecido académica y profesionalmente sino también como persona.

En primer lugar me gustaría dar mis más sinceros agradecimientos a mi directora de tesis la Dra. Lucia Fernández Carrasco. Por haberme abierto las puertas de la investigación en un campo tan interesante como es el de los materiales de construcción. Por haberme acompañado en este viaje y por tratarme como a un igual desde el principio, siendo más una compañera que una jefa.

A la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Blanco Varela del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” donde realice una estancia y fui recibido con los brazos abiertos pudiendo avanzar en mi trabajo. Así como a toda la gente que allí me encontré que me hicieron sentir como en casa.

Al Dr. Frank Winnefeld del Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology donde realice otra estancia, por enseñarme con bastante paciencia, el modelamiento termodinámico de materiales de construcción. También por el trato tanto personal como profesional que recibí. A toda la gente del laboratorio por su ayuda y en especial al Dr. Salaheddine Alahrache.

A la Dra. Sagrario Martínez Ramírez del Instituto de Estructura de la Materia, que de forma directa e indirecta me ha ayudado en la realización de esta tesis doctoral. Así por los comentarios que hizo sobre este manuscrito.

Al departamento de Ingeniería de la Construcción en el cual se enmarca el programa de doctorado que he realizado. A la sección de materiales donde empecé mi trabajo y a la gente que allí me encontré y con la que di mis primeros pasos.

Al Centre de Recerca en Nanoenginyeria donde continué con mi trabajo, a mis compañeros del hidrogeno Albert, Raúl, Nuria, Leonor, Ali y a los demás Vanessa, Rosaria, Montse y Trifon.

Al departamento de Construccions Arquitectoniques I al que estoy asociado y en el cual seguí con mi trabajo.

A mi familia sin ellos no hubiera llegado a ser quien soy hoy. Su dedicación, paciencia y ayuda hacia mi es digna de mención.

A todos mis amigos (los que están y los que se fueron), que ayudaron a forjar el espíritu que me ha traído hasta aquí. Así como los que he conocido durante mis años en Barcelona.

A todos muchas gracias.



## ABSTRACT

Portland cement is the most widely used building material. Is mainly composed of silicates, also has lesser proportion of aluminates and calcium sulfate. Its hydraulic nature generates in its hydration, the formation of new phases which provide properties (hardness, resistance...) very useful in the field of construction.

Calcium aluminate cement is mainly composed of aluminate. Present a faster setting and resistance development higher than Portland cement. Its hydration provides different phases depending of the temperature. This fact provides conversion reactions with a volume decrease causing a resistance decrease.

For generate a new properties or improve some of them, exist a wide range binders materials formed for one o few cements with diverse additions. The different combinations provide a variation in the hydrated phases produced which generate changes in the mechanical properties of binders materials.

Ternary systems formed by  $CP/CAC/C\bar{S}$ , have been used to produce mixtures with different setting and hardened properties than separately cements. However, within of building materials, the applications of these systems are limited at insides due to durability problems.

This work studies the Portland cement rich zone within of ternary systems. Noting the hydrated phases formation, in special ettringite and relationship with dimensional variations which be produced.

Generally is observed which an increase in the ettringite formation provides a higher dimensional variation. Ettringite formation is function of  $CP/CAC$  and  $CAC/C\bar{S}$  ratios. The amount of aluminates and sulfates control the formation of this phase, if the sulfate present do not consumed all aluminates, these reacts with the ettringite to form monosulfoaluminate decreasing the expansion. In the contrary the amount of sulfate is high the ettringite formation higher and provides higher dimensional variation, that percentages up to 5% generates fissures.

Also was verified that environmental of cured have influence in the dimensional variation. Samples with the same cement proportion and calcium sulfate have a different variation. When are cured at air be produced retraction, but when is cured under water be produced expansion. This fact may due at differences in the interlayer of the C-S-H, being more voluminous in the samples submerged per the inclusion of water molecules.



## RESUMEN

El cemento Portland es el material constructivo más usado. Está compuesto principalmente por silicatos, también tiene en menor proporción aluminatos y sulfato cálcico. Su naturaleza hidráulica, genera que en su hidratación se formen nuevas fases que proporcionan propiedades (endurecimiento, resistencia...) muy útiles en el campo de la construcción.

El cemento de aluminato de calcio está compuesto principalmente por aluminatos. Presenta un fraguado más rápido y un desarrollo de resistencias mayores que un cemento Portland. Su hidratación proporciona diferentes fases dependiendo de la temperatura a la que ocurra. Este hecho produce ciertas reacciones de conversión con una disminución del volumen provocando una disminución de las resistencias.

Con el fin de generar nuevas propiedades o mejorar alguna de ellas, existe un gran número de materiales compuestos formados por uno o varios cementos con diversas adiciones. Las diferentes combinaciones de materiales, producen una variación en la producción de las fases hidratadas que conllevan cambios en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Los sistemas ternarios formados por CP/CAC/C $\bar{S}$ , se han venido usando para producir mezclas con propiedades de fraguado y endurecimiento diferentes a los que presentan los cementos constituyentes por separado. La demanda de este tipo de productos se ha visto incrementada, debido a la necesidad de una rápida puesta en servicio de ciertos sistemas constructivos. No obstante, dentro de los materiales de construcción sus aplicaciones, se han limitado a interiores debido a ciertos problemas de durabilidad.

En este trabajo se estudia la zona rica en cemento Portland dentro de los sistemas ternarios. Observando la formación de fases hidratadas, en especial la etringita y relacionándolas con las variaciones dimensionales que se producen.

De forma general se observa que un incremento en la formación de etringita produce una mayor variación dimensional. La formación de etringita es función de las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$ . El contenido de aluminatos y sulfatos rige la formación de esta fase, si los sulfatos presentes no consumen todos los aluminatos, estos reaccionan con la etringita para formar monosulfoaluminato disminuyendo la expansión. Pero si el contenido en sulfato es alto la formación de etringita aumenta provocando grandes variaciones dimensionales, que para porcentajes superiores al 5% provocan fisuras llegando a la destrucción de probetas si se sube en exceso.

Así se comprobó que el medio de curado también influye en la variación dimensional que se produce. Muestras con las mismas proporciones de cementos y sulfato cálcico sufren variaciones diferentes. Cuando se curan al aire se produce retracción, pero cuando se curan bajo agua se produce expansión. Esto se puede deber a diferencias en la intercapa del gel C-S-H desarrollado, siendo más voluminoso en las muestras sumergidas por la inclusión de moléculas de agua.



## RESUM

El ciment Portland és el material constructiu més usat. Està compost principalment per silicats, també té en menor proporció aluminats i sulfat càlcic. La seva naturalesa hidràulica genera que a la seva hidratació es formen noves fases que proporcionen propietats (enduriment, resistència...) molt útils en el camp de la construcció.

El ciment d'aluminat de calci es compon principalment per aluminats. Presenta un fraguat més ràpid i un desenvolupament de resistències majors que el ciment Portland. La seva hidratació proporciona diferents fases depenent de la temperatura a la que es produeixi. Aquest fet produeix certes reaccions de conversió amb una disminució del volum provocant una disminució de les resistències.

Amb la finalitat de generar noves propietats o millorar alguna d'elles, existeix un gran nombre de materials compostos formats per un o més ciments amb diversos afegits. Les diferents combinacions de materials produeixen una variació a la producció de fases hidratades que porten canvis a les propietats mecàniques dels materials compostos.

Els sistemes ternaris formats per CP/CAC/C $\bar{S}$ , s'han utilitzat per a produir mesclades amb propietats de fraguat i enduriment diferents als que presenten els ciments constituents per separat. La demanda d'aquest tipus de productes s'ha vist incrementada degut a la necessitat d'una ràpida posada en servei de certs sistemes constructius. No obstant, dins dels materials de construcció les seves aplicacions s'han limitat a interiors degut a certs problemes de durabilitat.

En aquest treball s'estudia la zona rica en ciment Portland dins dels sistemes ternaris, observant la formació de fases hidratades, en especial la etringita i relacionant-les amb les variacions dimensionals que es produeixen.

De forma general s'observa que un increment en la formació d'etringita produeix una major variació dimensional. La formació d'etringita és funció de les relacions CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$ . El contingut d'aluminats i sulfats regeix la formació d'aquesta fase: si els sulfats presents no consumeixen tots els aluminats, aquests reaccionen amb l'etringita per a formar monosulfoaluminat disminuint l'expansió. Però si el contingut de sulfat és alt la formació d'etringita augmenta provocant grans variacions dimensionals, que per a percentatges superiors al 5% provoquen fissures arribant a la destrucció de provetes si puja en excés.

Així es va comprovar que el mitjà de curat també influeix en la variació dimensional que es produeix. Mostres amb les mateixes proporcions de ciments i sulfat càlcic pateixen variacions diferents. Quan es curen a l'aire es produeix retracció, però quan es curen sota l'aigua es produeix expansió. Això pot ser degut a diferències en l'intercapa del gel C-S-H desenvolupat, essent més voluminosos a les mostres submergides per la inclusió de molècules d'aigua.



# Indice

Agradecimientos	i
Abstract	iii
Resumen	v
Resum	vii
Indice	ix
Listado de figuras	xiii
Listado de tablas	xix
Nomenclatura	xxi
<b>CAPITULO 1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 SITUACIÓN ACTUAL	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS	4
<b>CAPITULO 2 Estado del Arte</b>	<b>5</b>
2.1 CEMENTO PORTLAND	5
2.1.1 Fases mineralógicas del cemento Portland	5
2.1.2 Mecanismos de hidratación	7
2.2 CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO	9
2.2.1 Fases mineralógicas del cemento de aluminato de calcio	9
2.2.2 Mecanismos de hidratación del cemento de aluminato de calcio	10
2.3 SULFATO CALCICO	12
2.3.1 Mecanismos de hidratación del sulfato cálcico	13
2.4 CEMENTOS COMPUESTOS	16
2.4.1 Sistemas binarios	16
2.4.1.1 Sistemas CP/CAC	17
2.4.1.2 Sistemas CAC/C $\bar{S}$	19
2.4.2 Sistemas ternarios	19
2.5 MECANISMOS DE VARIACION DIMENSIONAL	21
2.5.1 Etringita	21
2.5.2 Formación de etringita	22
2.5.3 Mecanismos de expansión	25
2.5.3.1 Teoría de crecimiento cristalino	25
2.5.3.2 Teoría de crecimiento cristalino	26
2.6 REFERENCIAS	28

<b>CAPITULO 3 Materiales y Métodos</b>	<b>35</b>
3.1 MATERIALES CEMENTANTES	35
3.1.1 Materiales de partida	35
3.1.2 Composiciones a estudio	37
3.2 ANALISIS QUIMICO Y MINERALOGICO	39
3.3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	39
3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	40
3.3.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD)	41
3.3.4 Espectroscopia Raman	41
3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	42
3.3.4 Preparación de muestra	43
3.3 MEDIDAS DE ESTABILIDAD DIMENSIONAL	43
3.4 ANALISIS MICROESTRUCTURAL	44
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
3.4.2 Microscopía electrónica de electrones retrodispersados (BSE)	45
3.4.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	46
3.4.4 Preparación de muestra	47
3.5 ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE HIDRATACION	48
3.6 PROPIEDADES MECANICAS	49
3.7 MODELIZACION TERMODINAMICA	49
3.8 REFERENCIAS	50
<b>CAPITULO 4 Sistemas Binarios</b>	<b>53</b>
4.1 SISTEMAS CP/C $\bar{S}$	53
4.1.1 Estabilidad dimensional	53
4.1.2 Productos de hidratación	54
4.1.3 Reacciones de hidratación	55
4.1.4 Estudios microestructurales	57
4.1.5 Propiedades mecánicas	58
4.2 SISTEMAS CP/CAC	59
4.2.1 Estabilidad dimensional	59
4.2.2 Productos de hidratación	62
4.2.3 Reacciones de hidratación	68
4.2.4 Estudios microestructurales	71
4.2.5 Propiedades mecánicas	74
4.2.6 Relaciones con la producción de etringita	75
4.3 CONCLUSIONES PREVIAS	76
4.4 REFERENCIAS	77

<b>CAPITULO 5 Sistemas Ternarios</b>	<b>79</b>
5.1 ESTABILIDAD DIMENSIONAL EN FUNCION DEL CONTENIDO DE SULFATO	80
5.1.1 Contenido en sulfatos hasta 5% en peso	80
5.1.1.1 Estudio por FTIR a edades de 1 año	83
5.1.1.2 Estudio por DRX a edades de 1 año	86
5.1.2 Contenido en sulfatos 10%	90
5.1.2.1 Estudio por FTIR a edades de 1 año	92
5.1.2.2 Estudio por DRX a edades de 1 año	92
5.1.3 Contenido en sulfatos 20%	93
5.1.3.1 Estudio químico y mineralógico por FTIR y DRX	95
5.2 DESARROLLO DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACION	97
5.2.1 Contenido bajo de CAC (5%)	97
5.2.1.1 Efecto del $\bar{C}\bar{S}$	99
5.2.2 Contenido medio de CAC (15%)	102
5.2.2.1 Efecto del $\bar{C}\bar{S}$	105
5.2.3 Contenido alto de CAC (25%)	110
5.2.3.1 Efecto del $\bar{C}\bar{S}$	112
5.3 REACCIONES DE HIDRATACION	117
5.3.1 Evolución de las reacciones de hidratación por calorimetría de conducción	117
5.3.1.1 Sistema 85/15	117
5.3.1.1 Sistema 75/25	119
5.3.2 Relaciones CP/CAC altas	123
5.3.3 Relaciones CP/CAC medias	123
5.3.3.1 Influencia del $\bar{C}\bar{S}$	124
5.3.4 Relaciones CP/CAC bajas	124
5.3.4.1 Influencia del $\bar{C}\bar{S}$	126
5.4 ESTUDIOS MICROESTRUCTURALES	127
5.4.1 Microestructuras desarrolladas	127
5.4.2 Formación de etringita	130
5.4.3 Gel C-S-H	133
5.5 PROPIEDADES MECANICAS	135
5.5.1 Ensayos mecánicos	135
5.5.2 Relación con la producción de etringita	141
5.6 CONCLUSIONES PREVIAS	142
5.7 REFERENCIAS	144

<b>CAPITULO 6 Modelización Termodinámica</b>	<b>147</b>
6.1 CINETICAS DE HIDRATACION	148
6.1.1 Sistemas CP/C $\bar{S}$	148
6.1.2 Sistemas CP/CAC	150
6.1.3 Sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$	154
6.2 PRODUCCION DE FASES HIDRATADAS	159
6.3 CONCLUSIONES PREVIAS	164
6.4 REFERENCIAS	165
<b>CAPITULO 7 Discusión General</b>	<b>167</b>
7.1 MECANISMOS DE HIDRATACION	167
7.1.1 Distribución de los productos de hidratación	167
7.1.2 Mecanismos de hidratación	168
7.1.2.1 Influencia del CAC sobre la hidratación de los silicatos	169
7.1.2.2 Influencia del C $\bar{S}$ sobre la hidratación de los silicatos	170
7.1.2.3 Fases AFm	173
7.1.2.4 Formación de fases hidratadas en función del contenido inicial	173
7.2 VARIACION DIMENSIONAL	175
7.2.1 En función del contenido de etringita	176
7.2.1.1 Mecanismos de expansión	177
7.2.2 En función del medio de curado	181
7.2.2.1 Geles C-S-H	181
7.2.2.2 Estructura de los geles C-S-H desarrollados	183
7.2.2.3 Mecanismos de expansión	187
7.3 CONCLUSIONES PREVIAS	188
7.4 REFERENCIAS	190
<b>CAPITULO 8 Conclusiones y Trabajos Futuros</b>	<b>193</b>
8.1 CONCLUSIONES FINALES	193
8.2 TRABAJOS FUTUROS	195

# Listado de Figuras

## CAPITULO 1 Introducción

Figura 1.1 *Diagrama ternario del sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con las áreas de mayor aplicación.*

Figura 1.2 *Usos de los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ .*

## CAPITULO 2 Estado del Arte

Figura 2.1 *Calor de hidratación del cemento Portland.*

Figura. 2.2 *Hidratación del cemento Portland.*

Figura 2.3 *Mecanismo de hidratación propuesto por Rashid et al. para el CA.*

Figura 2.4 *Diagrama de fases del sulfato de calcio en función de la presión y de la temperatura.*

Figura 2.5 *Diagrama de fases del sulfato de calcio en función del contenido de agua combinada y de la temperatura.*

Figura 2.6 *Mecanismo de hidratación para la anhidrita.*

Figura 2.7 *Esquema de la fracción de los hidratos del sulfato cálcico hemihidratado en función del tiempo mostrando una distribución sigmoideal.*

Figura. 2.8 *Variación del tiempo de fraguado en sistemas CP/CAC.*

Figura. 2.9 *Imágenes SEM, A (80% CP 20% CAC) B (20% CP 80% CAC), se observan agujas de etringita en A e hidratos hexagonales en B.*

Figura 2.10 *Areas de composición para varias aplicaciones en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ .*

Figura 2.11 *Estructura de la etringita.*

Figura 2.12 *Estructura del C<sub>3</sub>A cúbico.*

Figura 2.13 *Diagrama de estabilidad para estructuras basadas en la etringita a 20 °C.*

Figura 2.14 *Expansiones en función de la etringita formada para diferentes fases de aluminatos.*

Figura. 2.15 *Imágenes SEM de cristales de etringita obtenidos por Mehta.*

## CAPITULO 3 Materiales y Métodos

Figura 3.1 *FTIR materiales de partida.*

Figura 3.2 *DRX materiales de partida.*

Figura 3.3 *Granulometría materiales de partida.*

Figura 3.4 *Triángulo sistema ternario CP/CAC/C $\bar{S}$  con las composiciones a estudio.*

Figura 3.5 *Diferentes vibraciones en espectroscopia infrarroja.*

Figura 3.6 *Difracción de rayos X por planos atómicos.*

Figura 3.7 *Probetas de pasta realizadas para las composiciones con 0% C $\bar{S}$  a la edad de 1 año.*

Figura 3.8 *Imagen BSE de un grano de CAC.*

Figura 3.9 *Ejemplo de una gráfica S/Ca Vs Al/Ca.*

Figura 3.10 *Pasos en la preparación de la muestra para microscopía electrónica.*

Figura 3.11 *Curvas calorimétricas para mezclas de C<sub>3</sub>S y CA.*

## CAPITULO 4 Sistemas Binarios

- Figura 4.1 *Expansiones para el CP y las composiciones con un 1, 2, y 3% de  $\bar{C}\bar{S}$ .*
- Figura 4.2 *Espectros de infrarrojo a 7 días para el CP y las composiciones con 1, 2 y 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  curadas al aire y bajo agua.*
- Figura 4.3 *Difractogramas a 1 año para el CP y las composiciones con 1, 2, y 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  curadas al aire y bajo agua.*
- Figura 4.4 *Curvas de ATD para el CP y para el sistema con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  a 6h y 7 días curados al aire y bajo agua.*
- Figura 4.5 *Curva calorimétrica para el CP y las composiciones con un 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .*
- Figura 4.6 *a) Imagen SEM composición con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  a 1 año, en circulo uno de los “depósito de etringita”. b) Detalle del “depósito de etringita”.*
- Figura 4.7 *a) Imagen SEM del CP sin adición donde se observan grandes cristales de etringita. b) Imagen SEM de la muestra con 2%  $\bar{C}\bar{S}$  donde se observan pequeños cristales de etringita en todo el seno de la pasta.*
- Figura 4.8 *Resistencias desarrolladas a 12 y 32 meses para el CP y las composiciones con 1, 2 y 3% de  $\bar{C}\bar{S}$ .*
- Figura 4.9 *Expansiones para la muestra de CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire.*
- Figura 4.10 *Expansiones para la muestra de CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 sumergidas bajo agua.*
- Figura 4.11 *Espectros de infrarrojo a 7 días para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua.*
- Figura 4.12 *Difractogramas a 7 días para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua.*
- Figura 4.13 *Representación esquemática de las estructuras de la etringita y del monosulfoaluminato [8]*
- Figura 4.14 *Difractogramas a 6, 7, 9 horas y 7 días para el CP y la composición 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua.*
- Figura 4.15 *Espectros de infrarrojo a 6, 7, 9 horas y 7 días para el CP y la composición 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua.*
- Figura 4.16 *Fragmento del espectro de infrarrojo del CP curado al ambiente a 9 horas*
- Figura 4.17 *Curvas ATD para las composiciones 85/15 y 75/25.*
- Figura 4.18 *Curva calorimétrica para el CP y las composiciones con relación CP/CAC 85/15 y 75/25.*
- Figura 4.19 *Espectros de infrarrojo a 1 y 2 horas para la composición 85/15.*
- Figura 4.20 *Difractograma y espectro de infrarrojo a 9 y 11 horas para la composición 75/25.*
- Figura 4.21 *Tiempos de inicio y final de fraguado para el CP y las composiciones 85/15 y 75/25.*
- Figura 4.22 *a) Imagen SEM composición 95/5 a 1 año, en circulo uno de los “deposito de etringita” b) Detalle del “deposito de etringita”.*
- Figura 4.23 *Imagen SEM composición 85/15 curada bajo agua a 1 año, en circulo granos donde se han producido micro roturas.*
- Figura 4.24 *Imagen BSE composición 80/20 curada al aire a 1 año.*

Figura 4.25 Relaciones Al/Ca vs relaciones Si/Ca, de los análisis EDX realizados en el sistema CP/CAC.

Figura 4.26 Resistencias desarrolladas a 12 y 32 meses para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25.

Figura 4.27 Resistencias a compresión, número de cuentas de la etringita (9,08 2θ) y valor máximo de expansión para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire y bajo agua.

## CAPITULO 5 Sistemas Ternarios

Figura 5.1 Variación dimensional en los sistemas ternarios estudiados con 1, 2, 3 y 5% de C $\bar{S}$ .

Figura 5.2 Valor máximo de expansiones para los sistemas con 1 y 5% de C $\bar{S}$  curados bajo agua.

Figura 5.3 Fisura en aristas para el sistema 85/15 con 3% C $\bar{S}$  a 12 meses al aire.

Figura 5.4 a) sistema 95/5 con 5% C $\bar{S}$  a 10 meses al aire. b) sistema 85/15 con 5% de C $\bar{S}$  a 10 meses al aire.

Figura 5.5 a) sistema 85/15 con 5% de C $\bar{S}$  a 10 meses al aire. b) sistema 85/15 con 5% de C $\bar{S}$  a 10 meses sumergida.

Figura 5.6 Espectros de infrarrojo a 1 año para los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con 1, 2, 3 y 5% de C $\bar{S}$  curadas al aire.

Figura 5.7 Espectros de infrarrojo a 1 año para los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con 1, 2, 3 y 5% de C $\bar{S}$  curadas bajo agua.

Figura 5.8 Espectros de infrarrojo a 1 año para el sistema 85/15 con 1, 2, 3 y 5% de C $\bar{S}$  curada al ambiente (1300-800 cm $^{-1}$ ).

Figura 5.9 Espectros de infrarrojo a 1 año para los sistemas 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 con 3% de C $\bar{S}$  curada al ambiente (1300-800 cm $^{-1}$ ).

Figura 5.10 Difractogramas a 1 año para los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con 1, 2, 3 y 5% de C $\bar{S}$  curadas al aire.

Figura 5.11 Difractogramas a 1 año para los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con 1, 2, 3 y 5% de C $\bar{S}$  curadas bajo agua.

Figura 5.12 Difractogramas a 1 año para los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con un 3 de C $\bar{S}$  curadas al aire y sus valores máximos de variación dimensional.

Figura 5.13 Expansiones producidas en los distintos sistemas ternarios estudiados con 10% de C $\bar{S}$ .

Figura 5.14 Fotografías de los fenómenos producidos en las probetas con 10% de C $\bar{S}$ .

Figura 5.15 Fotografías de probetas 85/15 con 10% de C $\bar{S}$  a 55 y 734 días curadas al aire y bajo agua.

Figura 5.16 Espectros de infrarrojo a 1 año para el sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con 10% de C $\bar{S}$  en los dos medios de curado.

Figura 5.17 Difractogramas a 1 año para el sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con 10% de C $\bar{S}$  en los dos medios de curado.

Figura 5.18 Variación dimensional producida en el sistema 85/15 con 20% de C $\bar{S}$  en los dos medios de curado.

Figura 5.19 Diferencia de volumen a 7 días entre ambos medios de curado.

Figura 5.20 Daños sufridos por las probetas curadas al aire a 56 días.

Figura 5.21 *Espectros de infrarrojo a 6 horas, 36 y 56 días para la composición 85/15 con 20% de C $\bar{S}$  en los dos medios de curado.*

Figura 5.22 *Difractogramas a 6 horas, 36 y 56 días para la composición 85/15 con 20% de C $\bar{S}$  en los dos medios de curado.*

Figura 5.23 *Sistemas con un contenido bajo en CAC.*

Figura 5.24 *Espectros de infrarrojo y difractogramas para la composición 95/5 con 1% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.25 *Espectros e infrarrojo a 6, 24 horas, 7 días y 1 año para la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$  en los dos medios de curado.*

Figura 5.26 *Difractogramas a 1 año para la composición 95/5 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.27 *Espectro de infrarrojo y difractograma a 1 año para la composición 95/5 con 10% de C $\bar{S}$  curada bajo agua.*

Figura 5.28 *Sistemas con un contenido medio en CAC.*

Figura 5.29 *Espectros de infrarrojo y difractograma para la composición 85/15 con 1% de C $\bar{S}$*

Figura 5.30 *Espectros de infrarrojo en la zona de 3000-2800 cm $^{-1}$  para la composición 85/15 con 1% de C $\bar{S}$*

Figura 5.31 *Espectros de infrarrojo y difractograma para la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$*

Figura 5.32 *Espectros de infrarrojo y difractograma para la composición 85/15 con 10% de C $\bar{S}$*

Figura 5.33 *Curvas de ATD para la composición 85/15 con 3 y 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.34 *Sistemas con un contenido alto en CAC.*

Figura 5.35 *Espectros de infrarrojo para la composición 75/25 con 1% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.36 *Difractogramas a 1 año para la composición 75/25 con 1% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.37 *Espectros de infrarrojo para la composición 75/25 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.38 *Espectros RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la composición 75/25 con 3% de C $\bar{S}$  a 3 día.*

Figura 5.39 *Curvas de ATD para la composición 75/25 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.40 *Difractogramas a 1 año para la composición 75/25 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.41 *Espectros de infrarrojo y difractogramas a 1 año para la composición 75/25 con 10% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.42 *Curva calorimétrica para las composiciones 85/15 con un 3 y 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.43 *Espectros de infrarrojo a 6 y 9 horas para la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.44 *Espectros de infrarrojo y difractogramas a 24 y 48 horas para la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.45 *Curva calorimétrica para las composiciones 75/25 con un 3 y 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.46 *Espectros de infrarrojo a 9 minutos, 4 y 48 horas para la composición 75/25 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.47 *Espectros de infrarrojo y difractogramas a 1, 12, 20 y 48 horas para la composición 75/25 con 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.48 *Espectro Raman a 20 horas para la composición 75/25 con 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 5.49 *Esquema de las reacciones de hidratación en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ .*

Figura 5.50 *Mapping del azufre para la composición 90/10 con 2% de C $\bar{S}$  curada al aire a 1 año.*

Figura 5.51 *Imagen SEM para la composición 80/20 con 3% de C $\bar{S}$  curada al aire a 1 año.*

Figura 5.52 *Análisis EDX composición 80/20 con 3% de C $\bar{S}$  curada al aire.*

Figura 5.53 *Imagen SEM para la composición 85/15 con 10% de C $\bar{S}$  curada al aire a 1 año. Los círculos blancos marcan varios “depósitos de etringita”*

Figura 5.54 *Etringita formada dentro de uno de los “depósitos de etringita” composición 85/15 con 10% de C $\bar{S}$  curada bajo agua a 1 año.*

Figura 5.55 *Diversas zonas de formación de etringita*

Figura 5.56 *Imagen SEM a 28 días de la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$  sumergida.*

Figura 5.57 *Imagen SEM de granos poliméricos de CAC a la edad de 1 año rodeados por cristales de etringita.*

Figura 5.58 *Relaciones Al/Ca vs relaciones Si/Ca, de los análisis EDX realizados en el sistema CP/CAC/C $\bar{S}$ .*

Figura 5.59 *Espectros RMN  $^{29}\text{Si}$  para la composición 85/15 con 3 y 5% de C $\bar{S}$  a 7 y 28 días.*

Figura 5.60 *Aproximación de isorrespuesta a compresión de los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  a 12 y 32 meses.*

Figura 5.61 *Aproximación de isorrespuesta a flexotracción de los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  a 12 y 32 meses.*

Figura 5.62 *Número de cuentas de la etringita a 1 año difracción a 9,08 (2 $\theta$ ).*

Figura 5.63 *Número de cuentas de la etringita a 12 y 32 meses para la difracción a 9,08 (2 $\theta$ ).*

## **CAPITULO 6 Modelización Termodinámica**

Figura 6.1 *Modelización de la cinética para el sistema CP.*

Figura 6.2 *Modelización de la cinética para el sistema CP/C $\bar{S}$  con 3%.*

Figura 6.3 *Modelización de la cinética para el sistema CP/C $\bar{S}$  con 5%.*

Figura 6.4 *Modelización de la cinética para el sistema CP/C $\bar{S}$  con 10%.*

Figura 6.5 *Curvas calorimétrica para el CP y las composiciones 100 con 3 y 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 6.6 *Modelización de la cinética para la composición 85/15.*

Figura 6.7 *Modelización de la cinética para la composición 75/25.*

Figura 6.8 *Difractogramas para el CP y las composiciones 85/15 y 75/25 a la edad de 1año.*

Figura 6.9 *Curvas calorimétrica para el CP y las composiciones 85/15 y 75/25.*

Figura 6.10 *Modelización de la cinética para la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 6.11 *Modelización de la cinética para la composición 85/15 con 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 6.12 *Modelización de la cinética para la composición 85/15 con 10% de C $\bar{S}$ .*

Figura 6.13 *Modelización de la cinética para la composición 75/25 con 3% de C $\bar{S}$ .*

Figura 6.14 *Modelización de la cinética para la composición 75/25 con 5% de C $\bar{S}$ .*

Figura 6.15 *Modelización de la cinética para la composición 75/25 con 10% de C $\bar{S}$ .*

Figura 6.16 *Curvas calorimetría de conducción para el sistema ternario.*

Figura 6.17 *Producción de fases hidratadas para el sistema binario CP/CAC.*

Figura 6.18 *Difractogramas para el sistema binario CP/CAC a la edad de 1 año.*

Figura 6.19 *Producción de fases hidratadas para el sistema ternario con 3% de  $C\bar{S}$ .*  
Figura 6.20 *Producción de fases hidratadas para el sistema ternario con 5% de  $C\bar{S}$ .*  
Figura 6.21 *Producción de fases hidratadas para el sistema ternario con 10% de  $C\bar{S}$ .*  
Figura 6.22 *Difractogramas para el sistema ternario con 3, 5 y 10% de  $C\bar{S}$  a la edad de 1 año.*

## **CAPITULO 7 Discusión General y Conclusiones**

Figura 7.1 *Distribución de hidratos en el sistema ternario CP/CAC/ $C\bar{S}$ .*  
Figura 7.2 *Esquema de hidratación CP y CP/CAC.*  
Figura 7.3 *Curvas calorimetría de conducción para el sistema ternario.*  
Figura 7.4 *Esquema de hidratación para un sistema ternario con bajo contenido en  $C\bar{S}$ .*  
Figura 7.5 *Esquema de hidratación para un sistema ternario con alto contenido en  $C\bar{S}$ .*  
Figura 7.6 *Esquema de formación de fases en los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$ .*  
Figura 7.7 *Mapa de contorno de las expansiones producidas en los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$ .*  
Figura 7.8 *Mapa de contorno con el número de cuentas para la etringita a 12 meses en los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$ .*  
Figura 7.9 *Imágenes SEM de formación de etringita en los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$ .*  
Figura 7.10 *Efecto expansivo de cristales de etringita con diferentes tamaños*  
Figura 7.11 *Formación de los “depósitos de etringita” en zonas ricas en sulfatos.*  
Figura 7.12 *Representación esquemática de una capa de la estructura de 14Å-tobermorita.*  
Figura 7.13 *Representación esquemática de una capa de la estructura de la jenita.*  
Figura 7.14 *Representación de dos capas de silicatos unidos por la intercapa en la estructura de la tobermorita.*  
Figura 7.15 *Espectros de infrarrojos para el CP en zona de 1100-700  $cm^{-1}$ .*  
Figura 7.16 *Espectros de infrarrojos para la composición 75/25 en zona de 1100-700  $cm^{-1}$ .*  
Figura 7.17 *Espectros de infrarrojos para la composición 85/15 con 5% de  $C\bar{S}$  en zona de 1100-700  $cm^{-1}$ .*

# Listado de Tablas

## CAPITULO 2 Estado del Arte

- Tabla 2.1 *Porcentaje en peso de las diferentes fases en el cemento Portland.*
- Tabla 2.2 *Distintos rangos de composiciones para el CAC.*
- Tabla 2.4 *Resistencia a compresión de hormigones de CP/CAC (MPa).*

## CAPITULO 3 Materiales y Métodos

- Tabla 3.1 *Composición química de los materiales de partida.*
- Tabla 3.2 *Porcentajes de los materiales de partida en las diferentes composiciones estudiadas.*

## CAPITULO 4 Sistemas Binarios

- Tabla 4.1 *Producción de fases hidratadas para el CP.*
- Tabla 4.2 *Producción de fases hidratadas para el sistema 95/5.*
- Tabla 4.3 *Producción de fases hidratadas para el sistema 90/10.*
- Tabla 4.4 *Producción de fases hidratadas para el sistema 85/15.*
- Tabla 4.5 *Producción de fases hidratadas para el sistema 80/20.*
- Tabla 4.6 *Producción de fases hidratadas para el sistema 75/25.*

## CAPITULO 5 Sistemas Ternarios

- Tabla 5.1 *Formación de fases hidratadas para sistemas con contenido bajo de CAC y un 1% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.2 *Formación de fases hidratadas para sistemas con contenido bajo de CAC y un 3% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.3 *Formación de fases hidratadas para sistemas con contenido bajo de CAC y un 10% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.4 *Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido medio de CAC y un 1% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.5 *Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido medio de CAC y un 3% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.6 *Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido medio de CAC y un 10% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.7 *Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido alto de CAC y un 1% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.8 *Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido alto de CAC y un 3% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.9 *Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido alto de CAC y un 10% de  $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.10 *Longitud de la cadena de gel C-S-H y relación Al(IV)/Si obtenidos de RMN <sup>29</sup>Si*
- Tabla 5.11 *Resistencias a compresión obtenidas en los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$ .*
- Tabla 5.12 *Resistencias a flexotracción obtenidas en los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$ .*

## **CAPITULO 7 Discusión General y Conclusiones**

Tabla 7.1 *Principales bandas producidas por los enlaces Si-O de tobermorita, jenita y C-S-H.*

# Nomenclatura

## Nomenclatura utilizada en la química del cemento

C = CaO (óxido de calcio)

S = SiO<sub>2</sub> (óxido de silicio)

A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de aluminio)

F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de hierro (III))

$\bar{S}$  = SO<sub>3</sub> (sulfato)

H = H<sub>2</sub>O (agua)

C<sub>3</sub>S = 3CaO·SiO<sub>2</sub> (alita)

C<sub>2</sub>S = 2CaO·SiO<sub>2</sub> (belita)

C<sub>4</sub>AF = 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fase ferrítica)

$\bar{C}\bar{S}$  = CaSO<sub>4</sub> (anhidrita)

$\bar{C}\bar{S}H_{0,5}$  = CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O (hemihidratado)

$\bar{C}\bar{S}H_2$  = CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (yeso)

CA = CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aluminato monocálcico)

C<sub>2</sub>AS = CaO·SiO<sub>2</sub> (gelenita)

CH = Ca(OH)<sub>2</sub> (portlandita)

C-S-H = Silicato cálcico hidratado

C<sub>3</sub>A3 $\bar{C}\bar{S}$ H<sub>32</sub> = CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O (etringita)

C<sub>3</sub>AC $\bar{S}$ H<sub>12</sub> = CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (monosulfoaluminato)

C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> = CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (hidrogranate cúbico)

AH<sub>3</sub> = Al(OH)<sub>3</sub> (hidróxido de aluminio)

## Acrónimos de las técnicas utilizadas

FTIR = Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

DRX = Difracción de Rayos X

FRX = Fluorescencia de Rayos X

ATD = Análisis Térmico Diferencial

RMN = Resonancia Magnética Nuclear

SEM = Microscopía Electrónica de Barrido

BSE = Microscopía Electrónica de electrones Retrodispersados

EDS = Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X



## INTRODUCCION

### 1.1 SITUACION ACTUAL

Desde el primer uso de los materiales de construcción, por parte de la humanidad, su mejora ha sido continua. Así desde las primeras construcciones prehistóricas como Stonehenge hasta los grandes rascacielos de hoy, los materiales empleados han experimentado grandes procesos de transformación. Actualmente en el sector está disponible una gran gama de productos de base cemento, aunque es el CP el más común. La mezcla de CP con otros minerales crea un amplio espectro de materiales con un dilatado rango de propiedades. Dentro de este espectro se encuentran los sistemas formados por CP, CAC y  $\overline{CS}$ , también denominados sistemas ternarios.

Estos sistemas ternarios, se han usado para producir mezclas que presentan propiedades de fraguado y endurecimiento diferentes a los de los cementos constituyentes por separado. La demanda de este tipo de productos se ha visto incrementada, debido a la necesidad de una rápida puesta en servicio de ciertos sistemas constructivos.

Las aplicaciones de estos sistemas se han visto relegada a interiores debido a ciertos procesos de deterioro y en especial debidos a su comportamiento en condiciones de humedad elevada.

Dentro del sistema ternario que se representa en la Figura 1.1, se resaltan las zonas 1 y 2 donde se encuentran las composiciones con mayor interés en el sector de la construcción. En general y aunque depende de la composición inicial, estos sistemas están basados en la formación de etringita.

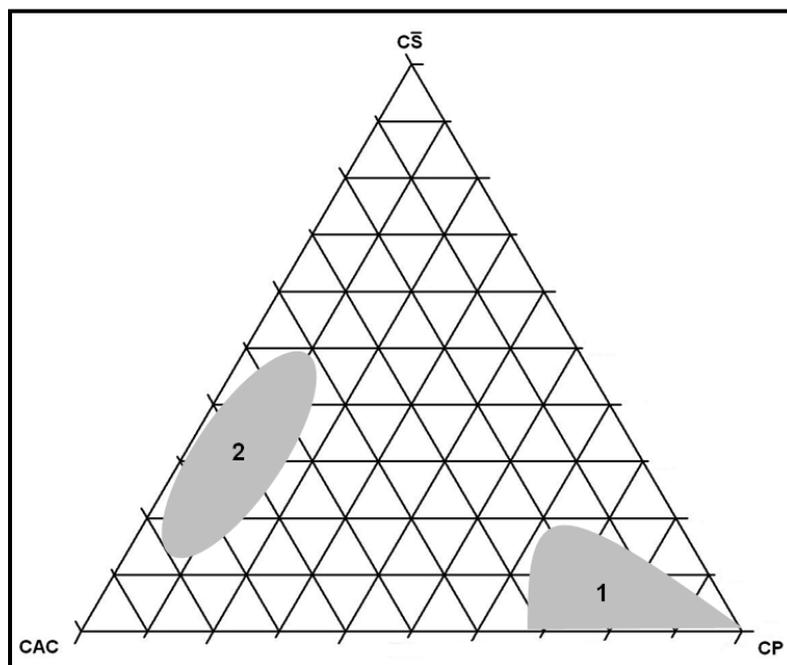


Figura 1.1 Diagrama ternario del sistemas CP/CAC/ $\overline{CS}$  con las áreas de mayor aplicación.

## Introducción

En la zona 1 se encuentran las mezclas ternarias que amasadas convenientemente presentan tiempos de fraguado rápido con cinéticas de endurecimiento moderado. Sus usos se encuentran en albañilería y en reparaciones menores (enchapes de baños y pisos, humedades...). Las composiciones dentro de esta área más ricas en CAC/C $\bar{S}$  son capaces de generar resistencias mecánicas tempranas muy elevadas, secados más rápidos y variación volumétrica controlada. Los sistemas que se encuentran en la zona 2 producen morteros con cinéticas de endurecimiento rápido, capacidad de autosecado y variaciones de volumen controladas.

En sistemas constructivos en los que se requiere una puesta en servicio relativamente rápida tales como la pavimentación de grandes superficies, hoteles, oficinas, edificios de viviendas, etc., se utilizan por ejemplo productos autonivelantes, anclajes, etc. Además, algunos de estos productos conllevan la necesidad de ser recubiertos rápidamente con parquet, moquetas o linóleo que requieren un rápido secado del pavimento base. En la Figura 1.2 se presentan algunos usos de los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ . Sin embargo, tal y como se ha mencionado, las aplicaciones de estas mezclas, se ven generalmente limitadas a su uso en interiores. Esto es debido a ciertos inconvenientes asociados a su durabilidad al ser usados en zonas expuestas al ambiente. Los daños asociados se deben esencialmente a fenómenos de expansión, siendo realmente graves cuando el contenido en sulfato es elevado. Este es un aspecto de considerable importancia a la hora de determinar o establecer las formulaciones de estos materiales. Aunque algunos autores apuntan a que la magnitud de los fenómenos de expansión depende de la proporción relativa de fases en estos materiales, aún hay grandes incógnitas a como se desarrollan estos procesos.



Figura 1.2 Usos de los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ .

- a) Lechada de anclaje de alta resistencia mecánica, fraguado y endurecimiento rápido
- b) Mortero autonivelante de muy alta resistencia mecánica y rápida puesta en servicio
- c) Morteros de reparación y anclaje de muy altas resistencias iniciales, para puesta en servicio urgente
- d) Pasta tapavías de fraguado y endurecimiento "ultra flash"

## 1.2 OBJETIVOS

Los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  son ampliamente usados como materiales de construcción. Sus aplicaciones son varias y cubren un dilatado espectro de necesidades dentro del campo de la arquitectura, tanto en obra nueva como en la reparación de sistemas constructivos.

El rápido endurecimiento de estos sistemas es usado como una propiedad deseada en construcciones de rápida puesta en funcionamiento. Las variaciones dimensionales que se producen son buscadas sobre todo cuando van a ser usados como materiales de reparación en grietas, rajaduras o hendiduras.

Una variación dimensional descontrolada en estos sistemas limita su uso debido a que pueden llegar a generar fisuras e inutilizar el sistema constructivo en el que se aplican. Un conocimiento mejor de cómo se producen y se comportan estas variaciones dimensionales puede mejorar el uso de estos sistemas, haciendo que su campo de aplicación sea mayor.

Por tanto el objetivo principal de esta tesis doctoral es:

- **Estudiar y entender como se producen las variaciones dimensionales en los sistemas ternarios formados por cemento Portland, cemento de aluminato de calcio y sulfato cálcico en el área de composición mayoritaria del cemento Portland.**

Con el fin de lograr el objetivo principal del trabajo se establecieron una serie de objetivos secundarios:

- Estudiar las variaciones dimensionales que se producen cuando se varía el contenido de CAC y C $\bar{S}$ .
- Estudiar los productos de reacción que se forman según se varía el contenido en CAC y C $\bar{S}$ , tanto a primeras edades como a edades más avanzadas.
- Establecer la influencia entre el tipo de curado sobre la variación dimensional, los procesos de hidratación y la formación de hidratos.
- Relacionar la formación de productos de hidratación y las microestructuras desarrolladas con las variaciones dimensionales observadas.
- Determinar los mecanismos de hidratación de estos sistemas.

### **1.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS**

Este trabajo doctoral se estructura de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se realiza una revisión bibliográfica sobre las fases presentes en el CP y el CAC así como de los mecanismos de hidratación de los dos cementos y del C $\bar{S}$ . También se hace sobre los cementos compuestos por sistemas binarios y ternarios. Por último se hace una revisión sobre la formación de la etringita y los mecanismos de expansión en los que se ve involucrada.

El Capítulo 3 se presentan los materiales usados, las composiciones ternarias y binarias escogidas para realizar el trabajo y además se describen las técnicas usadas para la caracterización de los materiales y ensayos realizados.

En el Capítulo 4 se detallan los resultados experimentales obtenidos en los sistemas binarios estudiados. Se presentan los resultados obtenidos del análisis microestructural y se ensayos físicos, de variaciones longitudinales y pruebas mecánicas. Finalmente se realizan unas conclusiones parciales.

El Capítulo 5 muestra los resultados experimentales alcanzados en los sistemas ternarios. Presentando las expansiones generadas, las reacciones de hidratación, la caracterización de las pastas por las diferentes técnicas utilizadas así como los resultados de los ensayos mecánicos realizados. Al final del capítulo se dan unas conclusiones parciales.

El Capítulo 6 presenta la modelización termodinámica realizada sobre los sistemas binarios y ternarios. Se modelizan las cinéticas de hidratación y la producción de fases hidratadas que se alcanzarían en el equilibrio. Los datos obtenidos por el modelo termodinámico son comparados con los datos experimentales conseguidos en la fase experimental dando al final unas conclusiones parciales.

En el Capítulo 7 se hace una discusión general de los resultados obtenidos haciendo un análisis de los mecanismos de hidratación, de la naturaleza de los productos de hidratación formados. Se estudia la influencia que tienen los medios de curado y la formación de etringita en la estabilidad dimensional de los sistemas ternarios.

Finalmente el Capítulo 8 se presentan las conclusiones finales de la tesis y recomendaciones para futuros trabajos.

### ESTADO DEL ARTE

#### 2.1 CEMENTO PORTLAND

El cemento es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. Además el cemento debe ser capaz, cuando se dosifica y mezcla apropiadamente con agua y áridos, de formar mortero u hormigón. Estos han de conservar unas condiciones óptimas de manejo durante un cierto periodo de tiempo, para conseguir con el paso del tiempo niveles específicos de resistencia y presentar una estabilidad de volumen a largo plazo [1].

##### 2.1.1 Fases mineralógicas del cemento Portland

El cemento Portland (CP) está compuesto por diferentes fases mineralógicas, entre las que se encuentran silicatos cálcicos, aluminato tricálcico, fase ferrítica y sulfato cálcico que se utiliza en el control del fraguado. En la Tabla 2.1 se muestran los porcentajes de estas fases.

Nombre	Nomenclatura	Formula química	Porcentaje en peso
Silicato tricálcico (alita)	C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO	50-70
Silicato bicálcico (belita)	C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO	15-30
Aluminato tricálcico	C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10
Fase ferrítica	C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-15
Yeso	C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2-5

Tabla 2.1 Porcentaje en peso de las diferentes fases en el cemento Portland [1].

##### *Silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S)*

El silicato tricálcico es el más importante de los constituyentes del CP, representando entre el 50-70% en peso de su composición. El C<sub>3</sub>S reacciona relativamente rápido con el agua y en un CP normal es el principal responsable del desarrollo de resistencias en edades a 28 días [2].

Su estructura se puede definir como tetraedros de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> coordinados con iones Ca<sup>2+</sup> por medio de los átomos de oxígeno. Su composición y estructura se ve afectada por la incorporación de iones, especialmente Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup> [2], dando lugar a disoluciones sólidas del C<sub>3</sub>S que se denominan alita.

#### *Silicato bicálcico (C<sub>2</sub>S)*

El silicato bicálcico constituye entre el 15-30% del CP. Su reacción con el agua es más lenta que la del C<sub>3</sub>S, y contribuye muy levemente a las resistencias desarrolladas durante los primeros 28 días, a edades superiores su contribución es mayor. Según la bibliografía, a un año las resistencias desarrolladas tanto por el C<sub>3</sub>S y el C<sub>2</sub>S son prácticamente iguales [2]. Las disoluciones sólidas obtenidas se denominan belita.

La belita puede cristalizar en cuatro fases polimórficas:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La fase  $\beta$  es metaestable a todas las temperaturas y se convierte en la fase  $\gamma$  que es menos densa por debajo de 500 °C. Esta conversión es la razón por la que un clinker de cemento rico en silicato bicálcico puede disgregarse cuando se enfría lentamente [3]. Los análisis realizados por medio de DRX muestran que en la mayoría de los clinkers la forma más común es la  $\beta$  que se estabiliza debido a la incorporación de impurezas [2].

#### *Aluminato tricalcico (C<sub>3</sub>A)*

Esta fase comprende entre el 5-10% del CP. Reacciona rápidamente con el agua pudiendo causar un rápido fraguado si no hay un agente controlador, normalmente se usa el yeso. El C<sub>3</sub>A mejora notablemente la resistencia inicial del cemento [2].

La estructura del C<sub>3</sub>A puede ser cúbica, formada por iones Ca<sup>2+</sup> y por seis anillos de tetraedros de AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>. Estos anillos están deformados de manera que los átomos de Al están cerca de los vértices de un cubo [2]. Otra forma en la que se presenta es ortorrómbica, los álcalis se pueden incorporar en la fabricación del CP por medio de impurezas, y a menudo el Na<sub>2</sub>O es absorbido por el C<sub>3</sub>A. Cuando el C<sub>3</sub>A se sintetiza en presencia de estos, se producen cambios en la red cristalina y se forma la fase ortorrómbica [4].

Las dos formas cristalinas que se pueden encontrar en el clinker, pueden estar solos o de forma combinada. En clinkers bajos de álcalis con una relación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 1-3 se encuentra mayoritariamente la forma cúbica. La forma ortorrómbica este presente, de forma mayoritaria, en clinkers con alto contenido en álcalis y con relaciones Na/K variables [2].

#### *Ferritoaluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF)*

Un cemento Portland se compone de entre un 5-15% de fase ferrítica. La fase ferrítica está formada por un ferritoaluminato tetracálcico donde su composición se modifica dependiendo de la relación Al/Fe. Su estructura dependerá de la relación Al/Fe, pero en general se puede decir que cada ión Ca<sup>2+</sup> tiene siete oxígenos vecinos. Los átomos de Al y Fe están distribuidos entre entornos octaédricos y tetraédricos. La fracción de aluminios situados en sitios tetraédricos disminuye con la temperatura [2].

### 2.1.2 Mecanismos de hidratación del cemento Portland

Los procesos de hidratación del CP son complejos debido a la presencia de sus diferentes fases ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C\bar{S}$ ). Las reacciones que se producen con el agua suceden de forma paralela y sucesiva. Los procesos se ponen en marcha espontáneamente al contacto con el agua y se asocian con la liberación de calor [5].

Los progresos de la hidratación y sus cinéticas se ven influidos por diferentes parámetros [6]:

- i) La proporción de las fases del cemento y la presencia de iones.
- ii) La finura del cemento, en particular la distribución del tamaño de partícula y su superficie específica.
- iii) La relación agua/cemento.
- iv) El tiempo de curado.
- v) La presencia de aditivos.

Los principales productos de hidratación del cemento Portland se producen por la reacción de los silicatos para dar portlandita y un silicato cálcico hidratado de naturaleza amorfa, que se denomina gel C-S-H. A continuación se presenta la Figura 2.1 donde se muestra el proceso de hidratación en relación con la evolución del calor desprendido mostrando las diferentes etapas que se suceden.

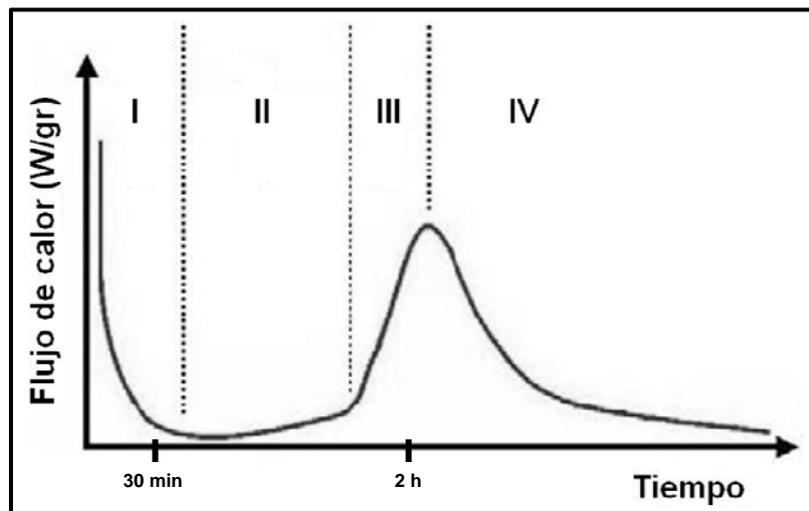
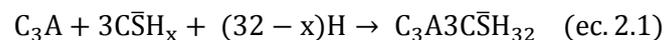


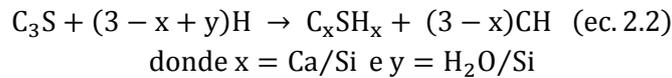
Figura 2.1 Calor de hidratación del cemento Portland [7].

Los primeros minutos de la hidratación (Etapa I) corresponden a una rápida disolución de los iones de las diferentes fases. El  $C_3A$  reacciona inmediatamente con el agua y el sulfato cálcico para formar la etringita (AFt). Este proceso formará pequeñas agujas de etringita alrededor de los granos de cemento según la siguiente ecuación [8]:



El tipo de sulfato utilizado es importante debido a las diferentes velocidades de disolución (hemihidratado>yeso>anhidrita). En esta etapa, el grado de reacción de los silicatos es muy pequeño. El hemihidratado podría reaccionar con el agua para formar yeso [9].

A continuación viene la etapa II, esta se denomina periodo de inducción y corresponde a bajos calores de hidratación. La concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta, la portlandita y el gel C-S-H ("outer product") empiezan a formarse como se aprecia en la Figura 2.2 (ec.2.2). Mientras la etringita ya formada comienza a crecer en formas de agujas lentamente [2]:



Durante la etapa III, periodo de aceleración, se produce un cambio de consistencia, de una forma plástica a una rígida, que se corresponde con el inicio y final de fraguado. La principal reacción en esta etapa es la hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$  (ec.2.2) y la rápida formación del gel C-S-H ("outer product") y portlandita. También se produce la hidratación del  $\text{C}_2\text{S}$  pero en menor medida. Al final del periodo de aceleración se empieza a formar el "inner product" C-S-H [9] (Figura 2.2).

Por último tiene lugar la etapa IV o periodo de postaceleración. En esta etapa la concentración de iones sulfato es baja y el  $\text{C}_3\text{A}$  que pudiera quedar restante reaccionaría con la fase AFt para formar la fase AFm (monosulfoaluminato) (ec.2.3). Los silicatos seguirán formando el "inner" C-S-H [8].



En la Figura 2.2 se muestra la sección de un grano de cemento Portland y como se van sucediendo las diferentes etapas de la hidratación.

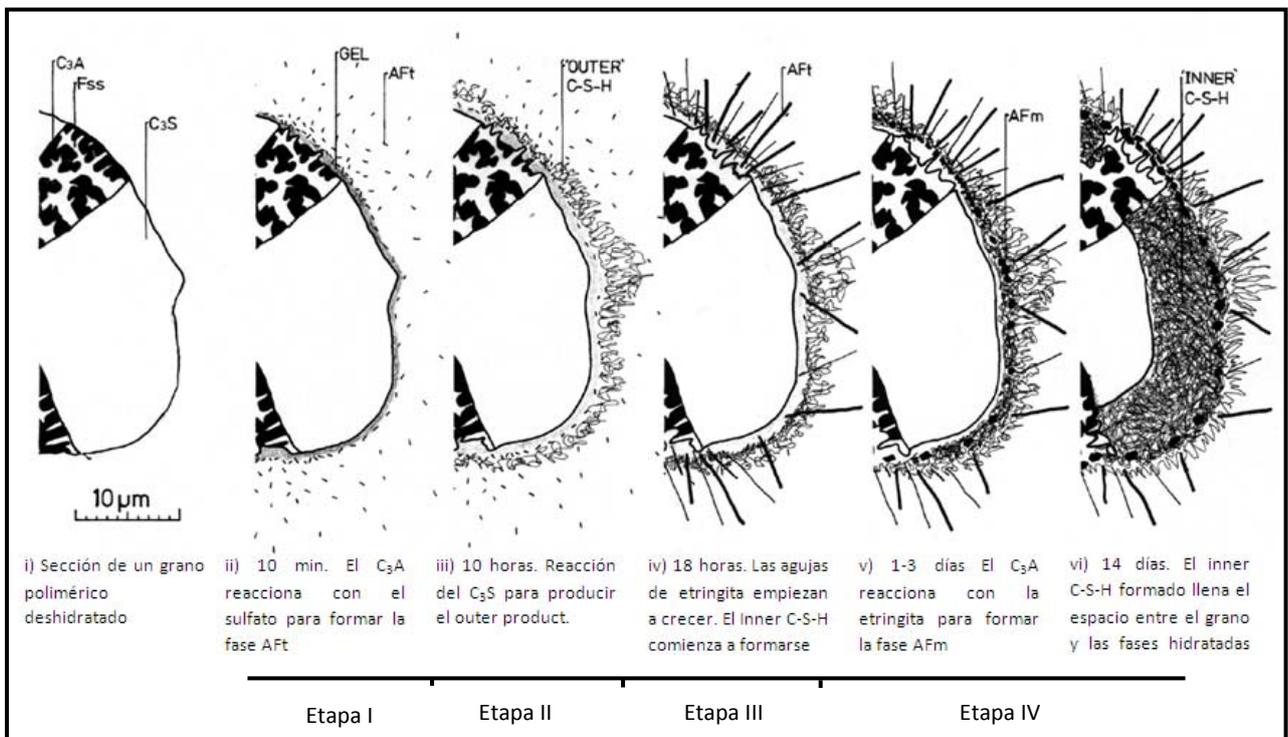


Figura 2.2 Hidratación del cemento Portland [10].

## 2.2 CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO

El cemento de aluminato de calcio (CAC), es un conglomerante hidráulico que resulta de la molienda y cocción hasta fusión de una mezcla de alúmina, cal, óxidos de hierro y sílice de tal forma que el cemento obtenido contenga como mínimo un 30% de alúmina [11].

El CAC está formado por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y cal ( $\text{CaO}$ ) con porcentajes superiores al 36%. También tiene óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en cantidades inferiores al 20%, además de componentes minoritarios como el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2$  [12].

El CAC puede presentar diferentes composiciones químicas dependiendo de su proceso de fabricación. En la Tabla 2.2 se muestra diferentes composiciones de este cemento dependiendo del contenido de óxidos.

	bajo contenido en alúmina	bajo contenido en alúmina y hierro	contenido medio de alúmina	contenido alto de alúmina
Color	gris a negro	gris claro a blanco	blanco	blanco
% $\text{Al}_2\text{O}_3$	36-42	46-80	65-75	>80
% $\text{CaO}$	36-42	36-42	25-35	<20
% $\text{SiO}_2$	3-8	3-8	<0,5	<0,2
% $\text{F}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	12-20	1-3	<0,5	<0,2
% $\text{TiO}_2$	<2	<2	<0,05	<0,05
% $\text{MgO}$	≈1	≈0,1	≈0,1	<0,1
% $\text{Na}_2\text{O}$	≈0,1	≈0,1	<0,3	<0,2
% $\text{K}_2\text{O}$	≈0,15	≈0,05	≈0,05	≈0,05

Tabla 2.2 Distintos rangos de composiciones para el CAC [13].

### 2.2.1 Fases mineralógicas del cemento de aluminato de calcio

La fase mayoritaria del CAC es el aluminato monocálcico (CA) en cantidades en torno al 40-50%. Además de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , también contiene  $\text{CA}_2$ , y puede haber  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  adicionado después de la sinterización. La sílice estará presente en forma de gelenita ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) o belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Los óxidos de hierro formaran el  $\text{C}_4\text{AF}$  y wustita ( $\text{FeO}$ ) [13].

#### *Aluminato monocálcico (CA)*

Es la fase mineralógica principal del CAC con contenidos del 40-50% y a través de esta fase se explica la hidratación del CAC [11]. Su estructura es monocónica y en la industria cementera está presente como una disolución sólida, con un índice de refracción más alto que el compuesto puro debido a la presencia de hierro [14].

*Heptaaluminato dodecálcico (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)*

Presente entre un 2 y un 5%, fue durante largo tiempo mal identificado como C<sub>5</sub>A<sub>7</sub> estable. Esta fase es cúbica y a menudo tiene una morfología triangular [14].

*Ferroaluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF)*

La composición de esta fase es variable, así dependerá de las relaciones Al/Fe y también de las cantidades de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO y de pequeñas cantidades de otros elementos que se encuentren en la disolución sólida. La relación Al/Fe suele estar por debajo de 1 aunque la composición de la fase puede variar de un grano a otro en un mismo cemento [13]. El contenido de C<sub>4</sub>AF de un CAC normal está entorno del 10 al 40% [14].

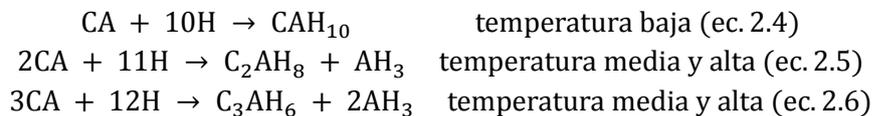
*Gelenita (C<sub>2</sub>AS)*

Se encuentra entre un 2 y 5% en el CAC [14]. Su fórmula estequiométrica es Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, pero el compuesto en el CAC se encuentra con altos contenidos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y bajos en SiO<sub>2</sub>. El C<sub>2</sub>AS puro tiene una actividad hidráulica pequeña o casi nula, pero las impurezas que contiene cuando se encuentra en el CAC lo hacen más reactivo [13].

### 2.2.2 Mecanismos de hidratación del cemento de aluminato de calcio

El proceso de hidratación en el CAC depende de la temperatura. La formación del hidrato estable (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) viene precedida por la aparición de otros hidratos metaestables (CAH<sub>10</sub> y C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>). Las reacciones de las fases metaestables hacia la fase estable son conocidas como conversión. A temperatura ambiente los hidratos metaestables pueden permanecer durante años, pero existen fuerzas termodinámicas que inevitablemente forzarán su conversión [13].

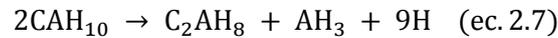
Las reacciones de hidratación del CA son las siguientes [2], [11], [15]:



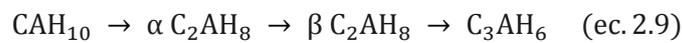
En la bibliografía revisada se ha comprobado que la formación del CAH<sub>10</sub> es predominante hasta la temperatura de 10 °C, formándose hasta los 27 °C. A temperaturas entre 10 y 27 °C el CAH<sub>10</sub> y el C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> se forman conjuntamente. A temperaturas más elevadas el CAH<sub>10</sub> ya no se forma y el C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> y/o C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> aparecen debido al proceso de hidratación [13].

Las otras fases que también entran en el proceso de hidratación dando lugar a reacciones hidráulicas son el CA<sub>2</sub> y el C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. El CA<sub>2</sub> puro reacciona lentamente con agua, a temperaturas inferiores a 21°C, formando CAH<sub>10</sub>, AH<sub>3</sub> (en forma de gibbsita) y gel de hidróxido de aluminio, con pequeñas cantidades de C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Estos productos de hidratación del CA<sub>2</sub> son los mismos que los del CA, y también sufren el fenómeno de conversión. El C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> se hidrata más deprisa que el CA y el CA<sub>2</sub>. A temperaturas menores de 21°C, su principal producto de reacción es una mezcla de gel de hidróxidos de aluminio, CAH<sub>10</sub> y C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Debido a la elevada proporción de calcio (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,95) este aluminato de calcio forma menor cantidad de gel de hidróxido de aluminio que el CA [16].

La conversión de las fases metaestables a la estable, viene acompañada por una disminución de la densidad generando mayor porosidad y provocando algunas de las patologías ya conocidas en este tipo de cemento. Estas conversiones se ven aceleradas por relaciones a/c altas, temperatura, presencia de hidróxidos alcalinos (potásicos o sódicos) y existencia de CO<sub>2</sub> [17]. Las reacciones de conversión se producen en el sentido de las siguientes ecuaciones:



Rashid et. al. [18-20] en estudios realizados sobre la hidratación de CA con técnicas dinámicas con capacidad de resolución en tiempo real como difracción de rayos-X o difracción de energía dispersiva por radiación sincrotrón (DED-RS), observaron la formación de una fase polimórfica transitoria denominada  $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$  distinta de la  $\alpha\text{-C}_2\text{AH}_8$ , concluyendo que la hidratación del CA y sus conversiones a temperaturas de 50°C se desarrolla según la siguiente secuencia:



Donde el  $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$  actúa como agente nucleante del  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . El mecanismo propuesto por Rashid et al. se trata de una reacción en estado sólido donde existen varias etapas:

- i) Humectación inicial del CA por el agua; las partículas de CA son recubiertas por agua.
- ii) Periodo de inducción; se producen pequeños cristales de  $\text{C}_2\text{AH}_8$  en la interfase del grano.
- iii) Periodo de nucleación y crecimiento; los núcleos de  $\text{C}_2\text{AH}_8$  empiezan a crecer y a estabilizarse sirviendo de núcleos para la formación de  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .
- iv) Periodo auxiliar de conversión; el  $\text{C}_2\text{AH}_8$  se convierte en el cúbico.
- v) Conversión principal; el agua penetra a través de los hidratos y el  $\text{AH}_3$  a la parte anhidra del grano formando directamente  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .
- vi) Final de la hidratación; la penetración del agua se ve dificultada haciendo lento el proceso de hidratación hasta que se consume por completo.

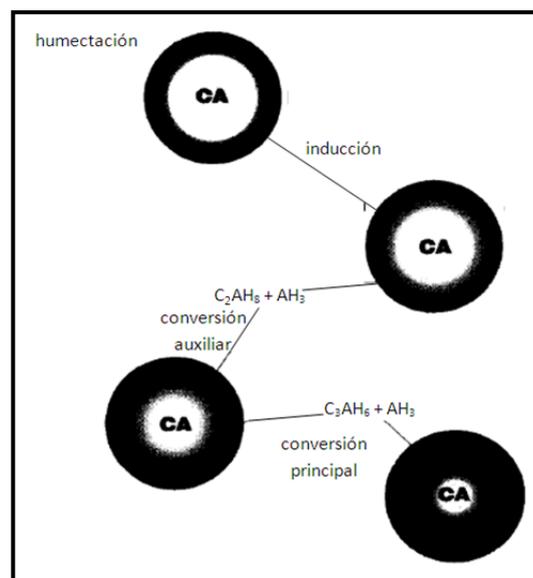


Figura 2.3 Mecanismo de hidratación propuesto por Rashid et al. para el CA [19].

### 2.3 SULFATO CALCICO

Dependiendo de la temperatura de fabricación, el sulfato de calcio puede estar en forma de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), hemihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) o dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El sulfato de calcio hemihidratado, alfa y beta, se obtiene por deshidratación parcial del sulfato cálcico dihidratado. Si esta deshidratación es total se obtiene la anhidrita soluble (III) y la anhidrita insoluble (II) [21]. En la Figura 2.4 se presenta el diagrama de fases del sulfato cálcico en función de la presión y de la temperatura.

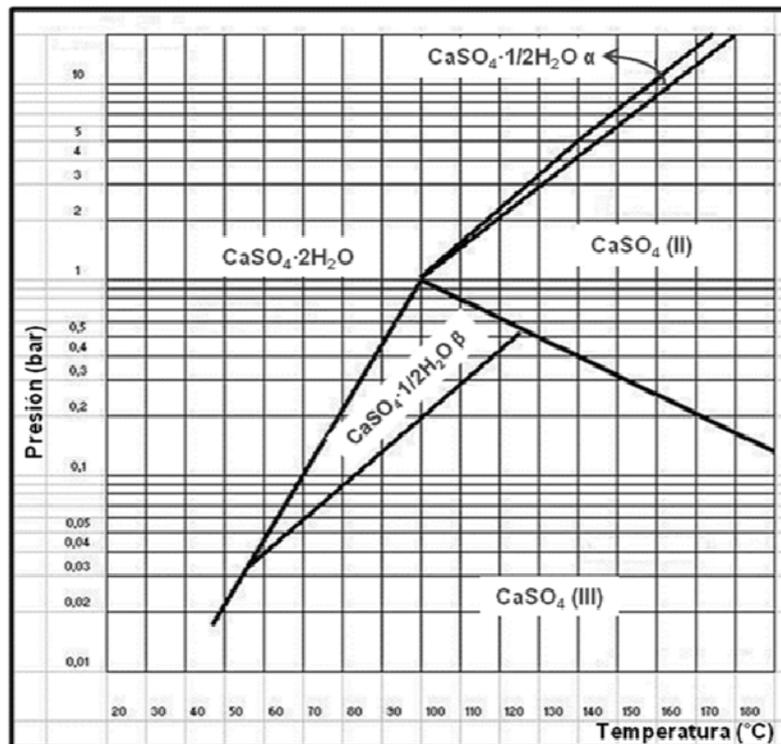


Figura 2.4 Diagrama de fases del sulfato de calcio en función de la presión y de la temperatura [22].

El sulfato cálcico dihidratado o yeso, tiene una estructura laminar alternando capas de sulfato cálcico y de agua y presenta una cristalización monoclinica. El sulfato cálcico dentro del yeso está formado por iones sulfato dispuestos en pirámides tetraédricas que están conectadas a iones calcio formando un cristal iónico. El agua se alterna con las láminas del sulfato de calcio mediante puentes de hidrogeno en una proporción del 20,92% [23].

El sulfato de calcio hemihidratado, alfa y beta, se obtiene por deshidratación parcial del sulfato cálcico dihidratado a una temperatura ligeramente por encima de los 100 °C, la variedad alfa se produce a presión elevada y la beta en atmósfera ambiente. Ambas formas cristalizan en el mismo sistema cristalino romboédrico, pero presentan propiedades físicas y microestructurales diferentes siendo la alfa más compacta que la beta [24]. El sulfato cálcico hemihidratado alfa se conoce como yeso alfa y necesita una relación agua/sólido de 0,3-0,4 para su amasado dando productos duros y resistentes. El sulfato de calcio hemihidratado beta se denomina escayola y para su amasado requiere de una relación agua/sólido de 0,8 para dar unos productos más porosos que el alfa [22].

Tratando al sulfato cálcico dihidratado a 110-290 °C se obtiene la anhidrita soluble (III) que es muy inestable a humedad ambiente al presentar una elevada avidez para reaccionar con el agua. Cristaliza en el sistema hexagonal. Si el tratamiento térmico es entre 300-1180 °C se obtiene la anhidrita insoluble (II) con tres formas diferentes: difícilmente soluble (producida entre 300 y 500 °C), insoluble (producida entre 500 y 700 °C) y el yeso de pavimentos (producido por encima de 700 °C). Por encima de 1.400 °C el sulfato cálcico se descompone en óxido de cal y dióxido de azufre [23]. En la Figura 2.5 se muestra un diagrama de fases en función del contenido de agua y la temperatura.

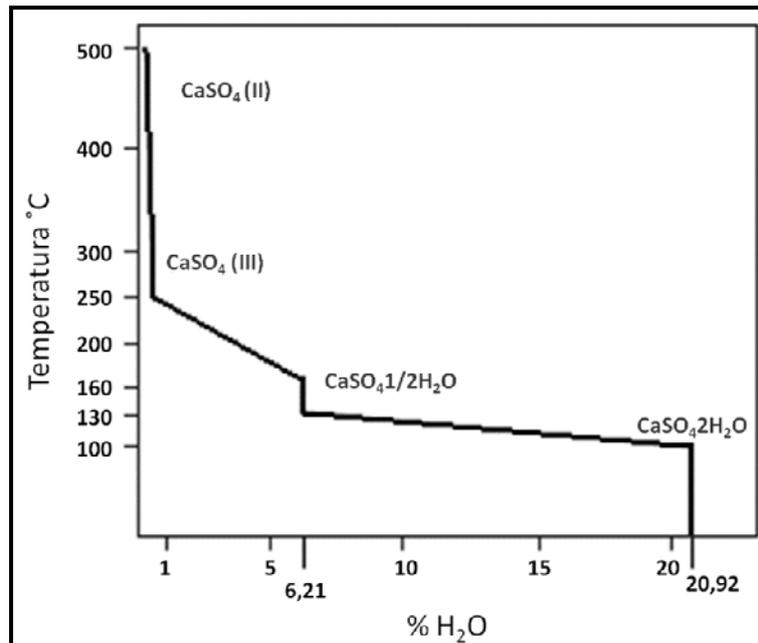


Figura 2.5 Diagrama de fases del sulfato de calcio en función del contenido de agua combinada y de la temperatura [23].

### 2.3.1 Mecanismos de hidratación del sulfato cálcico

El yeso en su estado natural se encuentra como un sulfato de calcio dihidratado, es decir, tiene dos moléculas de agua. En el proceso de calcinación pierde parte de esa agua, dependiendo de la temperatura a la que se someta. El endurecimiento del yeso se produce porque al contacto con el agua, el yeso comercial ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CaSO}_4$ ) recupera las partes de agua que perdió al momento de producirse la calcinación. Al recuperar estas moléculas de agua se forma nuevamente el mineral original [21].

#### Anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ )

Siervert et al. [25] propusieron para la anhidrita un mecanismo de hidratación basado en su tamaño de partícula y superficie específica. Postularon que al incrementar la superficie específica de las partículas de anhidrita el tiempo de hidratación disminuye, incrementando la formación de yeso.

Este modelo explica que al ponerse en contacto el agua con la anhidrita, esta se disuelve parcialmente haciendo a la disolución saturada en iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos iones son adsorbidos por la superficie de la anhidrita, dando una mayor superficie específica, el espesor de esta capa irá aumentando con el tiempo. En este momento habrá dos procesos; la migración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  hacia la disolución, y la interacción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  con la superficie de la anhidrita. Estos dos procesos se verán obstaculizados por la capa adsorbida. El espesor de esta capa irá creciendo de forma lenta hasta llegar a un punto límite donde se producirá una fisuración de la barrera. A partir de este instante las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  comenzarán una migración, hacia dentro y hacia fuera respectivamente, por las fisuras. Cuando hay la suficiente cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  e iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en la superficie de la anhidrita el yeso empieza a cristalizar. Cuando el tamaño de los cristales es suficientemente grande la cristalización del yeso se produce rápidamente. Al formarse, el yeso recubre las partículas que todavía existen de anhidrita haciendo que su hidratación sea muy difícil. En la Figura 2.6 se esquematiza este mecanismo de hidratación.

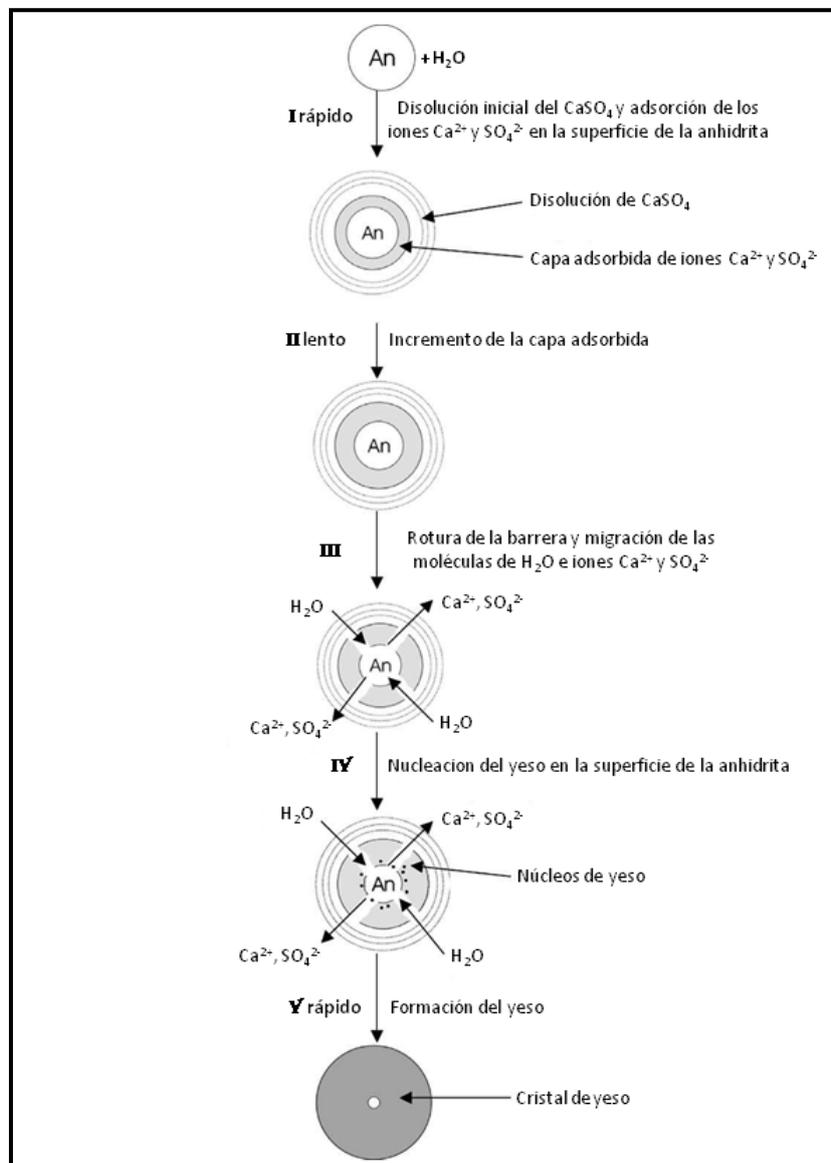


Figura 2.6 Mecanismo de hidratación para la anhidrita [25].

*Hemihidrato (CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O)*

Varios autores [31-35] coinciden en el mecanismo de hidratación que se produce para el sulfato cálcico hemihidratado. Cuando se pone en contacto con el agua el hemihidratado se disuelve formando una disolución saturada en iones Ca<sup>2+</sup> y en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esta disolución se convierte en supersaturada haciendo que el yeso empiece a cristalizar y crecer. Durante el periodo de inducción los iones de Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> son encapsulados dando lugar a la formación de núcleos de sulfato cálcico dihidratado. Este núcleo cuando adquiere un cierto tamaño de cristal comienza la cristalización. Esta cristalización estará afectada por diferentes parámetros; saturación de la disolución, impurezas, tipo de hemihidratado y su superficie específica, temperatura y relación agua/sólido.

La reacción de hidratación del sulfato cálcico hemihidratado tiene una cinética de reacción sigmoideal (Figura 2.7), donde se pueden apreciar tres zonas; un periodo de inducción, un periodo de aceleración y un periodo con una reacción muy lenta (final de la hidratación) [31].

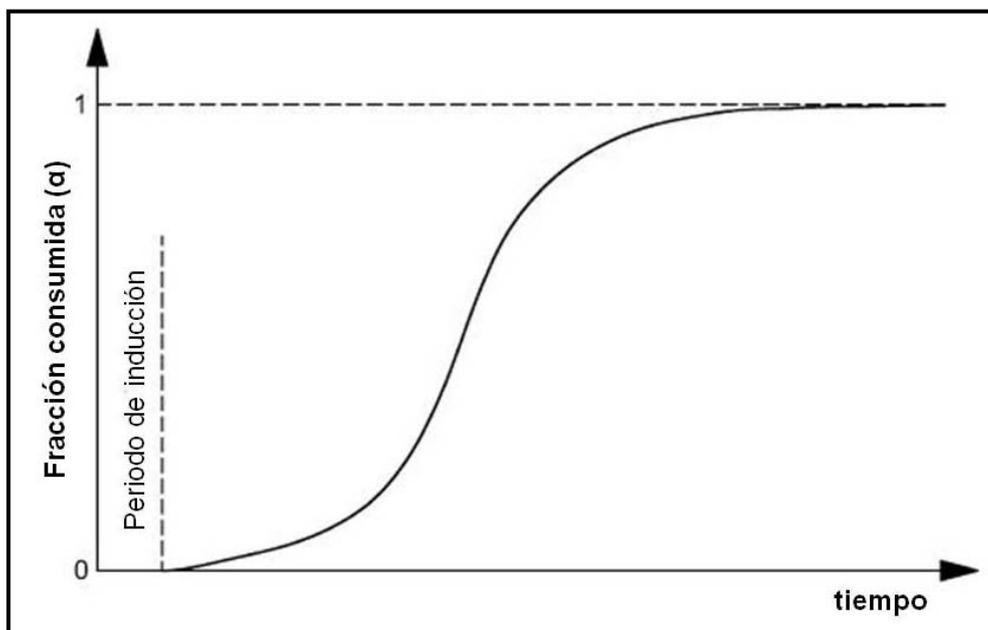


Figura 2.7 Esquema de la fracción de los hidratos del sulfato cálcico hemihidratado en función del tiempo mostrando una distribución sigmoideal [31].

El método más usado para describir una reacción sigmoideal es la ecuación de Avrami (ec. 2.10) que generalmente se aplica para los procesos de nucleación controlados [32-34].

$$\alpha = 1 - \exp(-at^m) \quad \text{ec. 2.10}$$

Donde  $\alpha$  es la fracción de hemihidratado consumido,  $t$  el tiempo y  $m$  depende del tiempo de formación de un nuevo cristal y de la tasa de crecimiento de un cristal individual. La ecuación de Avrami no contempla el periodo de disolución. Schiller [34] propuso otro mecanismo basado en la geometría de los cristales del hemihidratado y dihidratado, donde la relación de disolución del hemihidratado y la recristalización del dihidratado son proporcionales a las áreas específicas de los cristales.

Hand [32] comparó ambos métodos, el de Schiller y la ecuación de Avrami. Concluyó que para cierto rango de datos los dos métodos eran válidos ya que experimentalmente no hay pruebas que justifique el uso de un modelo en lugar del otro. Sin embargo Ridge [35] no valida la conclusión de Hand. Según este autor, Hand utiliza la ecuación de Avrami para generar una curva de hidratación teórica del sulfato cálcico hemihidratado y a continuación utiliza los datos obtenidos para poner a prueba la ecuación de Schiller. Pero en consecuencia la ecuación de Avrami no tiene validez en datos experimentales.

## 2.4 CEMENTOS COMPUESTOS

Debido a diferentes necesidades del mercado, es cada vez más frecuente la elaboración de cementos compuestos, dando origen a cementos a medida. Al mezclar distintos cementos o agregar adiciones a uno, se consigue mejorar propiedades necesarias para distintos sistemas constructivos.

Los sistemas ternarios basados en cemento Portland, cemento de aluminato de calcio y sulfato cálcico son usados como adhesivos para baldosas y compuestos autonivelantes. Estos materiales tienen como perfil de propiedades; rápido fraguado, rápido desarrollo de resistencias, evitan la conversión de los hidratos del CAC, altas propiedades hidrofílicas (proporcionando que las instalaciones estén listas antes) y una compensación de la retracción [37-39].

Estos sistemas presentan propiedades diferenciadas de los productos basados únicamente en el CP o CAC [40]. La microestructura desarrollada en estos sistemas es muy compleja debido a las múltiples fases que pueden encontrarse presentes. Trabajos previos de Amatheiu et al. [41] y Kighelman et al. [42], indican que la etringita es la fase predominante en estos sistemas ternarios. Lamberet [43] sugiere que los procesos de hidratación dependen de las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$ .

### 2.4.1 Sistemas binarios

Los sistemas binarios se han venido usando dentro del campo de los materiales de reparación. Así, las mezclas binarias de CP y CAC, presentan un fraguado rápido alcanzando unas resistencias altas en muy pocas horas, aunque estas disminuyen a largo plazo. Esta variación en el desarrollo de las resistencias dependerá del rango de composiciones usado. Por tanto se encontrarán desde tiempos de fraguado relativamente cortos a falsos fraguados [44]. El desarrollo de resistencia a compresión a primeras edades puede incluso llegar a ser mayor que las observadas para un CAC. A medida que pasa el tiempo las resistencias finales de los sistemas CP/CAC experimentan una disminución progresiva al reemplazar CAC por CP hasta alcanzar un mínimo, siendo este de menor valor que el observado para un CP puro [45].

En lo referente a las mezclas de C $\bar{S}$  y CAC, el yeso produce una aceleración del fraguado del CAC, y especialmente modifica los procesos de hidratación del CA y también del C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, constituyentes mineralógicos principales del CAC [46].

## 2.4.1.1 Sistemas CP/CAC

La principal características de los sistemas formados por CP y CAC es un rápido fraguado. En la Figura 2.8 se muestra la variación del tiempo de fraguado según varía el contenido de CP.

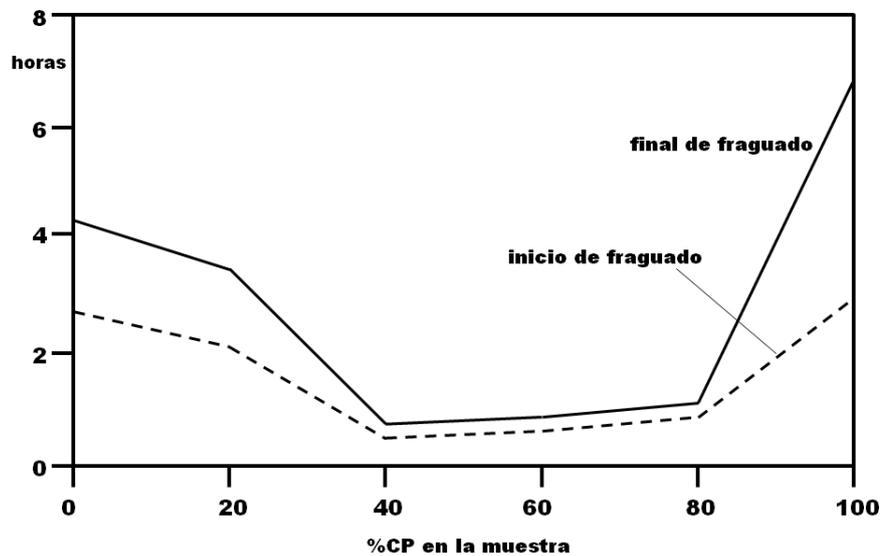


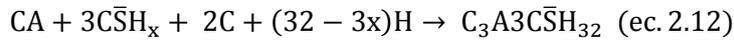
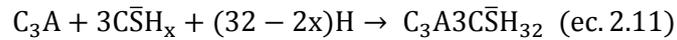
Figura 2.8 Variación del tiempo de fraguado en sistemas CP/CAC [13].

Este fenómeno es usado en la industria para producir morteros de fraguado rápido. El rango de composiciones que producen este proceso es muy variable y depende principalmente del tipo y contenido de sulfato que tenga el CP [13]. Así se necesitará más cantidad de CAC cuando el sulfato cálcico este presente como yeso o hemihidrato y menos cuando sea anhidrita [41]. La cantidad de CAC que se necesita para producir un fraguado rápido oscila entre el 20-50%. El tipo de CAC también influye, así cementos con altos contenidos de aluminato monocálcico, o que están más finamente molidos, pueden producir fraguados rápidos con menores adiciones de CAC [13]. Gawlicki et al. [47] confirmaron este comportamiento obteniendo tiempos de fraguado pequeños para composiciones con un 20-25% de CAC.

De acuerdo con Amathieu et al. [41] el mecanismo por el cual se producen estos fraguados tan rápidos en los sistemas CP/CAC se debe a la formación de etringita. Cuando se adiciona CAC, el aluminato monocálcico reacciona con el  $\bar{C}_5$  del CP para formar etringita. Esta se forma en el seno de la pasta en vez de formarse en la superficie del  $C_3A$ . Cuando una cantidad suficiente de CAC se adiciona, se produce un rápido fraguado, pero no se sabe si este es debido únicamente a la formación de etringita o también a la formación del  $C_4AH_{13}$  proveniente de la hidratación del  $C_3A$ , que en este caso estaría desbloqueada [48].

Gu, P. et. al. [49-51] realizaron diversos estudios por calorimetría de conducción donde muestran la complejidad de los mecanismos de hidratación y como pueden variar de forma radical cuando se varían las cantidades de CAC o de sulfato cálcico. Este autor también expone que la hidratación a edades tempranas de estos sistemas están dominados por la formación de etringita.

Por tanto la hidratación de los sistemas CP/CAC está regida a primeras horas por la formación de etringita por parte del C<sub>3</sub>A y del CA (ecuaciones 2.11 y 2.12). Dando lugar a tiempos de fraguado cortos.



Los sistemas CP/CAC con tiempos de fraguado cortos pueden llegar a desarrollar resistencias altas en pocas horas, pero estas pueden llegar a ser muy pobres a medida que pasa el tiempo, del orden de 5-10 MPa al cabo de varios días. Esto se puede deber al retraso en la hidratación de los silicatos. Sin embargo esto puede ser corregido con la incorporación de aditivos [13]. En la Tabla 2.4 se muestran las resistencias desarrolladas por diferentes sistemas CP/CAC a lo largo del tiempo en comparación con las desarrolladas por un CP y un CAC.

%CP	%CAC	3h	6h	1día	7días	28días
100	0	0	0	5	21	33
90	10	0,4	1	2	15	21
75	25	4	4	6	10	13
60	40	6	6	8	11	12
40	60	2	7	18	22	22
25	75	2	11	28	41	44
10	90	0	10	39	53	58
0	100	0	8	48	63	72

Tabla 2.4 Resistencia a compresión de hormigones de CP/CAC (MPa) [13].

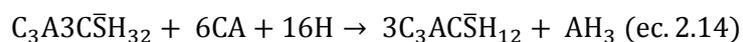
En este tipo de mezclas el retraso de la hidratación de los silicatos ha sido comprobado por diferentes autores [47,51]. En estos estudios se correlacionaba el retraso en la hidratación de los silicatos con desarrollos pobres de resistencias. El retraso se produce por un crecimiento de los cristales de etringita alrededor de los granos anhidros. Esta barrera hace que la hidratación de silicatos pase a ser un proceso de difusión, que es más lento que la hidratación normal. Cuando la etringita se transforma en fases AFm, esta barrera se rompe, haciendo que la hidratación se vuelva más rápida.

Los productos de hidratación que se obtienen en los sistemas CP/CAC, dependen del rango de composiciones que se utilice. Para porcentajes menores del 20% en CAC, el producto dominante es el C-S-H. La alúmina estará presente en forma de etringita, monosulfoaluminato de calcio o C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub>, dependiendo de la edad y la composición exacta del cemento. Para estas mezclas las fases metaestables del aluminato monocálcico (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> y CAH<sub>10</sub>) no se detectan. Mezclas ricas en CAC, con porcentajes menores del 20% para el CP, se obtendrán prácticamente los mismos productos de hidratación que un CAC puro. Entre estos dos extremos el desarrollo de los productos de hidratación es complejo, y se piensa que se pueden formar aluminosilicatos del tipo stratlingita (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) además de otros hidratos [13]. Este comportamiento fue confirmado por Gu et al. [51] en diferentes pastas de CP/CAC por DRX y SEM.

### 2.4.1.2 Sistemas CAC/C $\bar{S}$

Los sistemas compuestos por CAC/C $\bar{S}$  presentan como principal producto de hidratación la etringita, que tiene un gran contenido en agua ( $\approx 46\%$  en peso). La gran formación de etringita en estos sistemas, y alta capacidad de esta para retener agua, hace que estos sistemas se utilicen como productos de secado y endurecimiento rápido dentro de los materiales de construcción [13].

En cuanto los sólidos se ponen en contacto con el agua, las fases reactivas se disuelven, siguiendo la ecuación 2.13, hasta llegar a una saturación de la etringita, haciendo que esta precipite. Cuando todo el sulfato cálcico ha reaccionado, el CA seguirá reaccionando con la etringita para formar monosulfoaluminato de calcio, según la ecuación 2.14 [43]



Según algunos autores [52-53] el tipo de sulfato cálcico utilizado será un parámetro clave en la morfología y la distribución de los productos de hidratación. Así debido a las distintas velocidades de disolución de los distintos tipos de sulfato se tendrán dos situaciones [43]:

- i) CAC/ "C $\bar{S}$  rápido" (yeso o hemihidratado); En este caso, el sulfato cálcico se disuelve más rápido que el aluminato de calcio. Por tanto la solución es rica en Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y deficiente en Al<sup>3+</sup>. Se formarán cristales pequeños y en la superficie de los granos de CAC.
- ii) CAC/ "C $\bar{S}$  lento" (anhidrita); El sulfato cálcico presenta una velocidad de disolución menor que el aluminato de calcio. Por tanto la solución es pobre en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dando lugar a cristales de etringita en forma de agujas delgadas de gran longitud.

### 2.4.2 Sistemas ternarios

En este sistema ternario hay dos áreas que cubren la mayor parte de las aplicaciones actuales (Figura 2.9). Los sistemas que se encuentran dentro de la zona 1 se usan cuando se necesitan tiempos de fraguado rápido y cinéticas de endurecimiento moderado. En general se utilizan en albañilería y en reparaciones menores. Las composiciones que se encuentran en esta área, pero son más ricas en CAC y C $\bar{S}$  (zona a) se caracterizan por presentar un mejor perfil de endurecimiento y compensación de la retracción. Los sistemas que se encuentran en la zona 2, son morteros muy demandados y presentan cinéticas de endurecimiento rápido, capacidad de auto-secado y variaciones de volumen controladas. La mayoría de las soleras auto-niveladas, adhesivos de alta tecnología para baldosas y morteros de reparación rápida, se basan en esta tecnología [43].

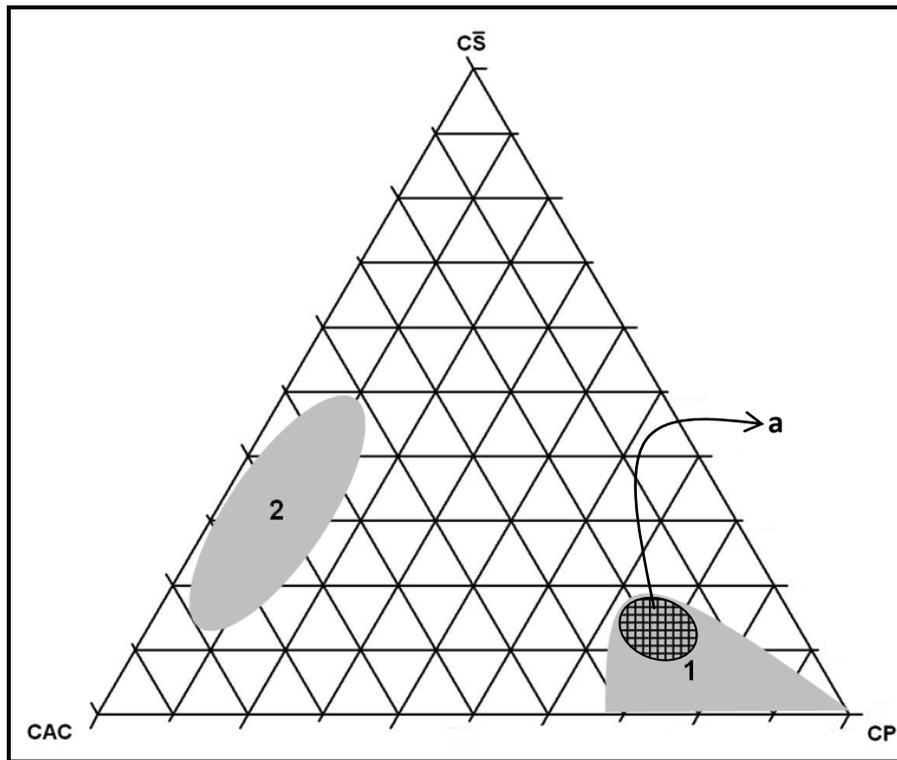


Figura 2.9 Areas de composición para aplicaciones usuales en los sistemas CP/CAC/C $\bar{3}$ S.

No obstante las aplicaciones de estos sistemas están acotadas, en los materiales de construcción, a su uso en interiores debido a ciertos problemas de durabilidad. Los daños que se producen se deben fundamentalmente a fenómenos de expansión. Algunos estudios [43,54] han comprobado que estos son realmente graves si las mezclas presentan un elevado contenido de sulfatos. Estos estudios mostraron que la destrucción por expansión varía dependiendo de la composición de las mezclas, así unas se desintegraron, otras sufrieron grietas y otras se mantuvieron integra.

Estos sistemas aportarán una formación extra de etringita y retrasarán los procesos de hidratación de los silicatos. En cuanto a la composición y microestructura de los productos de hidratación estarán definidos por las composiciones iniciales de las mezclas [45]. Estudios recientes [7,43,54,55] defienden que los mecanismos de hidratación dependen de las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{3}$ S.

Dentro de estos sistemas, los procesos químicos presentes en la hidratación de los cementos por separado, pueden verse magnificados. Odler [56] demostró por medio de técnicas de análisis térmico (ATD) que los iones sulfato provenientes del yeso pueden quedar adsorbidos por el gel C-S-H, este hecho podría ser relacionado con la expansión de pastas en aquellas mezclas con un alto contenido en sulfato cálcico y un bajo contenido en CA y C $\bar{3}$ A. Esta adsorción es reversible y fue confirmada por Courault [57].

Lamberet [43] comprobó el retraso de la hidratación de los silicatos en estos sistemas ternarios. Expuso que en sistemas ricos en CP, existe una disminución en la hidratación de estos a medida que la mezcla se hace más rica en CAC, viéndose reducido con el tiempo. Gu et al. [51] sugieren que este retraso se debe a la formación de una capa de difusión alrededor de los granos anhidros. Minard [58] postula que el retraso en la hidratación de los silicatos, se debe a una variación en el crecimiento del gel C-S-H. Este crecimiento dependería de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución. Así para concentraciones bajas, existirían varios puntos de nucleación que crecerían alrededor de los granos anhidros, quedando esta cubierta rápidamente. De esta forma el proceso de hidratación se convertirá en un proceso de difusión.

Los sistemas ricos CAC/ $\text{C}\bar{\text{S}}$  producen precipitación de etringita e hidróxidos de aluminio. La adición de CP, baja los contenidos de hidróxidos de aluminio, pero no modifica los procesos de hidratación. Sin embargo, los procesos de hidratación se vuelven más complejos cuando la cantidad de sulfato cálcico baja y el CP es incluido en la mezcla. Fases del tipo  $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$  parecen ser los mayores productos de hidratación y la stratlingita también es detectada [43].

En cuanto a su durabilidad, estos sistemas presentan diferentes comportamientos, dependiendo de las mezclas que se utilicen. Así los sistemas ricos en CP desarrollan mejores resistencias a la carbonatación que los sistemas ricos en CAC/ $\text{C}\bar{\text{S}}$ . Dentro de estos sistemas los que contiene mayor proporción de portlandita tiene un mejor comportamiento. Las mezclas ricas en CAC/ $\text{C}\bar{\text{S}}$  presentan una mayor resistencia a medios ácidos. Esto es debido a la presencia del  $\text{AH}_3$ , que se cree que actúa como una barrera de difusión. La relación a/c también juega un papel importante, así para relaciones a/c bajas se presenta una mayor resistencia a la erosión [43].

## 2.5 MECANISMOS DE VARIACION DIMENSIONAL

Estos procesos suelen estar asociados a expansiones debidas a sulfatos. Los materiales hidráulicos con un alto contenido en sulfato cálcico tienden a expandir a lo largo de su hidratación. También cuando son expuestas a aguas con sulfatos u otros agentes, se pueden producir estas expansiones llegando a provocar la fisuración del material. Estas expansiones sulfáticas son debidas principalmente a la formación de la etringita.

### 2.5.1 Etringita

La etringita,  $\text{C}_3\text{A}3\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ , perteneciente a las fases AFt es importante a primeras edades en la hidratación del CP [59]. La etringita cristaliza en el sistema hexagonal, consiste en cuatro columnas cargadas positivamente paralelas a los ejes del prisma. Entre las columnas existen canales donde se sitúan el anión  $\text{SO}_4^{2-}$  y el agua con la composición  $[(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{6-}$ . Cada columna con la fórmula empírica  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ , es una cadena de poliedros alternativos, uno de aluminio y tres de calcio. Mientras el calcio está coordinado con cuatro moléculas de agua y cuatro iones hidroxilo, el aluminio está ligado a seis hidroxilos [2]. En la Figura 2.10 se presenta una aproximación de su estructura.

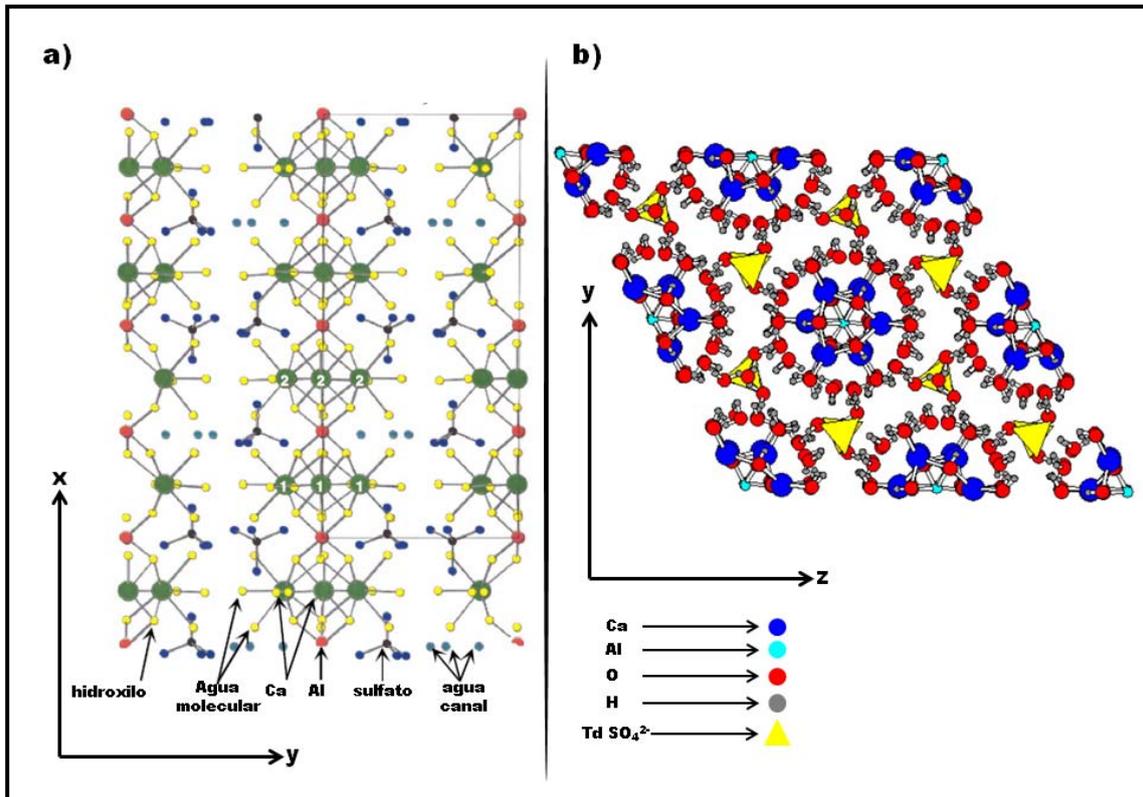


Figura 2.10 Estructura de la etringita.

(a) Proyección XY de las columnas con agua y sulfatos en los canales [60]

(b) Proyección YZ del plano con columnas paralelas [61]

### 2.5.2 Formación de etringita

Hansen [62] propuso un mecanismo topoquímico para la formación de la etringita. La etringita se forma por la reacción del C<sub>3</sub>A o el CA con sulfato cálcico. La celda del C<sub>3</sub>A cúbico (Figura 2.11), con grupo espacial Pa-3, contiene ocho anillos Al<sub>16</sub>O<sub>18</sub><sup>18-</sup> de seis tetraedros interconectados por átomos de carbono. La estructura cristalina del CA es monoclinica con un grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, hecha por un esqueleto de tetraedros de AlO<sub>4</sub> con átomos de Ca en intervalos. La estructura de la etringita es trigonal con un grupo espacial P-31c [63]. Obviamente existe una gran diferencia entre la estructura cristalina de la etringita y las fases aluminatos que se encuentran en los cementos anhidros (C<sub>3</sub>A y CA). Esta razón, según Min y Mingshu [64], es suficiente para invalidar esta teoría. La gran discrepancia entre las estructuras haría la reacción termodinámicamente muy difícil a temperatura ambiente.

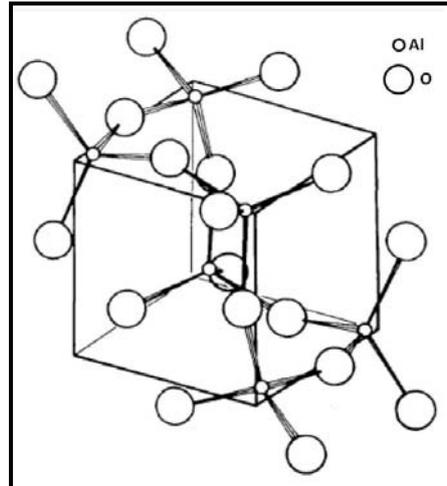
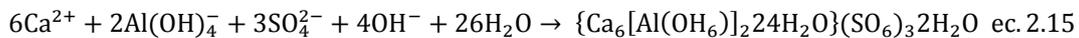


Figura 2.11 Estructura del C<sub>3</sub>A cúbico [2].

Otros autores [64] indican que la interacción de moléculas polares de H<sub>2</sub>O y/o OH<sup>-</sup> con los aluminatos forman compuestos intermedios (-Al-O···H-O-H y -Ca···OH<sub>2</sub>). Estos crean una lámina alrededor de los granos anhidros. Estos nuevos enlaces debilitan los enlaces Ca-O y Al-O llegando a romperlos. En ese momento se generan principalmente Ca<sup>2+</sup> y Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> en los poros de la pasta de cemento [65]. El sulfato cálcico al ponerse en contacto con el agua produce iones Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Los iones OH<sup>-</sup> presentes en los poros de la pasta de cemento pueden llegar a disolver cualquiera de los álcalis presentes en el clínker (C<sub>3</sub>A, CA o C<sub>3</sub>S). Cuando la solución del poro esta sobresaturada con respecto a la etringita, esta empieza a precipitar:



El producto de solubilidad de la etringita es bajo ( $K_{\text{ett}}=4,9\cdot 10^{-44}$ ). El grado de nucleación y crecimiento de los cristales depende del coeficiente de saturación  $\beta$ . Este está relacionado con la actividad de los iones y con el producto de solubilidad:

$$\beta = (a_{\text{Ca}^{2+}})^6 \cdot (a_{\text{Al(OH)}_4^-})^2 \cdot (a_{\text{SO}_4^{2-}})^3 \cdot (a_{\text{OH}^-})^4 / K_{\text{ett}} \quad \text{ec. 2.16}$$

La precipitación ocurre cuando  $\beta > 1$ , indicando que la precipitación depende fuertemente de la concentración de calcio en la disolución así como del pH [2].

En la estabilidad de la etringita juegan un papel muy importante las moléculas de agua que están en su estructura. Zhou y Glasser [60,66] estudiaron la descomposición de la etringita bajo diferentes temperaturas y presiones, encontrando varios estados. En un primer estado se pierde agua pasando de 32 moléculas de agua a 30 por unidad. Seguidamente se irían perdiendo moléculas de agua, con la consiguiente pérdida de cristalinidad hasta llegar a un estado amorfo donde se tienen de 11 a 13 moléculas de H<sub>2</sub>O por celda unidad. Este proceso es reversible, y se puede recuperar la cristalinidad cuando se rehidrata la etringita.

Dentro de la estructura de la etringita se pueden producir sustituciones de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . Diferentes parámetros pueden influir en la velocidad y cantidad de sustitución. La miscibilidad del Fe es más baja que la del Al pero una temperatura elevada bajará esta diferencia. En contra un pH elevado hará que la movilidad del Fe sea más reducida [67]. La fase formada con  $\text{Fe}^{3+}$  tiene unos parámetros de celda ( $a=1,1182 \text{ nm}$   $b=2,2008 \text{ nm}$ ) diferentes a los de la etringita ( $a=1,123 \text{ nm}$   $b=2,150 \text{ nm}$ ) [2] pudiéndose distinguir por DRX.

También es estable un carbonato análogo con una estructura similar a la etringita,  $\text{C}_3\text{A}3\bar{\text{C}}\text{H}_{32}$ . El carbonato puede reemplazar al sulfato de la etringita dando una solución sólida  $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CO}_3)_x]_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Glasser [68] propuso un diagrama de estabilidad para las estructuras basadas en la etringita (Figura 2.12) a  $20^\circ\text{C}$ . Pöllmann et al. [69] comprobaron que hasta dos tercios de  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden ser sustituidos por  $\text{CO}_3^{2-}$  y con el incremento de  $\text{CO}_3^{2-}$  la red cristalina de la etringita se modifica decreciendo el parámetro c pudiendo ser distinguible a través de DRX.

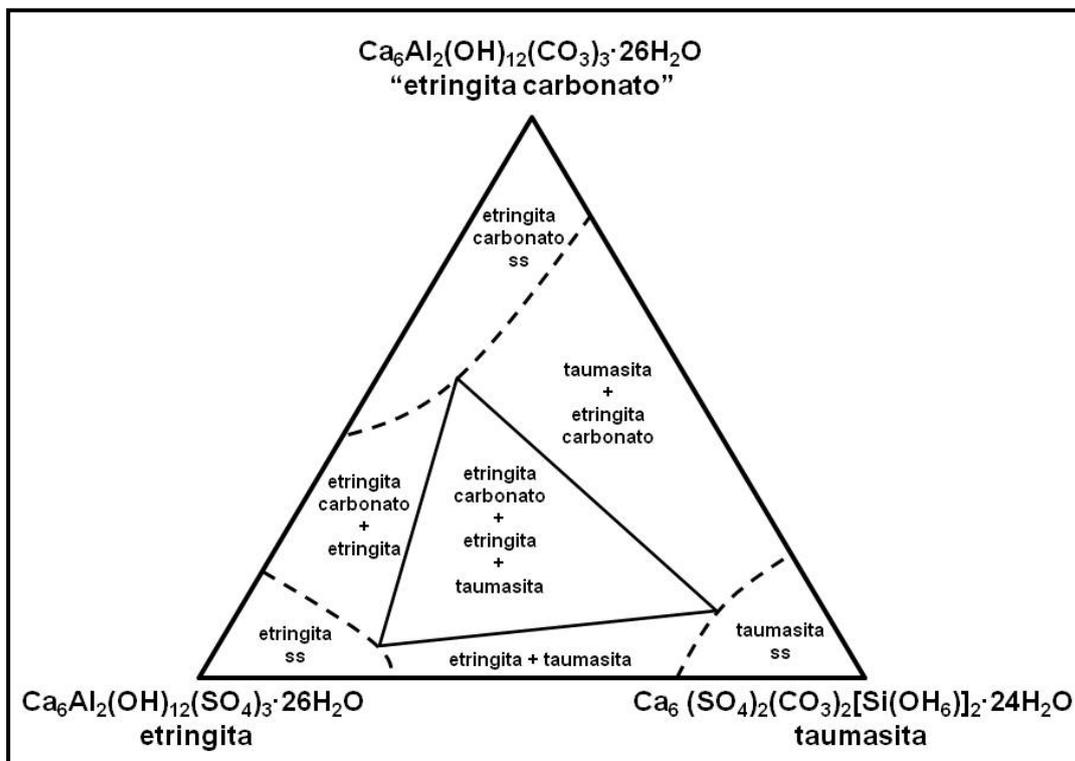


Figura 2.12 Diagrama de estabilidad para estructuras basadas en la etringita a  $20^\circ\text{C}$  [68].

### 2.5.3 Mecanismos de expansión

Se han propuesto diversas teorías para tratar de explicar los mecanismos que envuelven la formación de etringita y la variación longitudinal que se produce en las pastas de cemento. Así existe la teoría de crecimiento cristalino, esta postula que la expansión se produce por el crecimiento de los cristales de etringita. Este crecimiento se podría dar tanto en la superficie de las partículas que producen etringita (aluminatos) o en el seno de la disolución cementante dando una presión de cristalización que se traduce en fuerzas expansivas. Otra es la teoría de entumecimiento donde se expone que la expansión es debida a la adsorción de agua por parte de la etringita. Esta adsorción provocaría un aumento de volumen dando lugar a una “etringita coloidal”.

#### 2.5.3.1 Teoría de crecimiento cristalino

Esta teoría explica que la expansión producida por la formación de etringita se debe al crecimiento de los cristales. Los cristales al ir aumentando su tamaño desplazarían a otras fases que se encontrasen en la disolución [70]. Nakumara et al. [71] estudiaron la expansión debida a la formación de etringita en sistemas formados por  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $Ca(OH)_2$  y  $Ca_2SO_4$ . Concluyeron que la expansión se debía a la cristalización de pequeñas partículas de etringita sobre la superficie del  $C_4A_3\bar{S}$ . Otros autores [72] señalan que la expansión no se relaciona con la cantidad de etringita formada sino con el tamaño de esta. Así se producirá una mayor expansión cuando los cristales formados sean más pequeños, debido a que se genera una mayor presión de cristalización.

Odler [73-74] postula que la presión de cristalización que produce la expansión, se debe a una reacción topoquímica y/o a un crecimiento orientado de la etringita. Además da un papel importante a la fase reactiva que proporciona el  $Al^{3+}$  en la reacción. Así la velocidad de disolución del  $Al^{3+}$  en la fase reactiva controlará la velocidad de la reacción de formación de etringita. Por tanto la capacidad de la etringita para provocar expansiones será diferente en pastas hechas con diferentes aluminatos. Así encontraron, para cantidades similares de etringita, mayores expansiones para pastas realizadas con  $C_3A$  que pastas realizadas con  $C_4AF$  (Figura 2.13). Por tanto las mayores expansiones se darían en aquellos sistemas donde existiese una mayor cantidad de etringita formada topoquímicamente con un crecimiento orientado de los cristales.

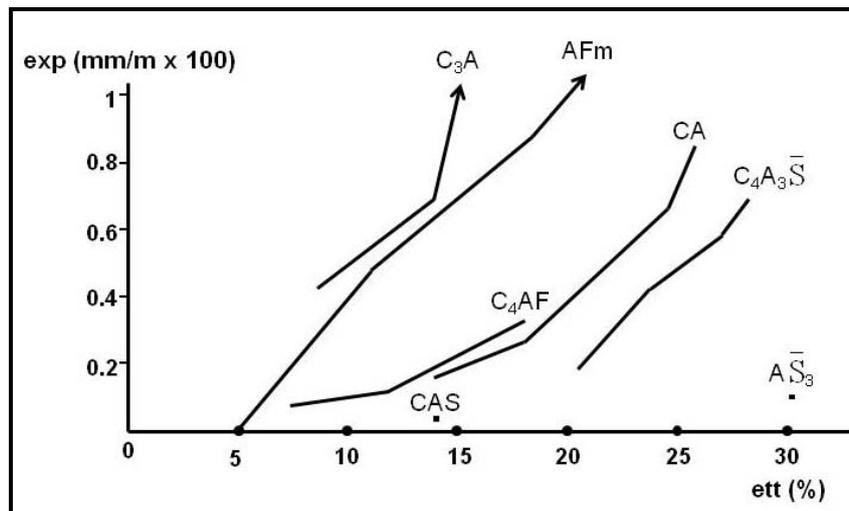


Figura 2.13 Expansiones en función de la etringita formada para diferentes fases de aluminatos [73].

### 2.5.3.2 Teoría de entumecimiento

Esta teoría propuesta por Mehta [75-76] expone que la expansión se debería a una adsorción de moléculas de agua por parte de la etringita. La etringita se formaría por medio de un mecanismo de disolución en el seno del cemento. Si hubiera una saturación de  $\text{Ca(OH)}_2$  en el medio la velocidad de hidratación de los aluminatos descendería. Este hecho llevaría a que la etringita creciese de forma coloidal. Esta forma de crecimiento dotaría a los cristales de etringita de una gran superficie específica que adsorberían grandes cantidades de agua. De esta forma se producirían grandes presiones que darían como resultado fenómenos de expansión. Si por el contrario no hubiese presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  la velocidad de hidratación de los aluminatos no se modificaría dando lugar a cristales de etringita más grandes. Estos cristales al tener una superficie específica menor absorberían menos cantidades de agua produciendo unas expansiones menores. En la figura 2.14 se muestran imágenes SEM donde se pueden ver las diferencias de tamaño en los cristales de etringita, formados con y sin  $\text{Ca(OH)}_2$  obtenidos por Mehta.

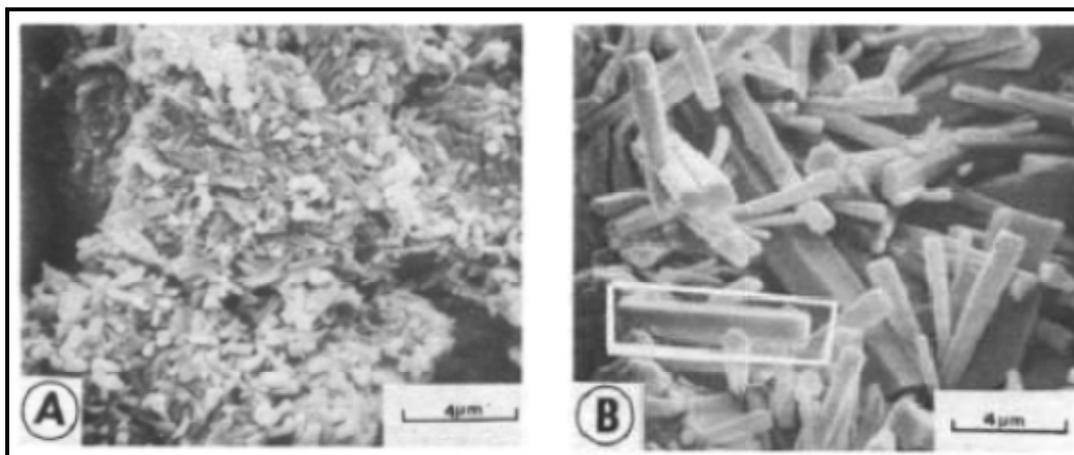


Figura 2.14 Imágenes SEM de cristales de etringita obtenidos por Mehta [75].  
 A: 24h de hidratación en presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$   
 B: 24h de hidratación en ausencia de  $\text{Ca(OH)}_2$

Min y Mingshu [64] expusieron otra teoría que intenta unificar las anteriores, aunque daban más importancia a la teoría del crecimiento cristalino. Postulan que la formación de etringita se produce por un proceso de disolución/precipitación. Los cristales de etringita se formarían tanto en los poros de la disolución, donde hay una gran concentración de iones hidroxilo, como en el seno de la disolución, donde la concentración de iones hidroxilo es menor. La expansión se produciría por la suma de dos fenómenos. Una presión de cristalización generada por el crecimiento de los cristales de etringita. Así como por una presión de adsorción debida a una gran cantidad de agua en los cristales más pequeños de etringita. También exponen que la distribución de los cristales de etringita en las pastas de cemento influirá en las expansiones que se produzcan. Si los cristales se concentran en la superficie de la fase que proporciona el Al, la expansión por la etringita producida será mayor. En cambio si estos se reparten por la interfase de los granos que contienen Al, los poros y el seno de la disolución, la etringita producirá expansiones leves o incluso no se producirá este fenómeno.

## 2.6 REFERENCIAS

- [1] ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. (2000) Norma Española: UNE-EN 197-1:2000/A3:2008. Cemento, Parte I: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. Madrid: AENOR.
- [2] Taylor, H.F.W. *"Cement Chemistry"* Ed. Academic Press London (1990).
- [3] Sanjuán, M. A., Chinchón, J.S. *"El cemento Portland. Fabricación y expedición"* Publicaciones Universidad de Alicante (2004).
- [4] Kirchheim, A. P., de Souza, R. B., Gobbo, L. A., Dal Molin, D.C., Monteiro, P.J.M., Cincotto, M. A. *"Analysis of cubic and orthorhombic C<sub>3</sub>A hydration in the presence and absence of gypsum"* Proceedings of XIII International Congress on the Cement Chemistry Madrid (2011).
- [5] Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livistong, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.F. *"Mechanisms of cement hydration"* Cement and Concrete Research 41(12):1208-1223 (2010).
- [6] Odler, I. *"Lea's Chemistry of cement and concrete"* Ed. Elsevier Science & Technology Books chapter "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement" pag. 241-293 (2004).
- [7] Kighelman, J. *"Hydration and structure development of ternary binder system as used in selflevelling compounds"* These no. 3777, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Switzerland. 2007.
- [8] Bye, G. C. *"Portland Cement"* Thomas Telford edition. Second edition. (1999).
- [9] Bensted, J. and Barnes, P. *"Structure and Performance of cements"* Applied Science. Second edition (2002).
- [10] Scrivener, K.L. *"The development of microstructure during the hydration of Portland cement"* University of London (1984).
- [11] Chinchón, S., Sanjuán, M.A. *"El cemento de aluminato de calcio y sus prefabricados"* Publicaciones Universidad de Alicante (2008).
- [12] Neville, A. *"High Alumina Cement"* Concrete Ed. The Construction Press Ltd. (1975).
- [13] Scrivener, K., Capmas, A. *"Lea's Chemistry of cement and concrete"* Ed. Elsevier Science & Technology Books, capítulo "Calcium aluminate cements" pag. 713-782 (2004).
- [14] ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. (2006) Norma Española: UNE-EN 14647:2006. Cemento de aluminato de calcio. Composición, especificaciones y criterios de conformidad. Madrid: AENOR.
- [15] Locher, F.W. *"Cement: principles of production and use"* Verlag Bau + Technik GmbH Düsseldorf (2006).
- [16] Rivas, J., De Aza, A., Turrillas, X., Pena, P. *"Hidratación de los cementos de aluminato de calcio (Parte I)"* Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 42(5):269-276 (2003).

- [17] Cong, X.D., Kirkpatrick, R.J. "Hydration of calcium aluminate cements - a solid-state Al-27 NMR-study" *Journal of the American Ceramic Society* 76(29):409-416 (1993).
- [18] Rashid, S., Turrillas X. "Hydration kinetics of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  using synchrotron energy-dispersive diffraction" *Thermochimica Acta* 302(1-2):25-34 (1997).
- [19] Rashid, S., Barnes, P., Turrillas, X. "The rapid conversion of calcium aluminate cement hydrates, revealed by synchrotron energy-dispersive diffraction" *Advances in Cement Research* 4(14):61-67 (1991).
- [20] Rashid, S., Barnes, P., Turrillas, X. "Conversion of calcium aluminate cement hydrates reexamined with synchrotron energy-dispersive diffraction" *Journal of Materials Science Letters* 13(17):1232-1234 (1994).
- [21] Hand, R.J. "Calcium sulphate hydrates: a review" *British Ceramic Transactions* 96(3):116-120 (1996).
- [22] Follner, F., Wolter, A., Preusser, A., Indris, S., Silber, C., Follner, H. "The setting behaviour of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  as a function of crystal structure and morphology" *Crystal Research and Crystal Technologic* 37(10): 1075–1087 (2002).
- [23] Chang, L., Howie, R.A., Zussman, J. "Non-silicates : sulphates, carbonates, phosphates, halides" 2<sup>a</sup> Ed. London: The Geological Society (1996).
- [24] Bushuev, N. N., Borisov, V. M. "Water of Crystallisation in the  $\text{CaSO}_4[\text{H}_2\text{O}]_{0.67}$  and  $\text{CaSO}_4[\text{H}_2\text{O}]_{0.5}$  Structures" *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 27:344-347 (1982).
- [25] Sievert, T., Wolter, A., Singh, N.B. "Hydration of anhydrite of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ ) in a ball mill" *Cement and Concrete Research* 35(4):623-630 (2005).
- [26] Vellmer, C., Middendorf, B., Singh, N. B. "Hydration of  $\alpha$ -hemihydrate in the presence of carboxylic acids" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 86(3):721-726 (2006).
- [27] Solberg, C., Hansen, S. "Dissolution of  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and precipitation of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  A kinetic study by synchrotron X-ray powder diffraction" *Cement and Concrete Research* 31(4):641-646 (2001).
- [28] Mikhail, R.Sh., Malek, R.I.A. "Microstructure of hardened gypsum pastes" *Journal of applied chemistry and biotechnology* 21(10):277 (1971).
- [29] Ridge, M.J., King, G.A., Molony, B. "Reconsideration of a theory of setting of gypsum plaster" *Journal of applied chemistry and biotechnology* 22(10):1065 (1972).
- [30] Schiller, K. "Course of hydration - Practical importance and theoretical interpretation" *Journal of applied chemistry and biotechnology* 24(7):379-385 (1974).
- [31] Singh, N.B., Middendorf, B. "Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization" *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53(1):57-77 (2007).

- [32] Hand, R.J. *"The kinetics of hydration of calcium sulphate hemihydrate: A critical comparison of the models in the literature"* Cement and Concrete Research 24(5):885-895 (1994).
- [33] Combe, E. C., Smith, D. C., Braden, M. *"Kinetics of hydration of autoclaved calcium sulphate hemihydrate"* Journal of Applied Chemistry 20(9):287-292 (1970).
- [34] Schiller, K. *"Mechanism of re-crystallisation in calcium sulphate hemihydrate plasters"* Journal of Applied Chemistry 12(3):135-144 (1962).
- [35] Ridge, M.J. *"A discussion of the paper: "The kinetics of hydration of calcium sulphate hemihydrate: A critical comparison of the models in the literature" by R.J. Hand"* Cement and Concrete Research 25(1):224 (1995).
- [36] Onishi, K., Bier, T.A. *"Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments"* Cement and Concrete Research 40(7):1034-1040 (2010).
- [37] Sang, G.C., Liu, J.P. *"Study of properties of Portland and aluminate cementitious composited grouting material"* Materials Research Innovations 14(3):200-205 (2010).
- [38] De Gasparo, Herwegh, A.M., Zurbriggen, R., Scrivener, K. *"Quantitative distribution patterns of additives in self-leveling flooring compounds (underlayments) as function of application, formulation and climatic conditions"* Cement and Concrete Research 39(4):313-323 (2009).
- [39] Maier, S. *"Ternary system: Calcium Aluminate cement-Portland cement-Gypsum"* Proceedings Calcium Aluminate Cements: Centenary Conference Avignon (2008).
- [40] Lamberet, S., Amathieu, L., Scrivener, K. *"Microstructure development of binders based on calcium aluminate cement, calcium sulfate and portland cement"* Proceedings Calcium Aluminate Cements: Centenary Conference, Avignon (2008).
- [41] Amathieu, L., Bier, A., Scrivener, K. *"Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition"* Proceedings International Conference on Calcium Aluminate Cement, Edinburgh (2001).
- [42] Kighelman, J., Scrivener, K., Zurbriggen, R. *"Effect of the mix binder system on the hydration of self-leveling compounds"*. Proceedings 16th international conference on building materials, Weimar (2006).
- [43] Lamberet S. *"Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate"* These N° 3151, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Switzerland (2005).
- [44] Lea, F.M. *"The Chemistry of cement and concrete"* 3rd ed., Edward Arnold, London (1970).
- [45] Fernández, L., Torréns, D., Martínez-Ramírez, S., Fernández, P. *"Mezclas ternarias basadas en cemento Portland, cemento de aluminato de calcio y sulfato cálcico"* Cemento y Hormigón nº943 (2011).

- [46] Miller, D.G. "Concrete" nº 4-alumina cements and sulfate water, Ed. Cement Mill, Univ. of Minnesota pag.29-31 (1926).
- [47] Gawlicki, M., Nocuń-Wczelik, W., Bąk, Ł. "Calorimetry in the studies of cement hydration" Journal of Thermal Analysis and Calorimetric 100(2):571–576 (2010).
- [48] Bayoux, J.P., et al. "Shotcrete- Understanding of the hydration process of mixes containing CAC and OPC and proposal for a simple rheological characterization" Shotcrete for underground support VII pag. 208-216 (1995).
- [49] Gu, P., and Beaudoin, J.J. "A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement high alumina cement pastes" Journal of Materials Science 32(7):3875-3881 (1997).
- [50] Gu, P., Fu, Y., Xie, P., Beaudoin, J.J. "A Study of the Hydration and Setting Behavior of OPC-HAC Pastes" Cement and Concrete Research 24(4):682-694. (1994).
- [51] Gu, P., Beaudoin, J.J., Quinn, E.G., Myers, R.E. "Early strength development and hydration of ordinary Portland cement calcium aluminate cement pastes" Advanced Cement Based Materials 6(2):53-58. (1997).
- [52] Pourchet, S., Regnaud, L., Perez, J.P., Nonat, A. "Early C<sub>3</sub>A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate" Cement and Concrete Research 39(11):989-996 (2009).
- [53] Minard, H., Garrault, S., Regnaud, L., Nonat, A. "Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum" Cement and Concrete Research 37(10):1418-1426 (2007).
- [54] Giroud, G. "Expansion des mélanges ternaires (PC/CAC/C $\bar{S}$ )" Diploma project École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Suiza 2005.
- [55] Mathur, P.C. "Study of cementitious materials using transmission electron microscopy". These École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Suiza 2007.
- [56] Odler, I. "Interaction between gypsum and the C-S-H phase formed in C<sub>3</sub>S hydration" Proceedings of 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, pag. 493-495, Paris (1980).
- [57] Courault, A.C. "Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes: étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes" PhD thesis, Université de Bourgogne. (2000).
- [58] Minard, H. "Etude intégrée des processus d'hydratation de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A-sulfates-alcalins" PhD thesis, Université de Bourgogne (2003).
- [59] Komatsu, R., Mizukoshi, N., Makida, K., Tsukamoto, K. "In-situ observation of ettringite crystals" Journal of Crystal Growth 311(3):1005–1008 (2009).
- [60] Zhou, Q., Lachowski, E.E., Glasser, F.P. "Metaettringite, a decomposition product of ettringite" Cement and Concrete Research 34(4):703-710 (2004).

- [61] Clark S.M., Colas, B., Kunz, M., Speziale, S., Monteiro, P.J.M. "Effect of pressure on the crystal structure of ettringite" *Cement and Concrete Research* 38(1):19-26 (2008).
- [62] Hansen, W.C. "A discussion of the paper "scanning electron micrographic studies of ettringite formation," by P.K. Mehta" *Cement and Concrete Research* 6(4):595-596 (1976).
- [63] Lea, F.M. "The chemistry of cement and concrete" Ed. Edward Arnold 3<sup>rd</sup> ed. London (1970).
- [64] Min, D., Mingshu, T. "Formation and expansion of ettringite crystals" *Cement and Concrete Research* 24(1):119-126 (1994).
- [65] Reardon, E.J. "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems" *Cement and Concrete Research* 20(2):175-192 (1990).
- [66] Zhou, Q., Glasser, F.P. "Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C" *Cement and Concrete Research* 31(9):1333-1339 (2001).
- [67] Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., Kretschmar, R. "Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ( $Ca_6[Al_{1-x}Fe_x(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ )" *Cement and Concrete Research* 39(6):482-489 (2010).
- [68] Glasser, F.P. "The stability of ettringite. In internal sulfate attack and delayed ettringite Formation" (K.L. Scrivener and J.P. Skalny, eds.). pag. 43-63, RILEM: Villars, Suiza (2002).
- [69] Pöllmann, H., Kuzel, H. J., Wenda, R. "Solid solution of ettringites part I: incorporation of OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·32H<sub>2</sub>O" *Cement and Concrete Research* 20(6):941-947 (1990).
- [70] Budnikov, P.P., Kravchenko, I.V. "Expansive cement" Proceedings of V International Symposium of the Chemistry of Cement Tokio (1968).
- [71] Nakumara, T., Sudoh, G., Akaiwa, S. "Mineralogical composition of expansive cement clinker rich in SiO<sub>2</sub> and its expansibility" Proceedings of V International Symposium of the Chemistry of Cement Tokio (1968).
- [72] Okusima, M., Kondo, R., Muguruma, H., Ono, Y. "Development of expansive cement with calcium sulphoaluminous cement clinker" Proceedings of V International Symposium of the Chemistry of Cement Tokio (1968).
- [73] Odler, I., Gasser M. "Mechanism of sulfate expansion in hydrated portland-cement" *Journal of the American Ceramic Society* 71(11):1015-1020 (1988).
- [74] Odler, I., Colán-Subauste, J. "Investigations on cement expansion associated with ettringite formation" *Cement and Concrete Research* 29(5):731-735 (1999).
- [75] Mehta, P.K. "Mechanism of expansion associated with ettringite formation" *Cement and Concrete Research* 3(1):1-6 (1973).

[76] Mehta, P.K., Hu, F. *“Further evidence for expansion of ettringite by water adsorption”* Journal of the American Ceramic Society 61(3-4):179-181 (1978).

[77] Mehta, P.K., Wang, S. *“Expansion of ettringite by water adsorption”* Cement and Concrete Research 12(1):121-122 (1982).



## MATERIALES Y METODOS

### 3.1 MATERIALES CEMENTANTES

#### 3.1.1 Materiales de partida

Los materiales de partida usados en este trabajo fueron un cemento Portland Tipo I 52,5 R, un cemento de aluminato de calcio denominado comercialmente como “Electroland” de cementos Molins y sulfato cálcico comercial de la casa Algiss. La composición química de los cementos se analizó por medio de FRX (Tabla 3.1).

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CP	63,25	19,56	5,04	3,50	1,96	0,22	0,75	0,04	3,00	0,06
CAC	36,54	4,83	40,55	15,50	0,50	1,68	0,05	0,02	0,10	0,09

Tabla 3.1 Composición química de los materiales de partida.

Los dos cementos y el sulfato cálcico fueron analizados mediante FTIR y DRX para verificar su composición mineralógica (Figuras 3.1 y 3.2). Se pudo comprobar que las principales fases presentes en el CP son el C<sub>3</sub>S y el C<sub>2</sub>S, estando presente en menor medida el C<sub>3</sub>A y el C<sub>4</sub>AF. El CP contiene en su composición sulfato cálcico en dos de sus formas: yeso y hemihidratado. Por su parte el CAC tiene como principal fase el CA conteniendo además de C<sub>4</sub>AF, también existen fases inertes como el C<sub>2</sub>AS y el C<sub>3</sub>FT. El sulfato cálcico usado está en forma de hemihidratado.

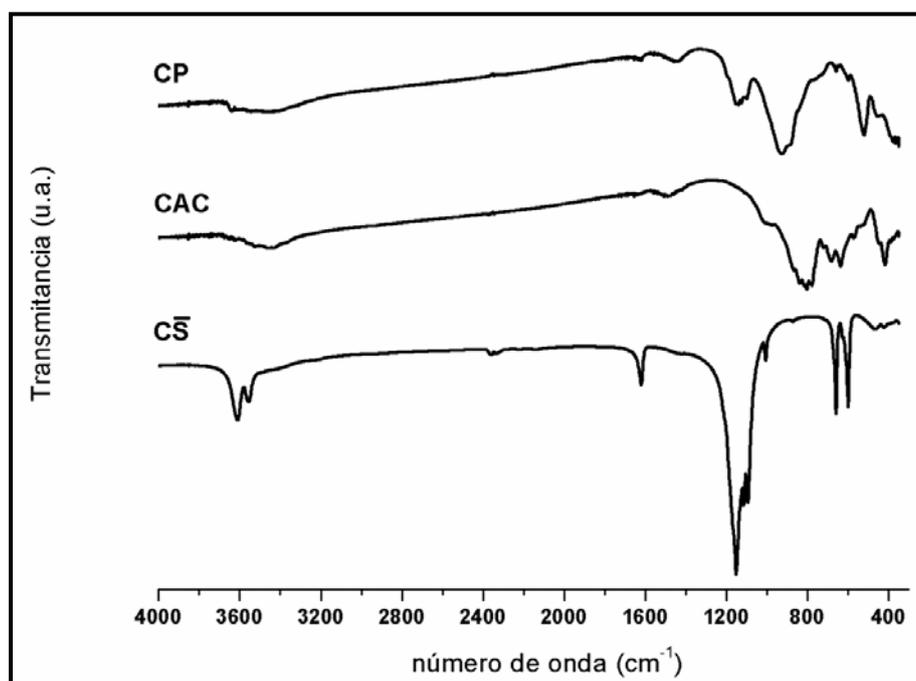


Figura 3.1 FTIR materiales de partida.

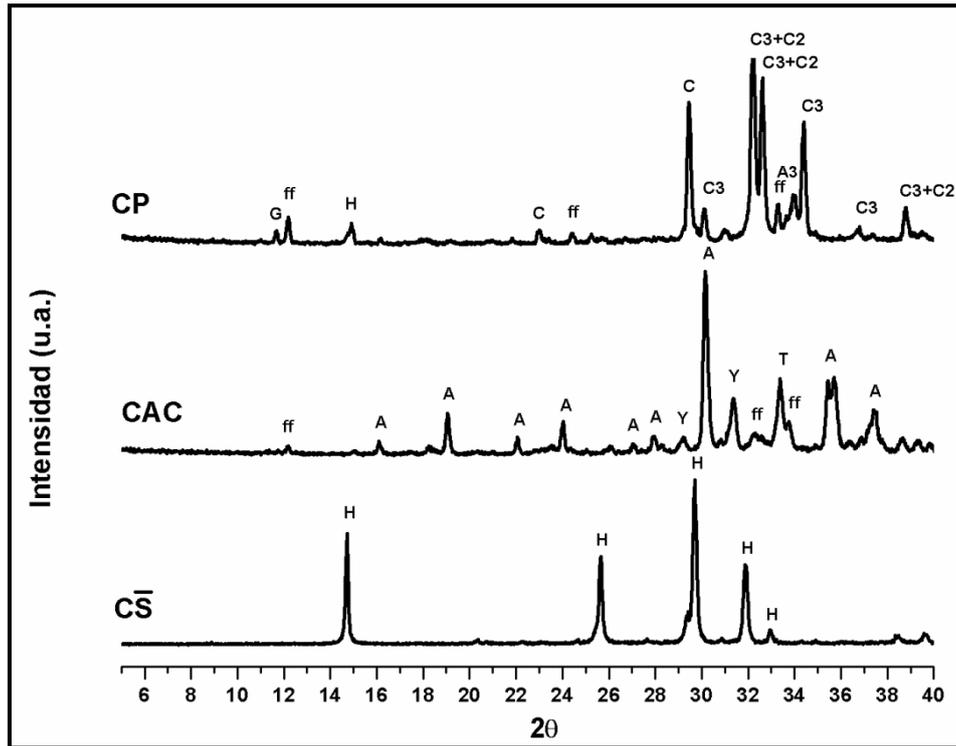


Figura 3.2 DRX materiales de partida.

C3:C<sub>3</sub>S, C2:C<sub>2</sub>S, A3:C<sub>3</sub>A, ff:C<sub>4</sub>AF, A:CA, Y:C<sub>2</sub>AS, T:C<sub>3</sub>FT, H:CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O, G: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

En la Figura 3.3 se muestra el análisis granulométrico por espectroscopia laser de difracción realizado a los materiales de partida. Los tamaños de partícula de los cementos y del sulfato cálcico son parecidos encontrándose la mayoría de los tamaños entre 4-25 μm. Las partículas del sulfato cálcico están más dispersas llegando a tener partículas de 120 μm.

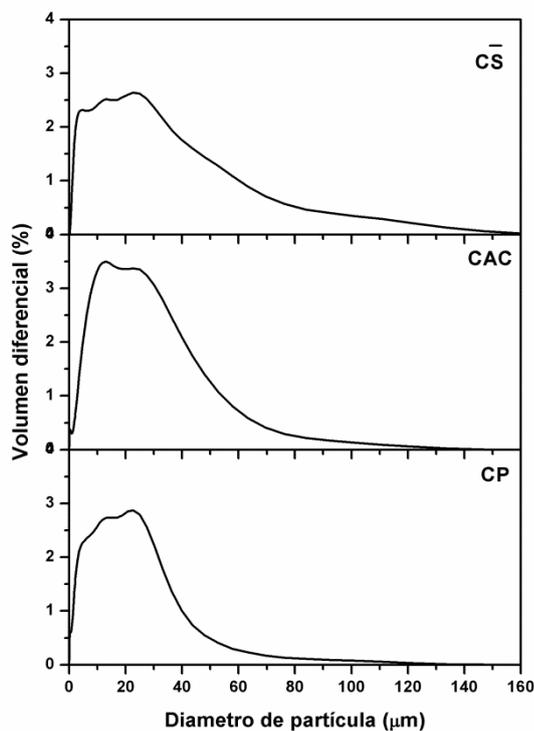


Figura 3.3 Granulometría materiales de partida.

### 3.1.2 Composiciones a estudio

La zona de trabajo escogida para este trabajo de tesis se sitúa en la zona rica en CP. Estudios previos [1-3] apuntan que el bajo porcentaje de CAC hace que los aluminatos estén en forma de etringita, cuya formación se ve estimulada por la presencia de cantidades extras de sulfatos. Las composiciones estudiadas se curaron en dos medios diferentes, en cámara húmeda (20 °C 90% H.R.) y bajo agua, con el fin de ver la influencia de diferentes curados en los productos de hidratación y en las variaciones volumétricas. En la Figura 3.4 se representan las diferentes composiciones a estudio.

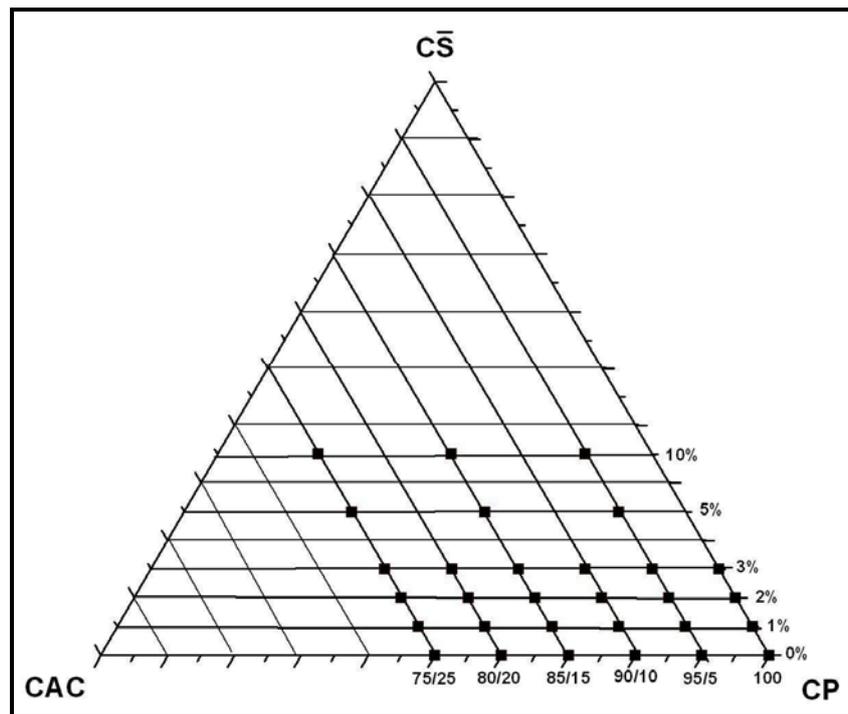


Figura 3.4 Triángulo sistema ternario CP/CAC/C̄S con las composiciones a estudio.

El cálculo de los porcentajes de cada composición se realizó mediante el uso de las ecuaciones 3.1 y 3.2

$$\%CP = \frac{(100 - \%C\bar{S})r}{1 + r} \quad \text{siendo } r = \frac{\%CP}{\%CAC} \quad (\text{ec. 3.1})$$

$$\%CP + \%CAC = 100 - \%C\bar{S} \quad (\text{ec. 3.2})$$

En la tabla 3.2 se exponen los porcentajes de cada material de partida en las diferentes composiciones que se estudiaron.

<b>relación CP/CAC</b>	<b>% CP</b>	<b>% CAC</b>	<b>% C<math>\bar{S}</math></b>
<b>100</b>	100	0	0
<b>95/5</b>	95	5	0
<b>90/10</b>	90	10	0
<b>85/15</b>	85	15	0
<b>80/20</b>	80	20	0
<b>75/25</b>	75	25	0
<b>100</b>	99	0	1
<b>95/5</b>	94,05	4,95	1
<b>90/10</b>	89,10	9,90	1
<b>85/15</b>	84,15	14,85	1
<b>80/20</b>	79,20	19,80	1
<b>75/25</b>	74,25	24,75	1
<b>100</b>	98	0	2
<b>95/5</b>	93,10	4,90	2
<b>90/10</b>	88,20	9,80	2
<b>85/15</b>	83,30	14,70	2
<b>80/20</b>	78,40	19,60	2
<b>75/25</b>	73,50	24,50	2
<b>100</b>	97	0	3
<b>95/5</b>	92,15	4,85	3
<b>90/10</b>	87,30	9,70	3
<b>85/15</b>	82,45	14,55	3
<b>80/20</b>	77,60	19,40	3
<b>75/25</b>	72,75	24,25	3
<b>95/5</b>	90,25	4,75	5
<b>85/15</b>	80,75	14,25	5
<b>75/25</b>	71,25	23,75	5
<b>95/5</b>	85,50	4,50	10
<b>85/15</b>	76,51	13,49	10
<b>75/25</b>	67,50	22,50	10

Tabla 3.2 Porcentajes de los materiales de partida en las diferentes composiciones estudiadas.

### 3.2 ANALISIS QUIMICO Y MINERALOGICO

Muchos de los métodos usados comúnmente en la caracterización y cuantificación de las microestructuras del cemento son expuestos por Scrivener y Pratt [4], haciendo referencia específica a las técnicas microscópicas. Las técnicas usadas en este trabajo son espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), y análisis térmico diferencial (ATD). Estas técnicas son generalmente usadas en el campo de los materiales de la construcción para la identificación química y mineralógica de los cementos.

Las muestras fueron caracterizadas a las edades de 6, 7, 9 horas y 7 días con las técnicas de FTIR, DRX y ATD con el fin de conocer los productos de hidratación a primeras edades. Y a las edades de 12 y 32 meses para conocer la evolución de los hidratos a edades superiores.

#### 3.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas pueden rotar y vibrar a determinadas frecuencias. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional en la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo en infrarrojo, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces [5] En la Figura 3.5 se muestran diferentes modos de vibración para una molécula tipo  $XO_2$ .

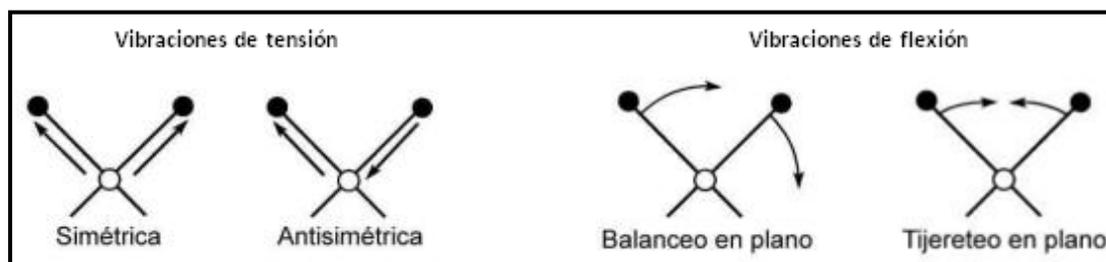


Figura 3.5 Diferentes vibraciones en espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica no destructiva y una herramienta útil para el estudio de las fases que existen en los materiales de construcción. Por otra parte, esta técnica permite la detección de formas cristalinas y también de fases amorfas que se desarrollan frecuentemente en los materiales de base cemento. La espectroscopia infrarroja se utiliza tanto para recabar información sobre la estructura de los compuestos como herramienta para evaluar un análisis cualitativo y cuantitativo de las mezclas [6].

El equipo usado en este trabajo es un NICOLET 6700 de Thermo Scientific. En la realización de las pastillas para el registro de los espectros, se pesan 300 mg de KBr (transparente a la radiación infrarroja), que previamente ha estado como mínimo 24h en una estufa a 100°C. Después se pesa 1 mg de muestra. Se molturan las dos partes en un mortero hasta conseguir un polvo fino. Se introducen en un molde para la realización de la pastilla. El registro de los espectros se realiza en el infrarrojo medio (4000-300 cm<sup>-1</sup>).

### 3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica analítica no destructiva. Sirve para determinar el ordenamiento de los átomos en el interior de un cristal. Esta información se obtiene a partir del modo en que un haz de rayos X es dispersado por el cristal. Esta dispersión es consecuencia directa de la ordenación de los átomos dentro de la estructura del cristal.

El patrón de difracción de cada material cristalino es único, obteniéndose una huella dactilar de la fase cristalina a estudio. La posición de los picos viene determinada por el espacio de los planos cristalográficos de acuerdo con la ley de Bragg (Figura 3.6):

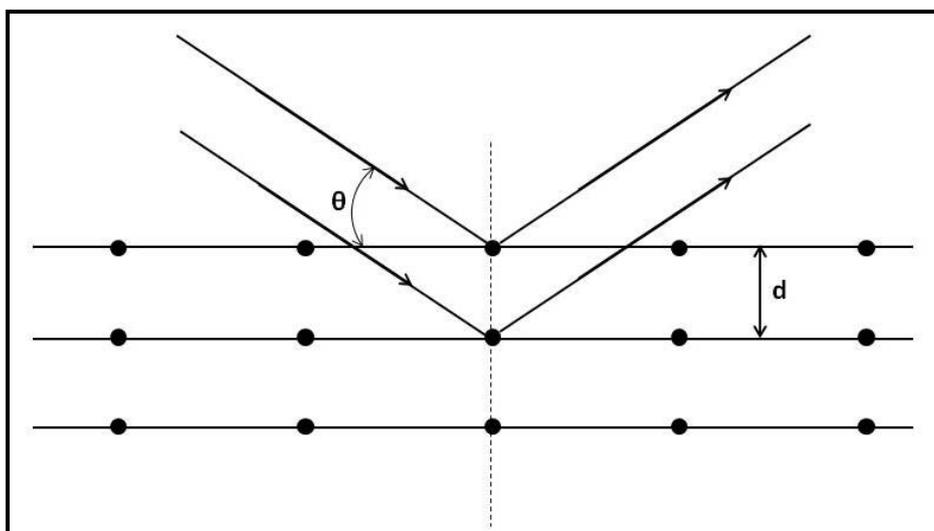


Figura 3.6 Difracción de rayos X por planos atómicos.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec. 3.2})$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es el espacado de los planos cristalinos y  $\theta$  el ángulo de difracción del haz [7].

En este trabajo se utiliza el método en polvo de Debye-Scherrer, donde se emplea una radiación monocromática proveniente de la  $K\alpha_1$  del cobre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). La identificación de fases se realizó por comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos International Center for Diffraction Data (ICDD) que contiene referencias para más de 70000 fases. El equipo usado fue un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD (modelo DY 130) equipado con un monocromador secundario de grafito 132 ( $\text{CuK}\alpha$  12) y unas condiciones de operación de 40 Kv y 50mA. El tamaño de paso fue de  $0,020^\circ$ , 1 segundo por paso, en el rango de  $5-60^\circ(2\theta)$ .

### 3.2.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

La técnica de ATD, es adaptable, fácil de usar y produce resultados en un corto periodo de tiempo. Una sustancia sometida a un tratamiento termal puede experimentar cambios físicos o químicos en sus dimensiones, susceptibilidad magnética, peso, transiciones cristalinas, propiedades mecánicas, etc. En el análisis térmico, estos cambios son seguidos como una función de la temperatura [8].

En ATD la diferencia de temperatura,  $\Delta T = T_m - T_r$ , entre la muestra y un material de referencia (como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se registra mientras ambos son expuestos al mismo calentamiento. En un proceso endotérmico como la descomposición de la calcita, la temperatura de la muestra,  $T_m$ , será inferior a la de la referencia,  $T_r$ , obteniéndose una variación en el flujo de calor. En TG se registran los cambios de peso producidos en la muestra según se le aplica una rampa uniforme de calor [8].

Estos ensayos se hicieron en los laboratorios del Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" del CSIC. Se uso un equipo TA Instruments SATQ600. Para la medida se toman 30 mg de muestra en un crisol de platino de  $25^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  con una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , en atmosfera de aire y como referencia atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### 3.2.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente laser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado, el espectro de radiación que se dispersa a un cierto ángulo, normalmente a  $90^\circ$ . Como mucho las intensidades de las líneas Raman son el 0,001% de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medición resulta complicada [9].

En los espectros Raman habrá tres tipos de señales las líneas Stoke, las anti-Stokes y Rayleigh. En el espectro Raman se define en el eje de abscisas el desplazamiento del número de onda  $\Delta\bar{\nu}$ , que se define como la diferencia de números de onda entre la radiación observada y la de la fuente. El desplazamiento en ambos lados es idéntico, teniendo la dispersión Rayleigh como punto de origen. La dispersión Rayleigh es significativamente mayor que las otras dos y su longitud de onda coincide con la de la fuente de excitación. Los desplazamientos hacia energías más altas se denominan anti-Stokes y es bastante común que las líneas anti-Stokes sean apreciablemente menos intensas que las correspondientes a las líneas Stokes. Por esta razón, sólo se utiliza en general la parte Stokes de un espectro [9].

Los espectros Raman se realizaron en el Instituto de Estructura de la Materia del CSIC. Se utilizó un Renishaw in Via Raman microscope equipado con un microscopio Leica, una cámara CCD y un laser a 532 nm con una potencia de 10 mW. El rango espectral fue desde 90 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . El tiempo de adquisición fue de 10 s, recogiendo 5 espectros por muestra para mejorar la señal frente al ruido. Se usó una lámina de silicio como referencia para calibrar el equipo con la línea a 520 nm.

### 3.2.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear está basada en las propiedades mecanocuánticas de los núcleos atómicos. Un núcleo con un número impar de protones o neutrones tiene un spin nuclear podrá interactuar con campo magnético aplicado.

Para que un núcleo sea activo en RMN debe tener un spin nuclear distinto de cero, por ejemplo el  $^{29}\text{Si}$  tiene un valor de  $\frac{1}{2}$ . Esto genera que existan dos momentos magnéticos  $-\frac{1}{2}$  y  $+\frac{1}{2}$ , denominados  $\alpha$  y  $\beta$ . Al aplicar un campo magnético externo los estados  $\alpha$  y  $\beta$  estarán orientados energéticamente, uno a favor del campo magnético y el otro en contra. La diferencia de energía entre los dos estados dependerá del campo magnético aplicado, existiendo una diferencia más grande cuanto mayor sea el campo magnético. Con esto se conseguirá un estado de equilibrio, que dentro de una muestra proporcionará una componente neta de magnetización en el mismo sentido del campo magnético aplicado. Aplicando otro campo magnético oscilante se puede alterar la población de spines magnéticos nucleares. El sistema absorbe energía y se producen transiciones entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$ . Una vez cesado el campo oscilante los spines vuelven a sus posiciones de equilibrio emitiendo la energía absorbida, dando unas frecuencias que tratadas matemáticamente generan el espectro de RMN [10].

Los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  se caracterizan por una distinción clara de las diferentes coordinaciones de los tetraedros de Si. Existiendo unidades  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  y  $Q^4$ , donde Q representa los tetraedros de Si y el superíndice el número de coordinación [11]. El rango de desplazamientos químicos del  $^{29}\text{Si}$  depende del grado de conectividad de los tetraedros y de la naturaleza de los sustituyentes. Así se pueden encontrar sustituciones  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  que se traducen en desplazamientos hacia campos más bajos, denominándolos unidades  $Q^2(1\text{Al})$  [12]. Por una descomposición del espectro se puede calcular la longitud de la cadena del gel C-S-H y la relación atómica Al(IV)/Si siguiendo las siguientes ecuaciones [13].

$$CL = 2 \frac{Q^1 + Q^2 + \frac{3}{2} Q^2(1\text{Al})}{Q^1} \quad (\text{ec } 3.4)$$

$$\frac{\text{Al(IV)}}{\text{Si}} = \frac{\frac{1}{2} Q^2(1\text{Al})}{Q^1 + Q^2 + Q^2(1\text{Al})} \quad (\text{ec. } 3.5)$$

A través de la RMN  $^{27}\text{Al}$  se puede discernir entre los diferentes entornos estructurales que tiene un átomo de Al. A través de los desplazamientos químicos presentes en el espectro existen varias señales; Al(IV) 85-50 ppm, Al(V) 40-30 ppm y Al(VI) 20-0 ppm [14].

Los espectros de RMN se realizaron en los laboratorios del Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA). Se utilizó un Bruker Avance 400 NMR spectrometer. Para las medidas de  $^{29}\text{Si}$  se usó un campo aplicado de 9,4 T y campo oscilante de 4,5 KHz a pulsos de 8,8  $\mu\text{s}$  y un tiempo de relajación de 20s. Para las medidas de  $^{29}\text{Al}$  se realizaron con un campo de 20 KHz aplicados a  $\pi/12$  pulsos de 1  $\mu\text{s}$  con un tiempo de relajación de 1,5 s.

### 3.2.6 Preparación de muestra

Para los estudios químicos y mineralógicos (FTIR, DRX, ADT, Raman y RMN), las composiciones se estudiaron a diferentes edades para ello se tuvo que parar la hidratación a diferentes tiempos. Existen diferentes métodos para la parada de hidratación [15,16], el usado en este trabajo es el denominado acetona/etanol.

La muestra molturada finamente es sumergida en acetona durante 45 segundos. Después es secada con una bomba de vacío mientras se aclara con etanol. La acetona elimina el agua libre que pudiese existir todavía en la muestra parando el proceso de hidratación. El lavado con etanol elimina los restos de acetona que podrían arrastrar agua molecular de las fases hidratadas.

### 3.3 MEDIDAS DE ESTABILIDAD DIMENSIONAL

Las medidas de estabilidad dimensional en las composiciones a estudio, darán una idea del orden de las expansiones según se modifican los porcentajes de los materiales de partida.

Las medidas de variación longitudinal se realizan con probetas de dimensiones 25x25x100 mm. La mezcla de las composiciones se realiza de la siguiente manera;

- 1) se pesan los porcentajes necesarios para conseguir 1 Kg de cada composición
- 2) se introducen en un bote
- 3) se ponen 1 h en un girabotellas a 9 rpm para su homogeneización.

La preparación de las pastas se llevó a cabo mediante la adición a cada mezcla homogeneizada de agua destilada y desionizada con una relación a/c 0,4. Para el amasado se utilizó una amasadora modelo Tonimix de Toni Technik. Los materiales se mezclan en la amasadora durante 45 s a velocidad media parando 10 s para recoger a mano posibles restos que existan en el fondo. A continuación se mezcla otros 30 s a velocidad media. Después del amasado, la pasta formada se introduce en los moldes, y posteriormente, se introducen en la cámara de humedad (90% HR, 20 °C) durante 6 horas. Finalmente las probetas prismáticas se desmoldan y se separan en los dos medios de curado. La Figura 3.7 es una fotografía de las probetas fabricadas para el sistema CP/CAC a la edad de 1 año.

Las medidas de expansión se realizan con un extensómetro Sylac modelo  $\mu\text{S229}$ . La primera medida se realiza a las 6 horas y se sigue haciendo sucesivamente a diferentes edades hasta llegar al punto donde las expansiones remitan. La toma de medidas se alarga durante 12 meses para comprobar que el sistema se mantiene estable.



Figura 3.7 Probetas de pasta realizadas para las composiciones con 0% C $\bar{S}$  a la edad de 1 año.

### 3.4 ANALISIS MICROESTRUCTURAL

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica electrones retrodispersados (BSE) son aceptadas como herramientas para el reconocimiento de las microestructuras desarrolladas en los sistemas de base cemento. Estas técnicas microscópicas llevan asociadas la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) que permite conocer la configuración atómica de las muestras.

Las diferentes composiciones fueron observadas por estas técnicas microscópicas a las edades de 12 meses para ver el desarrollo de sus microestructuras.

Los estudios microestructurales se realizaron con un microscopio Jeol JSM-840, con un voltaje de 15 Kv.

#### 3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

En el microscopio electrónico de barrido se aceleran los electrones con un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 voltios. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. La energía que pierden los electrones al incidir contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios). Estos electrones secundarios son usados en SEM para la obtención de imágenes [17].

### 3.4.2 Microscopía electrónica de electrones retrodispersados (BSE)

El número atómico es el principal factor que determina el contraste de grises en las imágenes de BSE. Cuanto mayor sea la suma de los números atómicos de los átomos que forman una fase con mayor brillo aparecerá en la imagen.

Un fuerte contraste se obtiene entre las fases anhidras e hidratadas. Para las fases anhidras, el  $C_4AF$  es el más brillante seguido por el  $C_3S$ ,  $C_3A$  y  $C_2S$ . De las fases hidratadas la más brillante es la portlandita y el color del gel C-S-H varía dependiendo de la composición (especialmente de la relación Ca/Si) [1]. Para el caso del CAC (Figura 3.8) la fase más brillante es el  $C_4AF$ , la más oscura es el CA y en un nivel intermedio está el  $C_2AS$  y el  $CA_2$ .

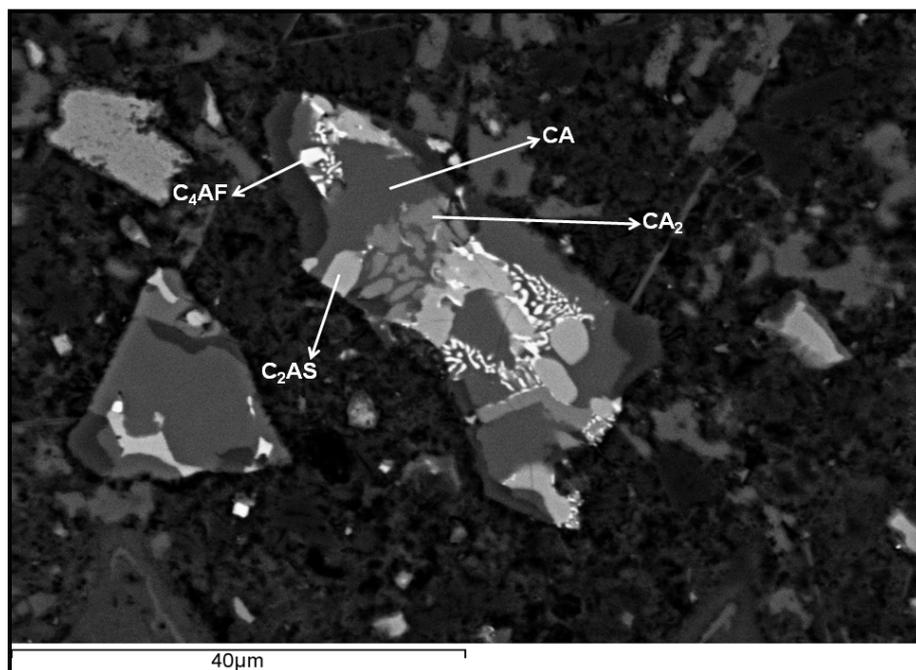


Figura 3.8 Imagen BSE de un grano de CAC.

### 3.4.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Esta técnica utiliza los rayos X emitidos por la muestra cuando le incide el haz de electrones proveniente del microscopio electrónico. Como los rayos X son característicos de cada átomo se puede conocer la distribución atómica en una parte de la muestra.

Hay que tener en cuenta que el volumen donde se generan los rayos-X es relativamente grande ( $\approx 1 \mu\text{m}^3$ ), por tanto un análisis EDX de una fase puede incluir las contribuciones de otras fases que estén ligadas.

Los microanálisis resultantes son representados como relaciones atómicas y no como contenidos absolutos de elementos para eliminar los efectos de microporosidad y contenido en agua del gel C-S-H [18,19]. Las relaciones más interesantes para sacar información son Si/Ca, Al/Ca y S/Ca para sistemas ricos en CP. Para sistemas ricos en CAC son Ca/Al y S/Al. Diferentes características se ponen al descubierto dependiendo de las relaciones atómicas escogidas [1]:

- Gráfica Al/Ca Vs Si/Ca; muestra la distribución de las relaciones Ca/Si y la sustitución por Al que hay en el gel C-S-H.
- Gráfica S/Ca Vs Al/Ca; muestra la naturaleza de las fases hidratadas de los aluminatos (hidratado o sulfoaluminato) y da una idea la mezcla de las diferentes fases. En la Figura 3.9 se muestran dos pendientes,  $S/Al=3/2$  y  $S/Al=1/2$  indicando la composición de mezclas de C-S-H/etringita (cuadros negros) y C-S-H/monosulfo (cuadros blancos) respectivamente.

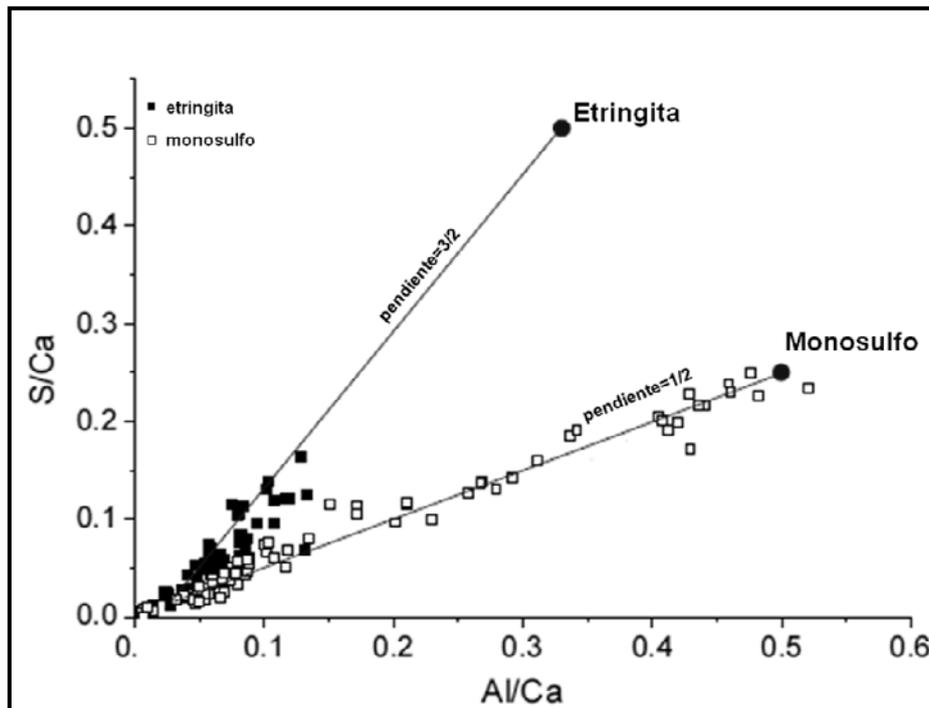


Figura 3.9 Ejemplo de una gráfica S/Ca Vs Al/Ca.

### 3.4.4 Preparación de muestra

Para poder llevar a cabo los diferentes análisis químicos, mineralógicos y microestructurales, se tuvo que hacer un tratamiento previo de la muestras.

En los estudios realizados por microscopía electrónica la muestra recibe otro tratamiento. La muestra en una pieza de unas dimensiones de 25x25x10 mm es sumergida en isopropanol durante 30 minutos para parar la hidratación. A continuación se embute y se pule para obtener una superficie plana. El procedimiento es el siguiente:

- Introducción de la muestra en un molde y embutido de esta en resina epoxi de baja viscosidad ( $\approx 50$  cps).
- Pulido en seco con papel de vidrio de medida P220 y P400 sobre una pulidora rotativa.
- Pulido a mano con alúmina de medida de grano P800 con aceite como lubricante sobre vidrio.
- Pulido metalográfico con pasta de diamante de medida progresiva 6, 1 y 0,1 micras con aceite como lubricante.
- Después de cada pulido la muestra se limpia con acetona y con ultrasonidos para eliminar los restos abrasivos.

Una vez que la muestra está embutida y pulida se le aplica una capa de carbono para hacerla conductora y poder observarla en un microscopio electrónico. En la Figura 3.10 se muestran los pasos que sufre la muestra.



Figura 3.10 Pasos en la preparación de la muestra para microscopía electrónica.

### 3.5 ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE HIDRATACION

En la química del cemento la hidratación engloba todos los procesos que ocurren cuando un cemento anhidro, o alguna de sus fases, se mezclan con agua. Las reacciones químicas que tiene lugar son generalmente más complejas que una simple conversión de compuestos anhidros a sus correspondientes hidratos [20].

Los cementos son un sistema con múltiples fases y su hidratación es un proceso que consiste en una serie de reacciones químicas individuales que tienen lugar paralela y sucesivamente. El proceso se pone en marcha espontáneamente al contacto con el agua, existiendo liberación de calor [21].

La naturaleza exotérmica de las reacciones de hidratación, permiten que puedan ser estudiadas por medio de calorimetría de conducción. Con esta técnica se pueden observar los procesos que se generan y los cambios que se producen en la hidratación cuando la composición inicial varía. En la Figura 3.11 se muestra el perfil de la curva para la hidratación del  $C_3S$  y como varía según se añade CA.

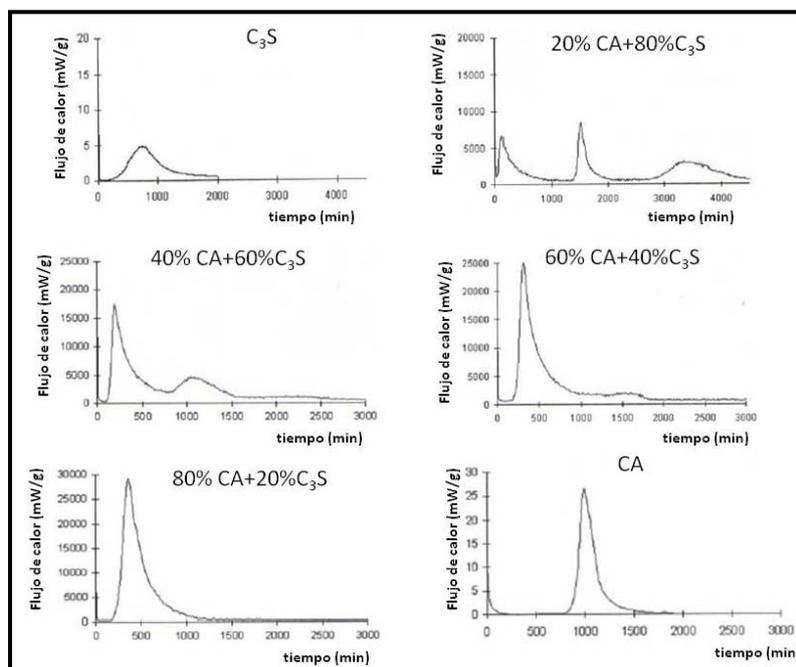


Figura 3.11 Curvas calorimétricas para mezclas de  $C_3S$  y CA [22].

Los estudios de las reacciones de hidratación se llevaron a cabo en los laboratorios del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” del CSIC. Se realizaron con un calorímetro de conducción TA Instruments THAM AIR. La metodología que se siguió fue la siguiente; en una ampolla se introducían 5 gr de cemento y 2 gr de agua y se amasaba durante 3 minutos. Después se sellaba y se introducía en el calorímetro. El ensayo se alargaba durante 100 horas.

Los ensayos realizados para el estudio de las reacciones de hidratación, solo se pudieron hacer para muestras curadas al aire. Por imposibilidades tecnológicas no se pudieron realizar con muestras curadas bajo agua.

### **3.6 PROPIEDADES MECANICAS**

Para conocer mejor el comportamiento de la zona en estudio, se realizaron una serie de ensayos mecánicos.

Con esto se verá el desarrollo de resistencias producido por las diferentes composiciones. Los estudios previos de caracterización permitieron relacionar los productos de hidratación con las resistencias desarrolladas.

Los ensayos mecánicos para la medir el desarrollo de resistencias se llevan a cabo con una prensa electromecánica Toni Technik. La determinación de las resistencias es a las edades de 12 y 32 meses. Se realizaron medidas de flexotracción y de compresión.

También se realizó la medición de los tiempos de fraguado. Se siguió la norma UNE-EN 196-3:1994, para ello se utilizó un dispositivo automático de medición de fraguado de IBERTEST modelo IB-32-056 E.

### **3.7 MODELIZACION TERMODINAMICA**

La modelización termodinámica fue usada para calcular el índice efectivo de saturación de varias fases hidratadas que potencialmente podrían formarse en las pastas. Para ello se usó software de minimización de energía libre de Gibbs GEMS [23,24]. Los datos termodinámicos para las especies acuosas, así como para las sólidas, se obtuvieron de la base de datos PSI-GEMS [25]. Los productos de solubilidad para las fases del cemento se obtuvieron de la base de datos cemdata07 [26,27]. Esta base de datos contiene datos termodinámicos de las fases más comunes del cemento como C-S-H, diferentes fases AFt y AFm, hidrotalcitas o hidrogranates. Los datos de solubilidad de las fases aluminatos así como la solubilidad de los álcalis dentro del gel C-S-H, fueron modificadas según los datos publicados por Lothenbach et al. [28].

### 3.8 REFERENCIAS

- [1] Lamberet S. "Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate". These no. 3151, Ècole Polytechnique Fédérale de Lasanne (EPFL) Switzerland. 2005.
- [2] Giroud, G. "Expansion des mélanges ternaires (PC/CAC/C $\bar{S}$ )" Diploma project Ècole Polytechnique Fédérale de Lasanne (EPFL) Switzerland. 2005.
- [3] Mathur, P.C. "Study of cementitious materials using transmission electron microscopy". These Ècole Polytechnique Fédérale de Lasanne (EPFL) Switzerland. 2007.
- [4] Scrivener, K., Pratt, P.L. "The characterization and quantification of cement and concrete microstructures" 1<sup>st</sup> International Congress of the International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures Vol 1 pp 61-68 Versalles (1987).
- [5] Stuart, B. "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications" Ed. John Wiley & Sons, (2004).
- [6] Fernández-Carrasco, L., Torréns-Martín, D., Morales, L.M., Martínez-Ramírez, S. "Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials" en Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology pp. 369-382 Editado por Theophile Theophanides INTECH (2012).
- [7] Bermúdez Polonio, J. "Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones" Ed. Pirámide (1981).
- [8] Ramachandran, V.S. "Thermal Analysis" in Handbook of analytical techniques in concrete science and technology by V.S. Ramachandran and J.J. Beaudoin pp. 127-173 (1999).
- [9] Nakamoto, K. "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compound" 4<sup>a</sup> Edición Ed. John Wiley & Sons (1986).
- [10] Kirkpatrick, R.J. "Nuclear magnetic resonance spectroscopy" in Handbook of analytical techniques in concrete science and technology by V.S. Ramachandran and J.J. Beaudoin pp. 205-230 (1999).
- [11] Richardson, I.G., Brough, A.R., Brydson, R., Groves, G.W., Dobson, C.M. "Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR and EELS" Journal of American Ceramic Society 76(9):2285-2288 (1993).
- [12] Engelhardt, G., Michel, D. "High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites" John Wiley and Sons, Chischester UK (1987).
- [13] Richardson, I.G., Brough, A.R., Groves, G.W., Dobson, C.M. "The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase" Cement and Concrete Research 24(5):813-829 (1994).

- [14] Faucon, P., Charpentier, T., Bertrandie, D., Nonat, A., Virlet, J., Petit, J. C. "Aluminium-27 solid state NMR spectroscopic studies of chloride binding in Portland cement and blends" *Journal of Materials Science* 35(17):4275-4288 (2000).
- [15] Zhang, J., Scherer, G.W. "Comparison of methods for arresting hydration of cement" *Cement and Concrete Research* 41(10):1024-1036 (2011).
- [16] Gran, H.C., Hansen, E.W. "Exchange rates of ethanol with water in water-saturated cement pastes probed by NMR" *Advanced Cement Based Materials* 8(3-4):108-117.
- [17] Smith, William F. "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales" Ed. Mc Graw Hill 2ª Edición (1994).
- [18] Harrison, A.M., Winter, N.B., Taylor, H.F.W. "X-ray microanalysis of microporous materials" *Journal of materials science letters* 6(11):1339-1340 (1987).
- [19] Kjellsen, K.O Atlassi, E.H. "X-ray microanalysis of hydrated cement: Is the analysis total related to porosity?" *Cement and Concrete Research* 28(2):161-165 (1998).
- [20] Taylor, H.F.W. "Cement Chemistry" Ed. Academic Press (1990) London.
- [21] Odler, I. "Lea's Chemistry of cement and concrete" Ed. Elsevier Science & Technology Books chapter "Hydration, setting and hardening of Portland cement" pag. 241-293 (2004).
- [22] Damidot, D., Rettel, A. "Study of the interaction between the hydration of CA and C3S at room temperature" *Proceedings International Congress of Cement Chemistry, Durban 2003*.
- [23] Kulik, D., GEMS-PSI 3 disponible en <http://gems.web.psi.ch/> (PSI-Villigen, Suiza) (2011)
- [24] Kulik, D., Berner, U., Curti, E. "Modelling geochemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI Code" en B. Smith, B. Gschwend (Eds.), Paul Scherrer Institut Scientific Report 2003, Nuclear Energy and Safety, vol. IV, 2004, pp. 109–122.
- [25] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, E., Thoenen, T., Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers, Parkland, Florida USA, (2002).
- [26] Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. "Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ " *Cement and Concrete Research* 37(10):1379-1410 (2007).
- [27] Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F.P. "Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement" *Cement and Concrete Research* 38(1):1-18 (2008).
- [28] Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F. "Stability in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ " *Cement and Concrete Research* 42(12):1621-1634 (2012).



## SISTEMAS BINARIOS

### 4.1 SISTEMAS CP/C $\bar{S}$

#### 4.1.1 Estabilidad dimensional

La variación dimensional producida en estos sistemas binarios (Figura 4.1), muestran un comportamiento diferente dependiendo del medio en el que las muestras han sido curadas. De manera general las muestras curadas al aire producen retracciones y las muestras curadas bajo agua presentan expansiones.

El aumento de la cantidad de C $\bar{S}$  produce un incremento en las expansiones en el caso de las muestras curadas bajo agua. Cuando están curadas al aire, el aumento en el porcentaje de C $\bar{S}$  origina un descenso en las retracciones, llegando a producir expansión en las composiciones con el 2 y 3% de C $\bar{S}$ .

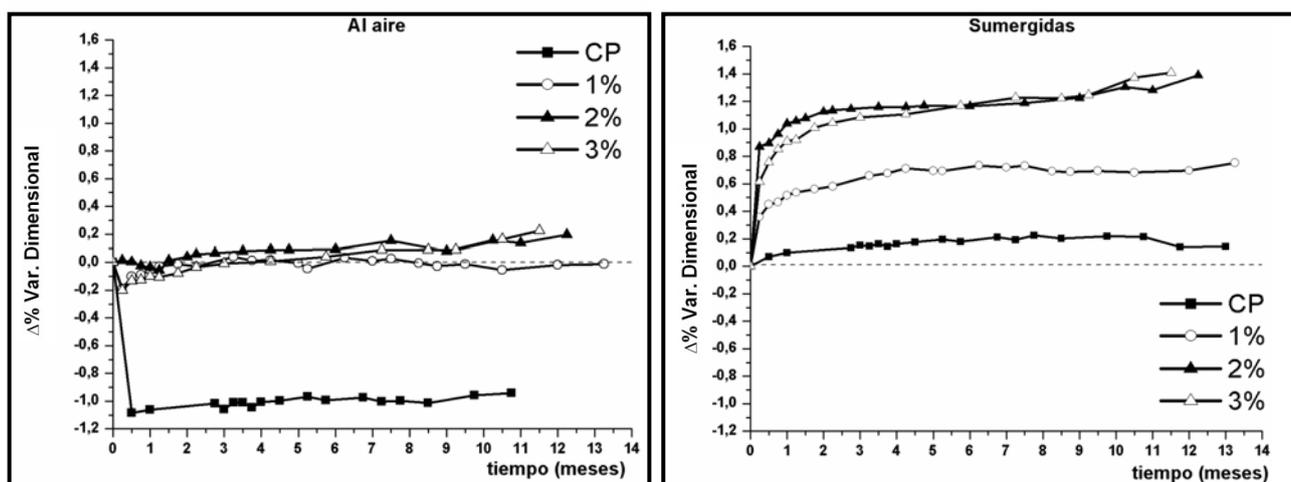


Figura 4.1 Expansiones para el CP y las composiciones con un 1, 2, y 3% de C $\bar{S}$ .

En la Figura 4.2 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras a 7 días para el CP utilizada de referencia y las composiciones de CP con 1, 2 y 3% de C $\bar{S}$  añadido. Estos espectros se centran en la zona de los sulfatos para observar las bandas producidas por la etringita. En ellos se puede ver una banda en 1120 cm $^{-1}$  debida a la etringita [1]. Estas bandas se van haciendo más intensas a medida que la cantidad de C $\bar{S}$  aumenta. El efecto es más pronunciado en las composiciones curadas bajo agua, donde la banda crece con una adición de un 1% de C $\bar{S}$ . En cambio para las composiciones curadas al aire la banda se mantiene hasta una adición del 3% de C $\bar{S}$  donde esta crece significativamente.

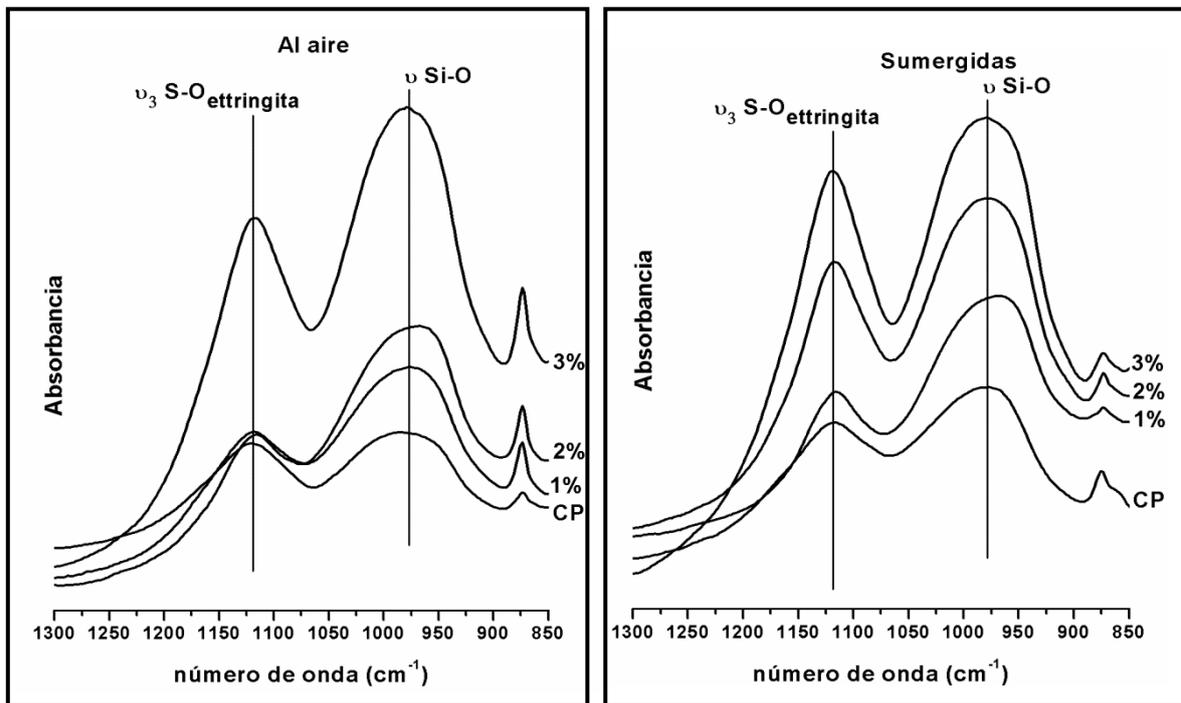


Figura 4.2 Espectros de infrarrojo a 7 días para el CP y las composiciones con 1, 2 y 3% de  $\bar{C}S$  curadas al aire y bajo agua.

#### 4.1.1 Productos de hidratación

Observando los difractogramas a la edad de un año (Figura 4.3) se puede ver la producción total de fases hidratadas. Los dos medios de curado presentan un mismo comportamiento. A medida que la proporción de  $\bar{C}S$  aumenta en la mezcla, la de etringita se incrementa en los productos de hidratación. Las difracciones debidas a los silicatos casi han desaparecido, indicando una hidratación total de estos. La producción de portlandita no se ve muy afectada por el aumento de la cantidad de  $\bar{C}S$ .

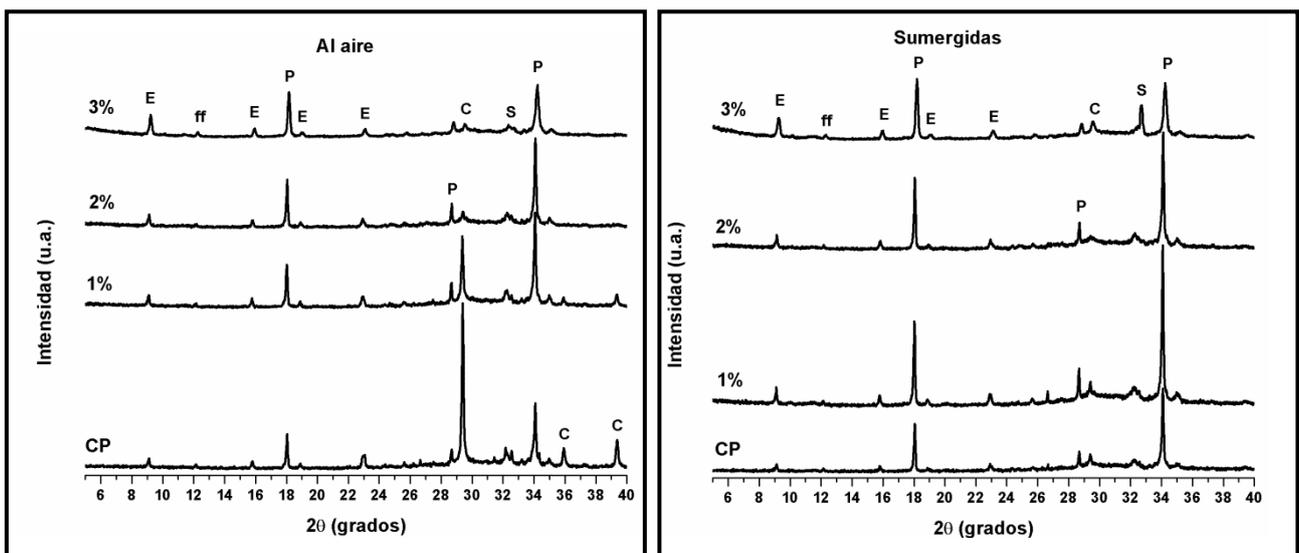


Figura 4.3 Difractogramas a 1 año para el CP y las composiciones con 1, 2, y 3% de  $\bar{C}S$  curadas al aire y bajo agua.  
E: etringita, P: portlandita, ff:  $C_4AF$ , S:  $C_3S$  y  $C_2S$ , C:  $CaCO_3$ .

Tal y como se ha mencionado el aumento en el porcentaje de  $C\bar{S}$  produce una mayor formación de etringita. Con el fin de observar la evolución de los productos de hidratación, se realizan ensayos de ATD. En la Figura 4.4, se muestran la producción de fases hidratadas a 6 horas y a 7 días en ambos medios de curado para el CP y para una adición del 3% de  $C\bar{S}$ . La banda sobre 100 °C muestra la deshidratación de la etringita que se ha formado en el sistema [2]. La formación es claramente superior para el sistema con un 3% de  $C\bar{S}$ , presentando una banda mucho más grande.

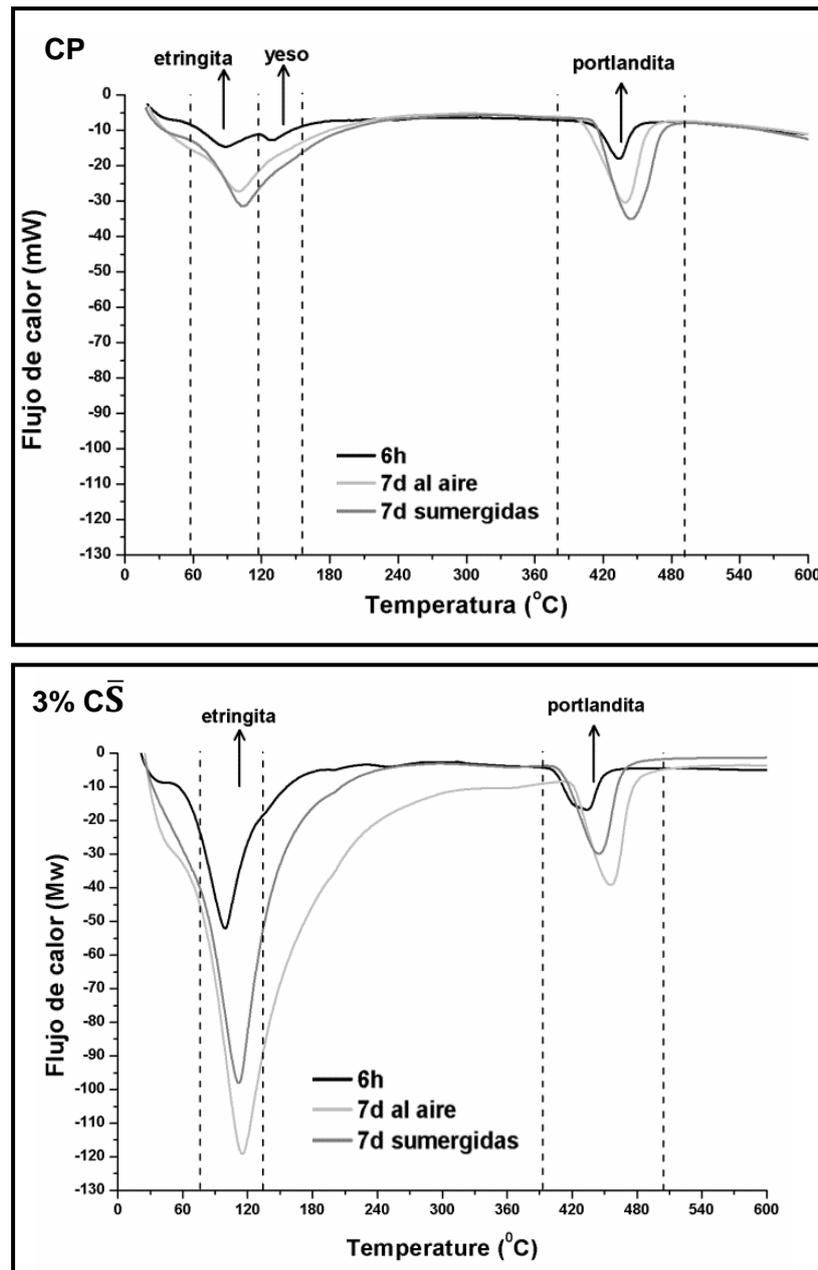


Figura 4.4 Curvas de ATD para el CP y para el sistema con 3% de  $C\bar{S}$  a 6h y 7 días curados al aire y bajo agua.

#### 4.1.3 Reacciones de hidratación

La adición de sulfatos al CP, produce ligeros cambios en la naturaleza de las reacciones de hidratación. En la Figura 4.5 se muestra la curva calorimétrica para el CP y para el CP con una adición de 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

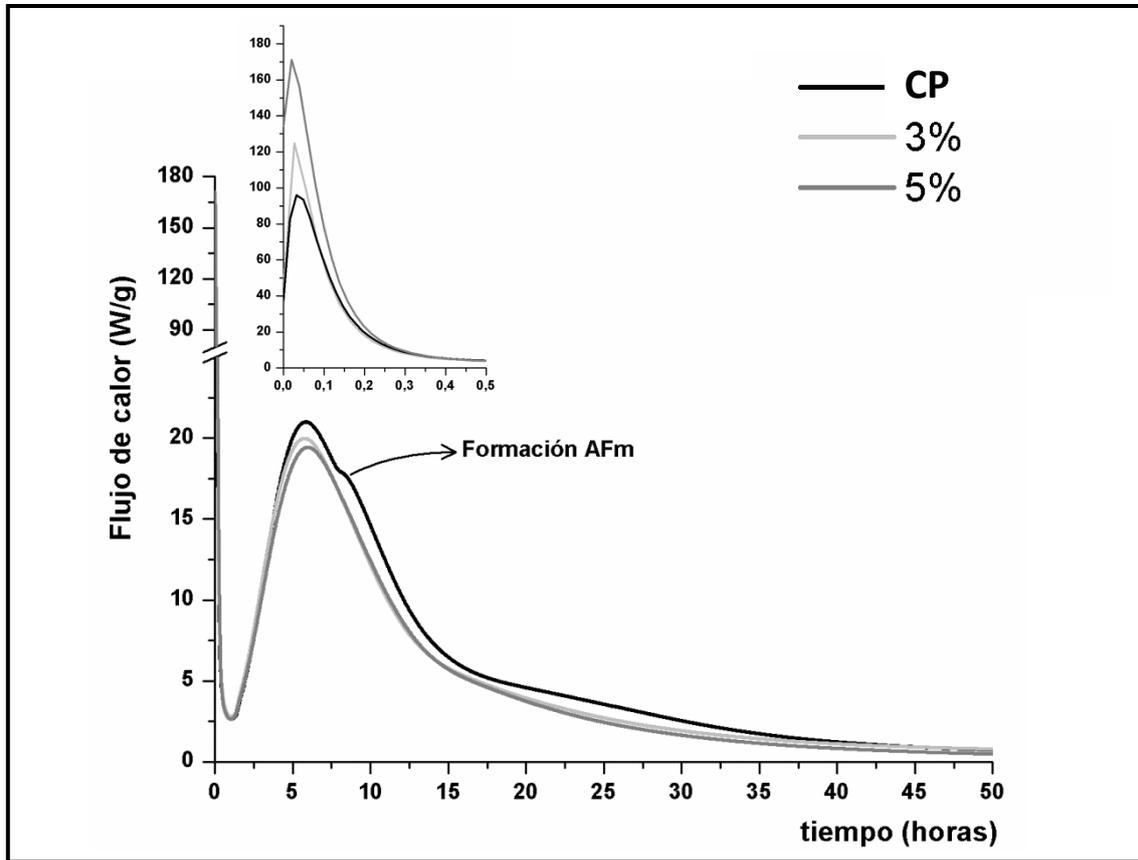
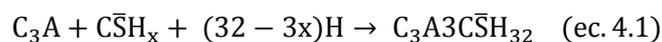


Figura 4.5 Curva calorimétrica para el CP y las composiciones con un 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

Las curvas tienen un perfil similar, los tiempos y el calor generado en el periodo de aceleración, donde se produce la hidratación de los silicatos, no varía significativamente. Los picos de disolución van aumentando el calor generado según se incrementa el  $\bar{C}\bar{S}$ . Desde 95 W/g para el CP hasta los 170 W/g para la composición con 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ . Este hecho representa una mayor producción de etringita a medida que aumenta el  $\bar{C}\bar{S}$ . La principal diferencia se encuentra en el periodo de postaceleración. En el CP se observa un proceso que es debido a la transformación de la etringita en fases AFm. Este proceso desaparece cuando aumenta la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  en la mezcla. La ausencia de formación de las fases AFm, se justifica por la mayor presencia de sulfatos que hace que los aluminatos reaccionen con estos para producir más etringita. Evitando así la reacción que se produce entre la etringita y los aluminatos para formar fases AFm.

La adición de sulfatos al CP produce una cantidad extra de etringita, haciendo que la reacción entre el aluminato tricalcico y los sulfatos (ecuación 4.1) dominen los primeros momentos de la hidratación



#### 4.1.4 Estudios microestructurales

Las microestructuras desarrolladas en este sistema muestran diferencias a medida que aumenta la cantidad de sulfatos. En las imágenes SEM (Figura 4.6) tomadas a la edad de un año se pueden apreciar como van apareciendo zonas con un alto contenido en sulfatos. Lamberet [3] ya observó estas zonas denominándolas “depósitos de etringita”. Las microestructuras que se generan son similares para ambos medios de curado.

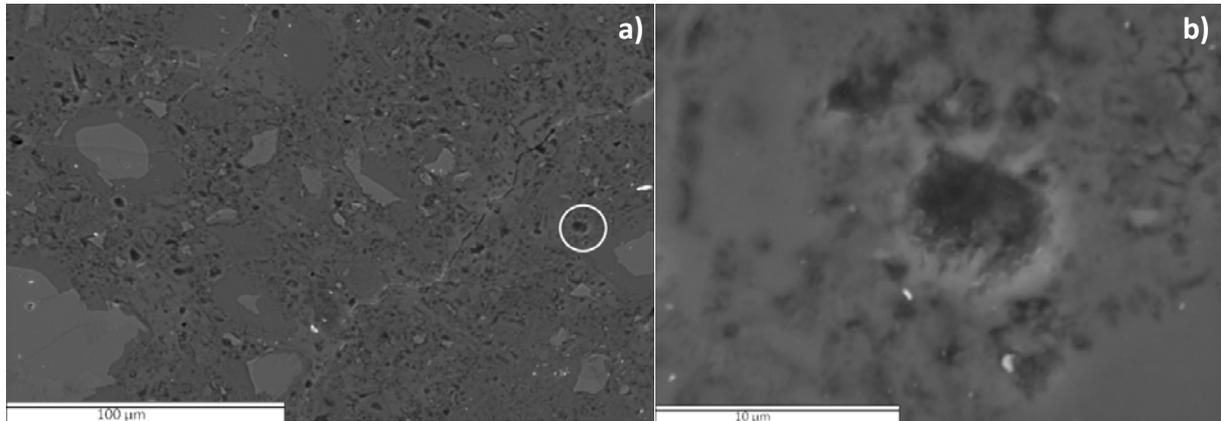


Figura 4.6 a) Imagen SEM composición con 3% de  $\overline{CS}$  a 1 año, en círculo uno de los “depósito de etringita”.  
b) Detalle del “depósito de etringita”.

También se puede observar como la morfología de los cristales de etringita formados cambia (Figura 4.7). Para el CP sin adición se forman agujas largas alrededor de los granos anhidros. En cambio cuando se adiciona  $\overline{CS}$ , se forman pequeños cristales en el seno de la disolución. Los cristales de etringita que se muestran en la Figura 4.7-a, se han formado en un poro, pero muestran una idea general de la forma y el tamaño de los cristales de etringita formados en comparación con los de las otras composiciones.

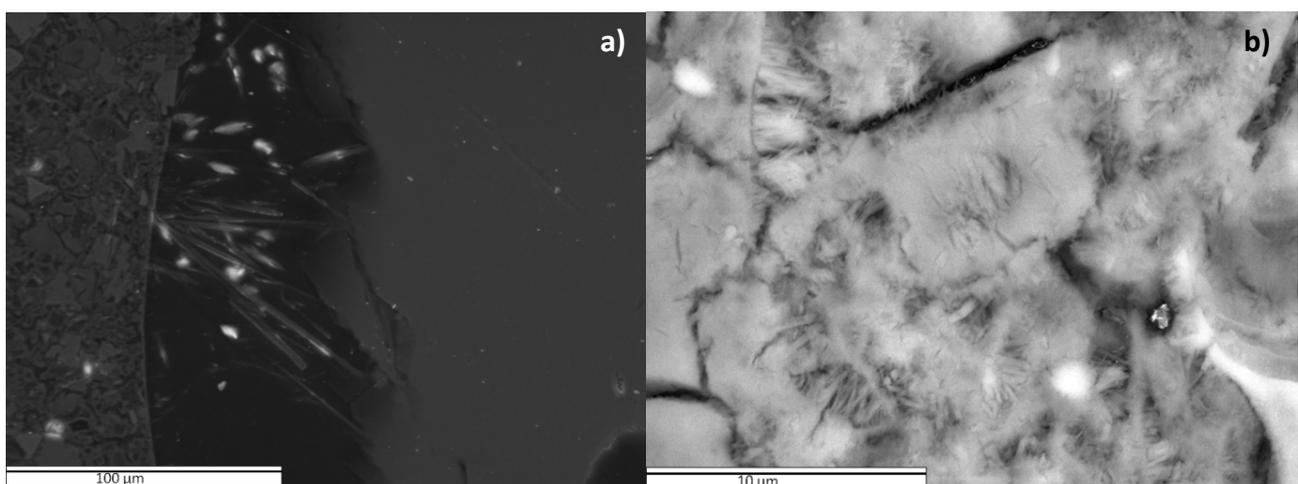


Figura 4.7 a) Imagen SEM del CP sin adición donde se observan grandes cristales de etringita.  
b) Imagen SEM de la muestra con 2%  $\overline{CS}$  donde se observan pequeños cristales de etringita en todo el seno de la pasta.

#### 4.1.5 Propiedades mecánicas

En la Figura 4.8 se muestran las resistencias desarrolladas en estos sistemas a 12 y 32 meses. Las resistencias no muestran un comportamiento general, presentando variaciones aleatorias. Las composiciones curadas al aire si tienen cierto comportamiento unitario en las resistencias a compresión. Así cuanto mayor es la cantidad de  $\overline{CS}$  en el sistema mayor es la resistencia y esta baja a los 32 meses en torno a un 10% con respecto a los 12 meses. Por el contrario las resistencias a flexotracción son menores cuanto mayor es la cantidad de  $\overline{CS}$ , aumentando para la edad de 32 meses.

Las composiciones curadas bajo agua muestran todas una resistencia a la compresión similar,  $\approx 85$  MPa, disminuyendo a 32 meses. De este comportamiento queda excluida la composición con un 1% de  $\overline{CS}$ . Este sistema presenta una baja resistencia a 12 meses que aumenta significativamente a los 32 meses. Las resistencias a flexotracción también muestran un comportamiento errático sin poder extraer una conducta lineal para ellas.

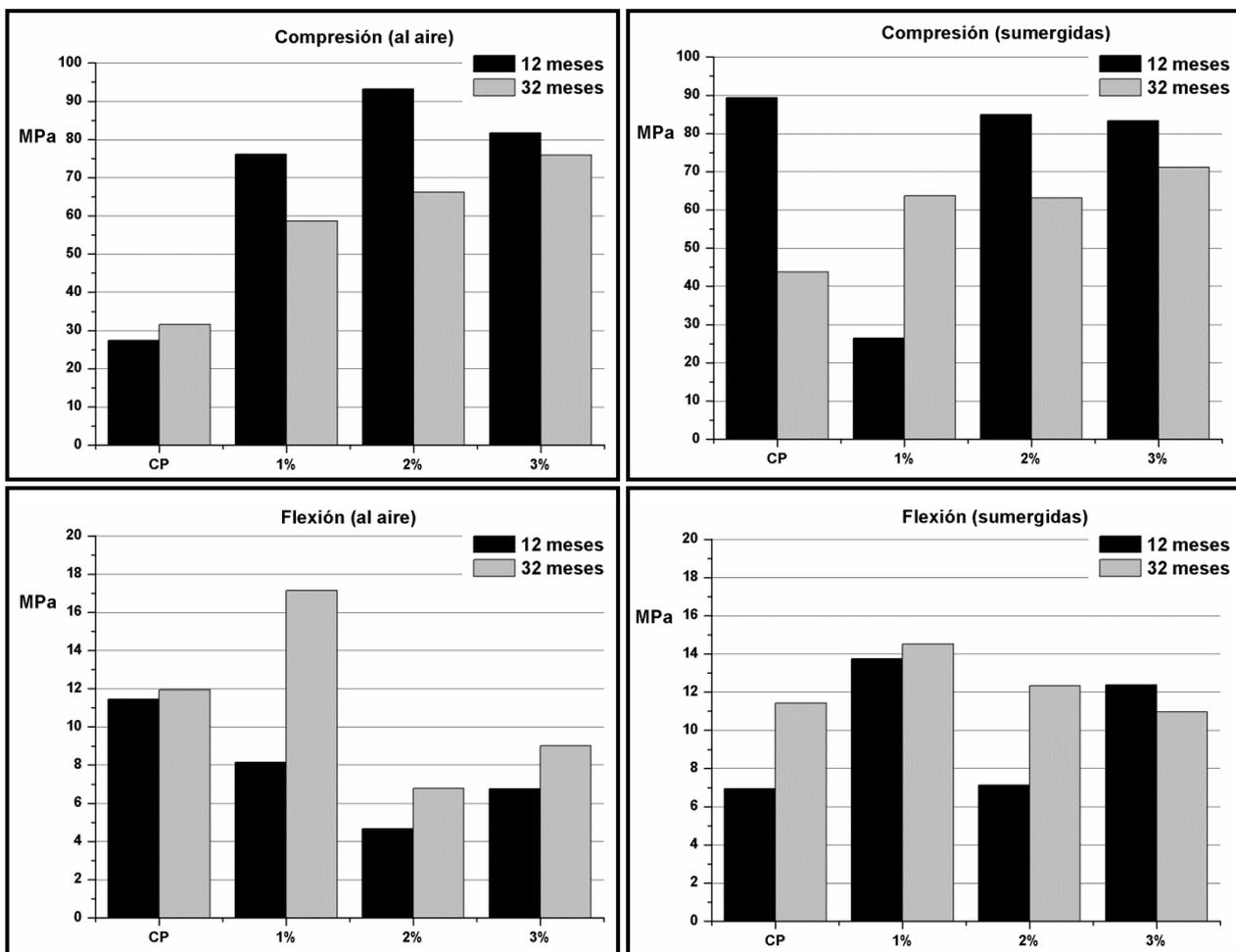


Figura 4.8 Resistencias desarrolladas a 12 y 32 meses para el CP y las composiciones con 1, 2 y 3% de  $\overline{CS}$ .

## 4.2 SISTEMAS CP/CAC

### 4.2.1 Estabilidad dimensional

La variación dimensional producida en los sistemas binarios CP/CAC está representada en la Figura 4.9 y 4.10. Como tendencia general se puede ver que las composiciones curadas bajo agua presentan expansiones, mientras que las curadas al aire presentan retracciones. La influencia que ejerce el aumento de la cantidad de CAC en las mezclas es evidente. En las muestras curadas al aire el aumento del CAC produce un descenso en el valor de las retracciones que se producen. En el otro medio de curado, bajo agua, el efecto del CAC es una disminución de la expansión.

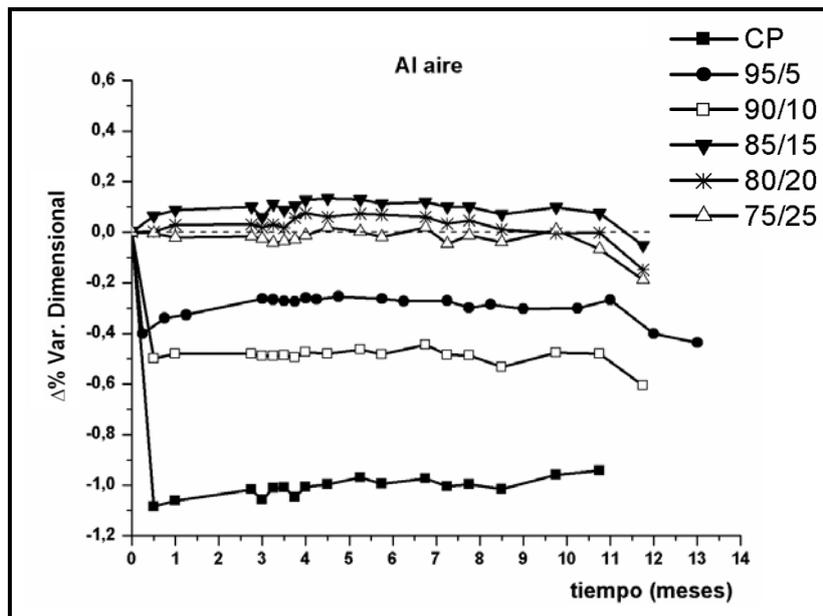


Figura 4.9 Expansiones para la muestra de CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire

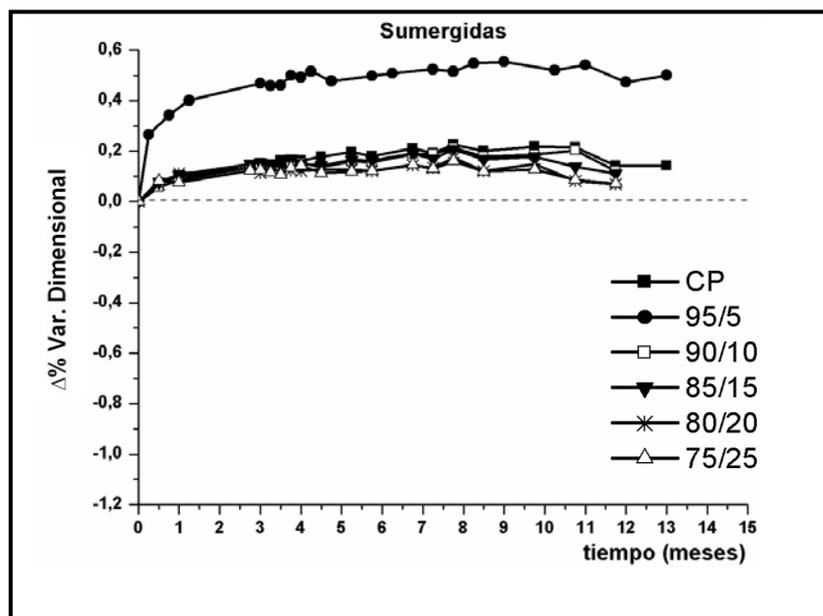


Figura 4.10 Expansiones para la muestra de CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 sumergidas bajo agua

Para poder comprender porque se producen estos fenómenos, debemos atender a los productos de hidratación que se forman en los sistemas CP/CAC. En la Figura 4.11 se muestran los espectros de infrarrojo a 7 días para los sistemas binarios CP/CAC curado al aire y bajo agua. Se puede ver como la banda de la etringita centrada en  $1120\text{ cm}^{-1}$  a medida que aumenta la cantidad CAC se desdobra en doblete a  $1100$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$  debido a la formación de monosulfoaluminato [4].

La inclusión de CAC en el sistema también genera la formación de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y  $\text{AH}_3$ . Los hidratos metaestables o hexagonales de la hidratación del CA no han sido detectados. Esta menor formación de etringita podría ser la causa del descenso en las expansiones a medida que aumenta el contenido en CAC.

También es destacable el desplazamiento de la banda debida a vibraciones Si-O ( $\approx 960\text{ cm}^{-1}$ ), hacia números de onda menores cuanto mayor es la cantidad de CAC en la muestra. Esto indica una mayor presencia de silicatos anhidros que es corroborado por el aumento de la banda de flexión Si-O a  $530\text{ cm}^{-1}$ .

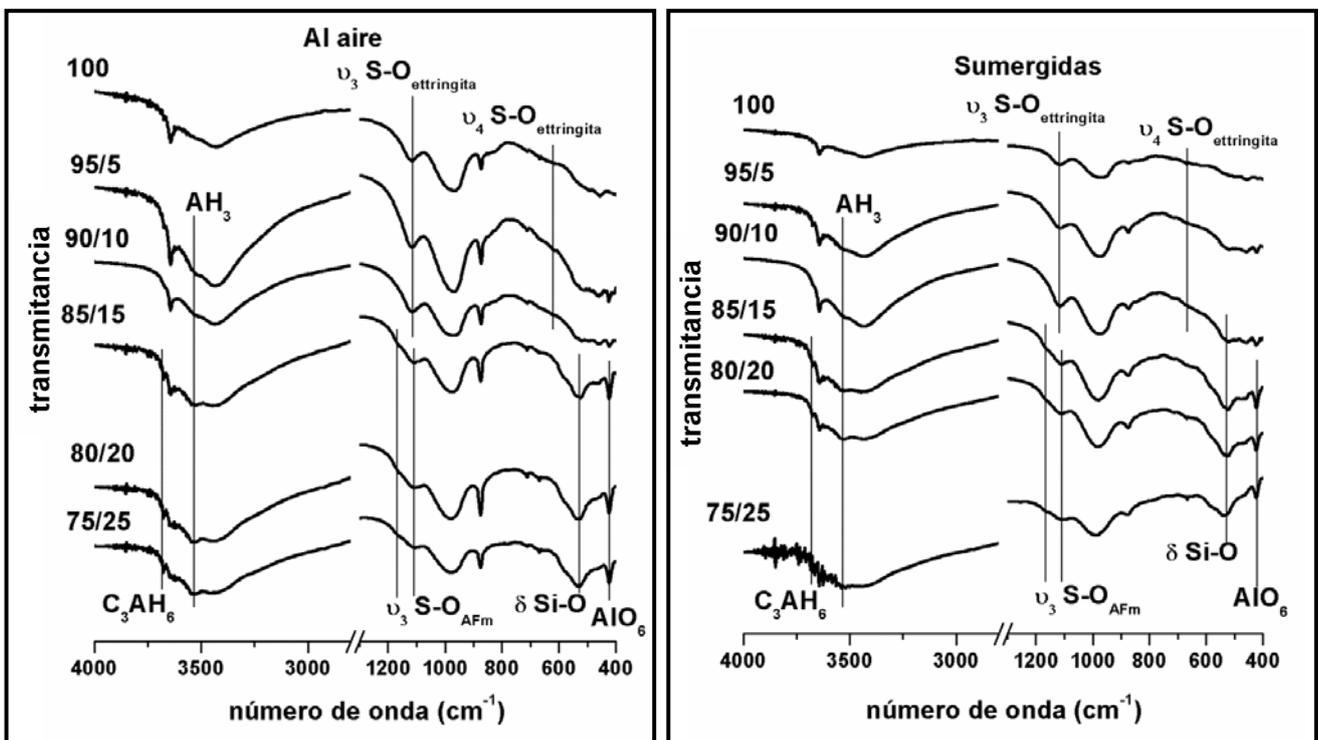


Figura 4.11 Espectros de infrarrojo a 7 días para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua.

Los difractogramas (Figura 4.12) realizados a 7 días, muestran el mismo comportamiento que se puede ver en los espectros de infrarrojo. Las difracciones de la etringita van desapareciendo a medida que crece el CAC. La desaparición de la etringita viene acompañada por la aparición de difracciones debidas a fases AFm. Esto confirma el consumo de la etringita por parte de las fases aluminato presente en el sistema. Además los difractogramas muestran una menor producción de portlandita según aumenta el CAC. Esto es debido al retraso en la hidratación de los silicatos que se produce cuando está presente el CAC [5]. En los difractogramas no se detectan fases provenientes de la hidratación del CAC

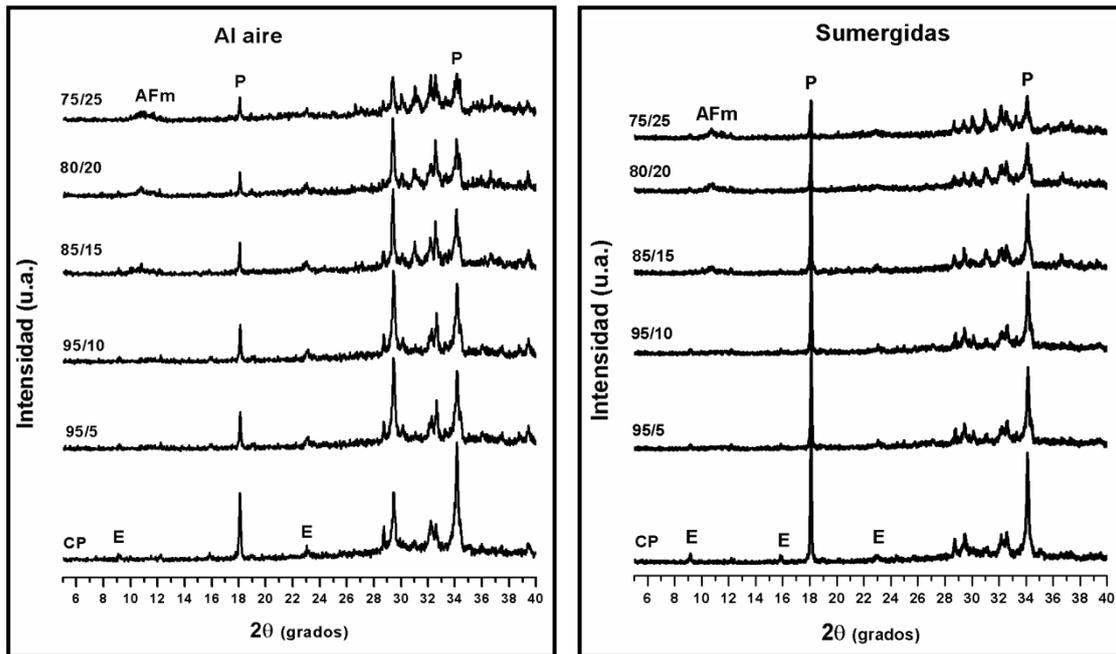


Figura 4.12 Difractogramas a 7 días para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua. E:etringita, P:portlandita.

Por tanto el aumentar la cantidad de CAC en el sistema, la etringita sufre una transformación hacia monosulfoaluminato. Pasando de una estructura de agujas formadas por columnas a una estructura laminar formada por platos hexagonales. En la figura 4.13 se muestra una representación esquemática de estas estructuras. Este hecho podría explicar el descenso que se produce en las expansiones. Esta transformación produce una reducción de volumen debido a la pérdida de moléculas de sulfato y de agua. Pasando de la etringita con unos parámetros de celda unidad de;  $a=11,222 \text{ \AA}$ ,  $c=21,4327 \text{ \AA}$ ,  $V=2337,5 \text{ \AA}^3$  [6], al monosulfoaluminato con unos parámetros de celda unidad de;  $a=5,7586 \text{ \AA}$ ,  $c=26,745 \text{ \AA}$ ,  $V=769,50 \text{ \AA}^3$  [7].

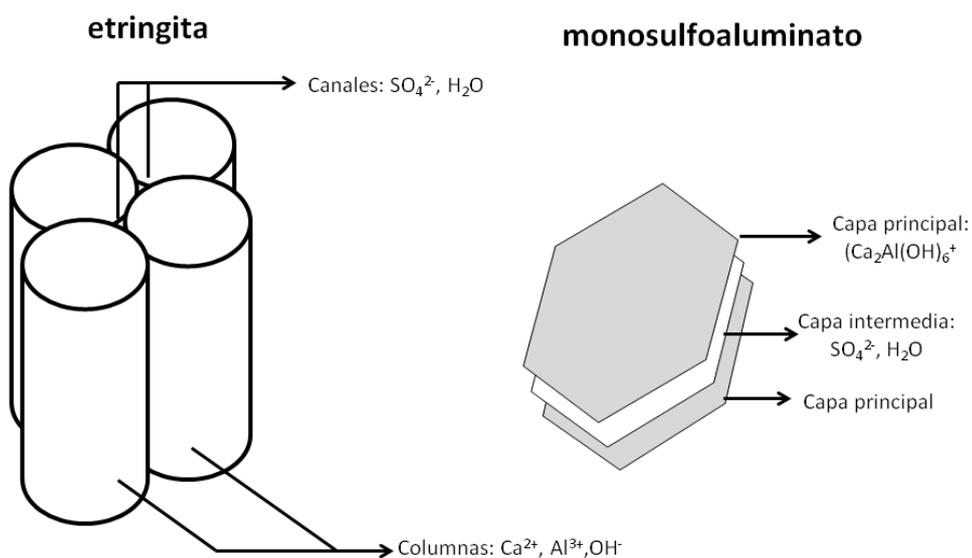


Figura 4.13 Representación esquemática de las estructuras de la etringita y del monosulfoaluminato [8]

### 4.2.2 Productos de hidratación

En la Figura 4.14 se muestran los difractogramas para un CP, y para la composición 75/25 a las edades de 6, 7, 9 horas y 7 días, para los dos medios de curado. En ellos se puede ver la evolución en la hidratación a lo largo del tiempo y el efecto que el CAC tiene sobre ella.

Para el CP se puede ver como a 6 horas todavía está presente el sulfato cálcico en dos de sus formas (dihidratado y hemihidratado), siendo detectable en ambos medios de curado. Por el contrario con un alto porcentaje de CAC este se ha consumido por completo y las difracciones debidas a la etringita son más fuertes. La evolución que tienen los sulfatos son distintas en ambas composiciones. El CP va consumiendo los sulfatos para formar etringita, siendo sus difracciones más acentuadas a lo largo del tiempo. Esta formación de etringita va acompañada por un consumo del C<sub>3</sub>A desapareciendo a los siete días. En el caso de la composición 75/25, una vez consumido todos los sulfatos a 6 horas, aún son detectables las fases CA y C<sub>3</sub>A. Estos aluminatos van reaccionando con la etringita para formar fases AFm. La gran cantidad y la competencia entre ellos, hace que su consumo sea lento existiendo difracciones debidas al CA y al C<sub>3</sub>A a 7 días.

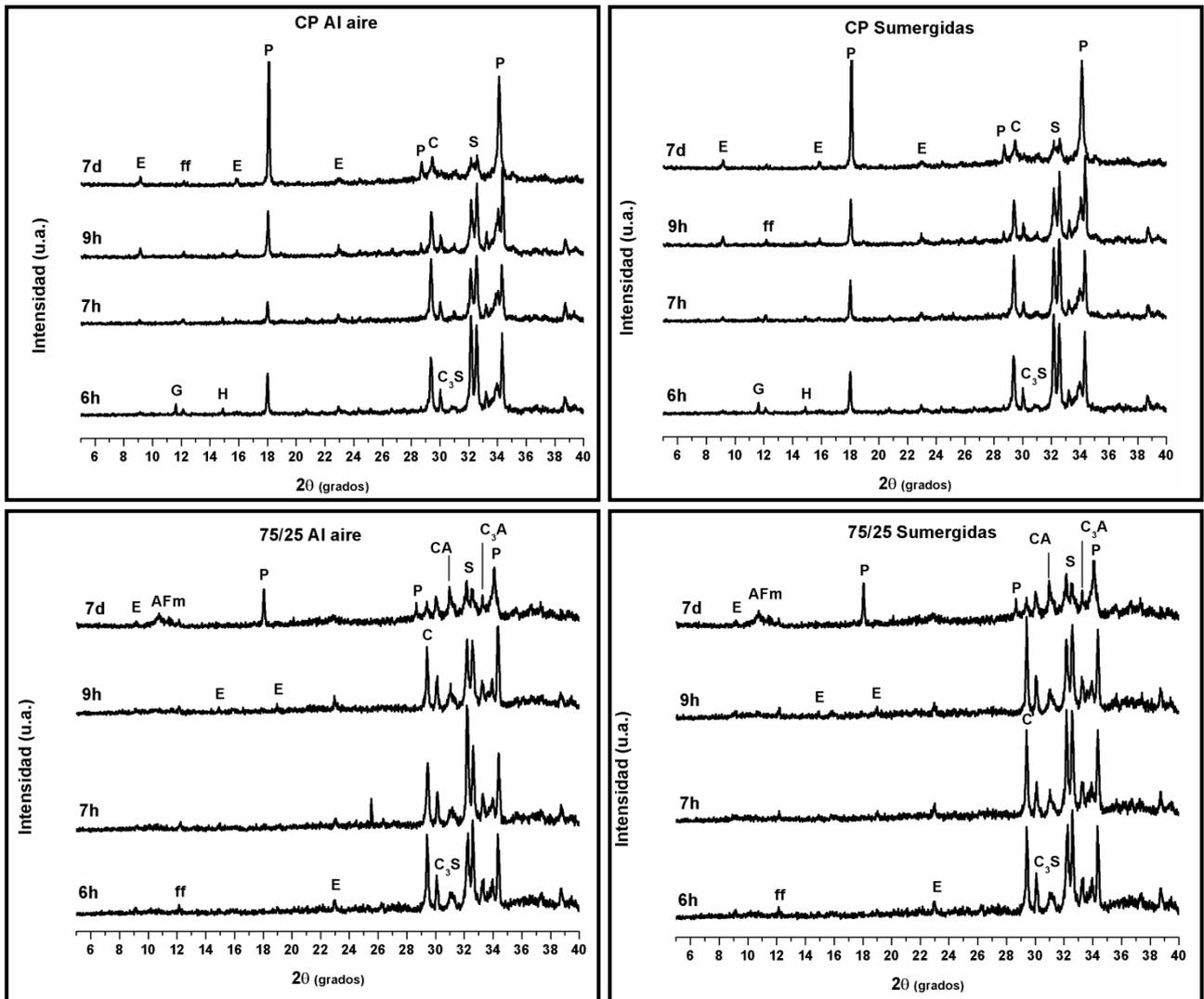


Figura 4.14 Difractogramas a 6, 7, 9 horas y 7 días para el CP y la composición 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua. E:etringita, P:portlandita, C:CaCO<sub>3</sub>, ff:C<sub>4</sub>AF, S:C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S.

Algunas fases no detectadas en DRX son visibles con la espectroscopia de infrarrojo en la composición 75/25 (Figura 4.15). Aparece a las 6 horas bandas pertenecientes al  $C_3AH_6$  ( $3679$  y  $423\text{ cm}^{-1}$ ) [9]. Además también va apareciendo, a lo largo de la hidratación, un hombro en la banda de los OH, que se atribuye a hidróxidos de aluminio.

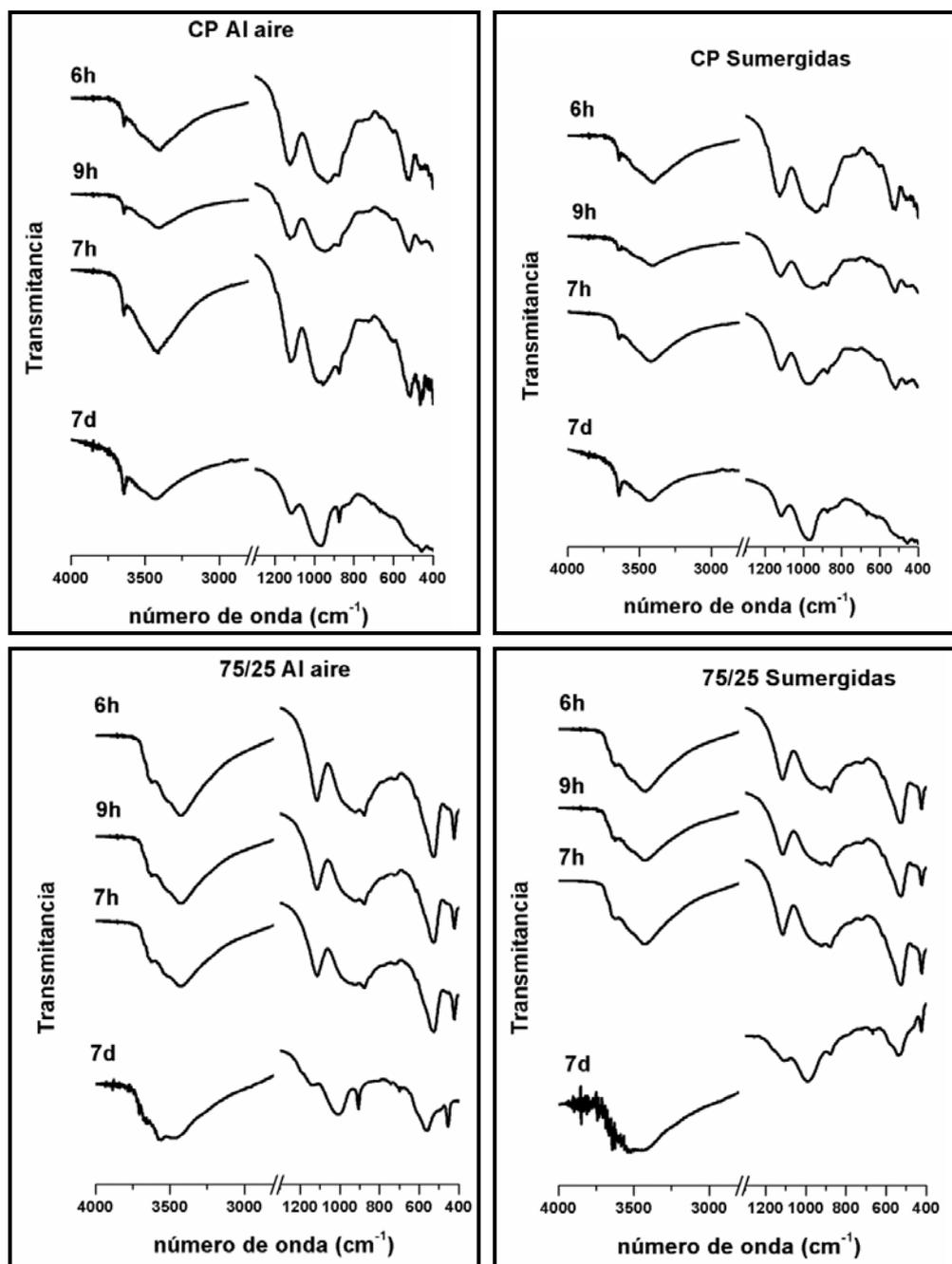


Figura 4.15 Espectros de infrarrojo a 6, 7, 9 horas y 7 días para el CP y la composición 75/25 curadas al aire y sumergidas bajo agua.

Ya en el CP se observa la influencia del medio de curado en la banda debida a las vibraciones S-O. La muestra curada bajo agua presenta una única banda a  $1120\text{ cm}^{-1}$  debida a la etringita [1] a las 7 horas. Al contrario la muestra curada al aire presenta una banda con múltiples señales a las 9 horas. Un fragmento de esa parte del espectro se puede ver en la Figura 4.16. Así se pueden encontrar absorciones debidas a la etringita ( $1120\text{ cm}^{-1}$ ), a sulfato cálcico hemihidratado ( $1192, 1112$  y  $1103\text{ cm}^{-1}$ ) y a sulfato cálcio dihidratado ( $1135\text{ cm}^{-1}$ ) [9]. Esto indica reacciones más rápidas por parte de sulfatos cuando se curan bajo agua.

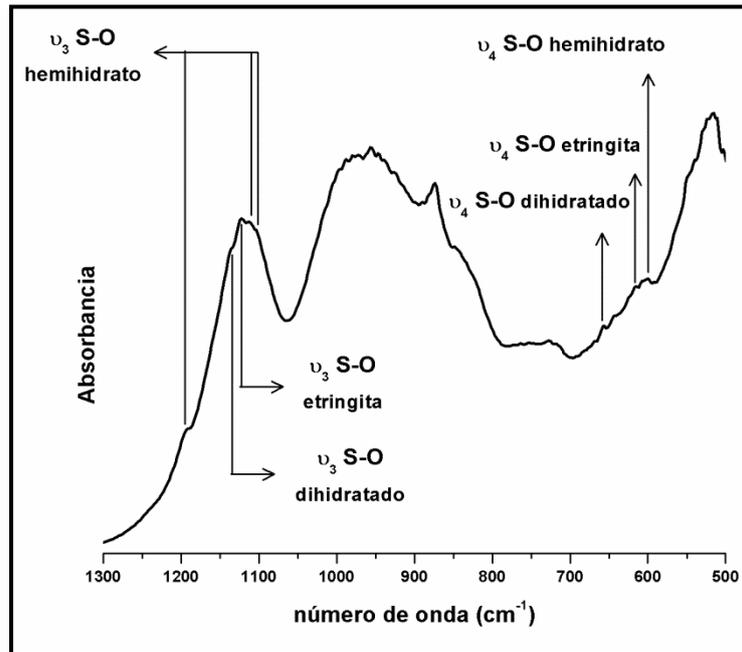


Figura 4.16 Fragmento del espectro de infrarrojo del CP curado al ambiente a 9 horas

Los espectros confirman la lenta hidratación de los silicatos cuando se añade CAC. Así incluso a 7 días se puede detectar la banda de flexión Si-O ( $530\text{ cm}^{-1}$ ) que es debida a silicatos anhidros. También corroboran la transformación de la etringita en fases AFm.

Las curvas de ATD (Figura 4.17) muestran las señales debidas a los productos de hidratación para las composiciones 85/15 y 75/25 a 6 horas y a 7 días para ambos medios de curado. La composición 85/15 exhibe bandas debidas a la etringita y a monosulfoaluminato a las 6 horas, siendo a esta edad mayor la debida a la etringita. Una vez transcurridos 7 días las bandas de monosulfoaluminato son las más visibles, aunque aún hay las debidas a la etringita. Pasando a la composición 75/25 con un mayor porcentaje de CAC, la presencia de etringita disminuye. A 6 horas existe una banda ancha sobre  $100\text{ °C}$  donde habría contribuciones de etringita y monosulfoaluminato. Una vez avanzada la hidratación a 7 días la banda se estira centrándose en torno a los  $150\text{ °C}$  que es la temperatura de deshidratación del monosulfoaluminato [2], desapareciendo la etringita.

La cantidad de aluminatos presentes en la composición 75/25 es muy alta. Las reacciones de formación de la etringita y monosulfoaluminato no los consumen totalmente. Esto hace que existan aluminatos libres para hidratarse y formar  $C_3AH_6$ , que se detectan a la edad de 7 días.

Las bandas debidas a la portlandita son iguales en ambas composiciones. Debido al retraso en la hidratación de los silicatos a las 6 horas no hay presencia de portlandita en ninguna composición en ningún tipo de curado. A los 7 días ya es detectada siendo su producción igual para ambos medios de curado y un poco menor en la composición 75/25. Esta merma en la producción es consecuencia de un menor porcentaje de CP en el sistema.

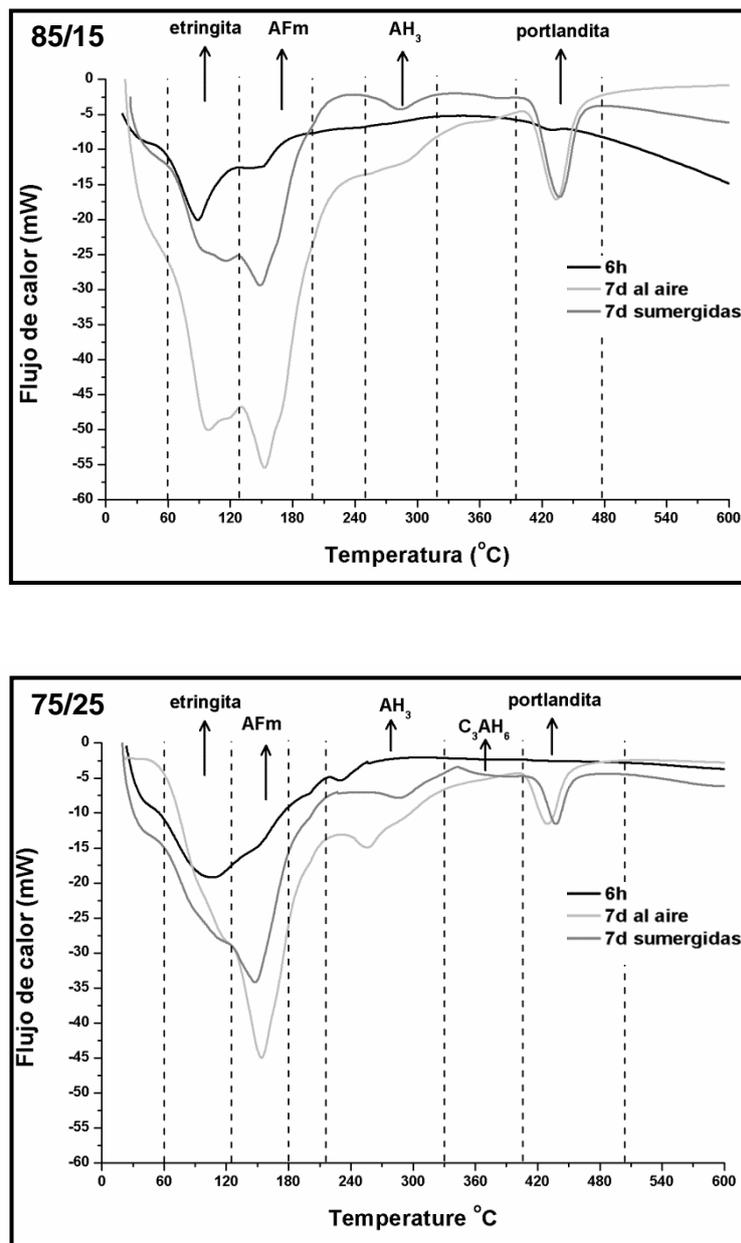


Figura 4.17 Curvas ATD para las composiciones 85/15 y 75/25.

En las Tablas 4.1-4.6 se muestran la producción de fases hidratadas desde 6 horas a 7 días. La mayor producción de etringita es a primeras edades y esta se va transformando en fases AFm a medida que aumenta el CAC. Así también se puede ver como la producción de portlandita no es detectable hasta los 7 días para composiciones con un alto contenido en CAC.

CP				
al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días
<b>etringita</b>	+	+	++	++
<b>portlandita</b>	+	+	+	++
<b>AFm</b>	-	-	-	-
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	-	-	-
<b>AH<sub>3</sub></b>	-	-	-	-

Tabla 4.1 Producción de fases hidratadas para el CP  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

95/5				
al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días
<b>etringita</b>	+	+	++	++
<b>portlandita</b>	+	+	+	++
<b>AFm</b>	-	-	-	-
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	-	-	-
<b>AH<sub>3</sub></b>	-	-	-	+

Tabla 4.2 Producción de fases hidratadas para el sistema 95/5  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

90/10				
al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días
<b>etringita</b>	+	+	+	+
<b>portlandita</b>	+	+	+	++
<b>AFm</b>	-	-	-	+
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	-	-	+
<b>AH<sub>3</sub></b>	-	-	-	+

Tabla 4.3 Producción de fases hidratadas para el sistema 90/10  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

85/15				
al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días
<b>etringita</b>	++	++	++	+
<b>portlandita</b>	-	-	-	++
<b>AFm</b>	-	-	-	+
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	+	+	+	+
<b>AH<sub>3</sub></b>	+	+	+	+

Tabla 4.4 Producción de fases hidratadas para el sistema 85/15  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

80/20				
al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días
<b>etringita</b>	++	++	++	+
<b>portlandita</b>	-	-	-	+
<b>AFm</b>	-	+	+	++
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	+	+	+	++
<b>AH<sub>3</sub></b>	+	+	+	++

Tabla 4.5 Producción de fases hidratadas para el sistema 80/20  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

75/25				
al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días
<b>etringita</b>	++	++	+	+
<b>portlandita</b>	-	-	-	+
<b>AFm</b>	-	-	+	++
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	+	+	+	++
<b>AH<sub>3</sub></b>	+	+	+	++

Tabla 4.6 Producción de fases hidratadas para el sistema 75/25  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

#### 4.2.3 Reacciones de hidratación

La influencia del CAC sobre la hidratación del CP es más notable que la producida por el  $C\bar{S}$ , cambiando las reacciones de hidratación y el tiempo en que estas se producen. Así en la Figura 4.18 se muestran las curvas calorimétricas generadas por el CP y por las composiciones 85/15 y 75/25. En ellas se puede ver como el perfil cambia a medida que se aumenta la cantidad de CAC, produciéndose nuevos procesos que no aparecen para la curva de CP.

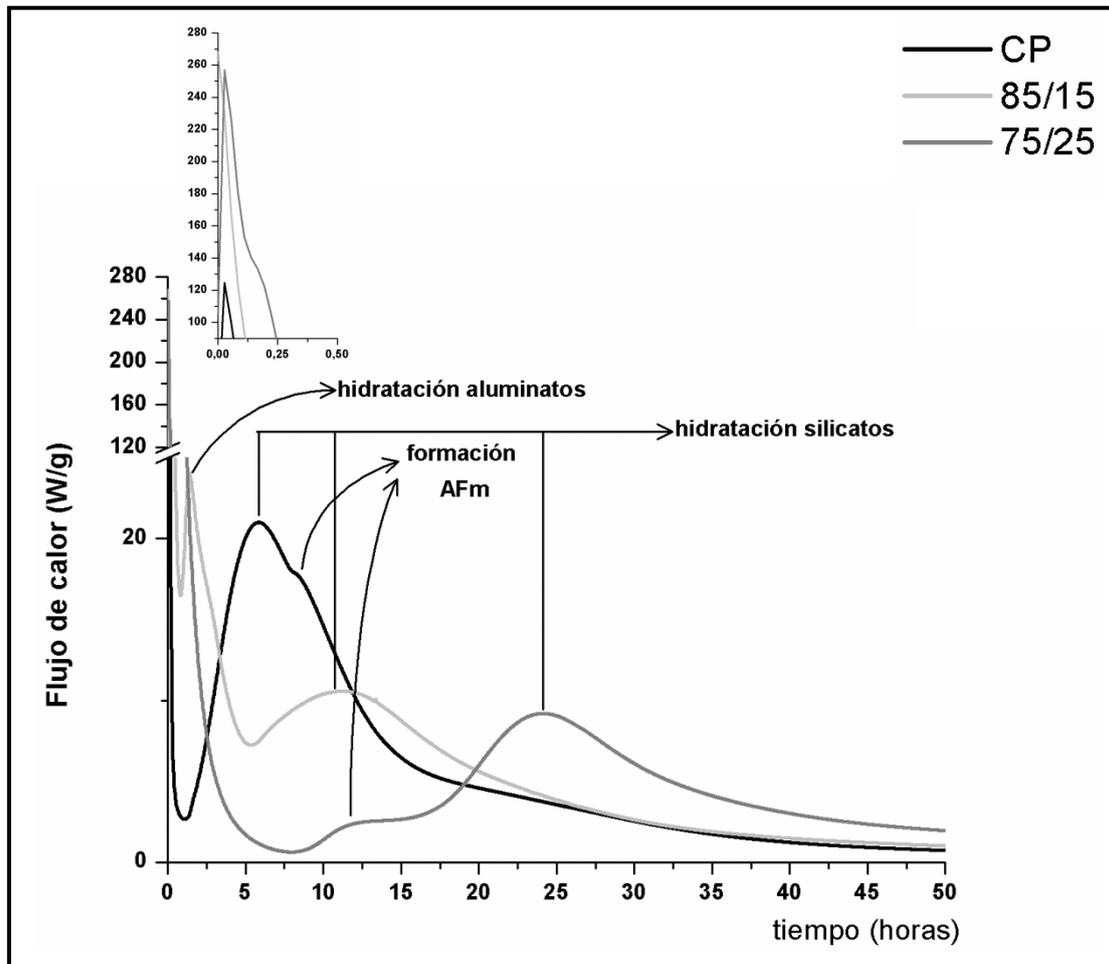


Figura 4.18 Curva calorimétrica para el CP y las composiciones con relación CP/CAC 85/15 y 75/25.

Los picos de disolución generados llegan a valores cercanos a los 260 W/g, indicando una formación de etringita muy superior a la del CP. El periodo de aceleración se retrasa a medida que aumenta el contenido de CAC con flujos de calor inferiores. Este hecho indica un retraso y una menor hidratación de los silicatos.

Para la composición 85/15, se puede ver un nuevo proceso a la hora del inicio de las reacciones. En la Figura 4.19 se muestran los espectros de infrarrojo a 1 y 2 horas. A las dos horas aparecen vibraciones de tensión de O-H a  $3672\text{ cm}^{-1}$  debidas al  $\text{C}_3\text{AH}_6$  [10] y una banda a  $425\text{ cm}^{-1}$  debida a octaedros  $\text{AlO}_6$  del  $\text{C}_3\text{AH}_6$  [11]. También se aprecia la aparición de bandas debidas al  $\text{AH}_3$ ; vibraciones de O-H a  $3531\text{ cm}^{-1}$  y un hombro débil a  $1010\text{ cm}^{-1}$  debido a enlaces Al-O. Estas señales se asocian con la gibsita [12]. Por tanto se puede decir que el nuevo proceso es debido a la hidratación de aluminatos.

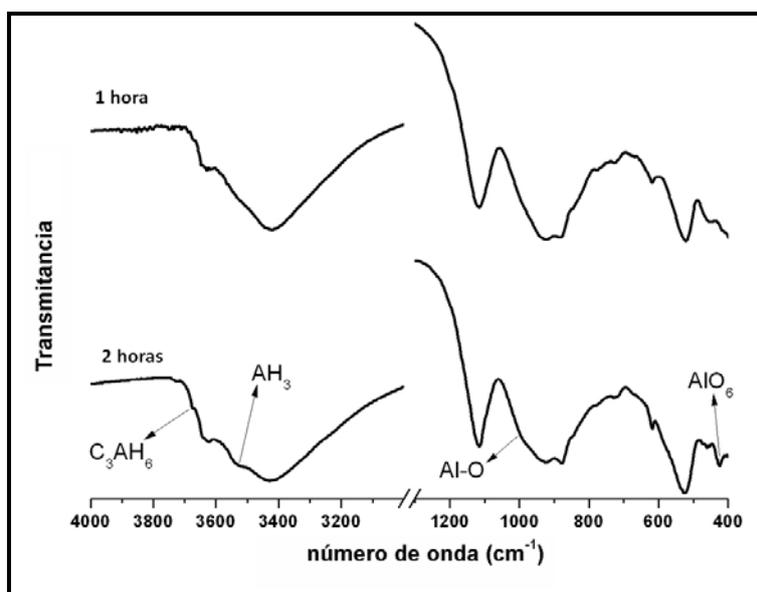


Figura 4.19 Espectros de infrarrojo a 1 y 2 horas para la composición 85/15.

En la composición 75/25 se tiene un nuevo proceso sobre las 10 horas. Los difractogramas y los espectros de infrarrojo de esta mezcla a 9 y 11 horas están representados en la Figura 4.20. En ellos se puede ver como la etringita ha evolucionado y se observa la formación de AFm.

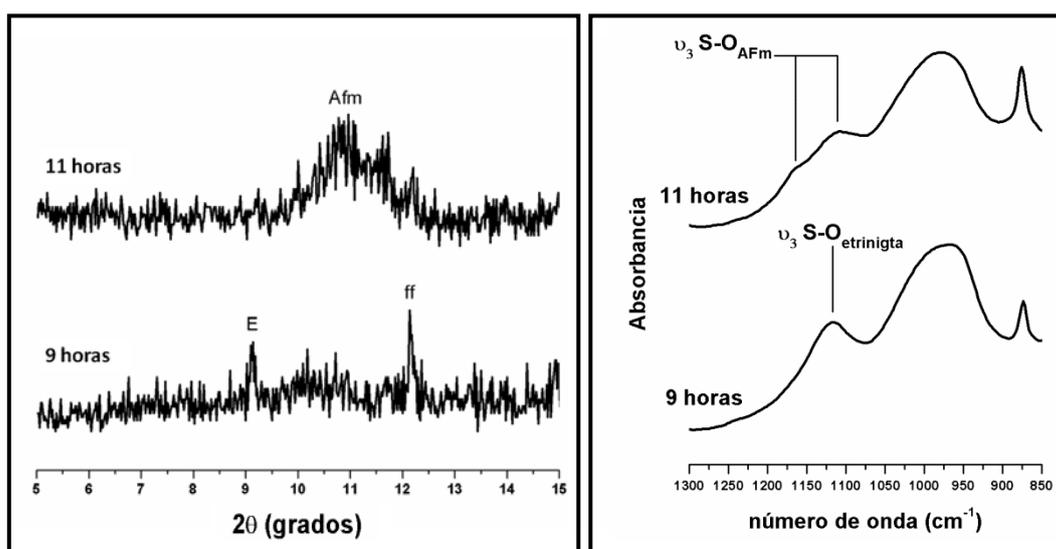


Figura 4.20 Difractograma y espectro de infrarrojo a 9 y 11 horas para la composición 75/25.

E:etringita, ff: $\text{C}_4\text{AF}$

Regresando al análisis de las tres curvas calorimétricas se observa un retraso en el periodo de aceleración. Es decir a medida que aumenta la cantidad de CAC, la hidratación de los silicatos se retrasa. Pasando de las 5 horas para el CP hasta las 24 horas para la composición 75/25. Este retraso ya fue observado por Gu et al. [13], postulando que la etringita formada a primeras edades formaba una capa alrededor de los granos anhidros. Esta capa hace de la hidratación un proceso de difusión, más lento que la hidratación normal. Esta barrera se rompe cuando la etringita se transforma en fases AFm. Este efecto es claro en la composición 75/25 donde la transformación de la etringita en fases AFm precede desbloquea la hidratación de los silicatos.

Estudios previos [5,14-16] indican que en estas mezclas disminuyen los tiempos de fraguado. Los tiempos medidos para el CP y las composiciones 85/15 y 75/25 (Figura 4.21), confirman estos resultados. El tiempo de fraguado decrece notablemente a medida que aumenta el contenido de CAC en la mezcla, e incluso intervalo de tiempo transcurrido entre el inicio y el final de fraguado también disminuye. Debido al retraso en la hidratación de los silicatos el rápido fraguado que se produce no puede ser consecuencia de la formación de gel C-S-H. Esta disminución del tiempo de fraguado es debida a la rápida formación de etringita que se da en estas mezclas. Esta formación es debida a una mayor presencia de aluminatos que reaccionan con los sulfatos presentes en el CP.

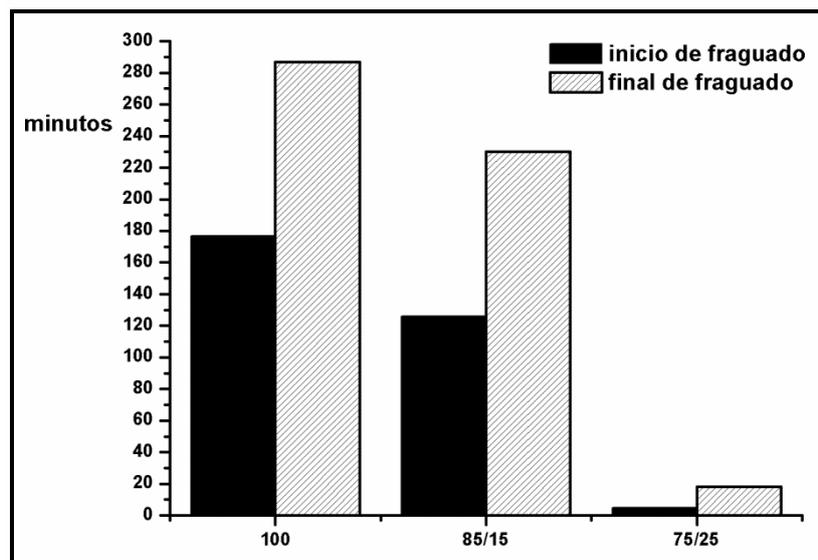
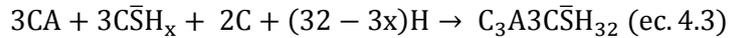
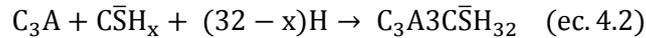


Figura 4.21 Tiempos de inicio y final de fraguado para el CP y las composiciones 85/15 y 75/25.

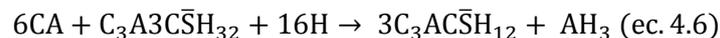
A tenor de los resultados obtenidos se puede establecer una línea de tiempo en las reacciones que se producen en este sistema binario. Primero reaccionarán el  $C_3A$  del CP y el CA del CAC con el  $C\bar{S}$  presente en el CP (ecuación 4.2 y 4.3).



En el periodo de inducción el CA puede tener una reacción paralela hidratándose solo con agua (ecuación 4.4). En este caso se obtendría el hidrato cúbico o estable, el  $C_3AH_6$ , ya que en ningún caso se observo la formación de los hidratos hexagonales o metaestables.



Una vez se consuma todo el  $C\bar{S}$  presente, los aluminatos que queden aún en el sistema reaccionarán con la etringita formada para dar monosulfoaluminato (ecuación 4.5 y 4.6).



Una vez se forme el monosulfoaluminato, se rompe la barrera formada alrededor de los silicatos desbloqueando la hidratación (ecuación 4.7).



donde  $x = Ca/Si$  e  $y = H_2O/Si$

#### 4.2.4 Estudios microestructurales

Las microestructuras desarrolladas en estos sistemas presentan una evolución a medida que aumenta la cantidad de CAC. De forma general todas las composiciones muestran una mezcla de granos de CP y CAC en el seno de la disolución. Así para las muestras con contenido bajo de aluminatos se pueden ver “deposito de etringita” repartidos por la muestra (Figura 4.22). Donde los cristales de etringita que se forman, son de tamaño pequeño y morfología redondea.

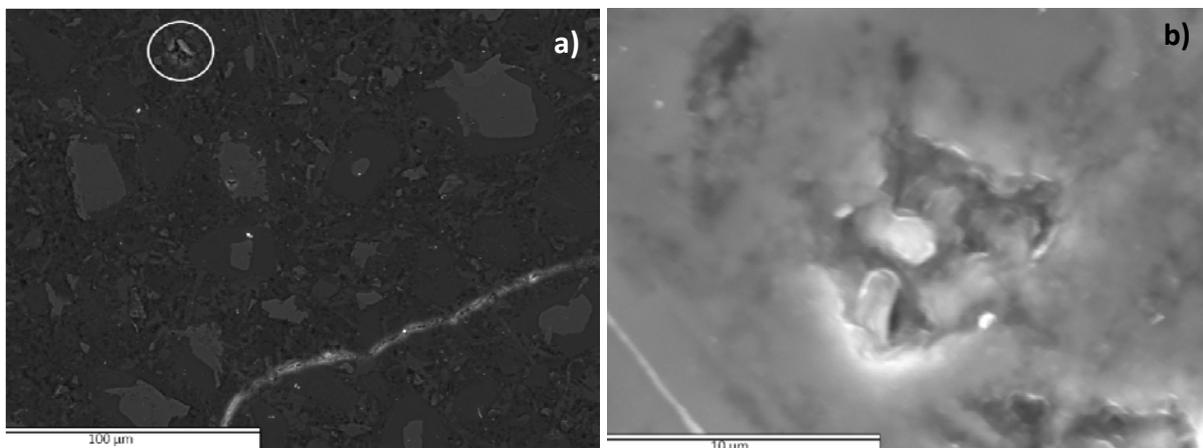


Figura 4.22 a) Imagen SEM composición 95/5 a 1 año, en circulo uno de los “deposito de etringita”  
 b) Detalle del “deposito de etringita”.

A medida que la cantidad de CAC aumenta la formación de etringita se vuelve más agresiva empezándose a formar alrededor de los granos anhidros. Este crecimiento localizado puede llegar a producir micro roturas en los granos donde se produce este fenómeno (Figura 4.23). Este hecho contribuiría a que las composiciones presentarían mas expansiones, si están curadas bajo agua, o menores retracciones si están curadas al aire.

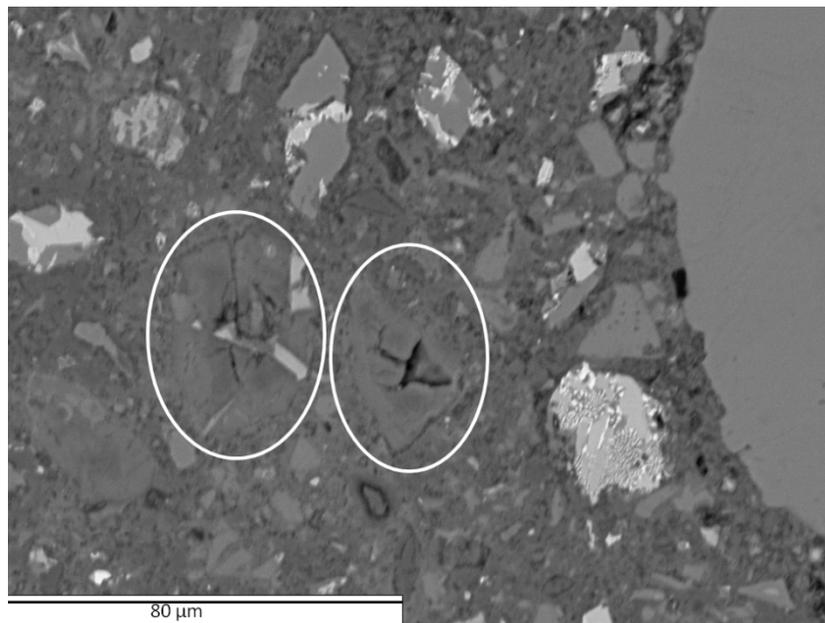


Figura 4.23 Imagen SEM composición 85/15 curada bajo agua a 1 año, en círculo granos donde se han producido micro roturas.

Cuando la cantidad de CAC es mayor, la etringita formada reacciona con los aluminatos todavía presentes para formar monosulfoaluminato. Esta transformación produce que los “depósitos de etringita” que se habían formado queden parcialmente vacíos debido a la pérdida de volumen que se produce, creando una red de poros. En la Figura 4.24, se muestra una imagen BSE de la composición 80/20 a 1 año curada en el aire. En ella se puede ver como los poros formados por la conversión de etringita en monosulfoaluminato. Esta red de poros en las composiciones curadas bajo agua, produce una interacción con el gel C-S-H haciendo que se incluya moléculas de agua entre las capas del gel provocando un “hinchamiento” [17]. Este fenómeno podría explicar la diferencia de comportamiento entre los dos tipos de curado. El agua que se introduce en las muestras sumergidas por la red de poros. Este hecho podría provocar que las muestras curadas bajo agua presenten inicialmente expansiones mientras que las curadas al aire presentan inicialmente retracciones.

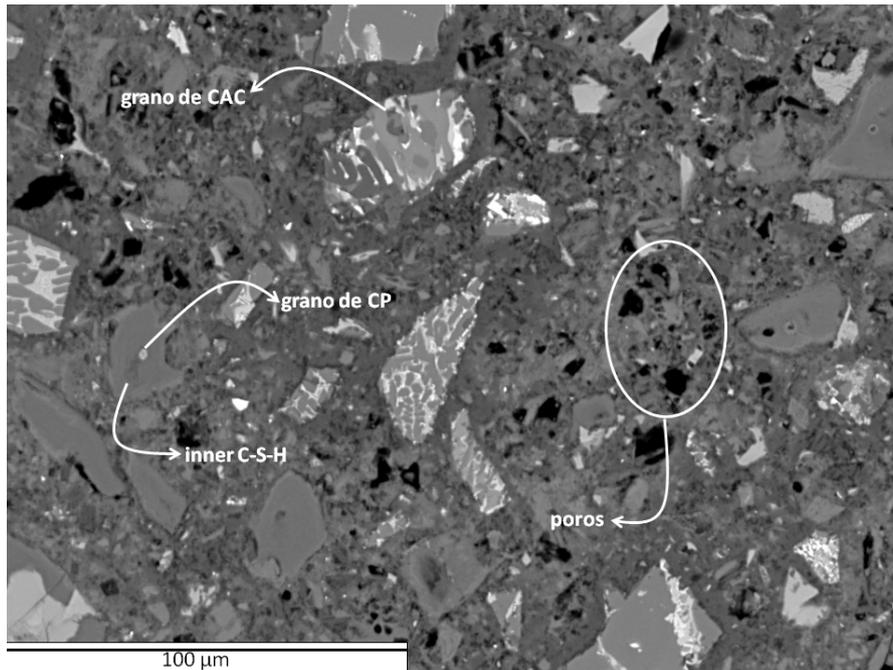


Figura 4.24 Imagen BSE composición 80/20 curada al aire a 1 año.

Los análisis por EDS realizados en la masa de la pasta (Figura 4.25), muestran como evoluciona la formación del gel C-S-H. Según aumenta el contenido de CAC en el sistema, la inclusión de Al en el gel es mayor. Las composiciones curadas al aire tienen una variación menor en la composición del gel C-S-H. Aunque se aumente el contenido de CAC existe una concentración de puntos alrededor de una composición atómica del gel. Cuando el contenido es alto si se observa una leve variación que indica una mayor presencia de Al dentro del gel.

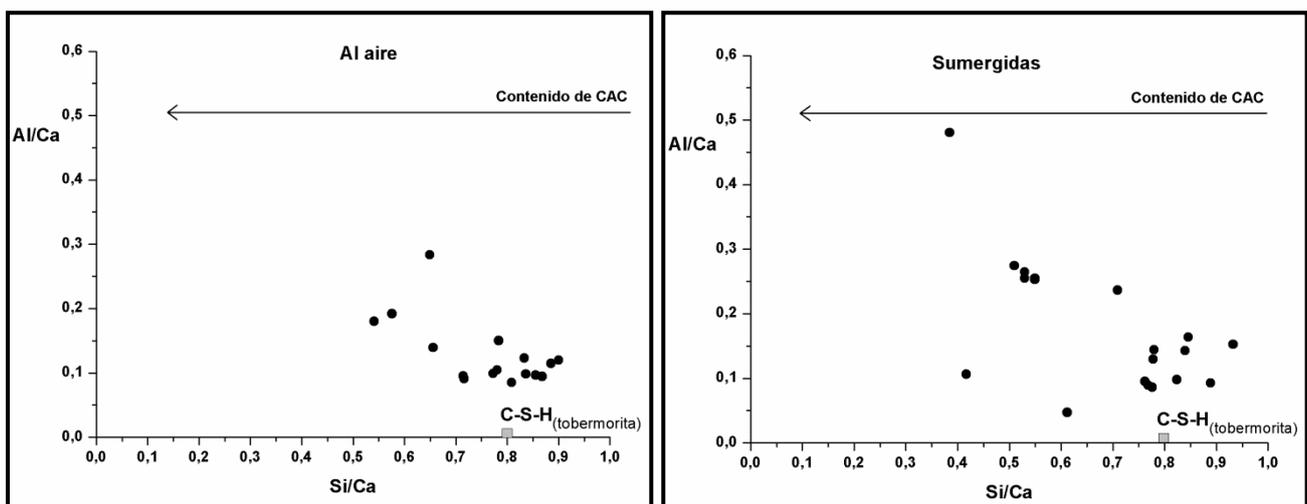


Figura 4.25 Relaciones Al/Ca vs relaciones Si/Ca, de los análisis EDS realizados en el sistema CP/CAC.

En el caso de las muestras curadas bajo agua la situación es diferente. Se puede observar una mayor dispersión de los puntos. Con pequeñas adiciones de CAC, 10 o 15%, ya se ve una adsorción notable de Al en el gel C-S-H. A medida que aumenta la cantidad de CAC, la composición atómica del C-S-H se mueve hacia puntos que indican una gran presencia de Al en el gel. La presencia de poros en las muestras, debido a la transformación de la etringita en monosulfoaluminato, y la libre circulación del agua por ellos, podría facilitar el movimiento del Al haciendo que sea más fácil su adsorción por parte del gel C-S-H.

#### 4.2.5 Propiedades mecánicas

Las resistencias desarrolladas por estos sistemas se encuentran en la Figura 4.26. Las resistencias a compresión de las muestras curadas al aire, tienen una tendencia de crecimiento a medida que aumenta el contenido de CAC. Estas resistencias bajan, en algunos casos de forma significativa a los 32 meses. Las composiciones con más alto nivel de CAC, 85/15, 80/20 y 75/25, presentan los cambios más bruscos. Esta misma tendencia, aunque con más dispersión, puede verse en las composiciones curadas bajo agua, a excepción del CP que su resistencia se dispara a los 12 meses.

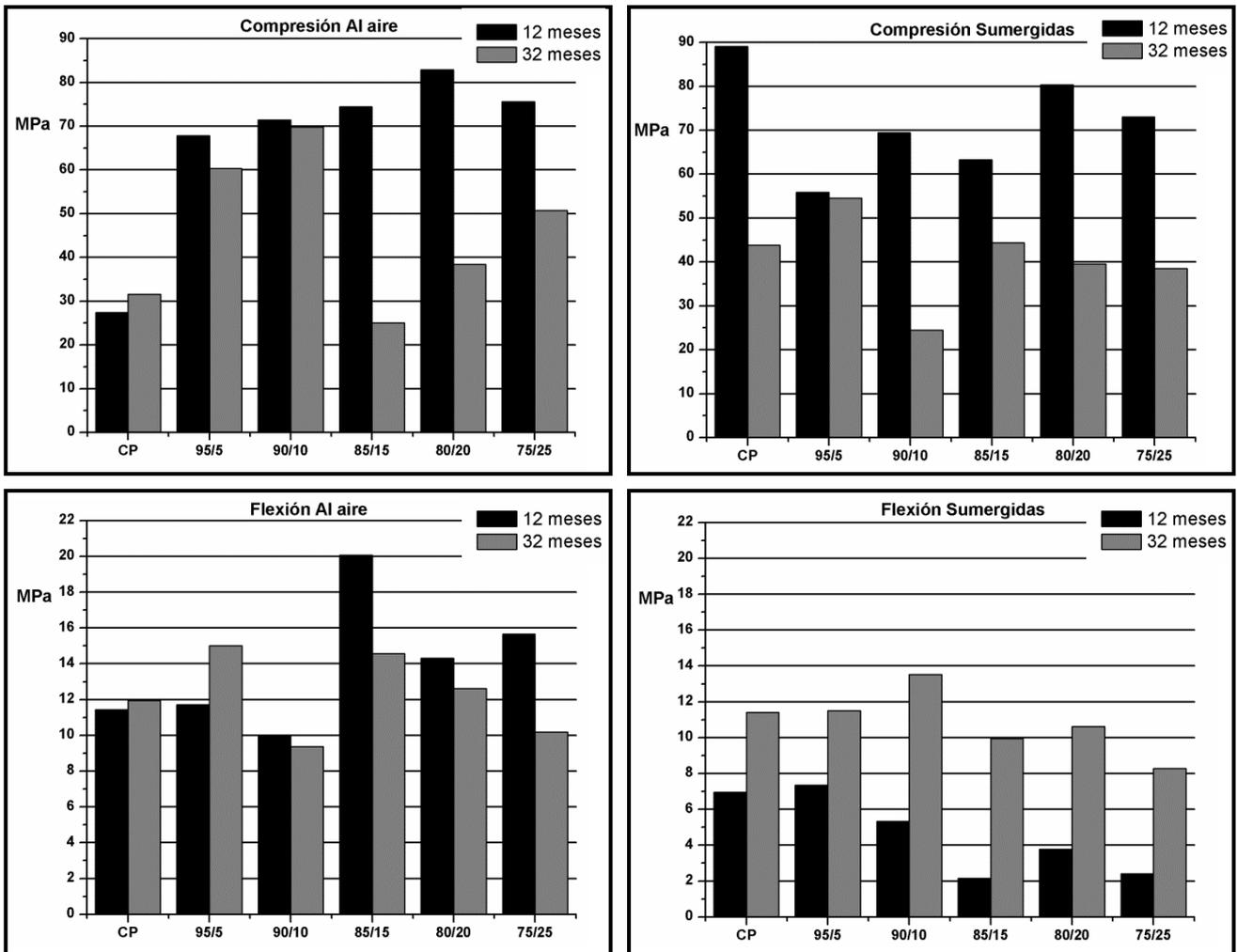


Figura 4.26 Resistencias desarrolladas a 12 y 32 meses para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25.

### 4.2.6 Relaciones con la producción de etringita

En la figura 4.27 se muestran los valores máximos alcanzados de expansión, las resistencias a compresión desarrolladas para las edades de 12 y 32 meses y un análisis semicuantitativo de la producción de etringita por DRX (a través de la difracción a 9,08 a 2θ grados), para todas las composiciones del sistema binario CP/CAC en los dos medios de curado.

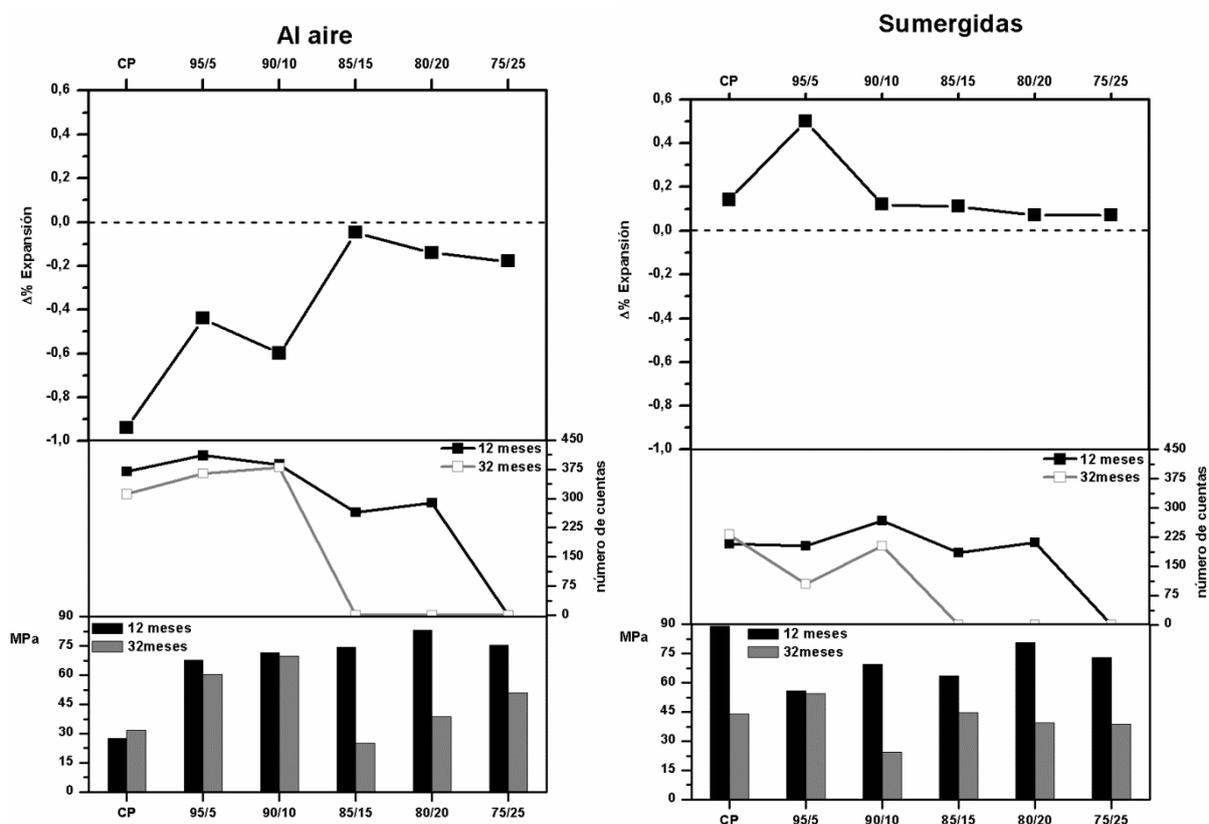


Figura 4.27 Resistencias a compresión, número de cuentas de la etringita (9,08 2θ) y valor máximo de expansión para el CP y las composiciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 curadas al aire y bajo agua.

La producción de etringita muestra un descenso a medida que aumenta el CAC, debido a la transformación de esta en fases AFm. De 12 a 32 meses existe una bajada en el número de cuentas de la etringita, desapareciendo para las composiciones 85/15, 80/20 y 75/25. Esta ausencia de etringita coincide con la brusca bajada de resistencias para estas composiciones, indicando una relación entre estos dos parámetros. La producción de etringita es levemente superior en las composiciones curadas al aire al igual que los valores de las resistencias desarrolladas.

Las expansiones generadas muestran una tendencia contraria en ambos medios. Las composiciones curadas al aire muestran retracciones que van disminuyendo con el aumento del CAC. Estas retracciones disminuyen cuando la producción de etringita es menor. Hay que tener en cuenta que la Figura 4.29 muestra la producción de etringita a 12 y 32 meses, los valores máximos de expansión se obtienen en menos de un mes. Después el sistema se equilibra y los valores de expansión solo sufren leves cambios en torno del ±5%. Pasado este punto la etringita continúa transformándose en fases AFm perdiendo presencia en el sistema.

Las muestras curadas bajo agua presentan expansiones que van disminuyendo levemente cuando aumenta el contenido CAC. En este caso la cantidad de etringita formada se puede observar el mismo descenso leve en su producción. Luego la concentración de etringita sigue disminuyendo en la reacción de formación de fases AFm.

### 4.3 CONCLUSIONES PREVIAS

De los resultados expuestos en este capítulo se pueden extraer varias conclusiones preliminares acerca del comportamiento de los sistemas binarios CP/C $\bar{S}$  y CP/CAC.

De los resultados obtenidos en los sistemas binarios CP/C $\bar{S}$ , cabe destacar los siguientes puntos:

- El C $\bar{S}$  elimina la formación de fases AFm, debido a la mayor presencia de sulfatos, y en consecuencia generando una mayor cantidad de etringita.
- Las distintas formas de curado producen en las muestras comportamientos diferentes en lo que se refiere a las expansiones producidas. Así las muestras curadas al aire presentan retracciones y las muestras curadas bajo agua expansiones.
- La adición de C $\bar{S}$  en el sistema hace que se produzcan mayores expansiones o menores retracciones dependiendo del tipo de curado.
- Las microestructuras desarrolladas muestran la formación de “depósitos de etringita” en el seno de la disolución que podrían ser las causantes del aumento de las expansiones. Además los cristales de etringita formados en estos sistemas presentan una morfología diferente a los formados en un CP sin adición de C $\bar{S}$ .

De los sistemas binarios CP/CAC, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- La adición de CAC al CP cambia notablemente las reacciones de hidratación, produciendo un retraso en la hidratación de los silicatos. La hidratación es regida por la formación de etringita a primeras edades.
- Una gran cantidad de CAC en el sistema produce que la etringita presente reacción para dar monosulfoaluminato desbloqueando la hidratación de los silicatos.
- Las expansiones producidas dependen del medio de curado. Así las muestras curadas al aire presentan retracciones y las muestras curadas bajo agua presentan expansiones. A medida que aumenta la cantidad de CAC las expansiones y las retracciones se reducen.
- En cuanto a las microestructuras generadas, cuando la cantidad de CAC es pequeña (5-10%) se detectan “depósitos de etringita”. Cuando la cantidad de CAC es mayor existe poros debidos a la formación de monosulfoalumianto.
- Existe una adsorción de Al por parte del gel C-S-H. Esta adsorción es mayor en las muestras curadas bajo agua.

#### 4.4 REFERENCIAS

- [1] Fernández-Carrasco, L., Torréns-Martín, D., Morales, L.M., Martínez-Ramírez, S. *“Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials”* en *Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology* pp. 369-382 Editado por Theophile Theophanides INTECH (2012).
- [2] Murat, M. *“Stabilité thermique des aluminates de calcium hydrates et phases apparentes. Caractérisation par les méthodes thermoanalytiques”* in *Aluminates de calcium*, M. Murat, A. Bachiorrini, B. Guilhotet, pp. 59-84. Seminario Internazionale Torino (1982).
- [3] Lamberet S. *“Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate”* These N° 3151, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Switzerland (2005).
- [4] Taylor, H.F.W. *“Cement Chemistry”* Ed. Academic Press London (1990).
- [5] Gu, P., Beaudoin, J.J. *“A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement high alumina cement pastes”* *Journal of Materials Science* 32(14):3875-3881 (1997).
- [5] Renaudin, G., Filinchuk, Y., Neubauer, J., Goetz-Neunhoeffler, F. *“A comparative structural study of wet and dried ettringite”* *Cement and Concrete Research* 40(3):370-375 (2010).
- [7] Mesbah, A., Rapin, J.P., François, M., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F., Leroux, F., Renaudin, G. *“Crystal structures and phase transition of cementitious bi-anionic AFm-(Cl,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) compounds”* *Journal of American Ceramic Society* 94(1):261-268 (2011).
- [8] Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., Johnson, C.A. *“Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate and calcium silicate hydrate”* *Cement and Concrete Research* 34(2):341-348 (2004).
- [9] Mandal, P.K., Mandal, T.K. *“Anion water in gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and hemihydrate (CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O)”* *Cement and Concrete Research* 32(2):313-316 (2002).
- [10] Fernandez-Carrasco, L., Vazquez, T. *“Aplicación de la espectroscopia infrarroja al estudio del cemento aluminoso”* *Materiales de Construcción* 46(241):53-65 (1996).
- [11] Tarte, P. *“Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO<sub>4</sub> tetrahedra and AlO<sub>6</sub> octahedra”* *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy* 23A(7):2127-2143 (1967).
- [12] Favaro, L., Boumaza, A., Roy, P., Lédion, J., Sattonnay, G., Brubach, J.B., Huntz, A.M., Tétot, R. *“Experimental and ab initio infrared study of  $\chi$ -, k- and  $\alpha$ -aluminas formed from gibbsite”* *Journal of Solid State Chemistry* 183:901-908 (2010).
- [13] Gu, P., Beaudoin, J.J., Quinn, E.G., Myers, R.E. *“Early strength development and hydration of ordinary Portland cement calcium aluminate cement pastes”* *Advanced Cement Based Materials* 6(2):53-58 1997).

[14] Gu, P., Fu, Y., Xie, P., Beaudoin, J.J. "A Study of the Hydration and Setting Behavior of OPC-HAC Pastes" *Cement and Concrete Research* 24(4):682-694 (1994).

[15] Gawlicki, M., Nocun-Wczelik, W., Bak, L. "Calorimetry in the studies of cement hydration" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 100(2):571-576 (2010).

[16] Scrivener, K., Capmas, A. "Calcium aluminate cements" in *Lea's Chemistry of cement and concrete* Ed. Elsevier Science & Technology Books pp. 713-82 (2004).

[17] Richardson, I.G. "The nature of C-S-H in hardened cements" *Cement and Concrete Research* 29(8):1131-1147 (1999).

### SISTEMAS TERNARIOS

El estudio de sistemas ternarios se ha abordado desde diferentes puntos. Algunos trabajos indican que los mecanismos de reacción dependen de las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$  [1-6]. La mayor parte de la bibliografía revisada muestra a la etringita como la fase principal formada a primeras edades [7]. En lo que se refiere a la naturaleza de sus componentes, valores de Maier [8], que utiliza C $\bar{S}$  en las formas de anhidrita y hemihidratado, encuentra que los valores de expansión, resistencia y tiempo de fraguado no varían significativamente usando un tipo de sulfato u otro.

Xu et al. [9-10] de la School of Materials Science and Engineering en la Universidad Tongji de Shanghai (China), realiza trabajos donde usa diferentes tipos sulfatos a diferentes temperaturas de curado. Observa la transformación de la etringita en monosulfoaluminato debido al exceso de aluminatos que se almacenan en la disolución de los poros. También concluyó que el tipo de sulfato usado influye en la formación de la etringita y en su estabilidad. Así vieron que la etringita formada a partir de la anhidrita era más estable. El tipo de sulfato usado también influye en las resistencias, obtuvieron que para altos contenidos de anhidrita o bajos contenidos de  $\alpha$ -hemihidratado las resistencias desarrolladas eran mayores a todas las edades en comparación con el sistema CP/CAC. En cuanto a la temperatura de curado observaron que la formación de la etringita era sensible a esta. Así para temperaturas bajas, 0 °C, el crecimiento era lineal con el tiempo mientras que a temperaturas más altas, 20 °C, la formación aumentaba a primeras edades y después iba decreciendo.

Nocuń-Wczelik et al. [11] modifican el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del CAC. Observan un aumento de resistencias para contenidos de 40-50% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero cuando este es mayor, en torno al 70% estas bajaban a los 28 días debido a cambios destructivos en la microestructura. También encuentran que la cantidad de etringita formada es prácticamente igual a 2 que a 7 días, pero que esta podría seguir creciendo debido a recristalizaciones o a un crecimiento muy lento de los cristales.

Desde un punto de vista más tecnológico, Sang y Liu [12], estudian morteros formados por estos sistemas ternarios e intentan relacionar la etringita formada con las resistencias desarrolladas y las expansiones producidas. Finalmente obtienen resistencias más altas para los sistemas ricos en CP.

Algunos estudios [13-14] sobre aplicaciones de estos materiales, indican que como autonivelantes las resistencias aumentan cuando estos alcanzan una estabilidad dimensional. Dentro de estos materiales encuentran que sistemas ricos en CP en los que el sulfato está en forma de hemihidratado presenta fisuras a cortos plazos de tiempo. La etringita formada a primeras edades se corresponde con el tiempo que se tarda en alcanzar la estabilidad dimensional. Encuentran que en las composiciones donde se forma monosulfoaluminato no se presentan fisuras, relacionando su aparición con la formación de etringita.

Lou et al. [15] utilizan sulfatos procedentes de residuos de plantas de carbón. Observan que la formación de la etringita también domina el proceso de hidratación. Ven que el contenido de sulfato que se adiciona inicialmente influye en el desarrollo de la hidratación variando la producción de etringita.

## 5.1 ESTABILIDAD DIMENSIONAL EN FUNCION DEL CONTENIDO DE SULFATO

### 5.1.1 Contenido en sulfatos hasta 5% en peso

En la Figura 5.1 se muestran las medidas de variación dimensional para las composiciones con 1, 2, 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ . La tendencia general encontradas en estas medidas apunta a un aumento de las expansiones a medida que se incrementa el  $\bar{C}\bar{S}$  y una disminución cuanto mayor es el porcentaje de CAC.

El efecto del medio de curado es similar al observado en los sistemas binarios. Las muestras curadas bajo agua expanden. Mientras las composiciones que se curaron al aire retraen, con la excepción para un porcentaje del 5%, que en este medio de curado se producen expansiones para las composiciones 95/5 y 85/15.

Los efectos producidos en los sistemas binarios CP/ $\bar{C}\bar{S}$  y CP/CAC se presentan paralelamente en el sistema ternario compitiendo entre ellos. El efecto del  $\bar{C}\bar{S}$  produciendo valores de variación dimensional más grandes se ve contrarrestado por el efecto del CAC disminuyéndolas. Así cuanto mayor es la cantidad de CAC menor es la variación en la expansión cuando aumenta el  $\bar{C}\bar{S}$ . En el caso de la composición 75/25 curada bajo agua tiene un incremento de volumen final de 0,24% cuando se le adiciona el 1% de  $\bar{C}\bar{S}$ . Para la misma composición con un 5% de  $\bar{C}\bar{S}$  el valor final es de 0,29. En el caso de la composición 95/5, con un menor porcentaje de CAC, los valores para las mezclas con 1 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$  están más lejanos, 0,60% y 2,29% respectivamente (Figura 5.2).

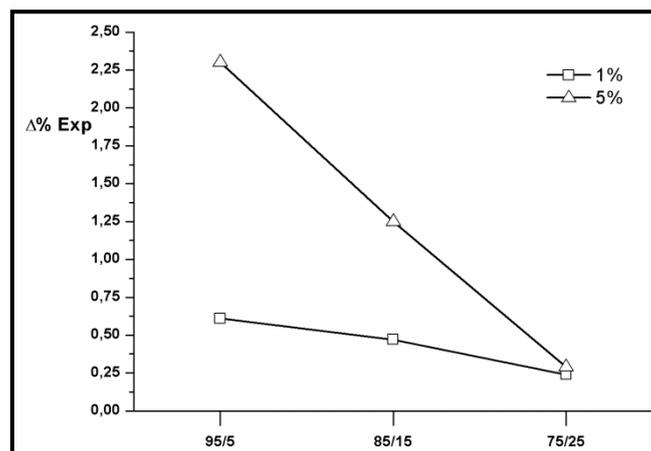


Figura 5.2 Valor máximo de expansiones para los sistemas con 1 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$  curados bajo agua.

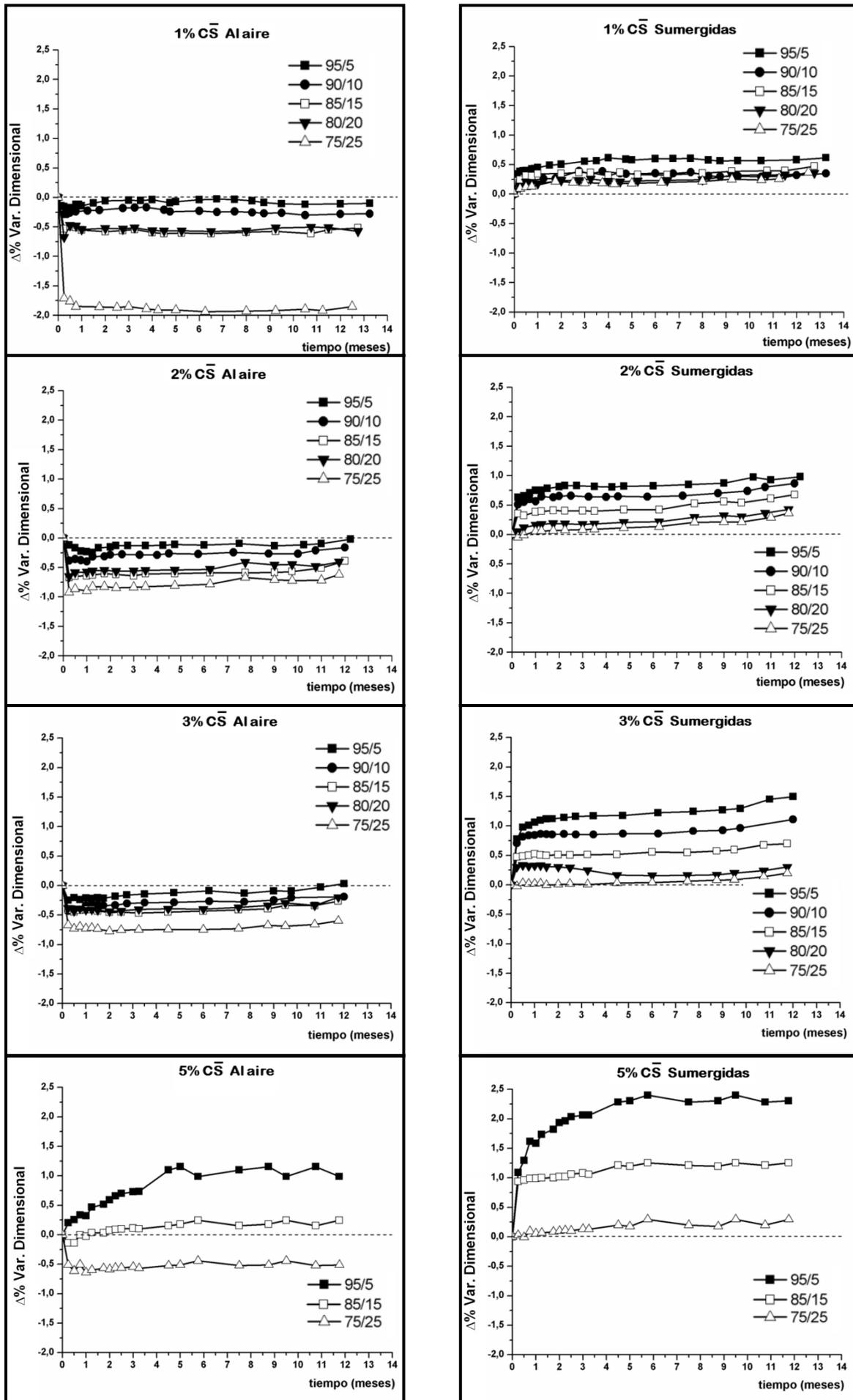


Figura 5.1 Variación dimensional en los sistemas ternarios estudiados con 1, 2, 3 y 5% de  $\bar{CS}$ .

## Sistemas Ternarios

Las probetas curadas al aire con alto porcentaje de  $C\bar{S}$ , presentan fisuras. Las curadas bajo agua no se observan fisuras, pero muestran una deformación que produce la curvatura de la probeta. En las Figura 5.3, 5.4 y 5.5 se muestran fotografías de varios especímenes que muestran los fenómenos ocurridos a simple vista durante el estudio.



Figura 5.3 Fisura en aristas para el sistema 85/15 con 3%  $C\bar{S}$  a 12 meses al aire.



Figura 5.4 a) sistema 95/5 con 5%  $C\bar{S}$  a 10 meses al aire.  
b) sistema 85/15 con 5% de  $C\bar{S}$  a 10 meses al aire.



Figura 5.5 a) sistema 85/15 con 5% de  $C\bar{S}$  a 10 meses al aire.  
b) sistema 85/15 con 5% de  $C\bar{S}$  a 10 meses sumergida.

El tiempo de aparición de las fisuras o de la deformación de las probetas está relacionado con las composiciones del sistema ternario. Así altos porcentajes de CAC con relativamente porcentajes bajos de  $\bar{C}\bar{S}$  producen pequeñas fisuras. Este es el caso de la composición 85/15 con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$ , donde se presentan pequeñas fisuras localizadas en los vértices de la probeta a los 12 meses. Cuando el porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  es mayor las fisuras se producen en un tiempo menor y adquieren un tamaño mayor, incluso con porcentajes bajos de CAC. La composición 95/5 con 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ , presenta a los 10 meses fisuras a lo largo de las aristas de las probetas. Estas fisuras eran más grandes para la composición 85/15 con el mismo porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ . La deformación de las probetas que están curadas bajo agua solo aparece en el caso de las composiciones con un 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

#### 5.1.1.1 Estudio por FTIR a edades de 1 año

En los espectros de infrarrojo (Figura 5.6 y 5.7) de las distintas composiciones a 1 año, cuando el sistema ya ha alcanzado su equilibrio dimensional, se puede ver la evolución que sufre el sistema CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  a medida que cambian los porcentajes iniciales.

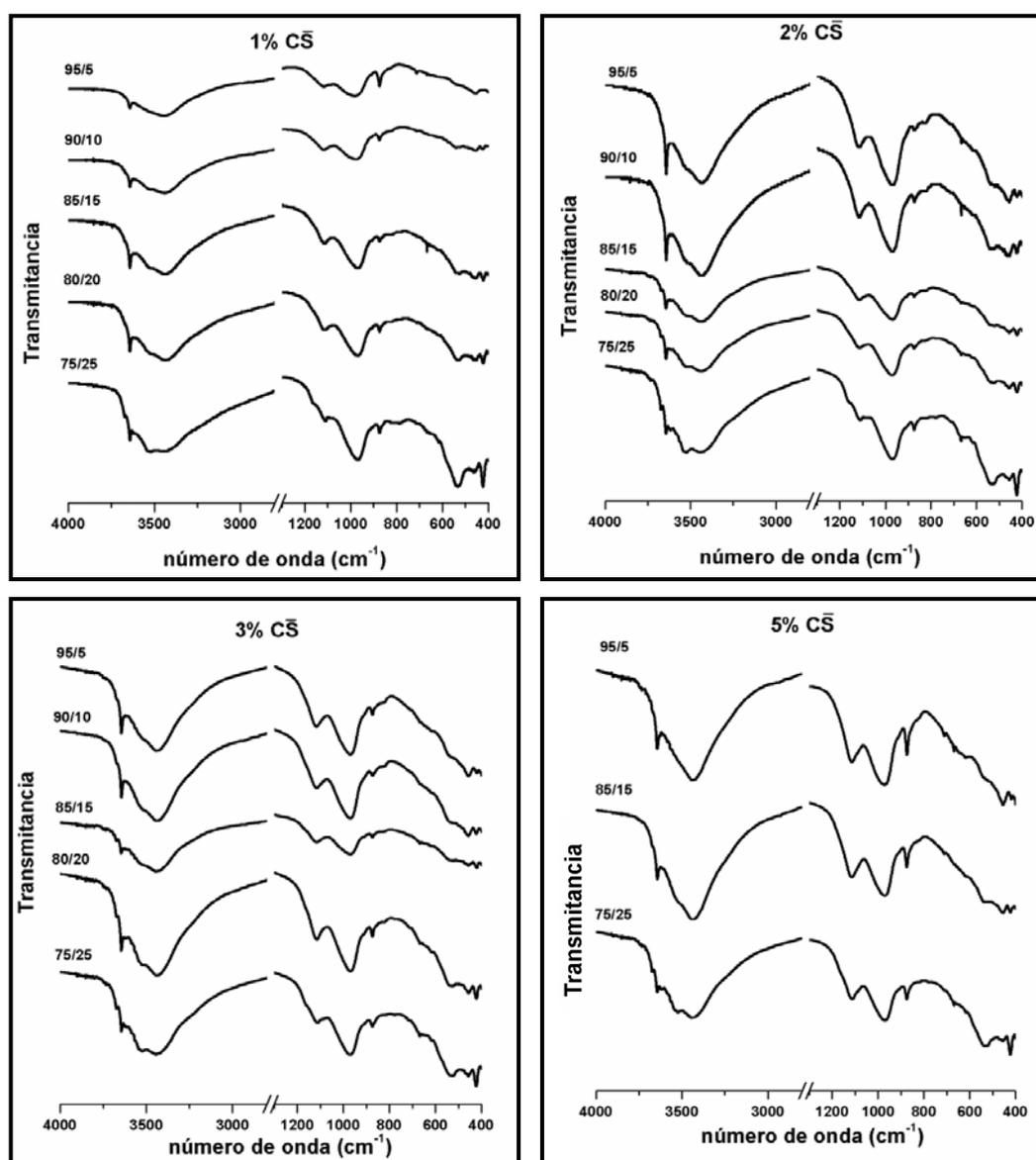


Figura 5.6 Espectros de infrarrojo a 1 año para los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  con 1, 2, 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$  curadas al aire.

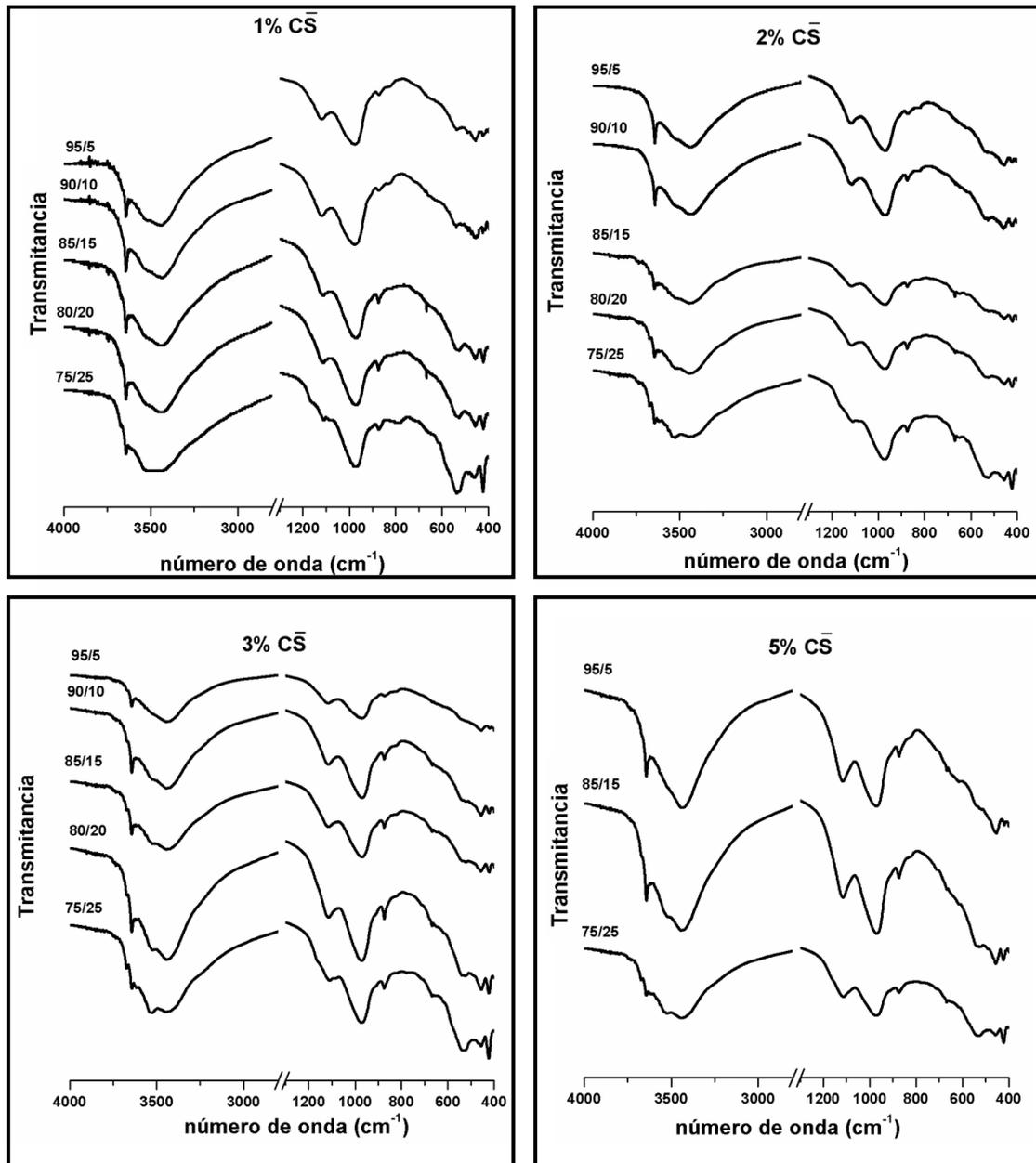


Figura 5.7 Espectros de infrarrojo a 1 año para los sistemas CP/CAC/C̄S con 1, 2, 3 y 5% de C̄S curadas bajo agua.

Los espectros muestran la presencia de fases diferentes a medida que varía el contenido de CAC y C̄S en las muestras. A bajos porcentajes de CAC, el sistema se comporta de forma parecida al sistema binario CP/C̄S, siendo muy importante la presencia de etringita. La etringita producirá los valores altos de expansión o en su caso retracciones más bajas. A medida que aumenta la proporción de C̄S presente, las expansiones bajo agua crecen y las retracciones al aire disminuyen, este hecho se puede asociar a una mayor formación de etringita. Así se puede ver en el caso de las composiciones con 5% de C̄S con bajo contenido de CAC curadas al aire, presentan expansión en, lugar de retracción debido a una gran producción de etringita.

A medida que el CAC va aumentando en los distintos sistemas varía la composición de hidratos resultantes. Así para las mezclas con menor porcentaje de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ , 1 y 2%, se detecta la presencia de monosulfoaluminato en las composiciones con relaciones 85/15 y 75/25. Esta fase no se forma en las composiciones 85/15 cuando se aumenta el porcentaje de  $\text{C}\bar{\text{S}}$  (Figura 5.8). El efecto contrario se obtiene en sistemas con un mismo porcentaje de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ . Con contenidos bajos de CAC la fase que está presente es la etringita. Cuando la cantidad de CAC aumenta se presenta el monosulfoaluminato (Figura 5.9).

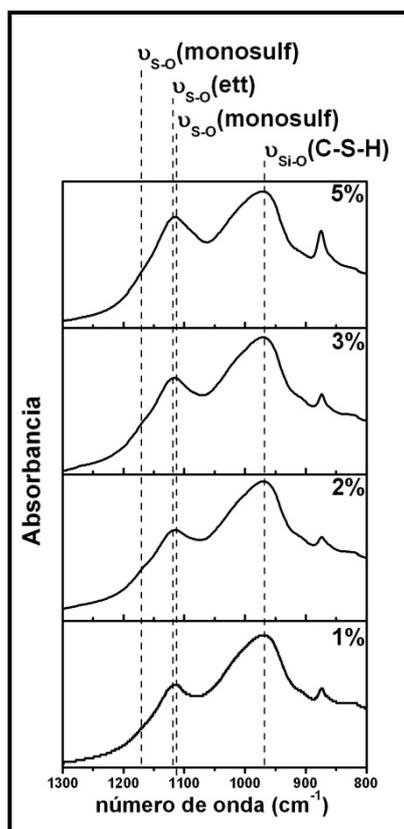


Figura 5.8 Espectros de infrarrojo a 1 año para el sistema 85/15 con 1, 2, 3 y 5% de  $\text{C}\bar{\text{S}}$  curada al ambiente (1300-800  $\text{cm}^{-1}$ ).

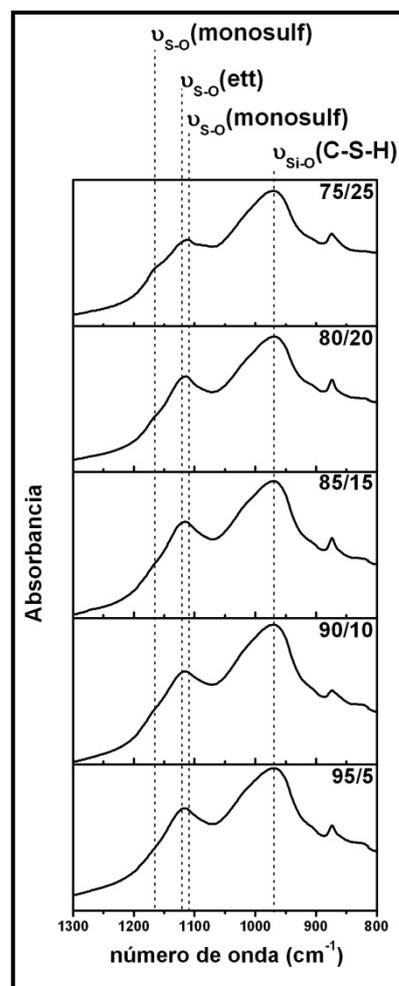


Figura 5.9 Espectros de infrarrojo a 1 año para los sistemas 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 y 75/25 con 3% de  $\text{C}\bar{\text{S}}$  curada al ambiente (1300-800  $\text{cm}^{-1}$ ).

Esta transformación de etringita a monosulfoaluminato indicaría la merma en las expansiones. Los valores de expansión similares para las composiciones 75/25 con diferentes porcentajes de  $\overline{CS}$  (1%-0,24 y 5%-0,29), tendría explicación en este hecho. El  $\overline{CS}$  presente en las mezclas no es capaz de consumir con todos los aluminatos existentes en el sistema que consumen la etringita para formar monosulfoaluminato, disminuyendo las expansiones. Por el contrario las composiciones con bajos contenidos en CAC formarán mayor cantidad de etringita produciendo mayores expansiones. Esto da como resultado diferencias mayores entre composiciones con la misma relación CP/CAC pero con distintos porcentajes de  $\overline{CS}$  (p.e. composición 95/5, 1% de  $\overline{CS}$ -0,60 y 5% de  $\overline{CS}$ -2.29).

Otros productos de hidratación presentes son los debidos a la hidratación del CA, el  $AH_3$  y el  $C_3AH_6$ . Son detectables en todas las composiciones estudiadas pero sus bandas se van haciendo más fuertes a medida que aumenta el CAC. Las bandas debidas al  $C_3AH_6$ , no muestran ningún cambio con el aumento del  $\overline{CS}$ . Por el contrario las debidas al  $AH_3$  si que se vuelven más fuertes a medida que aumenta el  $\overline{CS}$ . Esta mayor presencia del hidróxido es debida a su formación extra proveniente de la reacción entre el CA y el  $\overline{CS}$  para formar etringita.

Los espectros de infrarrojo no muestran ningún cambio notable entre los dos medios de curado. Los productos de hidratación detectados son los mismos en ambos medios sin que se presenten bandas más fuertes en alguno.

#### *5.1.1.2 Estudio por DRX a edades de 1 año*

En la Figura 5.10 y 5.11 se muestran los difractogramas a 1 año para los distintos sistemas CP/CAC/ $\overline{CS}$ . La formación de etringita aumenta a medida que el porcentaje de  $\overline{CS}$  es mayor. Esta producción se ve mermada cuando la cantidad de CAC en el sistema crece. Una concentración mayor de aluminatos conlleva la aparición de fases AFm. Estas fases con contenidos medios de CAC, composiciones 90/10, 85/15, son carboaluminatos, pero cuando el porcentaje de CAC es más alto, composiciones 80/20, 75/25, se trata de monosulfoaluminato. Dando lugar a menor formación de etringita que vienen acompañadas de menor expansión.

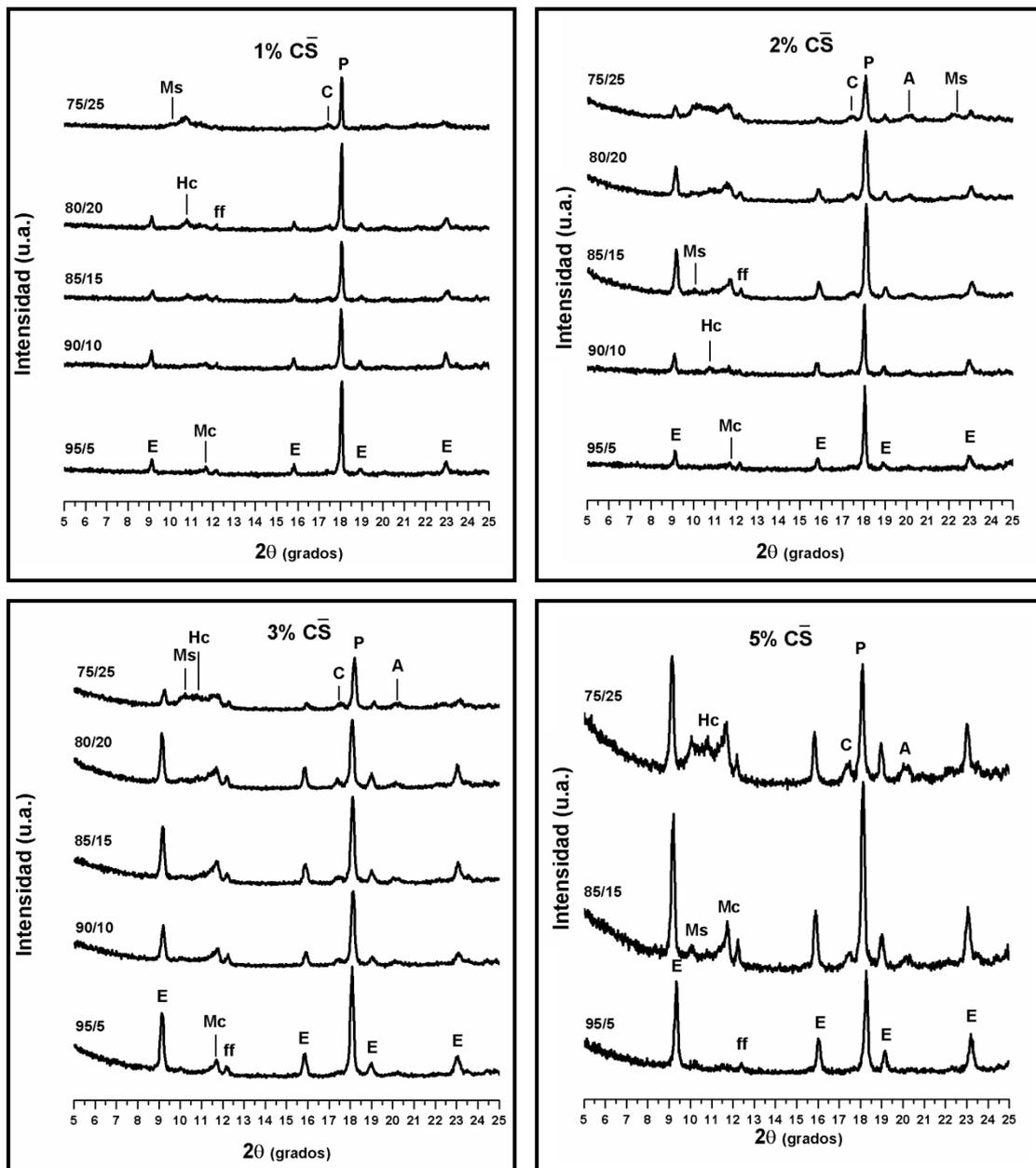


Figura 5.10 Difractogramas a 1 año para los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$  con 1, 2, 3 y 5% de  $C\bar{S}$  curadas al aire.

E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $C_3AH_6$ , A: $AH_3$ ,

Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicaboaluminato, Mc:monocarboaluminato

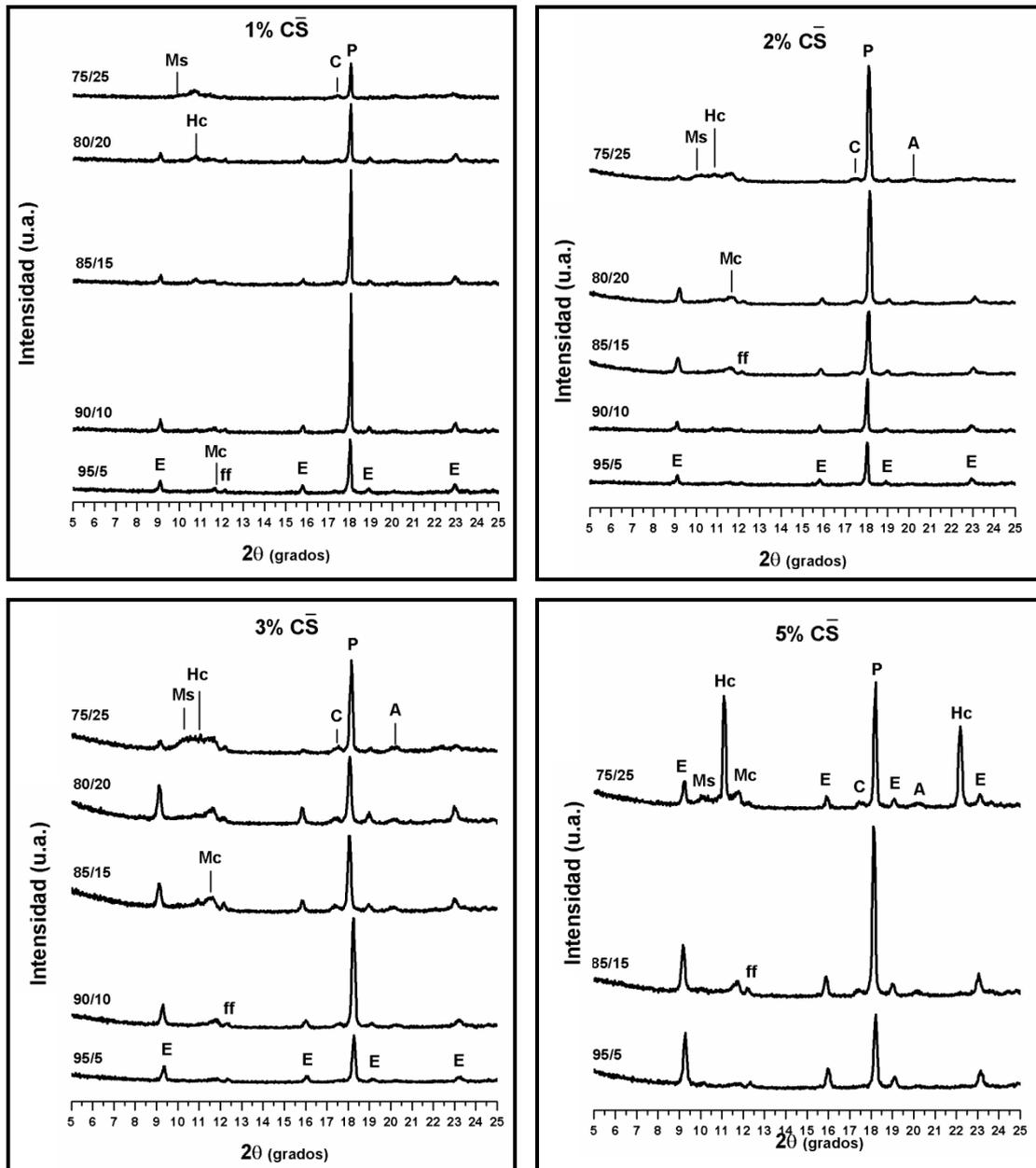


Figura 5.11 Difractogramas a 1 año para los sistemas CP/CAC/C̄S con 1, 2, 3 y 5% de C̄S curadas bajo agua.

E:etringita, P:portlandita, ff:C<sub>4</sub>AF, C:C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, A:AH<sub>3</sub>,

Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicarboaluminato, Mc:monocarboaluminato

En la Figura 5.12, se muestran el difractogramas para los sistemas con un 3% de C̄S curadas al aire. Están centrados en la zona de 8-13 °(2θ), donde se encuentran las principales señales debidas a etringita y fases AFm. También se expone los valores máximos alcanzados de variación dimensional obtenidos. Estos diagramas confirman como la formación de fases AFm, y en concreto la formación de monosulfoaluminato disminuye la producción de etringita. Traduciéndose en una disminución de la variación dimensional, en este caso en una mayor retracción cuando aumenta el contenido de CAC.

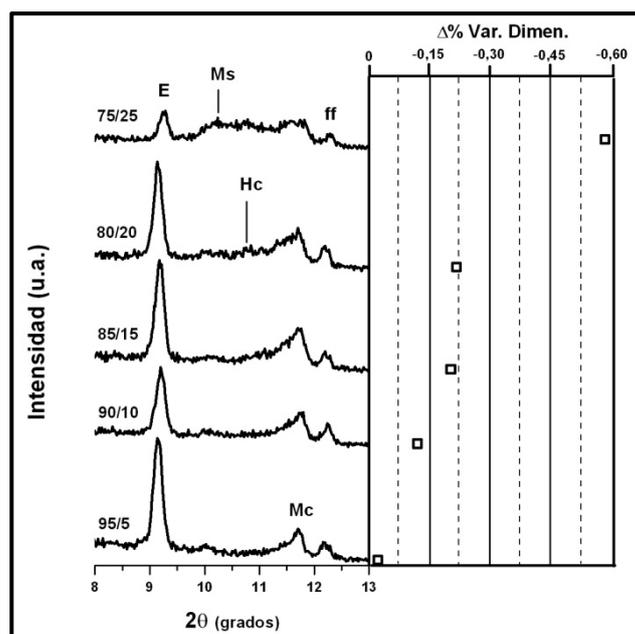


Figura 5.12 Difractogramas a 1 año para los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con un 3 de C $\bar{S}$  curadas al aire y sus valores máximos de variación dimensional.

E:etringita, ff:C $_4$ AF, Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicarboaluminato, Mc:monocarboaluminato

Un porcentaje de C $\bar{S}$ , 5%, no evitan la formación de las fases AFm, aunque la producción de etringita crece considerablemente. Este fenómeno es debido a la presencia de reacciones competitivas. La reacción entre los sulfatos y los aluminatos para formar etringita es de cinética muy rápida, pero esto no impide que cierta porción de aluminatos reaccionen con carbonatos para producir carboaluminatos.

Las fases derivadas de la hidratación del CA presentan líneas de difracción en 17,52 y 20,17 (2 $\theta$ ). Estas fases, el C $_3$ AH $_6$  y el AH $_3$ , van aumentando su presencia a medida aumenta el contenido de CAC. El hidrato cúbico es el único detectado, no hallándose por esta técnica los hidratos hexagonales.

Los distintos difractogramas no muestran diferencias entre los dos medios de curado. Siendo la producción y la aparición de fases parecidas en las distintas configuraciones del sistema CP/CAC/C $\bar{S}$ .

En la composición 75/25 con 5% de C $\bar{S}$ , existe una gran difracción del hemicarboaluminato, mostrando líneas con mucha intensidad. Este hecho no indica una gran presencia de este hidrato. Las muestras utilizadas para el análisis no tienen una distribución homogénea de fases. Por tanto esta respuesta fuera de la linealidad de los resultados, sugiere que región de la muestra usada para el análisis contenía gran cantidad de este hidrato pero es bastante improbable que esta distribución fuera así en toda la muestra.

### 5.1.2 Contenido en sulfatos 10%

Las composiciones con un 10% de  $\bar{C}\bar{S}$ , presentaron unas variaciones dimensionales elevadas (Figura 5.13) que se produjeron en un corto periodo de tiempo. Este hecho impidió que su estudio se llevara a cabo durante el mismo tiempo que para las demás composiciones. Así las composiciones 85/15 y 75/25 curadas al aire y las composiciones 95/5 y 85/15 curadas bajo agua se pudieron medir solamente hasta los primeros 4-5 meses. Después su medida se hizo imposible por la gran expansión producida ya que sobrepasó los límites del extensómetro. Caso aparte fueron las expansiones generadas en la composición 75/25 curada bajo agua que a las 72 horas ya no se pudo realizar ninguna medida más debido al gran aumento de volumen que se produjo.

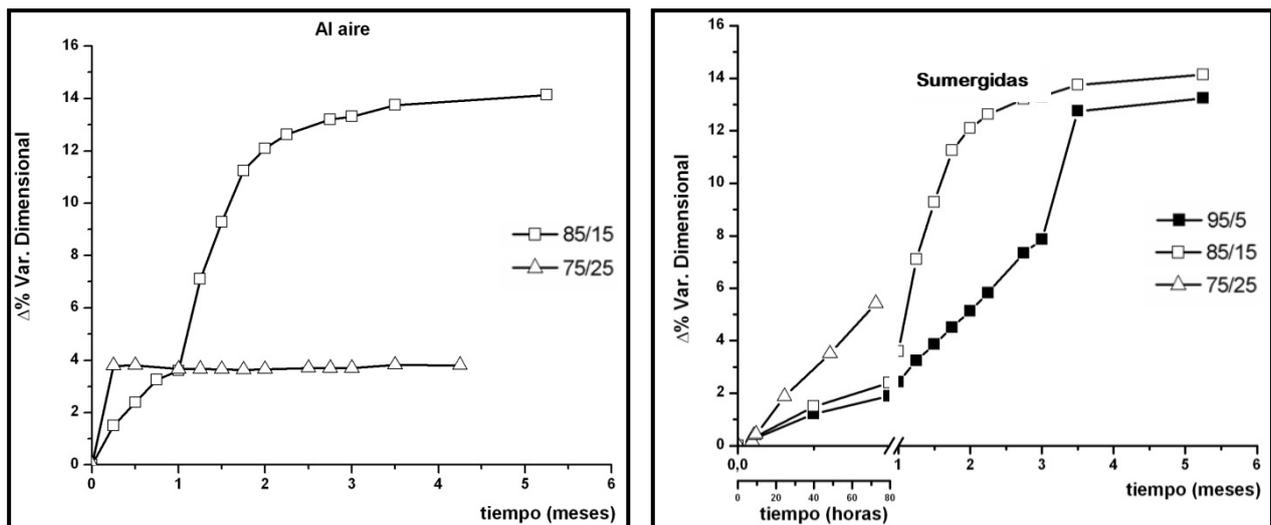


Figura 5.13 Expansiones producidas en los distintos sistemas ternarios estudiados con 10% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

En este caso todas las composiciones presentaron expansiones independientemente de su medio de curado. Las composiciones curadas bajo agua, al contrario que sus homólogos con menor porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ , un mayor contenido en CAC no produce una disminución de las expansiones sino que las expansiones generadas son mayores.

En la Figura 5.14 se muestran fotografías de las probetas con 10% de  $\bar{C}\bar{S}$  a diferentes edades con los distintos fenómenos producidos. En ellas se pueden ver las fisuras producidas en las probetas. Así para la composición 85/15 las fisuras aparecieron a los 55 días, un tiempo muy inferior al registrado para composiciones con menores porcentajes de  $\bar{C}\bar{S}$ . Estas primeras fisuras son pequeñas y se presentan en todo el cuerpo de la probeta. Cuando el tiempo de curado es mayor, 26 meses, las fisuras han crecido llegando a presentarse en algunos especímenes desconchamiento de material. Las probetas con una relación 75/25 presentaron fisuras a lo largo de las aristas a los 40 días. Las probetas curadas bajo agua se deformaron curvándose al igual que en composiciones con menor porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ , pero casi al final del estudio, 32 meses, empezaron a mostrar fisuras.



Figura 5.14 Fotografías de los fenómenos producidos en las probetas con 10% de  $C\bar{S}$ .

Aunque en los dos medios de curado produjeron expansiones, las probetas curadas bajo agua produjeron unos valores más grandes. En la Figura 5.15, se muestran fotografías de probetas formadas con una relación 85/15 a 55 y a 734 días. En ellas se puede ver la diferencia de volumen existente entre dos probetas curadas en diferentes medios. Esta diferencia de volumen se hace mayor a medida que pasa el tiempo.

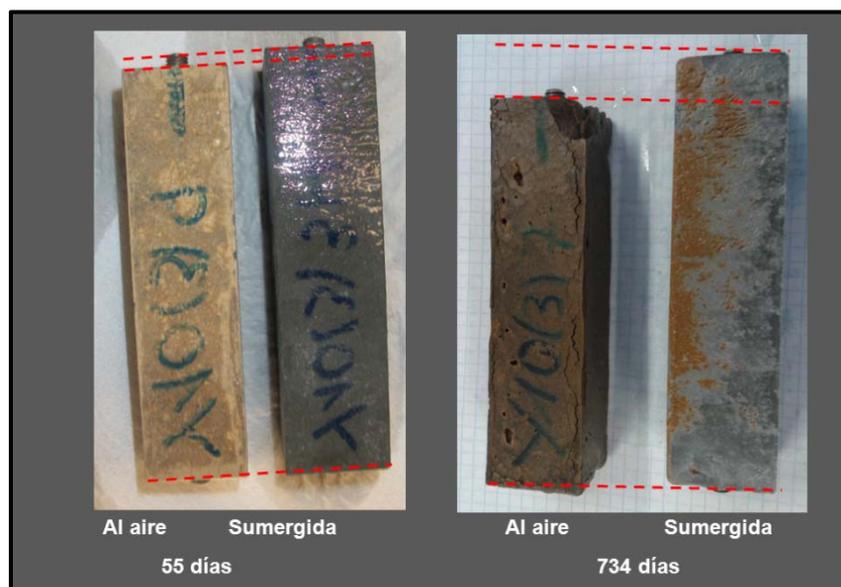


Figura 5.15 Fotografías de probetas 85/15 con 10% de  $C\bar{S}$  a 55 y 734 días curadas al aire y bajo agua.

5.1.2.1 Estudio por FTIR a edades de 1 año

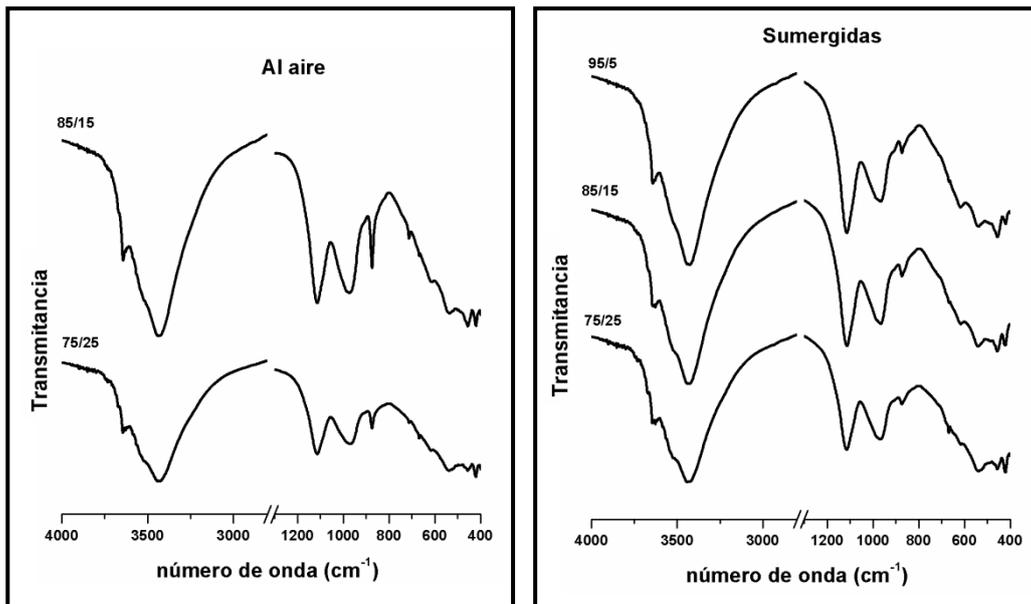


Figura 5.16 Espectros de infrarrojo a 1 año para el sistemas CP/CAC/C̄S con 10% de C̄S en los dos medios de curado.

Los espectros de infrarrojo (Figura 5.16) muestran la gran producción de etringita con una banda muy intensa en  $1120\text{ cm}^{-1}$  y centrando la banda de los OH en  $3430\text{ cm}^{-1}$ . Esta formación de etringita hace que la gran parte de los aluminatos presentes se hayan consumido en esta reacción.

El  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y el  $\text{AH}_3$ , siguen estando presentes y sus bandas son más fuertes cuanto mayor es el porcentaje de CAC,  $3670\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}} \text{C}_3\text{AH}_6$ ) y  $3530\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}} \text{AH}_3$ ). Pero si se comparan los espectros de infrarrojo de las composiciones con 10% de C̄S con sus homólogas con un porcentaje menor de C̄S, se puede comprobar como las bandas son menores.

5.1.2.2 Estudio por DRX a edades de 1 año

Con los difractogramas (Figura 5.17) se vuelve a comprobar la gran producción de etringita, especialmente en las muestras curadas al aire. En este caso el aumento del CAC no provoca una disminución de esta, sino que se mantiene parecida para todas las composiciones. Aún con un 10% de C̄S se detecta la formación de fases AFm, incluso para porcentajes bajos de CAC. La producción de etringita disminuye un poco en comparación con otros sistemas con un menor porcentaje de C̄S. Dentro de este sistema la portlandita pierde levemente presencia cuando aumenta el CAC. En el caso de la composición 75/25 con 10% de C̄S la difracción a  $18^\circ$  ( $2\theta$ ) presenta orientación preferente mostrando una irreal mayor producción. Si se comprueban las difracciones a  $34^\circ$  ( $2\theta$ ) estas muestran una reducción en la producción de portlandita cuando aumenta el contenido de CAC.

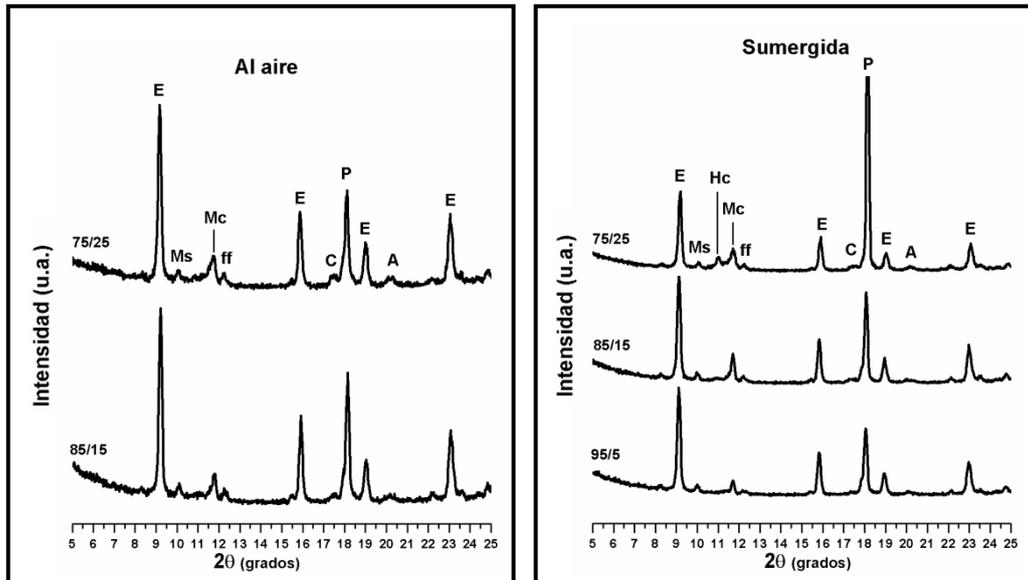


Figura 5.17 Difractogramas a 1 año para el sistemas CP/CAC/C̄S con 10% de C̄S en los dos medios de curado.

E:etringita, P:portlandita, ff:C<sub>4</sub>AF, C:C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, A:AH<sub>3</sub>,

Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicarboaluminato, Mc:monocarboaluminato

La gran variación dimensional generada en estas composiciones, se han visto acompañadas de una gran producción de etringita. Sin embargo esta elevada producción de etringita, así como la de las demás fases hidratadas es similar en ambos medios, no habiendo mucha discrepancia entre ellas.

### 5.1.3 Contenido en sulfatos 20%

Para ver el efecto que produciría una gran cantidad de sulfatos en este tipo de sistemas, se realizaron probetas con una relación CP/CAC de 85/15 con un 20% de C̄S. Las variaciones dimensionales sufridas por las probetas fueron evidentes en corto plazo de tiempo, llegando a valores altos en cortos periodos de tiempo (Figura 5.18). Las probetas curadas tanto al aire como sumergidas bajo agua, se rompieron en menos de dos meses.

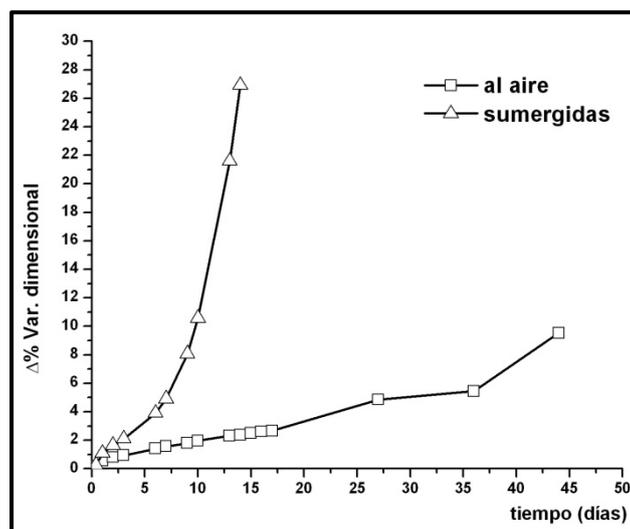


Figura 5.18 Variación dimensional producida en el sistema 85/15 con 20% de C̄S en los dos medios de curado.

En la Figura 5.19 y 5.20 pueden verse fotografías con los daños sufridos por estas probetas y como perdieron la integridad estructural en un corto plazo de tiempo. Igualmente las probetas curadas bajo agua sufrieron una mayor expansión que las curadas al aire. A los 7 días era evidente su diferencia dimensional. De manera que un gran aumento de la concentración de  $C\bar{S}$  produce unas expansiones muy elevadas en un corto periodo de tiempo. Estas diferencias de volumen dentro del sistema se vuelven muy agresivas produciendo que la integridad estructural se vea afectada.

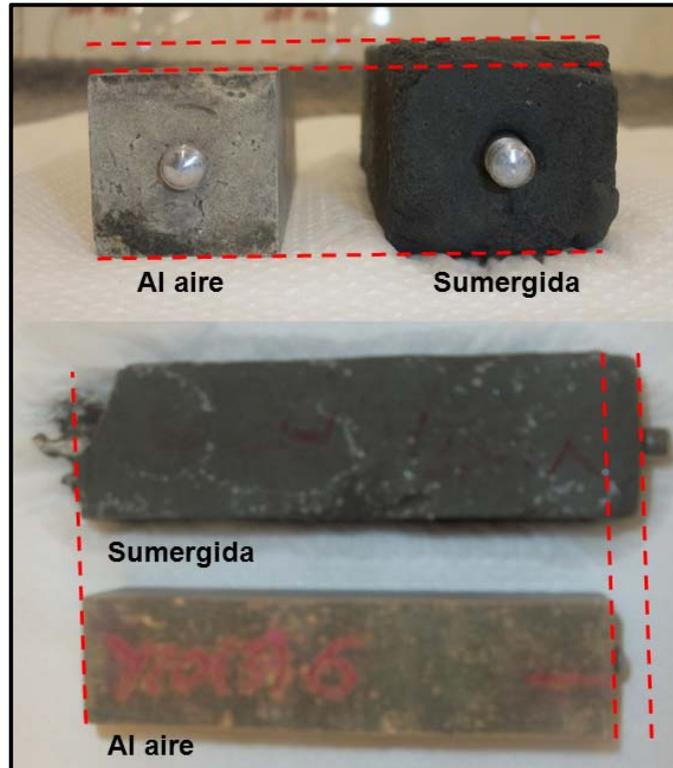


Figura 5.19 Diferencia de volumen a 7 días entre ambos medios de curado



Figura 5.20 Daños sufridos por las probetas curadas al aire a 56 días.

### 5.1.3.1 Estudio químico y mineralógico por FTIR y DRX

El estudio químico y mineralógico de este sistema se realiza a la edad de 6 horas, antes de separar las muestras entre los diferentes medios de curado. Se toman también la edad de 36 días cuando las fisuras son visibles y las probetas comienzan a desconcharse, y la edad de 56 días cuando las probetas se rompieron debido a las profundas fisuras que se producen.

Los espectros de infrarrojo (Figura 5.21), muestran diferentes comportamientos para los dos medios de curado. A las 6 horas la presencia del  $\bar{C}\bar{S}$  es muy grande, presentando bandas muy fuertes;  $3550$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ),  $1690$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{O-H}}$ ),  $670$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{4\text{ S-O}}$ ), debidas en su gran mayoría a la forma dihidratada [16]. La banda centrada en  $1200\text{ cm}^{-1}$  debida a vibraciones S-O, es ancha y en ella se encuentran contribuciones del  $\bar{C}\bar{S}$  y de la etringita formada.

A los 36 días, para la muestra curada al aire, todavía son visibles las señales del  $\bar{C}\bar{S}$  y a los 56 días todavía se detectan aunque de forma más débil. Su desaparición se debe a la formación de etringita que va adquiriendo bandas más fuertes a medida que avanza la hidratación.

En cambio en la muestra curada bajo agua las bandas del  $\bar{C}\bar{S}$  desaparecen a los 36 días. La banda debida a vibraciones de enlaces O-H se centra en  $3420\text{ cm}^{-1}$  siendo muy ancha, indicando una gran formación de etringita [17]. A los 56 días esta banda y la centrada en  $1200\text{ cm}^{-1}$  se vuelven más agudas. Este hecho es debido a que las contribuciones de diferentes fases a cada banda son menores, estando formadas por las vibraciones de una única fase. Es decir las vibraciones del  $\bar{C}\bar{S}$  desaparecen quedando únicamente las de la etringita.

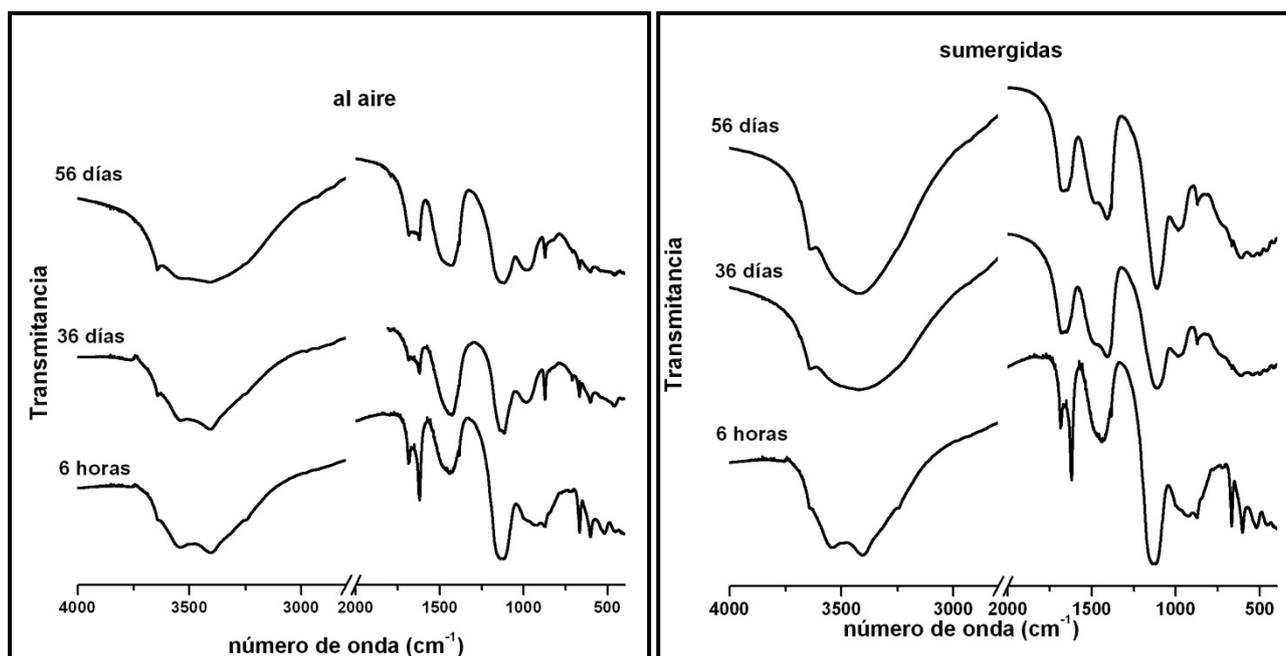


Figura 5.21 Espectros de infrarrojo a 6 horas, 36 y 56 días para la composición 85/15 con 20% de  $\bar{C}\bar{S}$  en los dos medios de curado.

Haciendo un estudio mineralógico por DRX (Figura 5.22) de esta composición se puede descubrir el causante de estos daños. A la edad de 6 horas, momento antes de que empiecen los distintos curados, existe todavía una gran presencia de  $C\bar{S}$ . Este sulfato se encuentra en gran parte en forma de yeso, aunque también se detectan pequeñas difracciones de la forma hemihidratada. En este momento la producción de etringita es pequeña y se ve superada por la producción de otras fases como la portlandita.

A los 36 días las fisuras ya han aparecido y empieza haber desprendimiento de material por parte de las probetas. Los difractogramas muestran todavía presencia de yeso y la producción de etringita ha aumentado considerablemente. Cabe destacar que la presencia del yeso es mayor en la composición curada al aire, y que la producción de etringita es más notable en la composición curada bajo agua. La producción de portlandita ha aumentado de igual forma en ambos medios de curado.

A la edad de 56 días las probetas de ambos medios se han roto. Los difractogramas exponen un aumento en la producción de etringita para la composición curada al aire que se iguala a su equivalente curada bajo agua. Esta no presenta un crecimiento tan grande en la etringita. La portlandita, por su parte, no muestra difracciones más intensas. Débiles líneas debidos al monosulfoaluminato son visibles a esta edad, el yeso se ha consumido casi por completo y aún se registran difracciones de aluminatos anhidros.

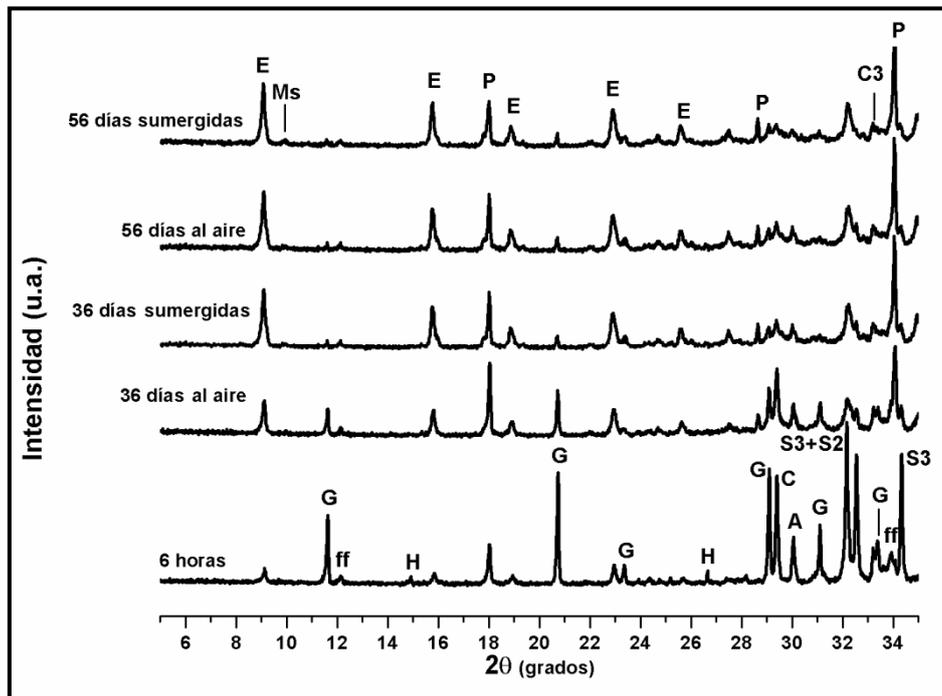


Figura 5.22 Difractogramas a 6 horas, 36 y 56 días para la composición 85/15 con 20% de  $C\bar{S}$  en los dos medios de curado.

E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , G: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , H: $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$   
 S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ , C3: $C_3A$ , A:CA, Ms:monosulfoaluminato.

## 5.2 DESARROLLO DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACION

### 5.2.1 Contenido bajo de CAC (5%)

En este apartado se van a discutir los resultados del estudio de composiciones con baja proporción de CAC, esto es la composición 95/5 (Figura 5.23). La hidratación para esta composición con un bajo contenido de  $\overline{CS}$ , el 1%, se siguió por FTIR y DRX (Figura 5.24) para la edad de 6 horas utilizada como muestra de referencia y a 7 y 9 horas, 7 días y 1 año para los dos medios de curado, al aire y sumergidas.

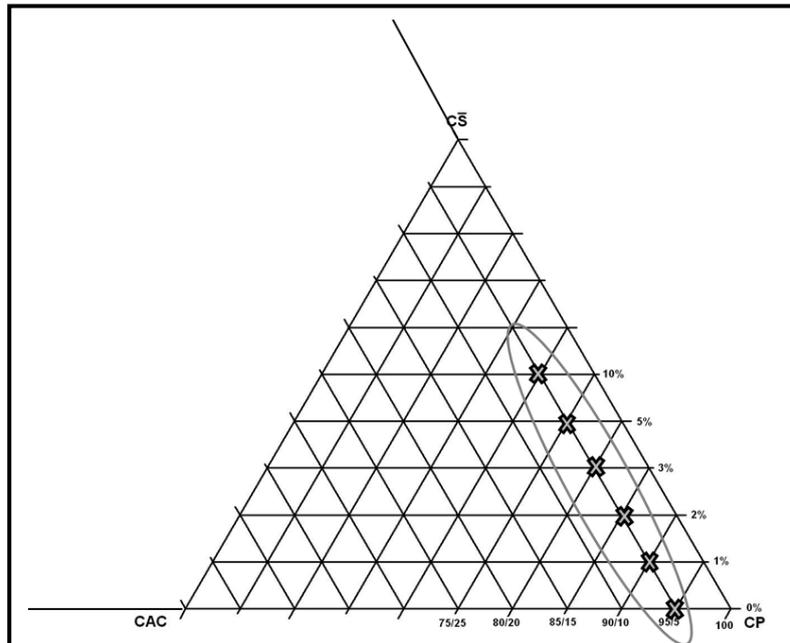


Figura 5.23 Sistemas con un contenido bajo en CAC.

Se ha encontrado que la producción de fases para esta composición es similar a la del CP. A las 6 horas, tanto por FTIR como por DRX, se detecta etringita. Ambas técnicas ponen al descubierto la existencia de sulfato cálcico en forma de yeso y hemihidratado. Este sulfato cálcico sigue reaccionando con los aluminatos para formar más etringita. La aparición de fases AFm se produce a la edad de 1 año cuando el sulfato cálcico se ha agotado y aún hay presencia de aluminatos anhidros.

La producción de portlandita crece linealmente con el tiempo, al igual que lo haría en un CP, sin que la adición de CAC y de  $\overline{CS}$  le afecte. Sus líneas de difracción se hacen más fuertes con el tiempo mostrando una formación lineal.

Por ninguna de las técnicas se ha detectado la presencia de hidratos provenientes de la hidratación del CA. La banda de los OH en los espectros de infrarrojo presenta un hombro que es debido al  $AH_3$ . Esta presencia del hidróxido se genera en la formación de etringita por parte del CA y no de su hidratación.

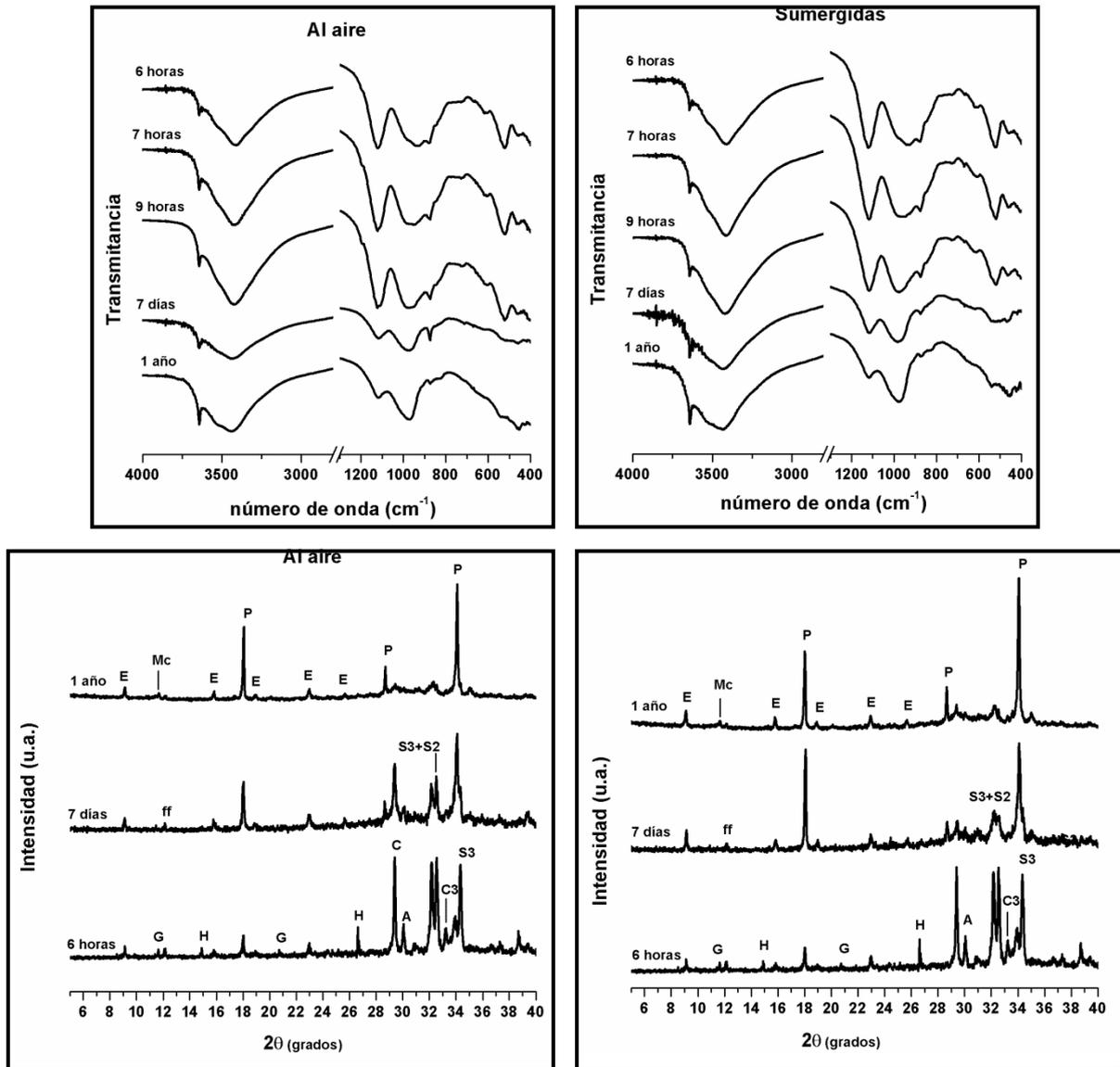


Figura 5.24 Espectros de infrarrojo y difractogramas para la composición 95/5 con 1% de  $\bar{C}_3$ .

E: etringita, P: portlandita, ff:  $C_4AF$ , C:  $CaCO_3$ , G:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , H:  $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$

S3:  $C_3S$ , S2:  $C_2S$ , C3:  $C_3A$ , A: CA, Mc: monocarboaluminato.

5.2.1.1 Efecto del  $\bar{C}\bar{S}$ 

En la Figura 5.25 se exponen los espectros de infrarrojo para la composición con un 3% de sulfatos adicionados a las edades de 6, 24 horas, 7 días y 1 año en los dos medios de curado.

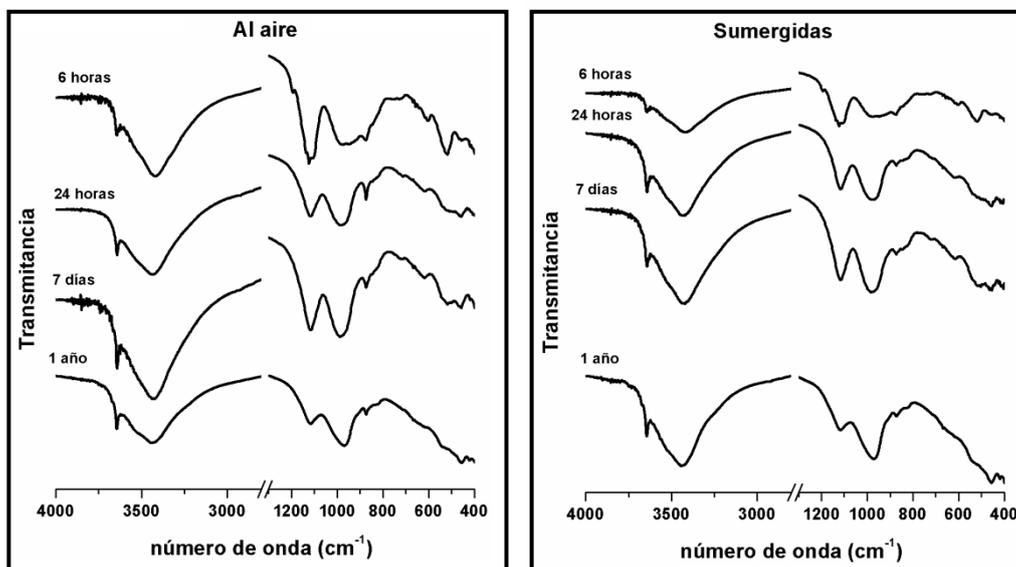


Figura 5.25 Espectros e infrarrojo a 6, 24 horas, 7 días y 1 año para la composición 85/15 con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  en los dos medios de curado.

El incremento de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema produce que a las 6 horas la presencia de sulfatos este más visible que en la composición anterior, la banda debida a las vibraciones S-O presenta señales debidas a yeso, sulfato cálcico hemihidratado y etringita. A las 24 horas la presencia de sulfatos ha desaparecido para dar lugar a una única banda perteneciente a la etringita.

La hidratación de los silicatos tampoco se ve alterada en este caso. De este modo la banda de vibración de Si-O a las 6 horas presenta varias señales debidas a silicatos anhidros y al gel C-S-H. Con el paso del tiempo se transforma en una única banda mejor definida indicando la formación del gel. Esta hidratación también es visible por la desaparición de la banda debida a deformaciones Si-O-Si con el paso del tiempo.

En esta composición tampoco se detectan la formación de hidratos provenientes del CA. El hombro que aparece en la banda de los O-H debido al  $AH_3$  se presenta más débil que para su equivalente con 1% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

La producción final de hidratos es mostrada por los difractogramas a 1 año (Figura 5.26). En ellos se observa como las difracciones de la etringita han crecido con respecto a la composición anterior. La presencia de fases AFm también son visibles con este porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ . La producción de portlandita no muestra cambios y es equivalente a la generada en la composición con 1% de  $\bar{C}\bar{S}$ . Por DRX tampoco se muestra la presencia de aluminatos hidratados. Las difracciones muestran diferencia en la producción de fases entre los medios de curado siendo más grande en la composición curada al aire.

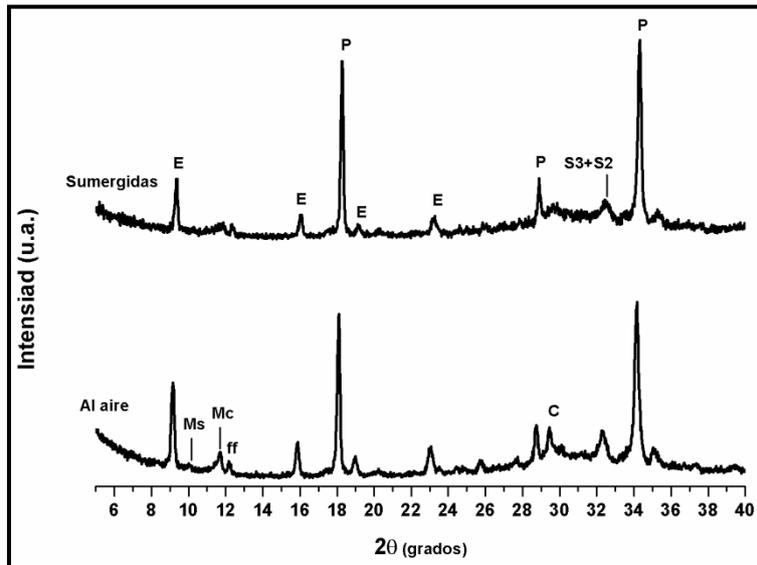


Figura 5.26 Difractogramas a 1 año para la composición 95/5 con 3% de  $\overline{CS}$ .  
 E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ ,  
 Mc:monocarboaluminato, Ms:monosulfoaluminato.

Al incrementar el contenido en sulfatos adicionando el 10% se seleccionó una muestra que se curó bajo agua y se estudio a la edad de 1 año. La figura 5.27 muestra el espectro de infrarrojo y los difractogramas en ambos medios de curado a la edad de 1 año, donde se pueden ver la producción final de fases. Esta composición solo fue estudiada bajo agua y a una edad más avanzada para ver efecto de una gran cantidad de sulfatos en un curado distinto al habitual.

El elevado contenido de  $\overline{CS}$  aumenta la proporción de etringita. Las fases AFm también son detectadas, haciendo ver que no todos los aluminatos se consumen con el  $\overline{CS}$ , aún con un alto porcentaje como en este caso. La presencia de hidratos de aluminio no se detecta ni por FTIR ni por DRX. Pero si se puede ver en el espectro de infrarrojo la presencia de  $AH_3$  con la aparición de un hombro a  $3526\text{ cm}^{-1}$ .

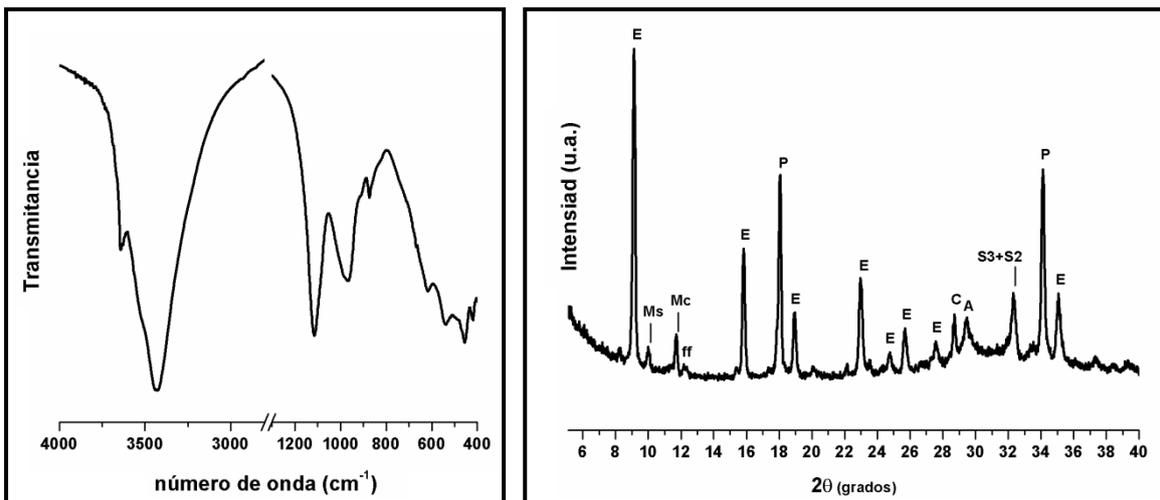


Figura 5.27 Espectro de infrarrojo y difractograma a 1 año para la composición 95/5 con 10% de  $\overline{CS}$  curada bajo agua.  
 E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ , A:CA  
 Mc:monocarboaluminato, Ms:monosulfoaluminato

En las Tablas 5.1 a la 5.3 se expone la producción de fases hidratadas en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  con un contenido bajo de CAC. La producción de etringita es parecida a la de un CP cuando el porcentaje de C $\bar{S}$  es bajo. Cuando este crece la producción de etringita se dispara y se asemeja con el producido en los sistemas binarios CP/C $\bar{S}$ . Aún con grandes cantidades de C $\bar{S}$  la producción de fases AFm no se elimina y son detectadas incluso con un 10% de C $\bar{S}$ . La presencia de fases derivadas de la hidratación del CA no se encontró en ninguno de los sistemas estudiados.

al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
<b>etringita</b>	+	+	+	+	+
<b>portlandita</b>	+	+	+	++	++
<b>AFm</b>	-	-	-	-	+
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	-	-	-	-
<b>AH<sub>3</sub></b>	+	+	+	+	+

Tabla 5.1 Formación de fases hidratadas para sistemas con contenido bajo de CAC y un 1% de C $\bar{S}$ .  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte, (x):sin datos.

al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
<b>etringita</b>	+	x	x	+	++
<b>portlandita</b>	+	x	x	+	++
<b>AFm</b>	-	x	x	+	++
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	x	x	-	-
<b>AH<sub>3</sub></b>	+	x	x	+	++

Tabla 5.2 Formación de fases hidratadas para sistemas con contenido bajo de CAC y un 3% de C $\bar{S}$ .  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte, (x):sin datos.

al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
<b>etringita</b>	x	x	x	x	x
<b>portlandita</b>	x	x	x	x	++
<b>AFm</b>	x	x	x	x	+
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	x	x	x	x	-
<b>AH<sub>3</sub></b>	x	x	x	x	+

Tabla 5.3 Formación de fases hidratadas para sistemas con contenido bajo de CAC y un 10% de C $\bar{S}$ .  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte, (x):sin datos.

### 5.2.2 Contenido medio de CAC (15%)

En el siguiente apartado se describen los resultados obtenidos para composiciones con un contenido en CAC medio. El estudio se centró en la composición 85/15 con 1, 3 y 5% de  $\overline{CS}$  (Figura 5.28), viendo así la influencia que ejerce el sulfato en este tipo de sistemas CP/CAC/ $\overline{CS}$ . Realizando estudios de FTIR y DRX a la edad de 6 horas que se usa como referencia y a 7 y 9 horas, 7 días y 1 año para los dos medios de curado, al aire y sumergidas.

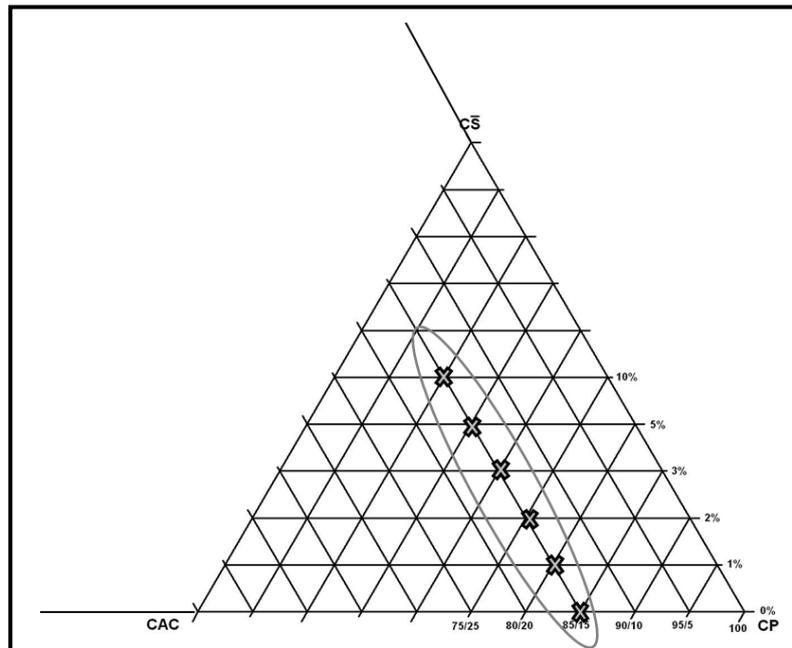


Figura 5.28 Sistemas con un contenido medio en CAC.

Tal y como puede verse en la Figura 5.29, la incorporación de un 1% en la composición 85/15 no modifica los productos obtenidos en comparación con el sistema binario CP/CAC.

El aumento de CAC provoca que la cantidad de  $\overline{CS}$  adicionada en el sistema no sea tan visible a las 6 horas. Solo es detectable una débil línea de difracción debida a la forma hemihidratada. En lo que se refiere a la etringita, su producción se eleva levemente en comparación con la composición 95/5 con un 1% de  $\overline{CS}$ . A medida que pasa el tiempo el contenido de etringita es menor debido a la formación de fases AFm.

En este caso la hidratación de los silicatos si se ve afectada. Hasta las 9 horas no se observan cambios en la banda de vibración Si-O, esto indicaría un retraso en la formación de gel C-S-H. La hidratación de los silicatos es precedida por la aparición de fases AFm igual que pasaba en los sistemas binarios CP/CAC.

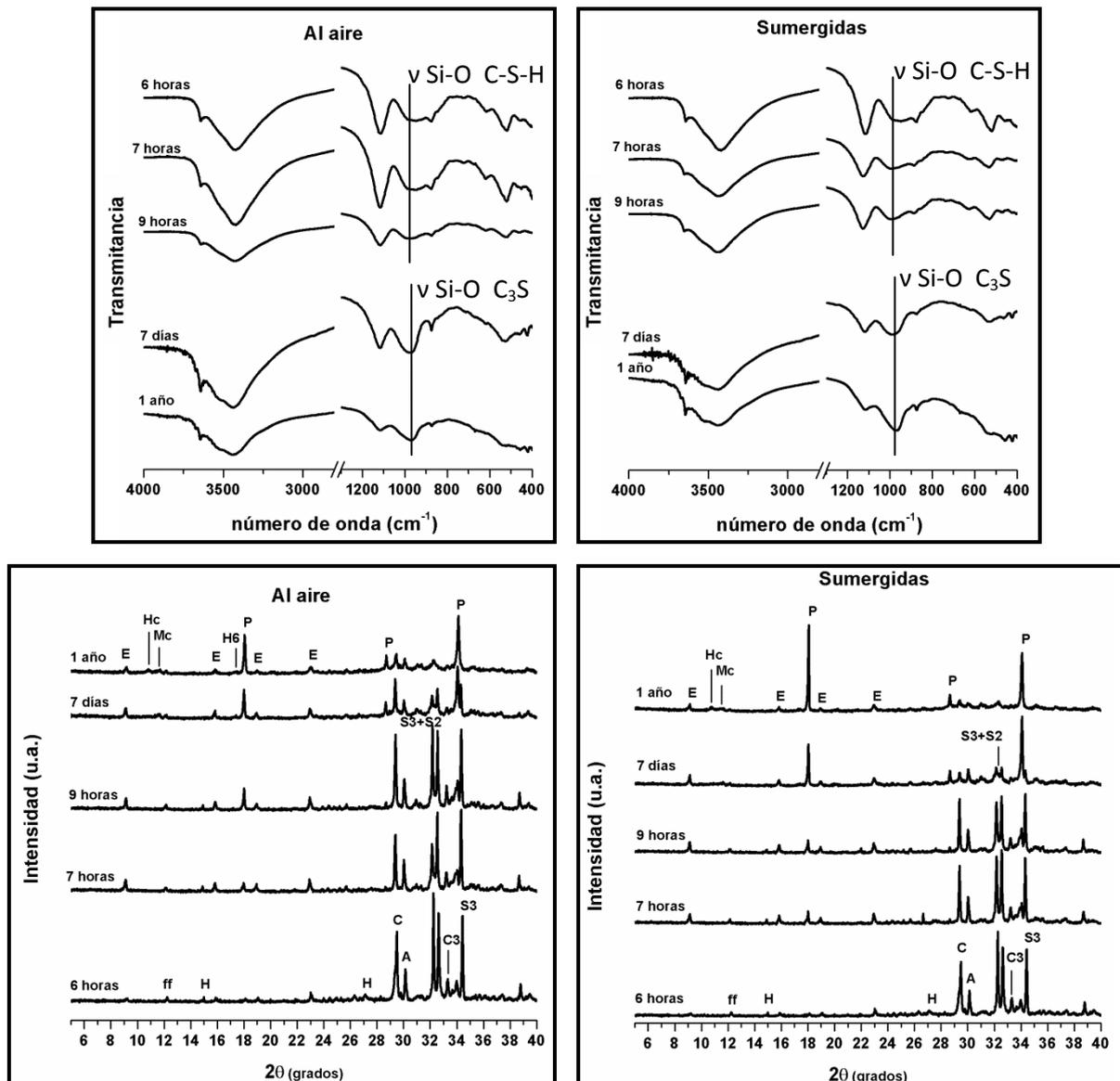


Figura 5.29 Espectros de infrarrojo y difractograma para la composición 85/15 con 1% de  $C_3S$   
 E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ , A:CA, H6: $C_3AH_6$ , C3: $C_3A$   
 Mc:monocarboaluminato, Hc:hemicarboaluminato

En esa composición si son visibles las fases derivadas de la hidratación del CA, detectándose la fase  $C_3AH_6$  así como el  $AH_3$ . Las señales de estas fases hidratadas son muy débiles en DRX, muestran pequeñas difracciones a 1 año en la muestra curada al aire. En la Figura 5.30 están los espectros de infrarrojo en la zona de 3000 a 2800  $cm^{-1}$ . En esta zona se pueden ver las vibraciones de tensión de los enlaces O-H para distintas fases hidratadas. La aparición de un banda en tono a 3670  $cm^{-1}$  a partir de los 7 días indica la presencia del  $C_3AH_6$ . Por otra parte la formación del hidróxido está presente a las 6 horas. Un hombro a 3540  $cm^{-1}$  indica su presencia, este hombro va adquiriendo fuerza a medida que pasa el tiempo. Las fases metaestables o hexagonales no se detectan ni por FTIR ni por DRX.

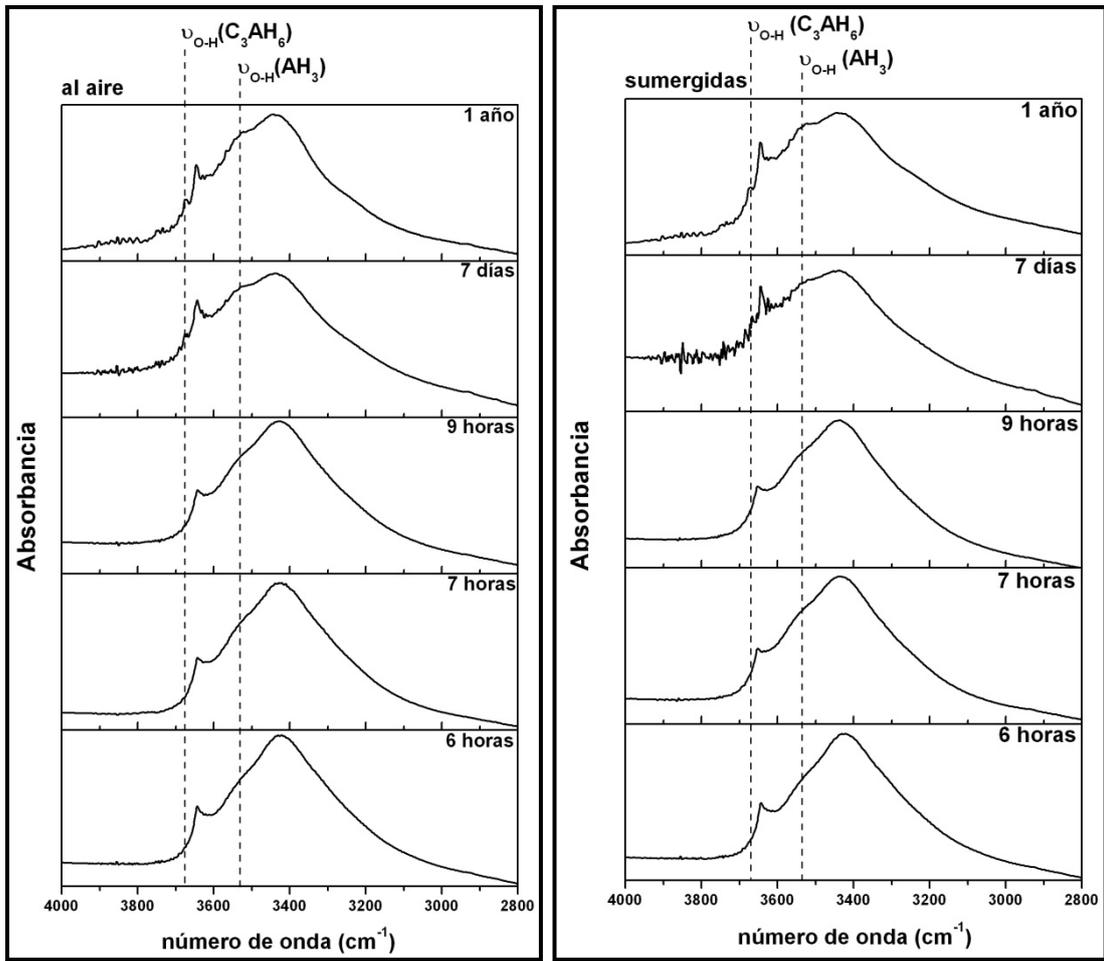


Figura 5.30 Espectros de infrarrojo en la zona de 3000-2800 cm<sup>-1</sup> para la composición 85/15 con 1% de C $\bar{\text{S}}$

5.2.2.1 Efecto del  $\bar{C}S$

La hidratación de la composición que incorpora 3% de sulfato añadido se estudia por FTIR y DRX a las edades de 6, 7, 9 horas, 7 días y 1 año (Figura 5.31) para observar los distintos productos de hidratación generados.

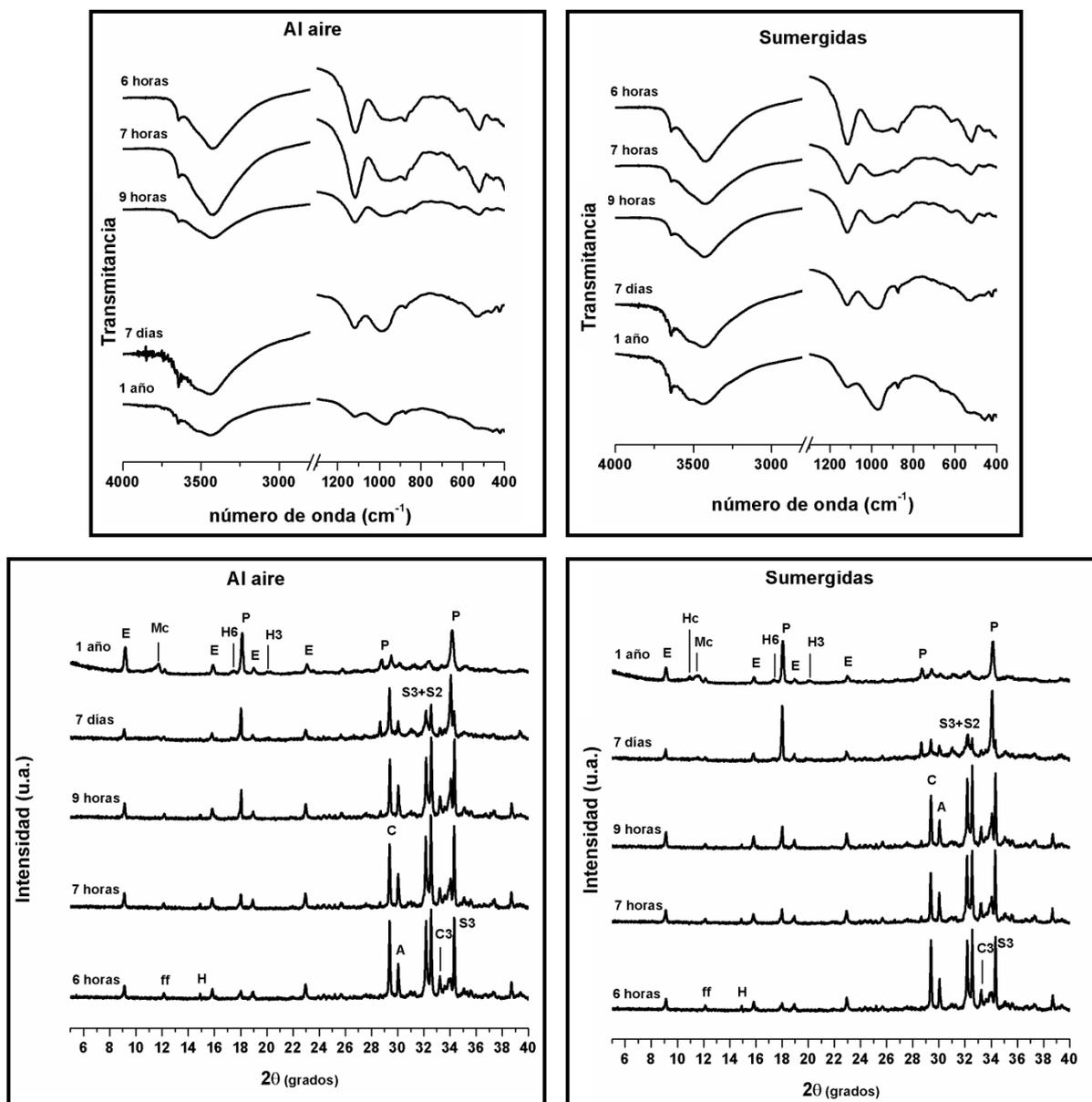


Figura 5.31 Espectros de infrarrojo y difractograma para la composición 85/15 con 3% de  $\bar{C}S$   
 E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ , A:CA, H6: $C_3AH_6$ , H3: $AH_3$ , C3: $C_3A$   
 Mc:monocarboaluminato, Hc:hemicarboaluminato

La producción de etringita es mayor en comparación con la composición anterior. A 6 horas se observan difracciones más intensas que para el 1%  $\bar{C}S$ . La presencia de fases AFm se hace visible a la edad de 1 año. Estas fases son carboaluminatos, por tanto la etringita no ha sido consumida y la existente es toda la que se ha producido en el sistema.

La portlandita se detecta a las 6 horas y se incrementa su proporción con el paso del tiempo. Este hecho podría indicar que la hidratación de los silicatos no se retrasa en esta composición. El retraso de la hidratación de los silicatos visto en los sistemas binarios CP/CAC y en el ternario con un porcentaje bajo de  $\bar{C}\bar{S}$ , fue descrito por Gu et al. [17-19] como consecuencia de un crecimiento de la etringita alrededor de los granos anhidros. Este crecimiento impediría la normal hidratación convirtiéndola en un proceso de difusión, que no se vería afectado hasta la transformación la etringita en fases AFm. La desaparición del retraso en la hidratación de los silicatos apunta a un crecimiento diferenciado de la etringita. El aporte extra de  $\bar{C}\bar{S}$  hará, o bien que los cristales crezcan alrededor de los granos anhidros de CA o que exista una difusión de las fases haciendo que la etringita crezca en el seno del sistema. Este crecimiento distinto en la etringita no afectaría a la hidratación de los silicatos.

La presencia del  $C_3AH_6$  no se detecta a los 7 días, pero su presencia es visible a 1 año lo que indicaría que el CA está reaccionando para formar etringita. Las bandas del  $AH_3$  son visibles a las 9 horas en los espectros de infrarrojo, que sería resultado de la formación de etringita por la reacción del CA con los sulfatos.

Existe una mayor producción de etringita a 1 año en la composición curada al aire. La muestra que se curó bajo agua presenta una producción más variada de fases AFm, a la edad de 1 año hay dos tipos de carboaluminatos mientras que su homóloga curada al aire solo presentó un tipo.

Para estudiar el efecto que tendría en esta composición una alta cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$ , se aumenta el porcentaje de sulfato añadido hasta el 10%. Los espectros de infrarrojo y sus difractogramas a 6, 7, 9 horas, 7 días y 1 año están en la Figura 5.32.

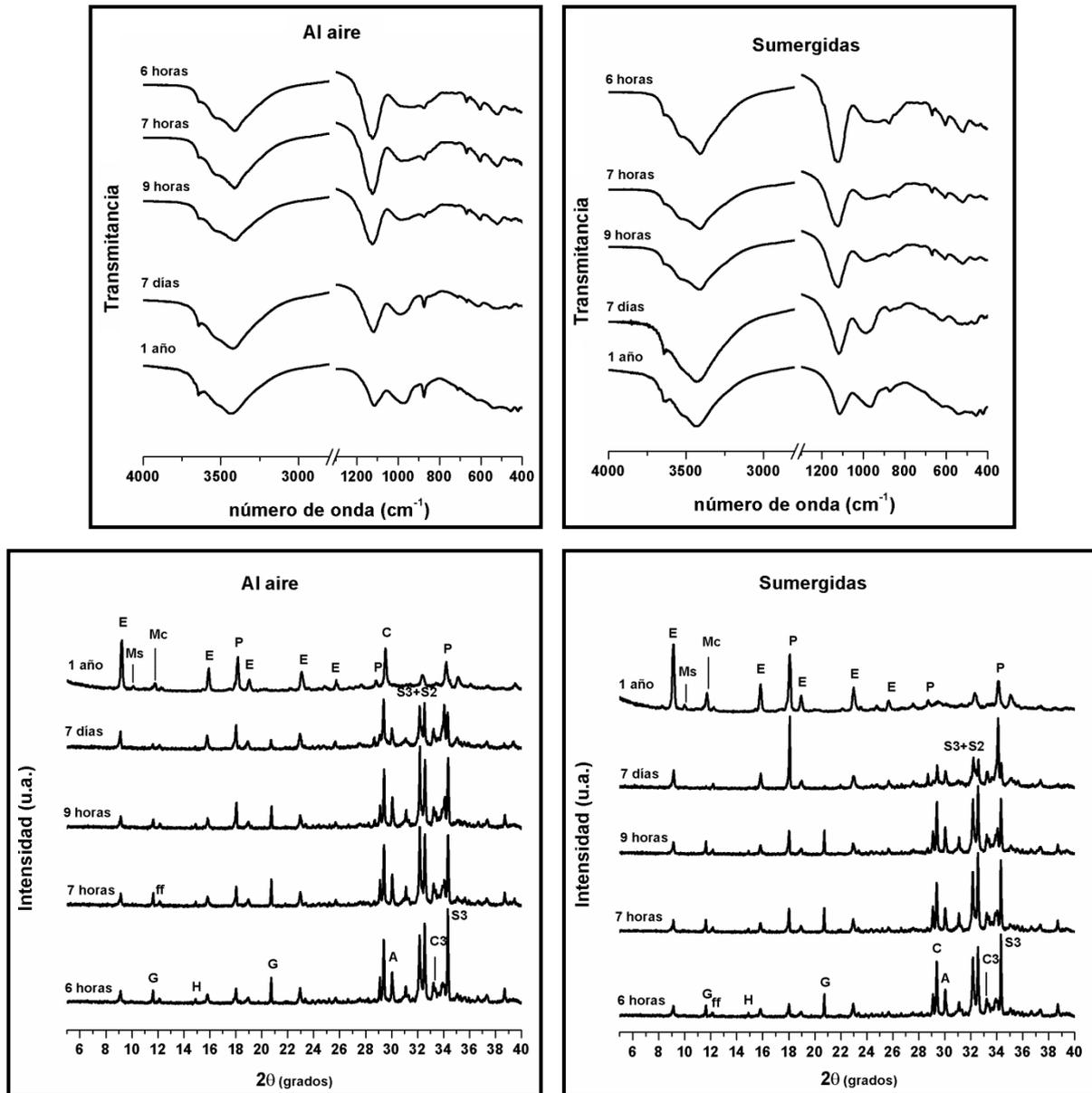


Figura 5.32 Espectros de infrarrojo y difractograma para la composición 85/15 con 10% de  $C\bar{S}$   
 E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ , A:CA, H6: $C_3AH_6$ , H3: $AH_3$ , C3: $C_3A$   
 Mc:monocarboaluminato, Ms:monosulfoaluminato

A 6 horas todavía hay presencia de  $C\bar{S}$ , que es visible hasta los 7 días. Este  $C\bar{S}$  se va consumiendo para formar más etringita, dando una producción final más elevada que en los demás casos. En el caso de la portlandita, su producción es igual que en la composición con un 3% de  $C\bar{S}$ , aunque es más elevada en la composición curada bajo agua. También se observa una presencia mayor de fases AFm en la composición curada bajo agua. En ninguno de los dos casos se detectó la presencia de hidratos de aluminio, pero si se detectó el  $AH_3$ .

El efecto que tiene el aumento de  $C\bar{S}$  sobre la composición 85/15, se traduce en una mayor producción de etringita. Las tablas 5.4 a 5.6 muestran la formación de fases en esta composición con diferentes porcentajes de sulfato añadido.

al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
<b>etringita</b>	+	+	+	+	+
<b>portlandita</b>	-	-	+	+	++
<b>AFm</b>	-	-	-	+	+
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	-	-	+	+
<b>AH<sub>3</sub></b>	-	-	-	+	+

Tabla 5.4 Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido medio de CAC y un 1% de  $C\bar{S}$ .  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
<b>etringita</b>	+	+	+	+	+
<b>portlandita</b>	+	+	+	++	++
<b>AFm</b>	-	-	-	-	+
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	-	-	-	+
<b>AH<sub>3</sub></b>	-	-	+	+	+

Tabla 5.5 Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido medio de CAC y un 3% de  $C\bar{S}$ .  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

al aire sumergidas	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
<b>etringita</b>	+	+	+	+	+++
<b>portlandita</b>	+	+	+	++	++
<b>AFm</b>	-	-	-	-	+
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-	-	-	-	-
<b>AH<sub>3</sub></b>	+	+	+	+	+

Tabla 5.6 Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido medio de CAC y un 10% de  $C\bar{S}$ .  
(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte.

A bajos porcentajes de  $\bar{C}\bar{S}$  la formación de portlandita se ve retrasada, pero cuando la cantidad de sulfato añadido aumenta su formación no se retrasa. Este hecho podría indicar que la formación de etringita no tiene lugar alrededor de los granos anhidros del CP. La formación de  $C_3AH_6$  también se ve afectada por el aumento del  $\bar{C}\bar{S}$ , hasta el punto en que a grandes porcentajes de este su producción desaparece debido a que todos los aluminatos presentes en la mezcla forman etringita.

Para confirmar la influencia del aumento del  $\bar{C}\bar{S}$  en los productos de hidratación del sistema 85/15, se realiza un estudio de ATD para los sistemas con un 3 y un 5% (Figura 5.33). En ellas se puede ver como el aumento del  $\bar{C}\bar{S}$  produce una mayor producción de etringita. Las curvas muestran pequeños hombros a 200 °C a las 6 horas delatando la presencia de  $\bar{C}\bar{S}$ , que seguirá reaccionando para formar etringita. Las bandas debidas a las fases AFm sobre 125-175 °C [20] son débiles cuando se aumenta el  $\bar{C}\bar{S}$ . También muestran como la formación de portlandita no varía con un aumento del porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ , indicando que la hidratación de los silicatos no se ve afectada.

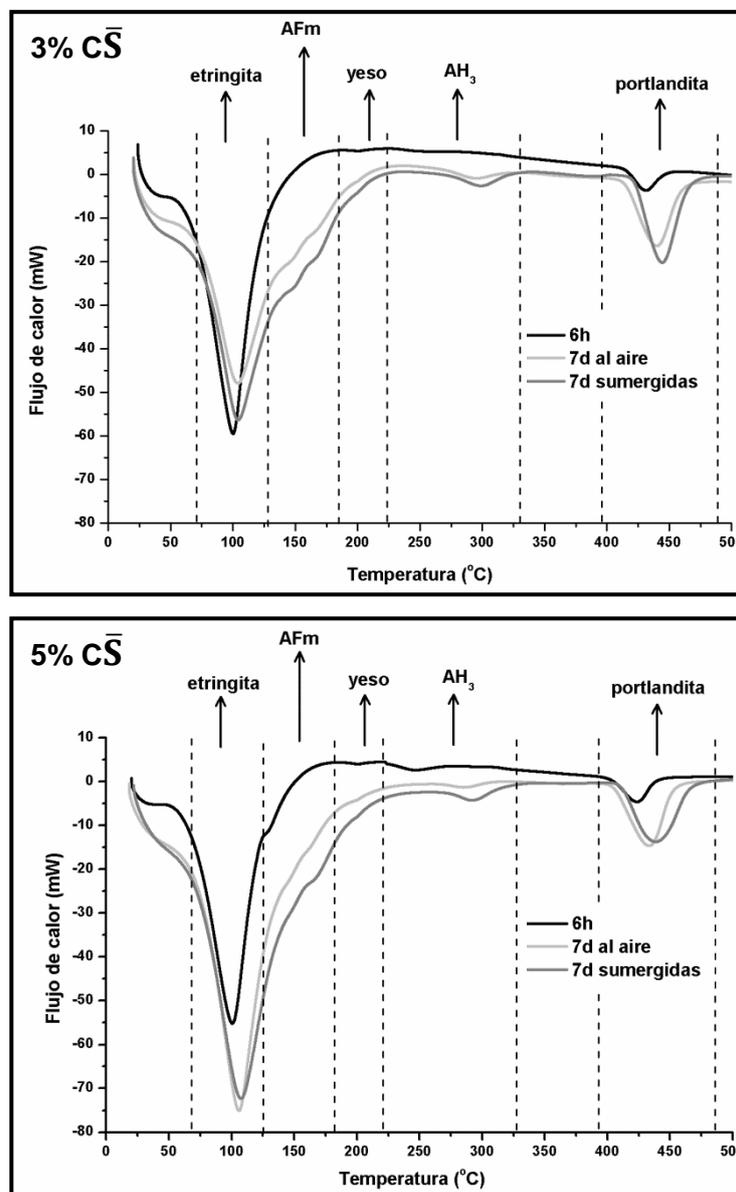


Figura 5.33 Curvas de ATD para la composición 85/15 con 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

### 5.2.3 Contenido alto de CAC (25%)

En las composiciones con una relación 75/25 (Figura 5.34), presentan un porcentaje alto de CAC. La variación de la cantidad de  $\overline{CS}$  en este sistema ayudará a comprender como afecta el  $\overline{CS}$  dentro de este grupo.

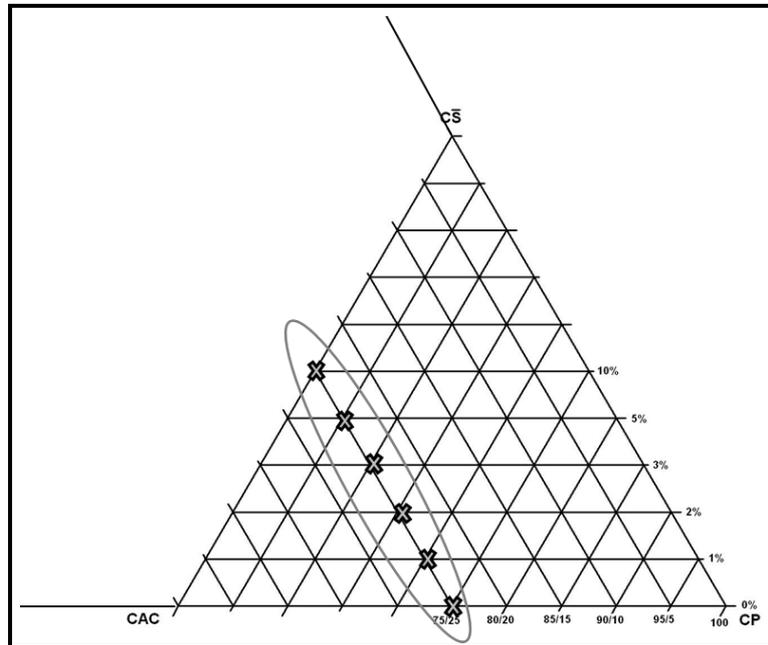


Figura 5.34 Sistemas con un contenido alto en CAC.

El sistema 75/25 con un 1% de  $\overline{CS}$  se estudia por FTIR a las edades de 6, 7, 9 horas, 7 días y 1 año (Figura 5.35). Muestran formación de etringita a las 6 horas sin que se detecte ninguna forma de  $\overline{CS}$  a esta edad. La gran presencia de aluminatos en el sistema provoca la transformación de la etringita en monosulfoaluminato, pudiéndose observar a los 7 días y volviéndose las bandas más intensas a 1 año.

La hidratación de los silicatos se ve retrasada por el aumento en la cantidad de CAC. La banda de vibración Si-O, tiene varias componentes debidas a anhidros a las 9 horas. A los 7 días la banda se define con una componente mayoritaria centrada en  $983\text{ cm}^{-1}$  debida al gel. Está hidratación de produce en el mismo momento de la aparición del monosulfoaluminato.

Los hidratos de aluminio solo están presentes en su forma cúbica que es detectable a las 6 horas. Su señal no crece con el paso del tiempo haciendo ver que el CA se consume en otras reacciones. La presencia del  $AH_3$  es detectable a las 6 horas y esta va creciendo a medida que pasa el tiempo. Su formación es debida a varias reacciones del CA donde el  $AH_3$  se obtiene como subproducto; hidratación, formación de etringita y fases AFm.

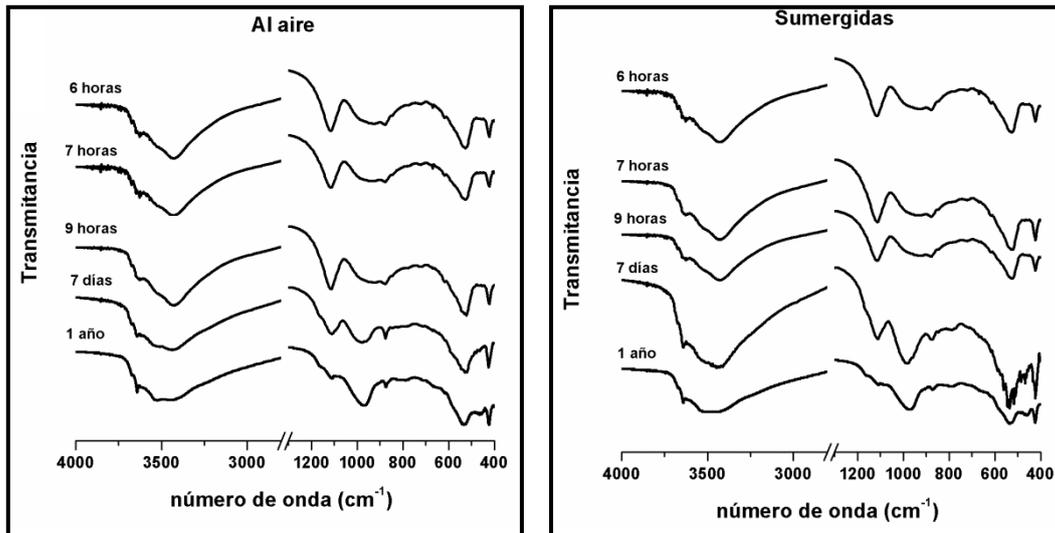


Figura 5.35 Espectros de infrarrojo para la composición 75/25 con 1% de C.S.

Los difractogramas a 1 año (Figura 5.36) muestran la producción final de hidratos. La etringita se ha consumido por completo y solo existe una débil difracción en la muestra curada al aire. La presencia de fases AFm es grande en ambos curado. En cuanto a la producción de portlandita existe una gran diferencia entre ambas condiciones de curado, las difracciones en la composición bajo agua son más grandes indicando una mayor presencia. Las fases  $C_3AH_6$  y  $AH_3$ , están presentes a esta edad.

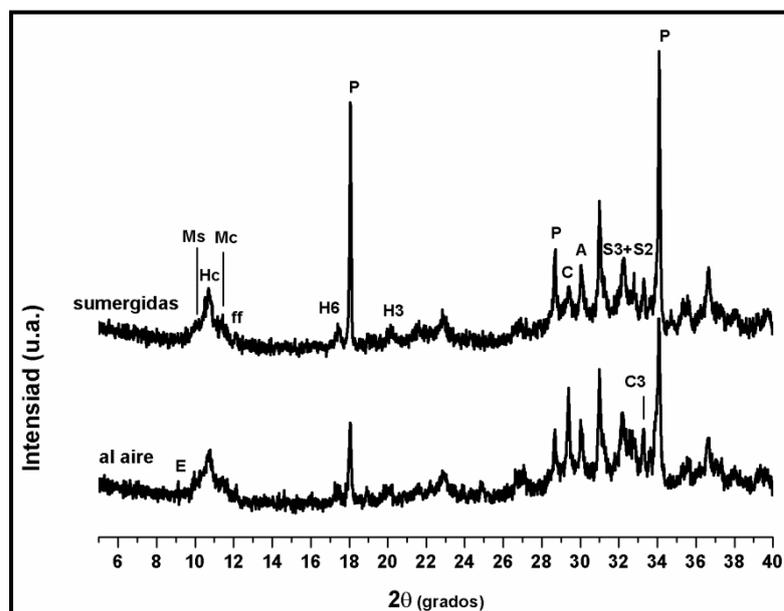


Figura 5.36 Difractogramas a 1 año para la composición 75/25 con 1% de C.S.

E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ , A:CA, H6: $C_3AH_6$ , H3: $AH_3$ , C3: $C_3A$   
 Mc:monocarboaluminato, Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicarboaluminato

5.2.3.1 Efecto del  $\bar{C}\bar{S}$ 

El aumento del  $\bar{C}\bar{S}$  hasta el 3% genera una composición sistema donde la cantidad de CAC es alta con un porcentaje medio de  $\bar{C}\bar{S}$ . Siguiendo la hidratación por FTIR y DRX (Figura 5.37) para las edades de 6, 24 horas, 7, 24 días y 1 año, se puede ver la producción de fases hidratadas.

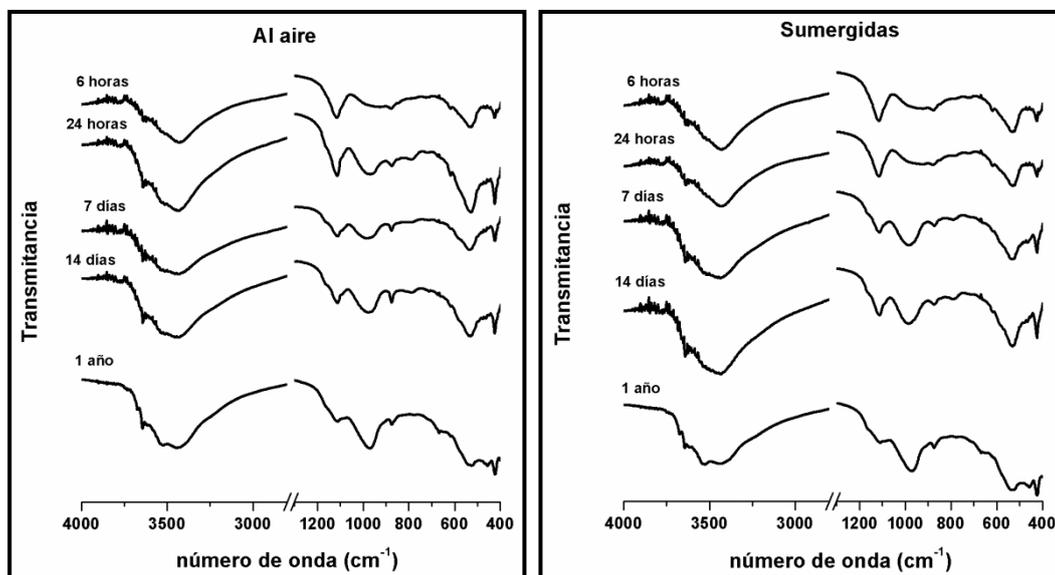


Figura 5.37 Espectros de infrarrojo para la composición 75/25 con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

La etringita se detecta a las 6 horas pero a la siguiente edad estudiada, 24 horas, ya es visible el monosulfoaluminato. La banda debida a vibraciones S-O, desde 24 horas hasta los 14 días, presenta tres componentes, una debida a la etringita centrada en  $1120\text{ cm}^{-1}$  y otras dos que en un principio aparecen como hombros pero que con el paso del tiempo van adquiriendo intensidad. Estas dos componentes pertenecen al monosulfoaluminato, que a la edad de 1 año son las únicas visibles en el espectro de infrarrojo.

Para comprobar la presencia de monosulfoaluminato a edades tempranas se utilizó en esta muestra la técnica RMN de  $^{27}\text{Al}$  a 3 días (Figura 5.38). El espectro muestra dos señales de igual intensidad de aluminio en coordinación octaédrica que se asignan debido a la posición en la que se detectan a las fases etringita y monosulfoaluminato. La señal debida a los aluminatos en coordinación tetraédrica y que se asignan a las fases anhidras es muy débil pero indican que aún existe presencia de ellos. Este hecho pone de manifiesto que aunque el porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  se ha aumentado, este no es capaz de consumir la gran cantidad de aluminatos.

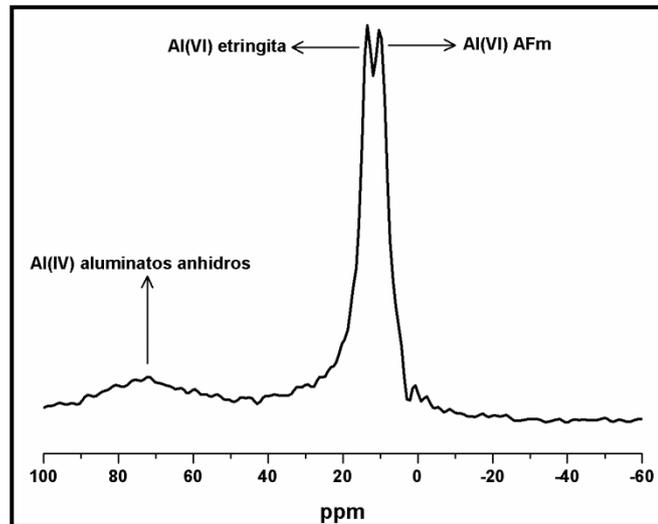


Figura 5.38 Espectros RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la composición 75/25 con 3% de  $\text{C}\bar{\text{S}}$  a 3 día.

La hidratación de los silicatos parece no estar bloqueada en este caso y la banda de vibración de Si-O evoluciona de forma lineal con el tiempo sin presentar componentes de silicatos anhidros a edades muy elevadas. Para comprobar que los silicatos se hidratan con normalidad se realizó un estudio por ATD. Las curvas de ATD para 6 horas y 7 días (Figura 5.39) muestran que no hay portlandita a las 6 horas. Indicando que pueda que exista un pequeño retraso en la hidratación. Las curvas de ATD confirman la existencia de etringita y monosulfoaluminato a 7 días de edad, siendo la producción mayor en las composiciones curadas al aire.

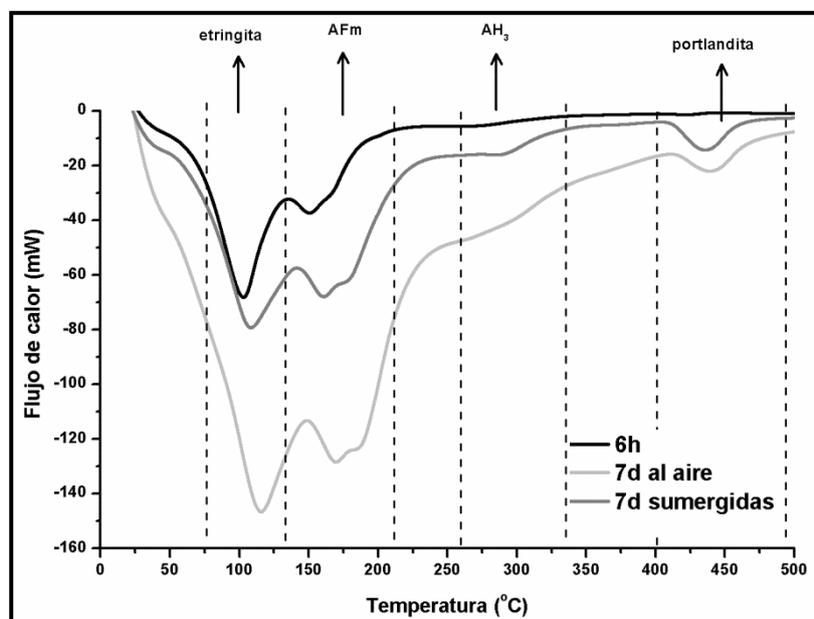


Figura 5.39 Curvas de ATD para la composición 75/25 con 3% de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ .

Para determinar la formación de fases a edades avanzadas se realizó un análisis por DRX en los dos medios de curado a la edad de 1 año. En la Figura 5.40 se muestra los difractogramas resultantes, en ellos se puede ver que a la edad de 1 año la etringita ha evolucionado en gran parte aunque se observa su presencia. Dependiendo del medio de curado se observa la evolución hacia monosulfoaluminato. Las difracciones de esta fase son más fuertes en el curado bajo agua. La evolución de la portlandita a 1 año muestra una producción mayor en la composición curada bajo agua cuando se comparan las difracciones a  $34,20^\circ (2\theta)$ .

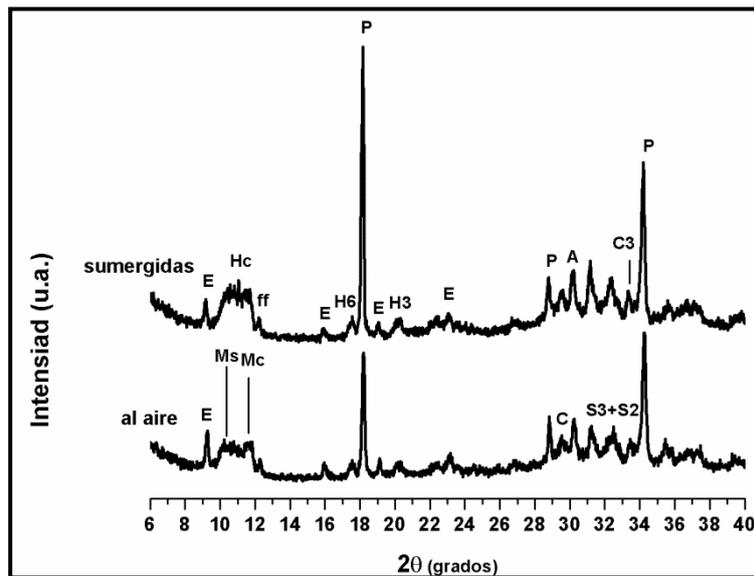


Figura 5.40 Difractogramas a 1 año para la composición 75/25 con 3% de  $\overline{C3S}$ .  
 E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , C: $CaCO_3$ , S3: $C_3S$ , S2: $C_2S$ , A:CA, H6: $C_3AH_6$ , H3: $AH_3$ , C3: $C_3A$   
 Mc:monocarboaluminato, Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicarboaluminato

Para conocer el efecto que produce un alto contenido de  $\overline{C3S}$  en los sistemas CP/CAC/ $\overline{C3S}$  estudiados con un alto porcentaje de CAC, se estudio la composición 75/25 con 10% de  $\overline{C3S}$  a la edad de 1 año por medio de FTIR y DRX. En la figura 5.41 se exponen los espectros de infrarrojo y lo difractogramas para ambos medios de curado que muestran la producción final de fases hidratadas.

El alto porcentaje de  $\overline{C3S}$  provoca que la producción de etringita se eleve siendo ligeramente superior en la composición curada bajo agua. La presencia de fases AFm discrepa entre los dos medios de curado. La muestra curada bajo agua tiene mayor presencia de estas, mientras que en la curada al aire es menor, la fase hemicarboaluminato solo está presente en la composición sumergida.

La producción de portlandita decrece en comparación con las composiciones de menor porcentaje de  $\overline{C3S}$ . Las difracciones de los silicatos anhidros están prácticamente agotadas y en el espectro de infrarrojo existe una única banda de vibraciones Si-O debida al gel C-S-H. Esto indica que la hidratación de los silicatos ha tenido lugar y que la portlandita que se ha generado ha sido consumida en otras reacciones.

La presencia del  $C_3AH_6$  es más débil, apuntando a que el CA se ha consumido en reacciones de formación de etringita apartando la hidratación normal de este aluminato.

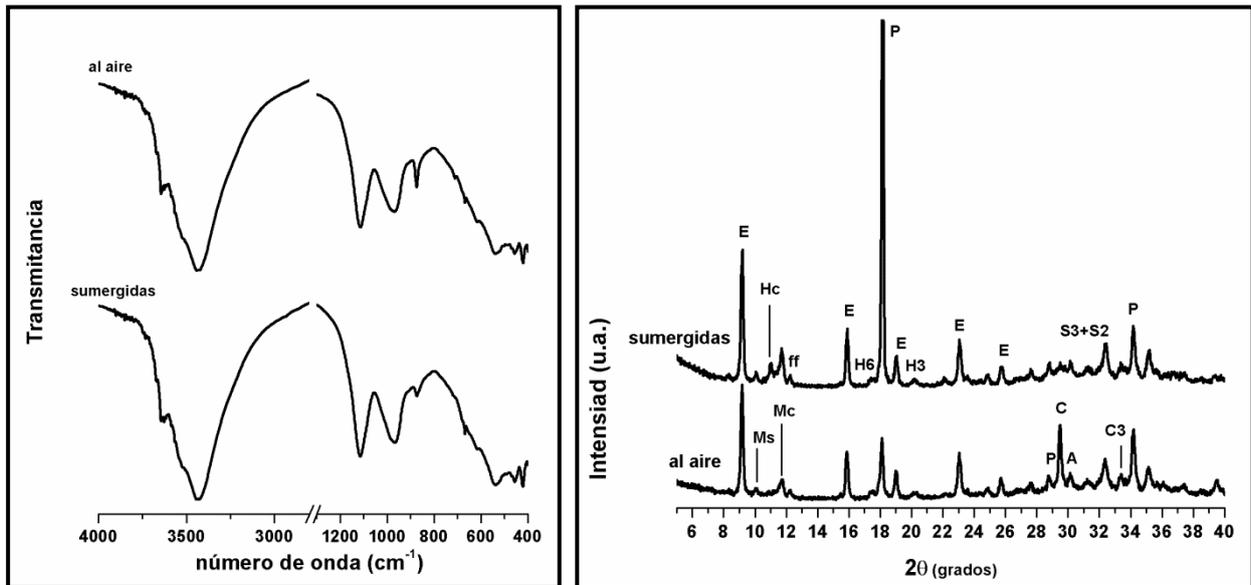


Figura 5.41 Espectros de infrarrojo y difractogramas a 1 año para la composición 75/25 con 10% de C $\bar{S}$ .

E:etringita, P:portlandita, ff:C<sub>4</sub>AF, C:CaCO<sub>3</sub>, S3:C<sub>3</sub>S, S2:C<sub>2</sub>S, A:CA, H6:C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, H3:AH<sub>3</sub>, C3:C<sub>3</sub>A  
 Mc:monocarboaluminato, Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicarboaluminato

En las tabla 5.7, 5.8 y 5.9 se muestra un resumen cualitativo de las fases presentes en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  estudiados con un alto contenido en CAC y como varían en función del porcentaje de C $\bar{S}$ .

	al aire	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
	sumergidas					
<b>etringita</b>	+	+	+	-	-	+
<b>portlandita</b>	-	-	-	+	+++	++
<b>AFm</b>	-	-	-	+	++	++
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	+	+	+	+	+	+
<b>AH<sub>3</sub></b>	+	+	+	++	++	++

Tabla 5.7 Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido alto de CAC y un 1% de C $\bar{S}$ .

(-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte, (x):sin datos.

	al aire	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
	sumergidas					
<b>etringita</b>	+		x	x	++	+
			x	x	+	+
<b>portlandita</b>	-		x	x	+	++
			x	x	+	++
<b>AFm</b>	-		x	x	+	++
			x	x	+	++
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	-		x	x	-	+
			x	x	-	+
<b>AH<sub>3</sub></b>	+		x	x	+	++
			x	x	+	++

Tabla 5.8 Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido alto de CAC y un 3% de  $\bar{C}\bar{S}$ . (-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte, (x):sin datos.

	al aire	6 horas	7 horas	9 horas	7 días	1 año
	sumergidas					
<b>etringita</b>	x		x	x	x	+++
			x	x	x	+++
<b>portlandita</b>	x		x	x	x	+
			x	x	x	+
<b>AFm</b>	x		x	x	x	+
			x	x	x	++
<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	x		x	x	x	+
			x	x	x	+
<b>AH<sub>3</sub></b>	x		x	x	x	+
			x	x	x	+

Tabla 5.9 Producción de fases hidratadas para sistemas con contenido alto de CAC y un 10% de  $\bar{C}\bar{S}$ . (-):no detectado, (+):detectado, (++):señal fuerte, (+++); señal muy fuerte, (x):sin datos.

En resumen, la producción de etringita se eleva a medida que aumenta el  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema. La gran presencia de aluminatos disponibles para reaccionar hace esta formación posible. El gran número de aluminatos también produce que en composiciones con un bajo porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  la etringita se consuma por completo para formar monosulfoaluminato. La presencia de fases AFm también están presentes en todas las composiciones pero cuanto mayor es el porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  estas bajan en cantidad.

La producción de portlandita decrece con el aumento del  $\bar{C}\bar{S}$ , pero este hecho no está asociado a un retraso en la hidratación de los silicatos, ya que las señales debidas al gel C-S-H no presentan muchos cambios. Esta bajada será debida a un consumo de la portlandita en otras reacciones.

A pesar de la gran cantidad de aluminatos la presencia de aluminatos hidratados va disminuyendo a medida que aumenta el  $\bar{C}\bar{S}$ . Esto es debido a que los aluminatos reaccionan antes para formar etringita que para hidratarse. En ninguno de los casos se detecto aluminatos hexagonales o metaestables.

### 5.3 REACCIONES DE HIDRATACION

#### 5.3.1 Evolución de las reacciones de hidratación por calorimetría de conducción

Las diversas configuraciones estudiadas dentro de este trabajo para los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ , lleva a que las reacciones químicas que se producen en la hidratación, tengan diferente importancia dependiendo de la composición inicial.

##### 5.3.1.1 Sistema 85/15

En las Figuras 5.42 se exponen las curvas generadas por calorimetría de conducción para los sistemas 85/15 con un 3 y un 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ . En ellas se puede comprobar como cambia el perfil de las curvas dependiendo del contenido en  $\bar{C}\bar{S}$ .

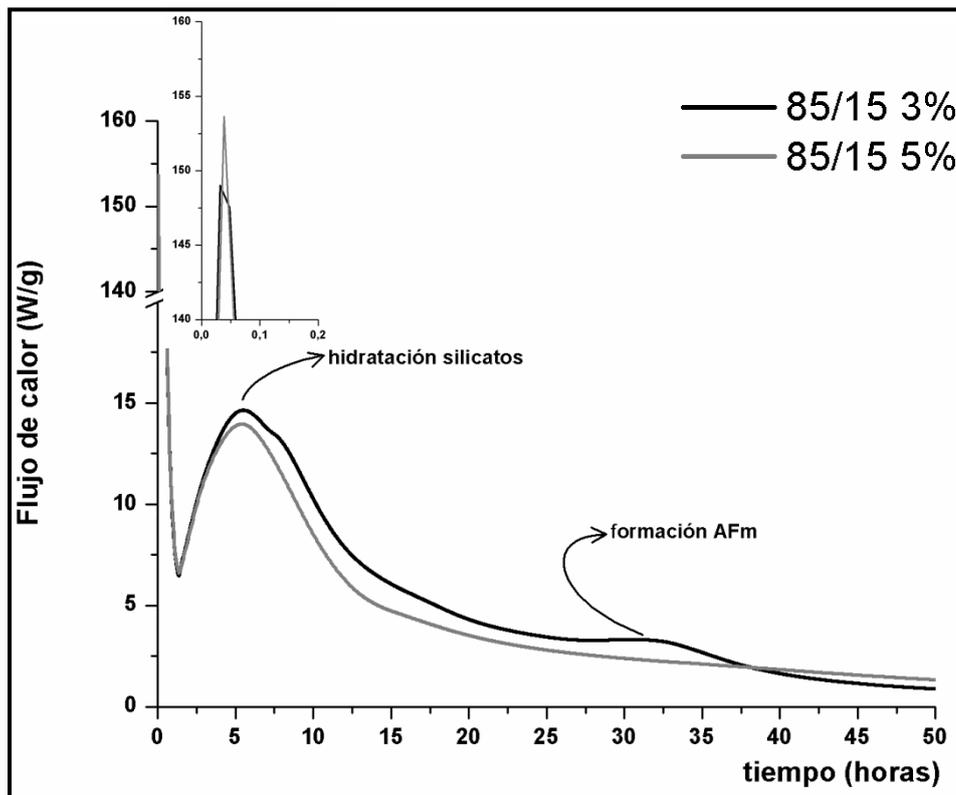


Figura 5.42 Curva calorimétrica para las composiciones 85/15 con un 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

Para las composiciones 85/15 el retraso en la hidratación de los silicatos, visto en los sistemas binarios CP/CAC, desaparece volviendo a tiempos parecidos a los del CP pero con un valor de flujo de calor más bajo a los del CP (5,5 horas y 14,70 W/g). En la composición con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  hay dos procesos, uno justo después del periodo de aceleración (7,8 horas) y otro mucho más lejano en el periodo de postaceleración (32,7 horas). En la figura 5.43 se muestran los espectros de infrarrojo realizados para muestras obtenidas a 6 y 9 horas con el objetivo de esclarecer el proceso observado a 7,8 horas.

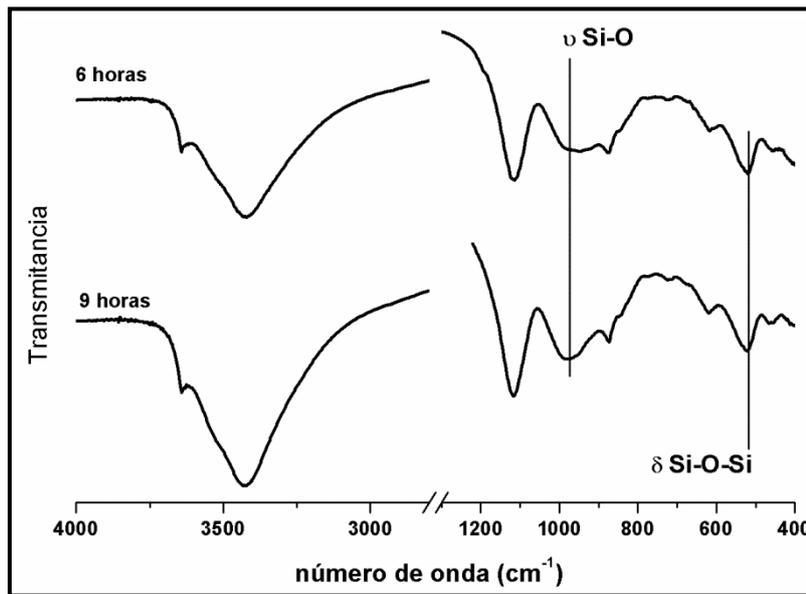


Figura 5.43 Espectros de infrarrojo a 6 y 9 horas para la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$ .

En el primer proceso calorimétrico observado a 7,8 horas, los espectros de infrarrojo a 6 y 9 horas, muestran un cambio en la banda de vibración Si-O, esta banda es debida a silicatos anhidros y al gel C-S-H [21]. Se puede ver como la banda a 9 horas se estrecha y se centra a números de onda mayores. Este cambio en la morfología de la banda indica la formación de más gel C-S-H. Por tanto el proceso a 7,8 horas se asigna a una mayor hidratación de los silicatos anhidros.

El siguiente proceso, observado en el periodo de postaceleración es debido a formación de fases AFm. En los espectros de infrarrojo a 12 y 24 horas (Figura 5.44) se puede ver como aparece un débil hombro a 1165 cm $^{-1}$  que se debe a vibraciones S-O del monosulfoaluminato [22]. La formación del monosulfoaluminato es bastante débil como para ser la causa del nuevo proceso. Observando los difractogramas a 12 y 24 horas (Figura 5.42), se comprueba la formación de monosulfoaluminato y el descenso de la etringita. Pero también se detecta la formación de hemicarboaluminato. En consecuencia el proceso a 32,7 horas es debido a la formación de varias fases AFm.

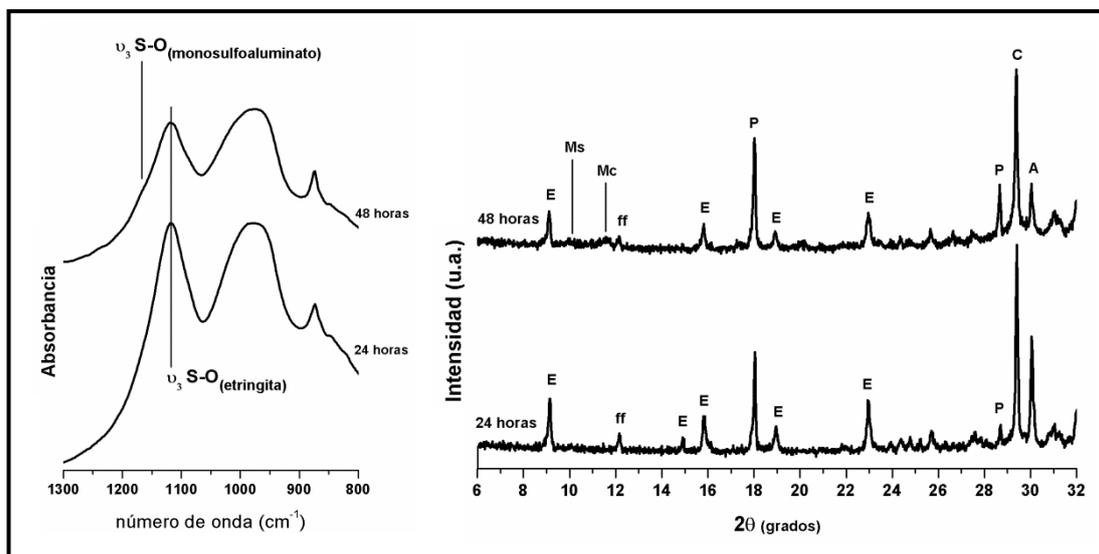


Figura 5.44 Espectros de infrarrojo y difractogramas a 24 y 48 horas para la composición 85/15 con 3% de C $\bar{S}$ .

E:etringita, P:portlandita, ff:C $_4$ AF, A:CA, C:CaCO $_3$ , Ms:monosulfoaluminato, Hc:hemicarboaluminato,

5.3.1.1 Sistema 75/25

Las curvas calorimétricas para las composiciones 75/25 (Figura 5.45), tienen unos perfiles muy diferentes a las del CP. En la composición con un 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  se adelanta la hidratación de los silicatos con respecto a la composición homónima del sistema binario CP/CAC, pasando de producirse a las 25 horas a las 20 horas. En este caso esta hidratación también está precedida por otro proceso al igual que en el sistema binario, pudiendo atribuirse a la formación de monosulfoaluminato, que desbloquea la hidratación de los silicatos.

Para el sistema con un 5% de  $\bar{C}\bar{S}$  la hidratación de los silicatos vuelve a tiempos parecidos a los del CP, aunque con valores de flujo de calor mucho más bajos. Esta bajada en el calor producido es debida a que el contenido de CP es menor. Después del periodo de aceleración se observan dos procesos de pequeña magnitud.

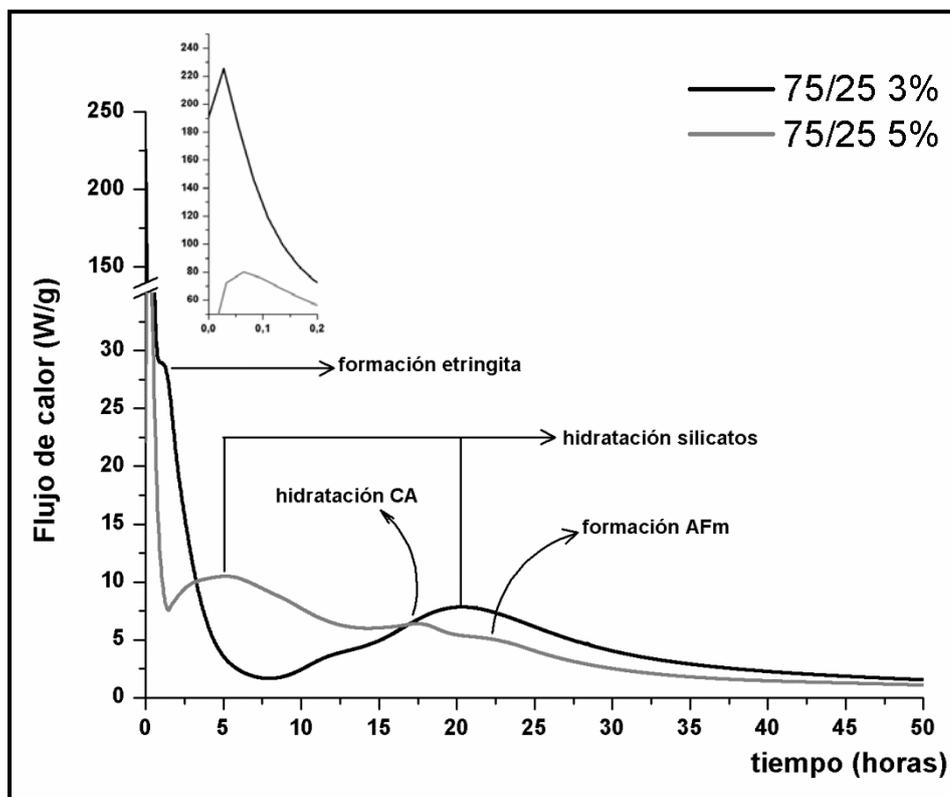


Figura 5.45 Curva calorimétrica para las composiciones 75/25 con un 3 y 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

La evolución de la hidratación de esta composición se siguió por espectroscopia infrarroja, haciendo un análisis entre los diferentes procesos que aparecen. En la figura 5.46 están representados los espectros obtenidos.

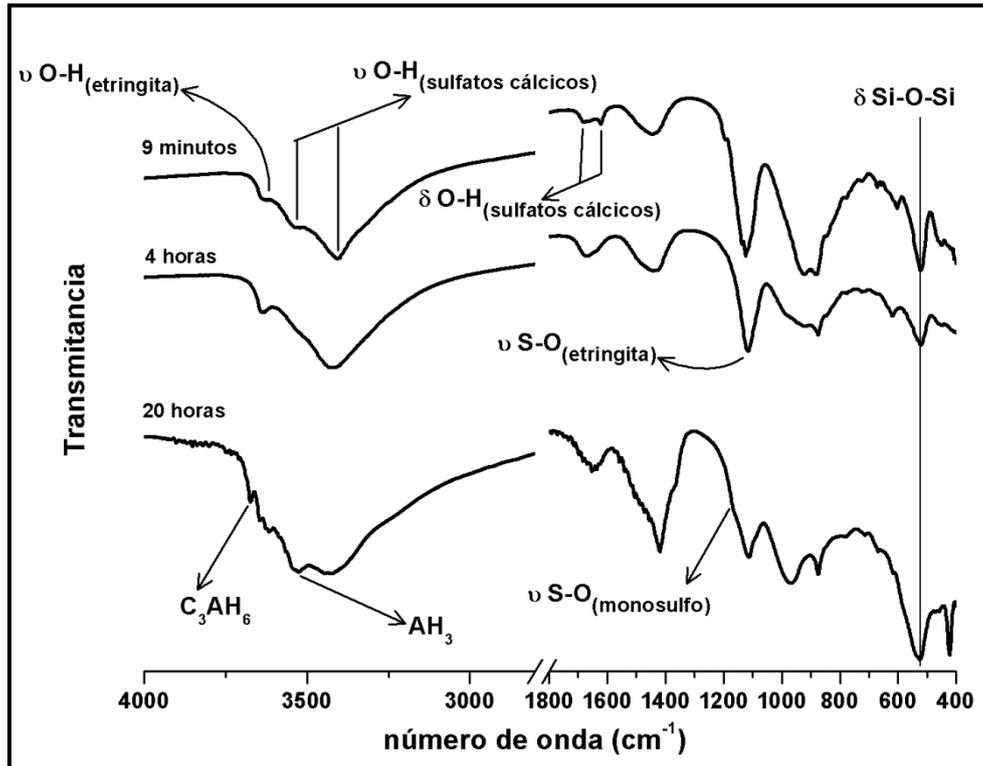


Figura 5.46 Espectros de infrarrojo a 9 minutos, 4 y 48 horas para la composición 75/25 con 3% de C $\bar{S}$ . E: etringita, P: portlandita, ff: C $_4$ AF, A: CA, C: CaCO $_3$ , Ms: monosulfoaluminato, Hc: hemicarboaluminato.

Después del pico de disolución existe un proceso que se muestra como un hombro antes de la etapa de inducción. Los espectros a 9 minutos y 4 horas muestran una evolución de las fases sulfato. A los 9 minutos se detectan tanto señales debidas a sulfatos cálcicos, vibraciones y flexiones de O-H y vibraciones de S-O, como señales debidas a la etringita, vibraciones de O-H y S-O. Así el proceso detectado antes del periodo de inducción es debido a la formación de etringita.

En los espectros de 4 y 20 horas se aprecia un cambio en las bandas de los sulfatos. Mientras que a las 4 horas aparece una única banda a 1120 cm $^{-1}$  debida a la etringita. A las 20 horas esta se estrecha y aparecen dos hombros a los lados de ella en 1090 y 1166 cm $^{-1}$ , debidos a la presencia de monosulfoaluminato. Esta transformación de etringita a monosulfoaluminato es la causa del proceso previo a la hidratación de los silicatos. Además los espectros muestran una variación en la banda debida a los silicatos, pasando de una banda ancha compuesta por aportaciones del gel C-S-H y de silicatos anhidros, a una banda más estrecha mejor definida debida únicamente al gel C-S-H. Este hecho significa que los silicatos han empezado a hidratarse de forma más rápida. Esto pasa después de que la etringita se consuma para formar monosulfoaluminato, que al igual que sucedía en los sistemas CP/CAC desbloquea la hidratación de los silicatos.

La curva calorimétrica generada para la composición 75/25 con 5% de  $\overline{CS}$ , muestra una curva muy diferente a la del CP con 3 señales a 5, 17 y 22 horas. La señal más grande, a 5 horas, es debido a la hidratación de los silicatos ya que es el proceso que más calor va a generar. Este vuelve a valores de tiempo iguales a los de un CP (5 horas) aunque con valores de flujo de calor menores (10,45 W/g) debido a la menor presencia de CP en la composición. Siguiendo la hidratación por medio de espectroscopia infrarroja y DRX (Figura 5.47), no se observan grandes cambios a las diferentes edades estudiadas.

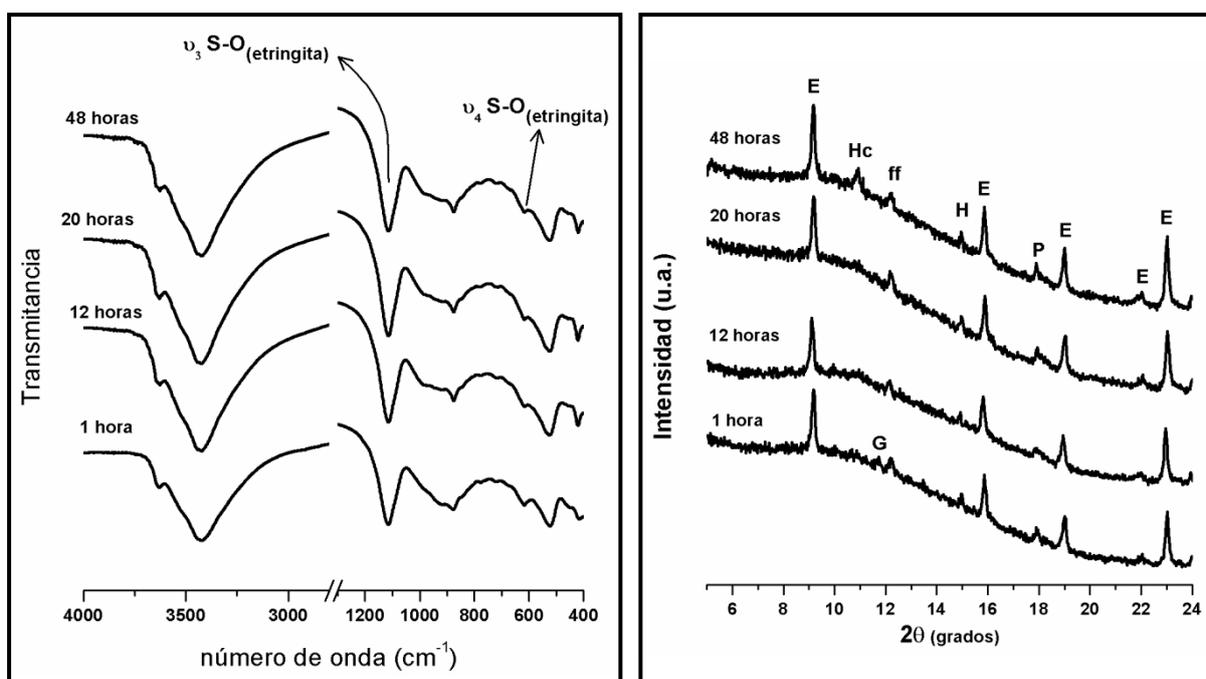


Figura 5.47 Espectros de infrarrojo y difractogramas a 1, 12, 20 y 48 horas para la composición 75/25 con 5% de  $\overline{CS}$ . E:etringita, P:portlandita, ff:C<sub>4</sub>AF, A:CA, Hc:hemicarboaluminato, G:CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, H:CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O.

Los espectros de infrarrojo no presentan ningún cambio, quedando todas las bandas presentes eclipsadas por las debidas a la etringita. Así a todos los tiempos estudiados la banda de los O-H está centrada en 3420 cm<sup>-1</sup> debido a las moléculas de H<sub>2</sub>O presentes en la estructura de la etringita con una pequeña banda a 3630 cm<sup>-1</sup> debida a vibraciones de O-H libres [17]. En la bandas de vibración de los enlaces S-O está centrada, para todas las edades estudiadas, en 1120 cm<sup>-1</sup>. La presencia de estas bandas tan fuertes tapa otras posibles bandas que estuvieran presentes en esas zonas. El único cambio visible en los espectros se detecta en la banda debida a vibraciones Si-O (920-980 cm<sup>-1</sup>). Aquí se puede ver un cambio en el espectro de 1 hora al espectro de 12 horas, indicando la hidratación de los silicatos y confirmando que el primer pico de la curva calorimétrica es debido a esta hidratación.

Los difractogramas (Figura 5.48) confirman la gran producción de etringita que se genera en esta composición. A 1 hora las difracciones de la etringita ya son muy grandes y en la mezcla aún existe yeso y sulfato cálcico hemihidratado, este último es detectado incluso a las 48 horas. La producción de portlandita es muy pobre a todas las edades estudiadas. Este hecho no indica que no haya una hidratación de los silicatos, sino que la portlandita está siendo consumida por el CA para formar junto con el  $C\bar{S}$  más etringita. En el difractograma a 48 horas son visibles las líneas de difracción del hemicarboaluminato, mostrando que se han formado fases AFm entre las 20 y las 48 horas. Por tanto el pico que aparece a 22 horas en la curva calorimétrica es debido a la formación de fases AFm.

Debido a que las técnicas usadas no justifican la señal calorimétrica a 17 horas que hay en la curva calorimétrica. Se realizó un análisis por espectroscopia Raman de una muestra tomada a las 20 horas. El espectro Raman (Figura 5.46) presenta una banda intensa a  $353\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a tetraedros  $AlO_6$  provenientes del  $C_3AH_6$  [23]. Por lo tanto el proceso a 17 horas se considera consecuencia de la hidratación del CA presente en el CAC.

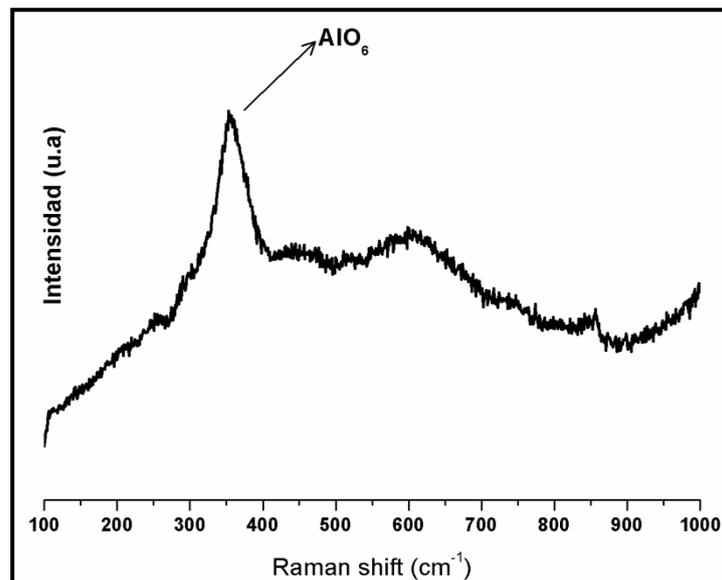
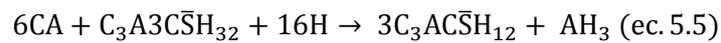
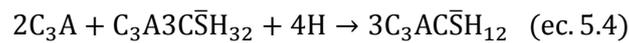
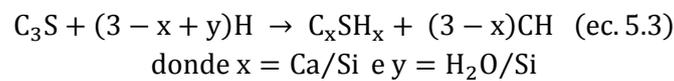
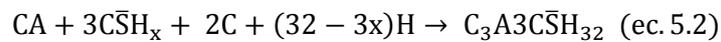
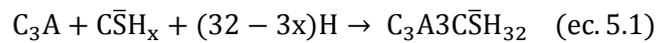


Figura 5.48 Espectro Raman a 20 horas para la composición 75/25 con 5% de  $C\bar{S}$ .

En los ensayos realizados por calorimetría de conducción se han estudiado cuatro de los sistemas ternarios, con un contenido medio y alto de CAC con dos porcentajes diferentes de  $C\bar{S}$ . Los productos de hidratación sugieren que un contenido bajo de CAC hace que el sistema se comporte como un binario de CP/ $C\bar{S}$ . A partir de los datos obtenidos por las calorimetrías de conducción y por FTIR y DRX se pueden deducir los diferentes mecanismos de hidratación que rigen en los sistemas ternarios CP/CAC/ $C\bar{S}$ .

Los mecanismos de hidratación dentro de los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  estudiados dependerán del porcentaje de CAC y  $\bar{C}\bar{S}$  usados. Lamberet [1] ya postuló que los mecanismos de reacción dependerían de las relaciones CP/CAC y CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ . Las relaciones CP/CAC ya han sido ampliamente estudiadas por Gu et al. [17-19] quien comprobó cómo altos niveles de CAC generaban una producción extra de etringita pero que entorpecía la hidratación de los silicatos.

Dentro de este trabajo doctoral se estudiaron varias relaciones CP/CAC y se observó la influencia del  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema. Se toma como referencia un sistema tipo donde la cantidad de CA no influya. Siguiendo la siguiente línea de tiempo; formación de etringita (ecuaciones 5.1 y 5.2), formación de gel C-S-H (ecuación 5.3) y formación de monosulfoaluminato (ecuación 5.3 y 5.5)

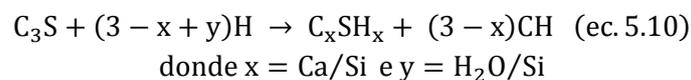
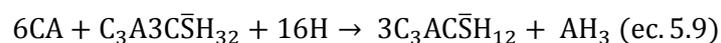
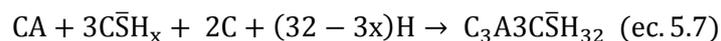
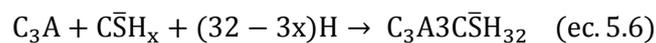


### 5.3.2 Relaciones CP/CAC altas

Cuando la relación CP/CAC es alta la influencia del CAC no es perceptible y la inclusión de  $\bar{C}\bar{S}$  hace que el sistema ternario se comporte como un sistema binario CP/ $\bar{C}\bar{S}$ , siendo el principal producto de reacción la etringita. En este caso el sistema de referencia de mecanismos de reacción no cambia retrasando la aparición de las fases AFm. Solamente la reacción de hidratación del CA desaparece.

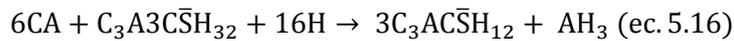
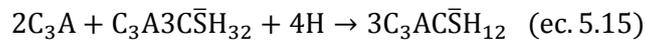
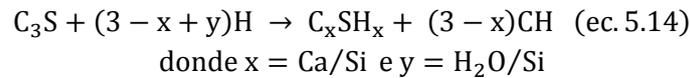
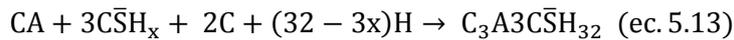
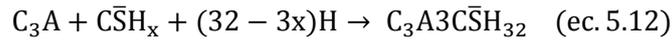
### 5.3.3 Relaciones CP/CAC medias

Subiendo el porcentaje de CAC se obtienen relaciones CP/CAC medias. En este caso la relación CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  influirá en la hidratación del sistema. Un bajo contenido en  $\bar{C}\bar{S}$  provocará que el sistema ternario se comporte como un sistema binario CP/CAC. Formándose primero etringita (ecuaciones 5.6 y 5.7), después monosulfoaluminato (ecuaciones 5.8 y 5.9), esto desbloquea la formación de gel C-S-H (ecuación 5.10) que ocurrirá conjuntamente con la hidratación del CA sobrante (ecuación 5.11).



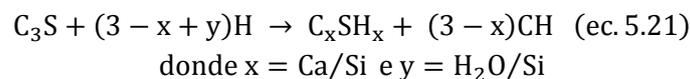
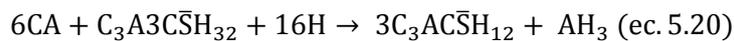
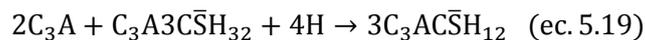
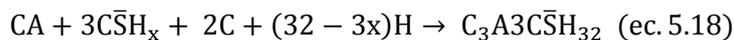
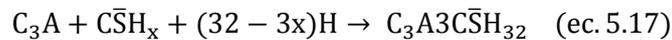
### 5.3.3.1 Influencia del $\bar{C}\bar{S}$

El aumento del porcentaje del  $\bar{C}\bar{S}$  produce que existan más sulfatos disponibles para reaccionar con los aluminatos (ecuaciones 5.12 y 5.13). La etringita formada no bloquea la hidratación de los silicatos (ecuación 5.14), haciendo que esta reacción vuelva a tiempos parecidos a los de un CP. Una vez agotado el  $\bar{C}\bar{S}$  los aluminatos restantes reaccionarán con la etringita formada para formar monosulfoaluminato (ecuaciones 5.15 y 5.16). La gran presencia de sulfatos hace que la reacción de hidratación del CA vaya retrasándose, llegando a desaparecer para altas concentraciones de  $\bar{C}\bar{S}$ .



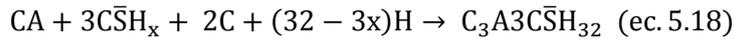
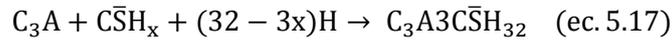
### 5.3.4 Relaciones CP/CAC bajas

En el último caso estudiado, relaciones CP/CAC bajas, una pequeña adición de  $\bar{C}\bar{S}$  no influirá en los mecanismos de reacción. Una vez más la hidratación se comportará como un sistema binario CP/CAC. Se formará etringita (ecuaciones 5.17 y 5.18), después se formará monosulfoaluminato (ecuaciones 5.19 y 5.20) desbloqueando la hidratación de los silicatos (ecuación 5.21) acompañada por una hidratación de aluminatos (ecuación 5.22)

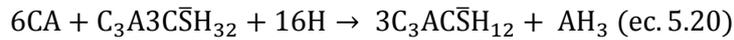
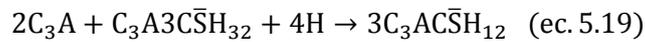


5.3.4.1 Influencia del  $\bar{C}\bar{S}$

Una mayor cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  produce que el sistema forme mayor cantidad de etringita (ecuaciones 5.23 y 5.24). La hidratación de los silicatos no se produce en este caso, formándose el gel C-S-H (ecuación 5.25) a tiempos menores. Aún con un alto porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  la gran cantidad de aluminatos no es consumida, dando lugar a la hidratación del CA (ecuación 5.26). El tiempo de espera para la formación de monosulfoaluminato (ecuación 5.27 y 5.28) será mayor o menor dependiendo de la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema.



donde  $x = \text{Ca/Si}$  e  $y = \text{H}_2\text{O/Si}$



En la Figura 5.49 se muestra un gráfico esquemático de los mecanismos de reacción que se producen en los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ . Un contenido bajo de CAC no varía las reacciones de hidratación del CP, y al aumentar el porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  no se forman fases AFm. Incrementando el contenido de CAC si se modifican las reacciones de hidratación. La formación de gel C-S-H se retrasa y no empieza hasta que la etringita se transforma en monosulfoaluminato. Al aumentar el contenido de CAC, se introducen en el sistema más aluminatos dando lugar a que una porción de ellos se hidrate. Un mayor porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  en este caso hace regresar la hidratación de los silicatos a tiempos iguales a los de un CP. Dependiendo del contenido de CAC la hidratación de los aluminatos se produce o en cambio estos son consumidos en reacciones de formación de fases AFm.

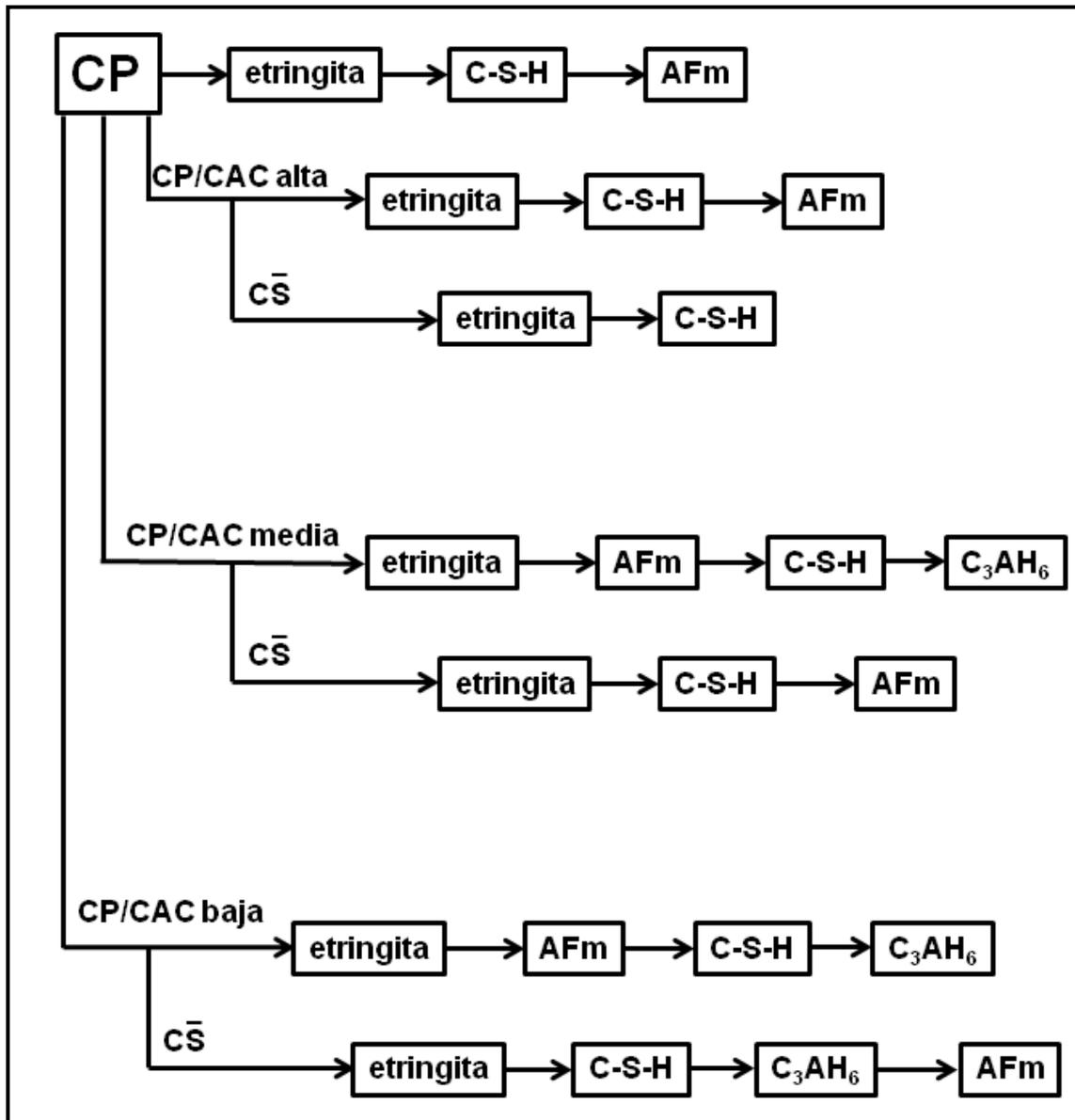


Figura 5.49 Esquema de las reacciones de hidratación en los sistemas CP/CAC/CŠ.

## 5.4 ESTUDIOS MICROESTRUCTURALES

### 5.4.1 Microestructuras desarrolladas

Los sistemas ternarios CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  adquieren microestructuras donde el azufre tiene un papel muy importante. Ya sea en forma de fases sulfatadas, etringita o monosulfoaluminato, o embebido en otras estructuras como el gel C-S-H, su presencia es mayoritaria en todo el sistema.

Este fenómeno es visible ya con bajos porcentajes de CAC y de  $\bar{C}\bar{S}$ . En la Figura 5.50 se muestra el mapping realizado a la composición 90/10 con 2 % de  $\bar{C}\bar{S}$  curada al aire a la edad de 1 año. El color rojo muestra la distribución del azufre en la muestra. Esta es homogénea por toda superficie, encontrándose el azufre en diferentes fases.

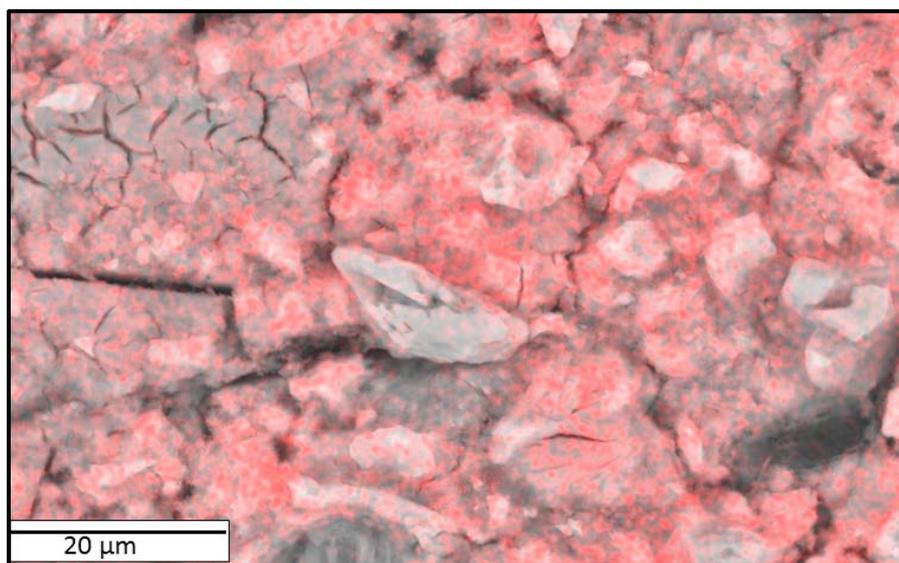


Figura 5.50 Mapping del azufre para la composición 90/10 con 2% de  $\bar{C}\bar{S}$  curada al aire a 1 año.

Diversas morfologías de carácter general se formaron en todas las muestras. Los “depósitos de etringita” están presentes en todas las muestras. Su formación es mayor a medida que se aumenta el contenido en CAC y  $\bar{C}\bar{S}$ . La formación de poros debido a la transformación de etringita a monosulfoaluminato se ve reducida a porcentajes mayores de  $\bar{C}\bar{S}$ . La hidratación de silicatos está muy avanzada a la edad de 1 año, ya que la presencia de granos anhidros es minoritaria. Por el contrario a esta misma edad todavía hay presencia de granos anhidros de CAC. En la Figura 5.51 se expone la fotografía tomada por SEM de la composición 80/20 con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  curada al aire a la edad de 1 año. En ella se pueden ver las diferentes microestructuras generadas en los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  estudiados.

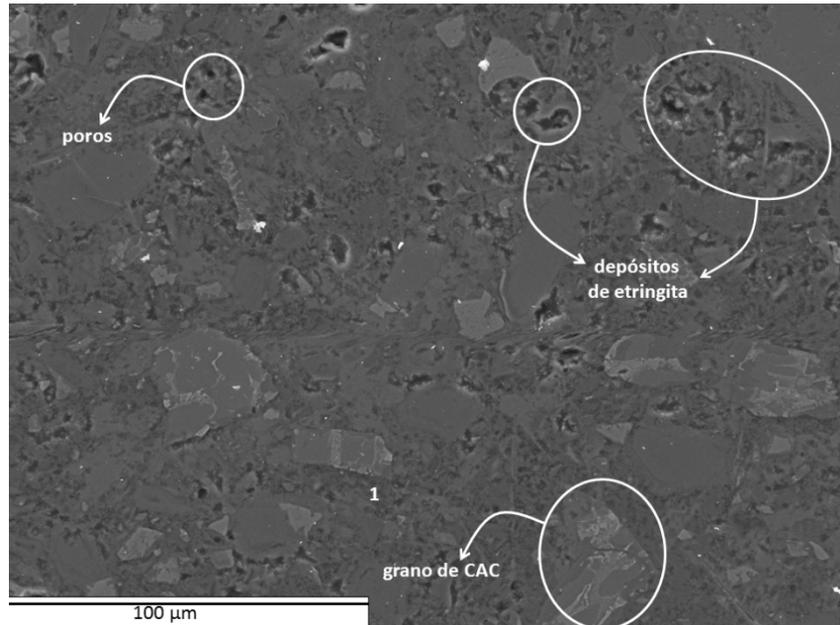


Figura 5.51 Imagen SEM para la composición 80/20 con 3% de C $\bar{S}$  curada al aire a 1 año.

En la figura 5.52 se muestra un análisis EDS realizado en la masa del sistema (punto 1) se puede comprobar la adsorción de diferentes elementos por parte del gel C-S-H. Así dentro del gel hay sustituciones de Si por Al y absorciones de sulfatos.

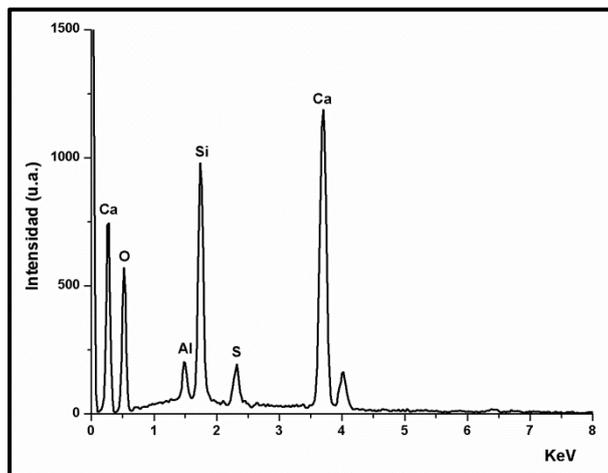


Figura 5.52 Análisis EDS composición 80/20 con 3% de CS curada al aire.

Una mayor cantidad de  $\overline{CS}$  en el sistema provoca un aumento en el número de “depósitos de etringita” disminuyendo los poros en el sistema. En la figura 5.53 se expone una imagen SEM de la composición 85/15 con 10% de  $\overline{CS}$  curada al aire, en ella se puede observar la formación de múltiples depósitos. Estos “depósitos de etringita”, se forman en el seno de la muestra siendo núcleos expansivos donde se generaran tensiones que producirán los cambios dimensionales. Los cristales formados son pequeños y tendrán una forma esférica, en la figura 5.54 se muestra un conjunto de cristales dentro de uno de los depósitos.

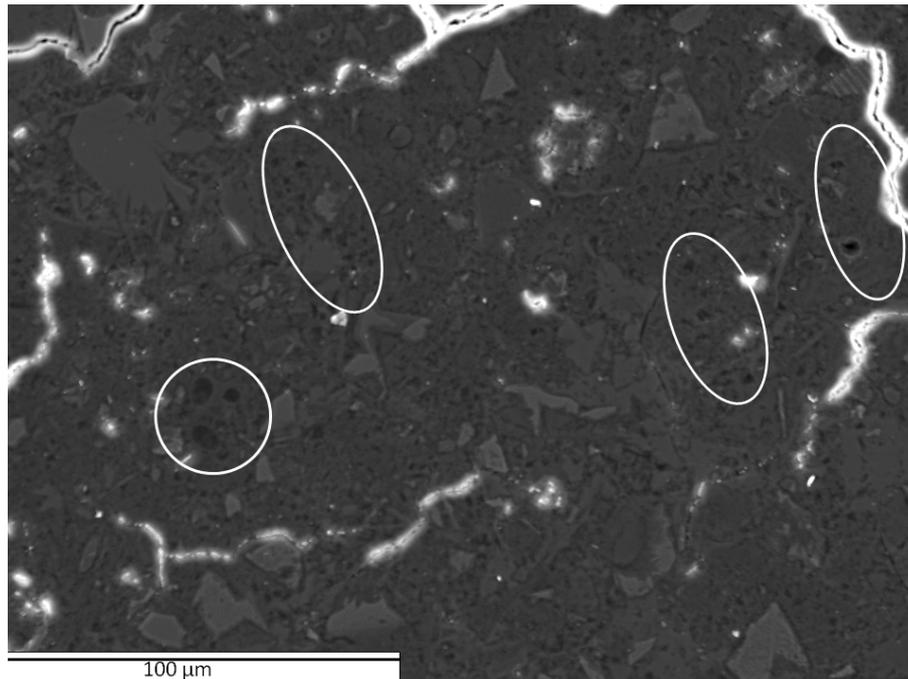


Figura 5.53 Imagen SEM para la composición 85/15 con 10% de CS curada al aire a 1 año. Los círculos blancos marcan varios “depósitos de etringita”

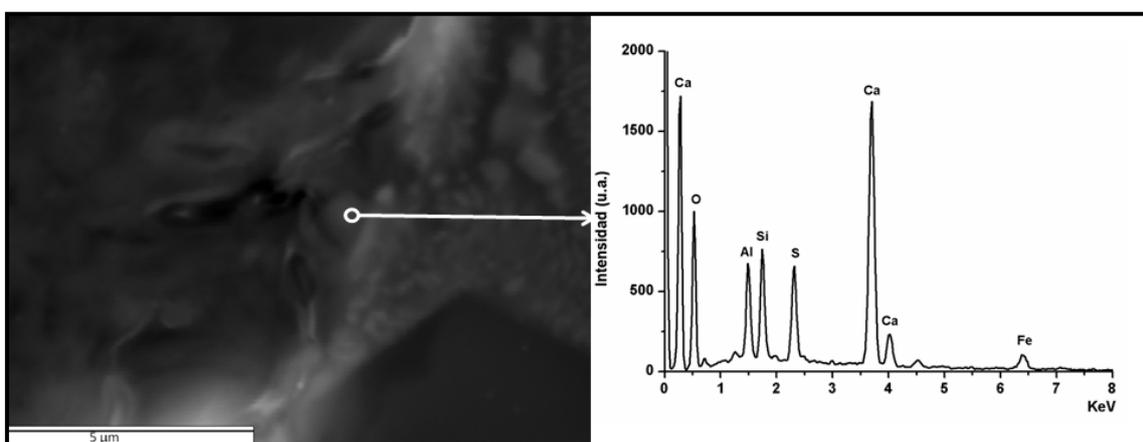


Figura 5.54 Etringita formada dentro de uno de los “depósitos de etringita” composición 85/15 con 10% de  $\overline{CS}$  curada bajo agua a 1 año.

### 5.4.2 Formación de etringita

La etringita formada, en estos sistemas ternarios, no se forma alrededor de los granos anhidros de CP, como sucede en los sistemas binarios CP/CAC. La mayor cantidad de sulfatos disponibles por todo el sistema produce que la formación de la etringita se facilite en toda la morfología del sistema. En la figura 5.55 se muestra imágenes SEM a 1 año de diferentes zonas donde se forma la etringita.

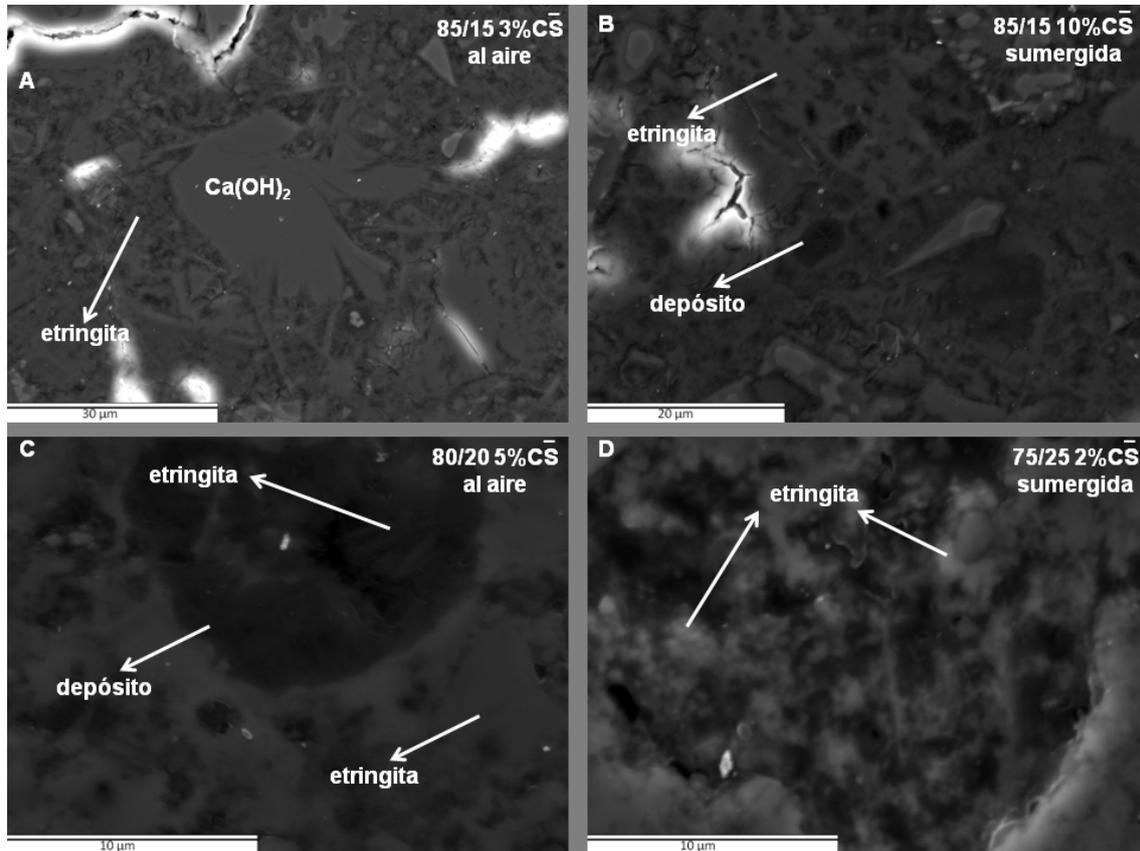


Figura 5.55 Diversas zonas de formación de etringita

La foto A muestra un poro relleno de portlandita que está rodeado por etringita. En la foto B enseña una zona de “depósitos de etringita” en el seno de la muestra donde la etringita también se ha formado alrededor de estos. La fotografía C es un detalle de otro depósito donde se puede ver pequeños cristales de etringita dentro del depósito y una masa fuera de este de color más claro que es también etringita. La fotografía C enfoca al gel C-S-H formado, en el se puede ver zonas más brillantes que se deben a cristales de etringita, indicando una adsorción de esta fase.

La etringita formada no crea un retraso de la hidratación de los silicatos como sucede en los sistemas binarios CP/CAC. Un aporte extra de  $\overline{C\overline{S}}$ , provoca una recuperación del tiempo de hidratación de las fases silicato. Por otra parte los estudios microestructurales realizados a los CP/CAC/  $\overline{C\overline{S}}$ , muestran un gran número de granos anhidros de CAC. Estos dos hechos están relacionados a que la etringita a primeras horas se forma alrededor de los granos de CAC, dejando a los silicatos libres. En la Figura 5.56 se muestra una fotografía SEM de la composición 85/15 con 3% de  $\overline{C\overline{S}}$  curada bajo agua a 28 días. En ella se puede ver como los cristales de etringita rodean granos de CAC dejando libres a los silicatos.

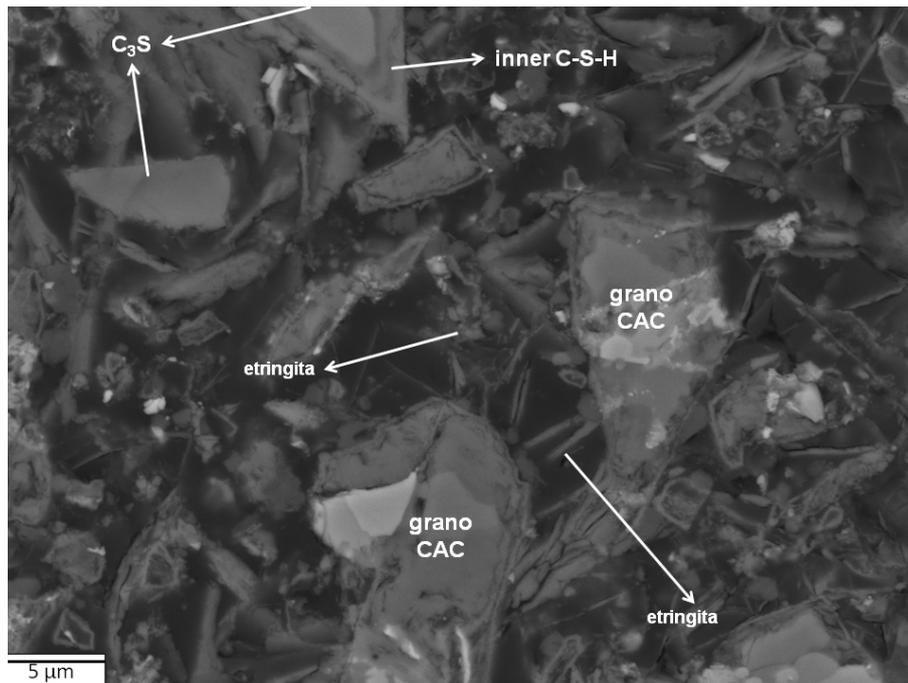


Figura 5.56 Imagen SEM a 28 días de la composición 85/15 con 3% de  $\overline{C\overline{S}}$  sumergida

Esta situación es visible también a edades más avanzadas. Los cristales de etringita al principio se forman con varias morfologías, una vez avanzada la hidratación los cristales encontrados muestran todos la misma forma. Los cristales de etringita se encuentran en forma esférica, de tamaño pequeño y muy juntos formando pequeñas colonias. En la figura 5.57 se muestran varias imágenes SEM de distintas composiciones a 1 año donde se pueden ver granos de CAC rodeados por estas formaciones de etringita.

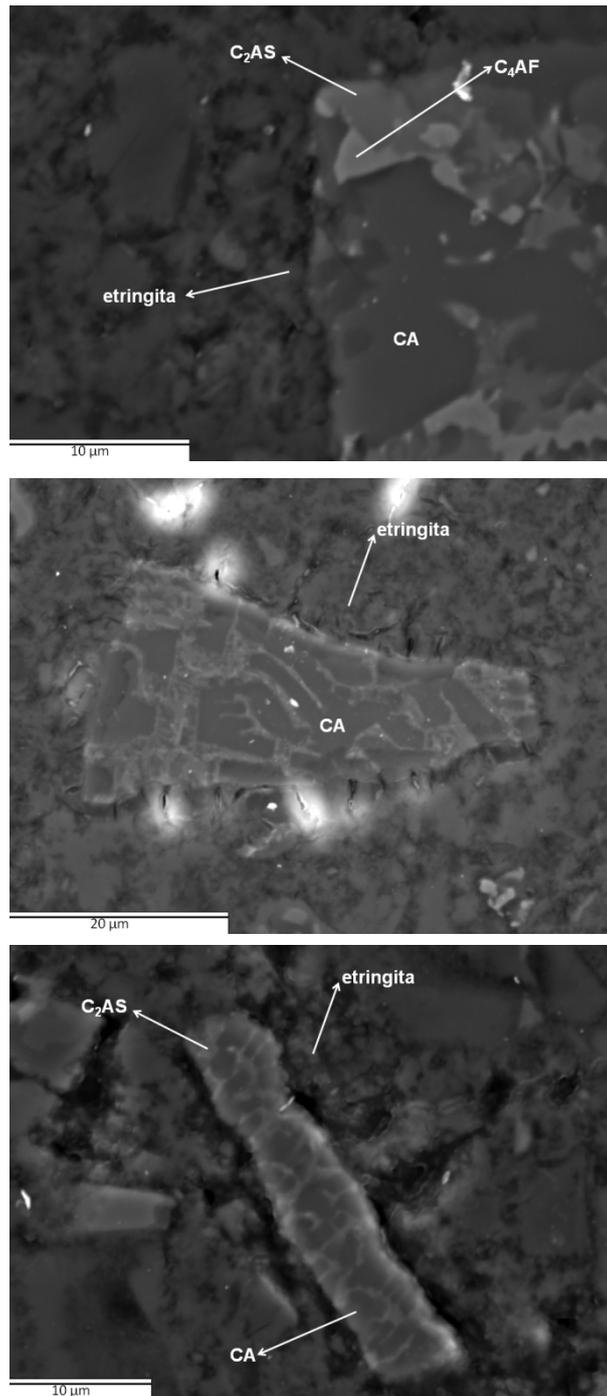


Figura 5.57 Imagen SEM de granos poliméricos de CAC a la edad de 1 año rodeados por cristales de etringita

### 5.4.3 Gel C-S-H

Con el fin de conocer el grado de sustitución del Si por el Al dentro del gel C-S-H, se realizaron varios análisis EDS en las distintas composiciones estudiada (Figura 5.58). Los resultados muestran que la inclusión del Al en el gel dependerá fuertemente de las composiciones iniciales del sistema.

Un comportamiento ya identificado en los sistemas CP/CAC, se produce en este caso también. Un mayor porcentaje de CAC provocará mayores sustituciones de Al en el gel C-S-H. Este hecho se debe a un mayor número de fases aluminatos que estarán disponibles para ceder Al.

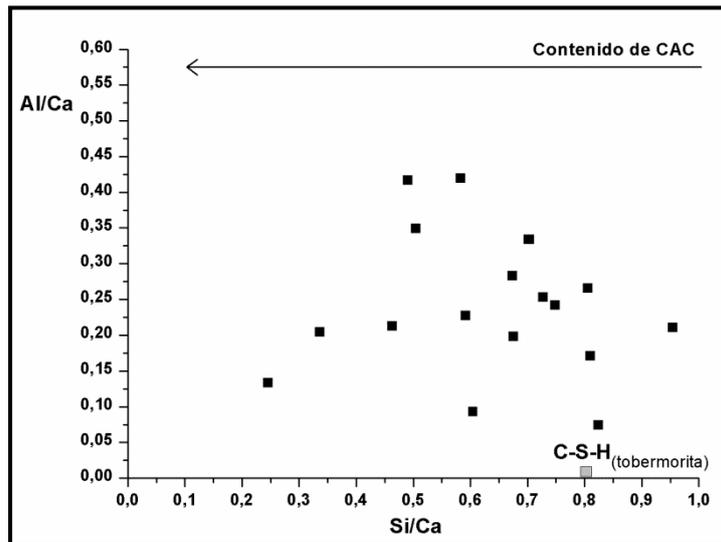


Figura 5.58 Relaciones Al/Ca vs relaciones Si/Ca, de los análisis EDS realizados en el sistema CP/CAC/C $\bar{S}$ .

En el caso de los sistemas ternarios CP/CAC/C $\bar{S}$  hay que tener en cuenta otro efecto. La inclusión de sulfatos al sistema también influye en el proceso de sustitución de Si por Al. Análisis RMN de  $^{29}\text{Si}$  realizados a las composiciones 85/15 con un 3 y un 5% de C $\bar{S}$  a 7 y 28 días muestran el comportamiento del sistema cuando se aumenta el porcentaje de C $\bar{S}$ .

Los espectros obtenidos se exponen en la Figura 5.59, muestran una disminución de las unidades Q $^0$  a medida que pasa el tiempo. Estas unidades asociadas al C $_3$ S y al C $_2$ S, son menores para la composición con 3% de C $\bar{S}$  a 7 días, pero la reducción es mayor para la composición a con un 5% de C $\bar{S}$  a los 28 días, llegando a igualarse para las dos composiciones.

La señal debida a las unidades Q $^2$ (1Al), es a los 7 días, mayor para la composición con un 3% de C $\bar{S}$ . Una vez avanza la hidratación, a los 28 días, la señal obtenida para la composición con el 5% de C $\bar{S}$  es mayor. Este hecho indica la mayor sustitución de Si en la composición con un mayor porcentaje de C $\bar{S}$ .

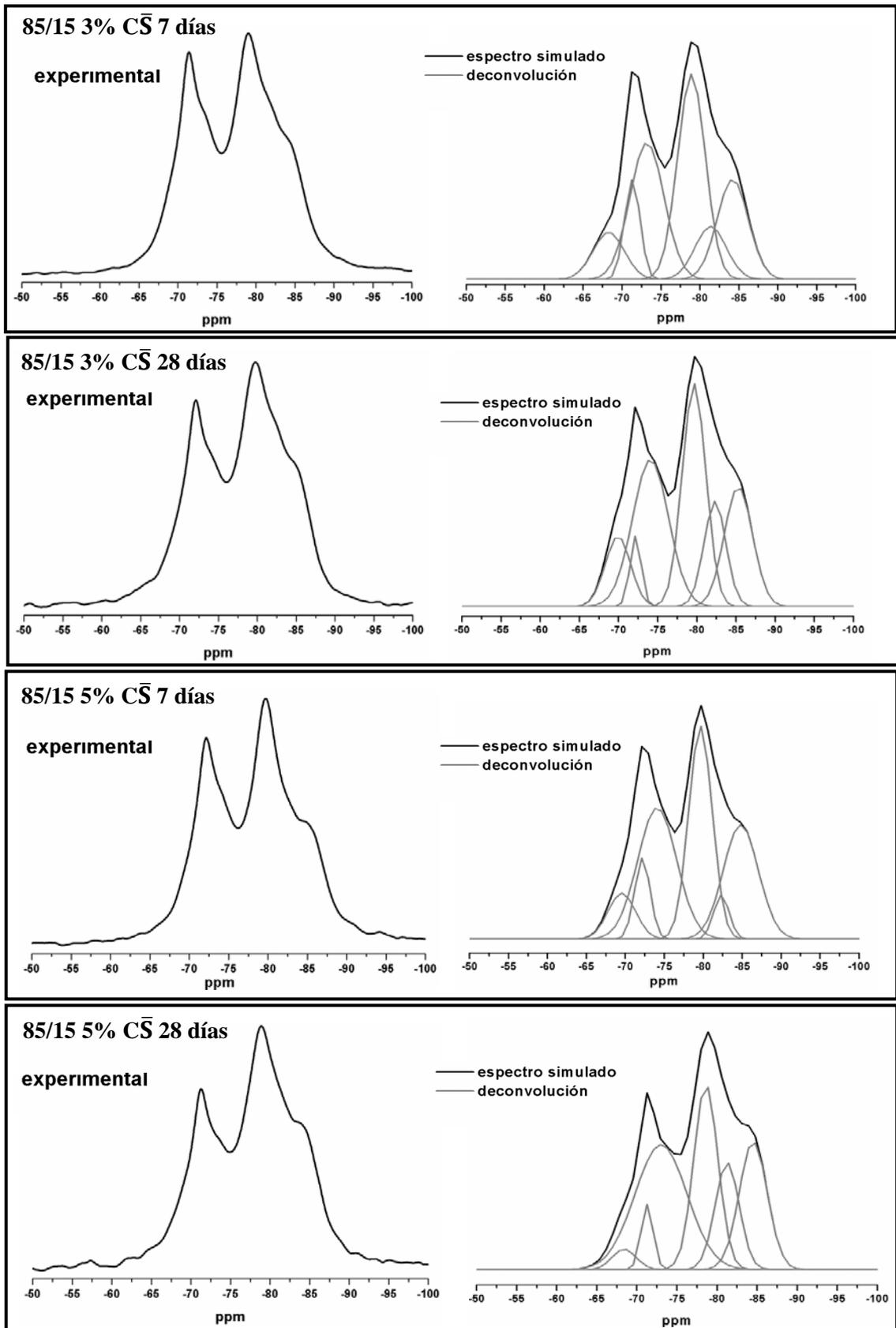


Figura 5.59 Espectros RMN  $^{29}\text{Si}$  para la composición 85/15 con 3 y 5% de  $\text{CS}$  a 7 y 28 días

Atendiendo a los cálculos de la longitud de la cadena del gel y la relación Al(IV)/Si (Tabla 5.10), que se realizan según las ecuaciones 3.4 y 3.5. El incremento en la longitud de la cadena indica una hidratación mayor por parte de los silicatos [24]. A 7 días la longitud de la cadena es prácticamente igual para las dos composiciones. A los 28 días la longitud de la cadena es superior en la composición con un 5% de  $\overline{C\bar{S}}$ , además la relación Al(IV)/Si también es superior, indicando una mayor sustitución del Si en el gel C-S-H. Este efecto fue visto por Skibsted et al. [27-28], concluyendo que una mayor inclusión de Al en el gel provocará un incremento en la velocidad de hidratación del  $C_3S$  y del  $C_2S$ . Por tanto un mayor porcentaje de  $\overline{C\bar{S}}$ , aumenta las sustituciones de Si por Al incrementando la hidratación de los silicatos.

composición	Longitud de la cadena		Al(IV)/Si	
	7 días	28 días	7 días	28 días
85/15				
3% $\overline{C\bar{S}}$	3,98	4,50	0,07	0,10
5% $\overline{C\bar{S}}$	4,02	5,34	0,03	0,12

Tabla 5.10 Longitud de la cadena de gel C-S-H y relación Al(IV)/Si obtenidos de RMN  $^{29}\text{Si}$

## 5.5 PROPIEDADES MECANICAS

### 5.5.1 Ensayos mecánicos

En las tablas 5.11 y 5.12 están los valores obtenidos en los ensayos mecánicos realizados para la edad de 12 y 32 meses. Estos ensayos consistieron en la medida de resistencias a compresión y a flexotracción.

COMPRESION (MPa)					
C $\bar{S}$	Composición	12 meses		32 meses	
		Amb	Agua	Amb	Agua
0%	100	27,44	89,11	31,55	43,79
	95/5	67,85	55,84	60,31	54,58
	90/10	71,50	69,39	69,80	24,44
	85/15	74,45	63,33	25,03	44,41
	80/20	82,91	80,39	38,45	39,57
	75/25	75,60	73,08	50,75	38,56
1%	100	76,13	26,51	58,57	63,70
	95/5	73,59	53,27	89,57	60,55
	90/10	66,38	71,56	61,86	67,61
	85/15	66,38	72,32	61,70	57,78
	80/20	28,82	64,12	63,46	55,90
	75/25	13,20	13,65	53,20	36,33
2%	100	93,22	85,00	66,22	63,20
	95/5	90,47	81,46	67,61	54,48
	90/10	63,81	75,41	56,28	54,80
	85/15	35,73	70,37	67,48	48,26
	80/20	66,29	73,00	30,42	49,30
	75/25	56,79	58,61	49,54	41,01
3%	100	81,69	83,33	75,88	71,18
	95/5	94,03	82,85	79,49	65,26
	90/10	77,98	76,75	64,33	63,67
	85/15	71,74	72,91	63,23	51,50
	80/20	71,81	71,07	58,97	45,27
	75/25	61,52	59,58	54,40	27,67
5%	95/5	66,82	87,85	67,33	57,81
	85/15	71,90	63,34	50,66	43,96
	75/25	45,27	61,63	53,13	37,41
10%	95/5	X	6,27	X	10,94
	85/15	11,35	9,83	31,07	39,91
	75/25	12,03	8,96	32,50	28,30

Tabla 5.11 Resistencias a compresión obtenidas en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ .

<b>FLEXOTRACCION (MPa)</b>					
$\bar{cS}$	Composición	12 meses		32 meses	
		Amb	Agua	Amb	Agua
0%	100	11,44	6,95	11,94	11,42
	95/5	11,71	7,365	15,00	11,50
	90/10	10,02	5,33	9,37	13,54
	85/15	20,07	2,16	14,58	9,95
	80/20	14,30	3,79	12,62	10,61
	75/25	15,66	2,42	10,19	8,28
1%	100	8,16	13,74	17,13	14,52
	95/5	7,77	9,70	10,71	15,17
	90/10	5,79	10,93	9,32	13,60
	85/15	6,23	10,07	5,21	13,02
	80/20	8,45	11,05	7,07	11,23
	75/25	12,48	7,34	6,99	7,37
2%	100	4,67	7,14	6,78	12,34
	95/5	6,23	12,53	6,95	11,58
	90/10	6,11	11,61	10,34	10,13
	85/15	12,11	13,55	10,85	13,78
	80/20	11,95	9,63	11,27	12,88
	75/25	14,63	12,47	8,39	11,10
3%	100	6,75	12,38	9,02	10,97
	95/5	9,47	12,99	8,05	10,17
	90/10	8,51	12,43	6,06	11,18
	85/15	8,22	14,16	6,69	10,99
	80/20	10,80	12,67	10,68	12,12
	75/25	12,94	10,70	6,44	9,02
5%	95/5	66,82	87,85	14,23	9,70
	85/15	71,90	63,34	11,23	13,81
	75/25	45,27	61,63	8,94	10,93
10%	95/5	X	6,27	X	6,02
	85/15	11,35	9,83	6,48	11,18
	75/25	12,03	8,96	13,34	9,91

Tabla 5.12 Resistencias a flexotracción obtenidas en los sistemas CP/CAC/ $\bar{cS}$ .

### *Sistemas Ternarios*

En las figuras 5.60 y 5.61 se muestran los gráficos de aproximación de isorrespuesta para las resistencias desarrolladas a compresión y a flexotracción en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  estudiados para las edades de 12 y 32 meses.

A la edad de 12 meses los gráficos muestran una zona de altas resistencias en las composiciones 95/5 con un 2 y un 3% de C $\bar{S}$ , con resistencias a compresión de 90 MPa. Alejándose de esta zona aumentando el CAC las resistencias comienzan a bajar.

Los dos medios de curado tienen la misma zona de alta resistencias, el comportamiento es diferente una vez se alejan de ella. Las muestras curadas bajo agua muestran una zona amplia, que engloba hasta la composición 80/20 desde un 1% hasta un 5% de C $\bar{S}$  donde las resistencias desarrolladas a compresión se mantienen estables en torno a los 70-80 MPa. Saliendo de estos límites las resistencias bajan llegando a ser muy bajos para las composiciones con un 10% de C $\bar{S}$ .

Las composiciones curadas al aire muestran una disminución mayor en el desarrollo de resistencias fuera de la zona de altas resistencias. Para las composiciones con un 3% de C $\bar{S}$  se mantiene sobre los 70-80 MPa. Si se varía el porcentaje de C $\bar{S}$  las resistencias van disminuyendo a medida que aumenta el CAC, siendo menores cuanto menor es la cantidad de C $\bar{S}$ . Así para la composición 75/25 con un 1% de C $\bar{S}$  se tiene una resistencia a compresión de 13,20 MPa.

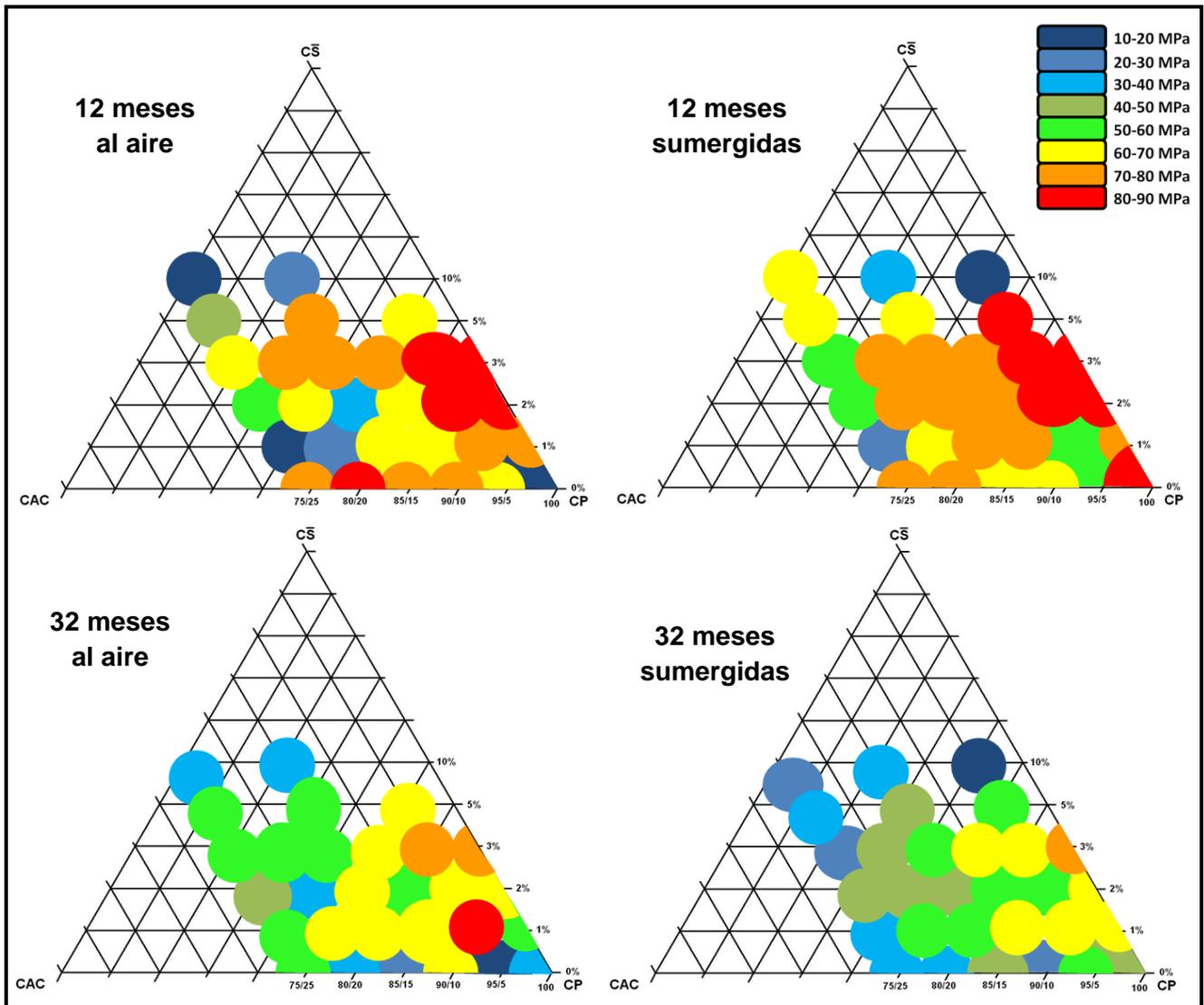


Figura 5.60 Aproximación de isorrespuesta a compresión de los sistemas CP/CAC/CS a 12 y 32 meses.

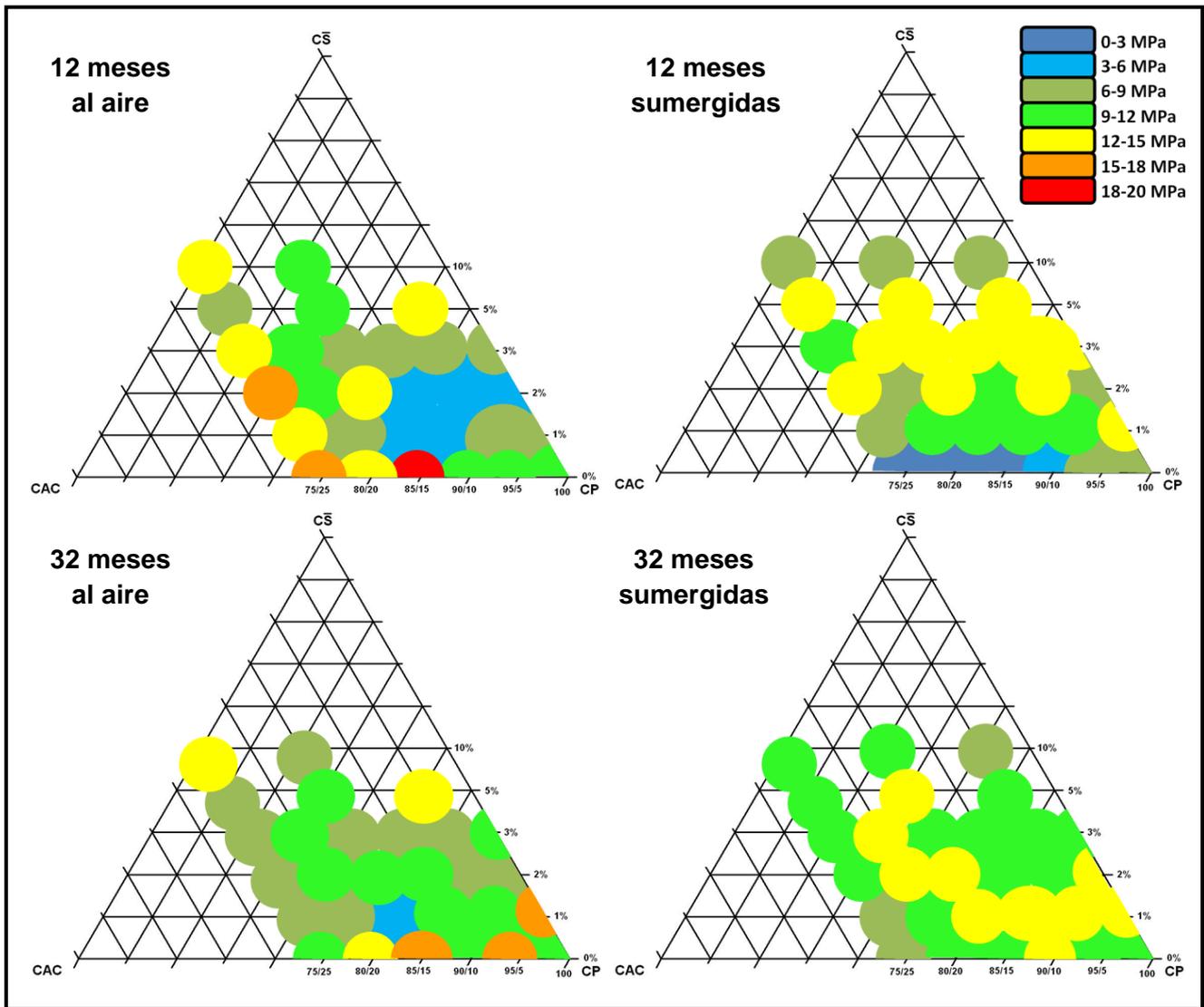


Figura 5.61 Aproximación de isorrespuesta a flexotracción de los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  a 12 y 32 meses.

### 5.5.2 Relación con la producción de etringita

La zona de altas resistencias se centra en las composiciones 95/5 con un 2-3% de  $\bar{C}\bar{S}$ . Un incremento en el CAC produce una disminución en las resistencias desarrolladas. Un análisis semicuantitativo de la etringita a partir de los datos de DRX centrado en la difracción 9,08 2 $\theta$  (Figura 5.62), muestra la variación en la producción de las distintas composiciones. A medida que aumenta el contenido de CAC la producción de etringita disminuye debido a la transformación de esta en monosulfoaluminato. Este hecho genera que las resistencias desarrolladas disminuyan, produciendo la bajada que existe alrededor de la zona de altas resistencias

Las probetas con un alto porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  (5-10%) se encuentran fuera de la zona de altas resistencias. Aún siendo mayor su producción de etringita que para composiciones con menor porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ , desarrolla resistencias menores. Estas muestras presentaron fisuras y deformaciones a edades anteriores de 12 meses que se debieron a una gran producción de etringita. Estas imperfecciones en la estructura de las muestras, dan como resultado resistencias menores que las obtenidas en composiciones con menor contenido de  $\bar{C}\bar{S}$ .

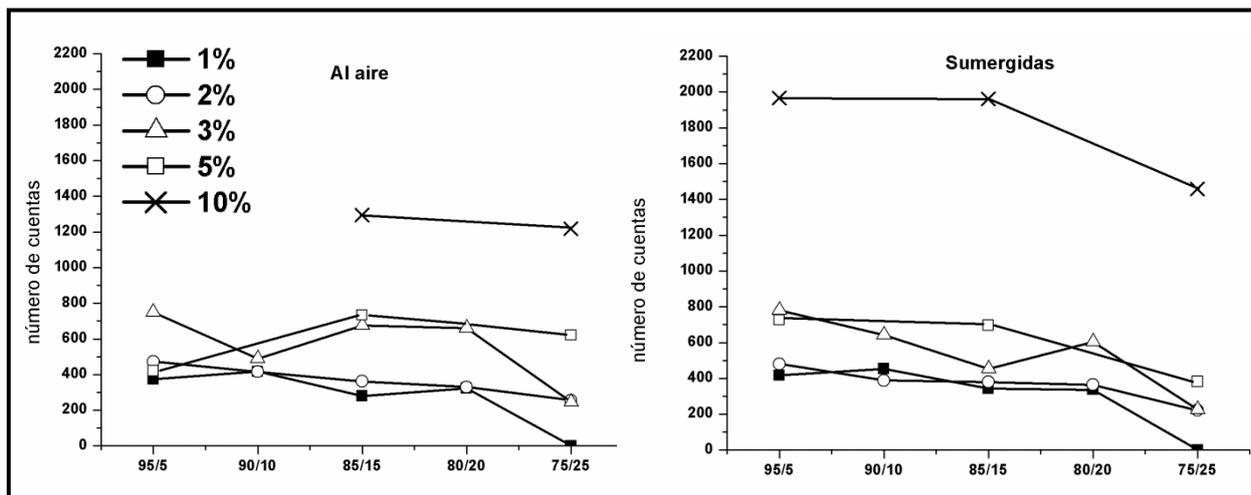


Figura 5.62 Número de cuentas de la etringita a 1 año difracción a 9,08 (2 $\theta$ ).

Comparando las resistencias desarrolladas a 12 meses con las obtenidas a 32 meses se observa una disminución de estas. La zona de altas resistencias se difumina en los dos medios de curado por una bajada de las resistencias. De forma general todos los valores obtenidos bajan entre un 10 y un 15%.

A esta edad las resistencias con mayores valores se encuentran en las composiciones con un porcentaje bajo y medio de CAC (95/5-85/15) y un porcentaje medio de  $\bar{C}\bar{S}$  (1-3%). Las resistencias desarrolladas son mayores en las muestras curadas al aire comparadas con sus equivalentes curadas bajo agua.

En la figura 5.63 se muestra el número de cuentas generado por la difracción de la etringita a 9,08  $\theta$  a 12 y 32 meses. En este estudio semicuantitativo se comprueban los dos casos posibles en el sistema CP/CAC/ $\overline{CS}$ ; el aumento del CAC, composición 95/5 y 75/25 con 2% de  $\overline{CS}$ , y el aumento del  $\overline{CS}$ , composición 85/15 con un 3 y un 5% de  $\overline{CS}$ . En ambas situaciones la producción de etringita aumenta. Esta mayor presencia de la etringita y su crecimiento en un sistema más rígido, puede ocasionar que la estructura se debilite provocando una bajada de las resistencias.

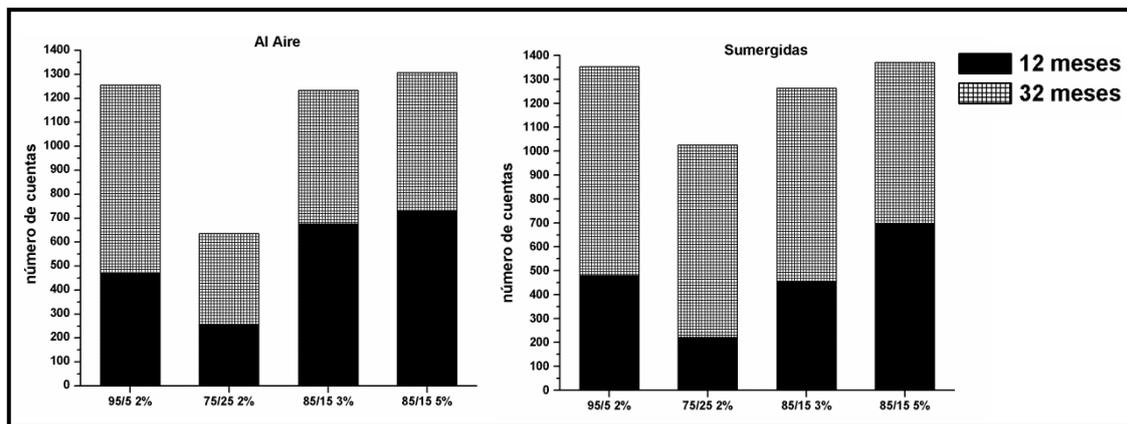


Figura 5.63 Número de cuentas de la etringita a 12 y 32 meses para la difracción a 9,08 ( $2\theta$ ).

## 5.7 CONCLUSIONES PREVIAS

De los datos obtenidos en los diferentes ensayos realizados para los sistemas CP/CAC/ $\overline{CS}$  estudiados, se pueden deducir varias conclusiones:

- El retraso en la hidratación de los silicatos producido en los sistemas CP/CAC desaparece cuando se incorpora el  $\overline{CS}$ . Esto es debido a que la formación de la etringita a primeras edades se produce alrededor de los granos de CAC cuando el porcentaje de  $\overline{CS}$  supera el 3%.
- Las expansiones producidas dentro de los sistemas CP/CAC/ $\overline{CS}$  están sometidas a dos efectos. El efecto producido por un aumento de la cantidad de CAC que las disminuye, y el efecto producido por el  $\overline{CS}$  que las aumenta. Los dos efectos se van contrarrestando y dependiendo de las composiciones uno tiene más fuerza que el otro.
- Los dos medios de curado muestran un comportamiento diferente en cuanto a la variación dimensional. Así las probetas curadas al aire se generan retracciones y las curadas bajo agua muestran expansiones. Un porcentaje elevado de  $\overline{CS}$ , 5-10%, produce que las probetas curadas al aire también sufran expansiones debido a la gran cantidad de etringita formada.
- Las composiciones con un alto porcentaje de  $\overline{CS}$ , presentan fisuras y deformaciones provocadas por la formación de etringita.

- Los productos de hidratación dependerán de los porcentajes de CAC y de  $\overline{CS}$  iniciales. Siendo, para todos los sistemas estudiados, la etringita el principal producto de hidratación a primeras edades.
- Grandes cantidades de CAC y bajos porcentajes de  $\overline{CS}$  presentan los mismos productos de hidratación que los sistemas CP/CAC. Mostrando formación de fases AFm a edades avanzadas.
- Grandes cantidades de  $\overline{CS}$  y bajos porcentajes de CAC presentan los mismos productos de hidratación que los sistemas CP/  $\overline{CS}$ . Eliminando la formación de fases AFm.
- El único aluminato hidratado detectado en estos sistemas fue el  $C_3AH_6$ , no mostrando presencia en ningún caso los aluminatos hidratados hexagonales o metaestables. La presencia del  $C_3AH_6$  disminuye cuando aumenta el porcentaje de  $\overline{CS}$ .
- La etringita se forma por todo el seno del sistema, formándose a primeras edades alrededor de los granos de CAC. La morfología que presenta es diversa a primeras edades, en forma esférica y de agujas. A edades más avanzadas está se homogeiniza presentándose en cristales pequeños de forma esférica.

## 5.7 REFERENCIAS

- [1] Lamberet S. "Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate". These N° 3151, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Switzerland (2005).
- [2] Mathur, P.C. "Study of cementitious materials using transmission electron microscopy" These N° 3759, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Switzerland (2007).
- [3] Kighelman, J." Hydration and structure development of ternary binder system as used in self-levelling compounds" These N° 3777, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Switzerland (2007).
- [4] Amathieu, L., Bier, A., Scrivener, K. "Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition" Proceedings International Conference on Calcium Aluminate Cement, Edinburgh (2001).
- [5] Kighelman, J., Scrivener, K., Zurbruggen, R. "Effect of the mix binder system on the hydration of self-leveling compounds". Proceedings 16th international conference on building materials, Weimar (2006).
- [6] Lamberet, S., Amathieu, L., Scrivener, K. "Microstructure development of binders based on calcium aluminate cement, calcium sulfate and portland cement" Proceedings Calcium Aluminate Cements: Centenary Conference, Avignon (2008).
- [7] Evju, C., Hansen, S. "Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrate" Cement and Concrete Research 31(2):257-261 (2001).
- [8] Maier, S. "Ternary system: calcium aluminate-Portland cement-gypsum" Proceedings Calcium Centenary Conference Avignon (2008).
- [9] Xu, L., Wang, P., Zhang, G. "Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement calcium aluminate cement mixtures" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 110(2):725-731 (2012).
- [10] Xu, L., Wang, P., Zhang, G. "Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures" Construction and Building Materials 31:347-352 (2012).
- [11] Nocuń-Wczelik, W, Konik, Z., Stok, A. "Blended systems with calcium aluminate and calcium sulphate expansive additives" Construction and Building Materials 25(2):939-943 (2011).
- [12] Sang, G.C., Liu, P.J. "Study of properties of Portland and aluminate cementitious composited grouting material" Materials Research Innovations 14(3):200-205 (2010).
- [13] De Gasparo, A., Herwegh, M., Zurbruggen, R., Scrivener, K. "Quantitative distribution patterns of additives in self-leveling flooring compounds (underlayments) as function of

*application, formulation and climatic conditions*” Cement and Concrete Research 39(4):313-323 (2009).

[14] Onishi, K., Bier, T.A. “*Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments*” Cement and Concrete Research 40(7):1034-1040 (2010).

[15] Lou, W., Guan, B., Wu, Z. “*Calorimetric study of ternary binder of calcium aluminate cement, Portland-limestone cement and FGD gypsum*” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 101(1):119-127 (2010).

[16] Mandal, P.K., Mandal, T.K. “*Anion water in gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )*” Cement and Concrete Research 32(2):313-316 (2002).

[17] Bensted, J. “*An infrared spectral examination of calcium aluminate hydrates and calcium aluminate sulphate hydrates encountered in Portland cement hydration*” Alluminati di Calcio, Seminario Internazionale Torino, Italia (1982).

[17] Gu, P., and Beaudoin, J.J. “*A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement high alumina cement pastes*” Journal of Materials Science 32(7):3875-3881 (1997).

[18] Gu, P., Fu, Y., Xie, P., Beaudoin, J.J. “*A Study of the Hydration and Setting Behavior of OPC-HAC Pastes*” Cement and Concrete Research 24(4):682-694. (1994).

[19] Gu, P., Beaudoin, J.J., Quinn, E.G., Myers, R.E. “*Early strength development and hydration of ordinary Portland cement calcium aluminate cement pastes*” Advanced Cement Based Materials 6(2):53-58 (1997).

[20] Murat, M. “*Stabilité thermique des aluminates de calcium hydrates et phases apparentes. Caractérisation par les méthodes thermoanalytiques*” in Aluminates de calcium, M. Murat, A. Bachiorrini, B. Guilhotet, pp. 59-84. Seminario Internazionale Torino, Italia (1982).

[21] Fernández-Carrasco, L., Torrén-Martín, D., Morales, L.M., Martínez-Ramírez, S. “*Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials*” en Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology pp. 369-382 Editado por Theophile Theophanides INTECH (2012).

[22] Vazquez, T. “*Estudio de algunos componentes del cemento por espectroscopia infrarroja*” Monografías del I.C.C. “Eduardo Torroja” Madrid (1979).

[23] Torrén-Martín, D., Fernández-Carrasco, L., Martínez-Ramírez, S. “*Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy*” Cement and Concrete Research 47:43-50 (2013).

[24] Skibsted, J., Jakobsen, H.J., Hall, C. “*Quantification of calcium phases in Portland cements by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy*” Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 91(24):4423-4430 (1995).

[25] Daugaard Andersen, M., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy" *Cement and Concrete Research* 34(5):857–868 (2004).

[26] Daugaard Andersen, M., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR investigation" *Inorganic Chemistry* 42(7):2280-2287 (2003).

### MODELIZACION TERMODINAMICA

El conocimiento de cómo se comporta un sistema constructivo a lo largo del tiempo es útil para prever su uso y vida útil. Saber que fases se producen y su cinética de formación ayuda a la comprensión de los fenómenos que ocurren. Debido a la lenta evolución que pueden tener ciertos procesos, sobre todo de degradación, en los diferentes materiales de construcción, hace que su estudio experimental sea inaccesible. El modelado por medio de software informáticos ayudan en esta tarea, obteniéndose modelos teóricos que pueden usarse como un herramienta para predecir el comportamiento de los materiales de construcción.

Un modelo termodinámico puede utilizarse para conocer las reacciones y procesos que se producen en un determinado sistema. Además normalmente puede ser extrapolado a partes del sistema que no hayan sido estudiadas en una fase experimental. Los cálculos que se realizan durante una modelización termodinámica, indican la composición de un sistema en el equilibrio. El modelo creado puede ser ajustado con los datos experimentales para acercarlo a las condiciones reales del sistema.

Parrot y Killoh [1] realizaron un modelo matemático para la hidratación del CP que todavía es utilizado. Este modelo está basado en el grado de hidratación de cada fase que compone el CP, para saber el grado de hidratación del cemento. El grado de hidratación se obtiene por la integración de dos ecuaciones que representan un intervalo de tiempo. Las ecuaciones usadas en la integración incluyen parámetros de nucleación, crecimiento y procesos de difusión.

Para la realización de este trabajo se realizó una estancia en el Concrete and Construction Laboratory del EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) en Dübendorf (Suiza) dirigido por el Dr. Pietro Lura. En estos laboratorios están los grupos dirigidos por la Dra. Barbara Lothenbach y el Dr. Frank Winnefeld que han trabajado ampliamente en este campo. Estos investigadores han realizado un modelo termodinámico para la hidratación del CP [2]. El modelo desarrollado se basaba en medidas de composición del CP a diferentes tiempos y en el cálculo de las constantes de disolución de las diferentes fases del clínker. La modelización la llevaron a cabo con el software GEMS [3], junto con una serie de datos termodinámicos [4] que fueron ampliados por constantes termodinámicas que calcularon para las fases que se espera se formen en la hidratación del CP. El modelo realizado, según los autores [2], puede ser utilizado para predecir la influencia que tendrán cambios en la composición inicial del cemento (como la presencia o ausencia de calcita) y el ambiente que rodeará a los productos de hidratación y por tanto las propiedades de las pastas de cemento resultantes.

La modelización de sistemas compuestos por varios tipos de cementos complica los cálculos de modelización debido a la introducción de más fases. En este sentido en los laboratorios del EMPA, realizaron varios trabajos [5-7] con cementos de sulfoaluminato (CSA). En estos trabajos obtuvieron modelos para sistemas ternarios de CP/CSA/C $\bar{S}$ . Con estos modelos pudieron predecir la cantidad de productos de hidratación y la composición de la disolución de los poros en función del tiempo. También estudiaron la influencia del tipo de C $\bar{S}$  utilizado, obteniendo diferentes cinéticas entre el yeso y la anhidrita.

En la literatura no existen trabajos de modelización termodinámica para los sistemas ternarios de CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ . Por lo tanto obtener un buen modelo termodinámico de estos puede dar una idea de los productos de hidratación que se generan y poder llegar a predecir el comportamiento de los sistemas ternarios estudiados. El modelo termodinámico también mostrará las cinéticas de reacción, pudiendo observar como influye la adición de los diferentes miembros del sistema a la hidratación.

## 6.1 CINETICA DE HIDRATACION

### 6.1.1 Sistemas CP/ $\bar{C}\bar{S}$

El modelo para las cinéticas de estos sistemas se obtuvo introduciendo las ecuaciones de Parrot y Killoh [1] en el software GEMS [8,9]. En las Figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran la modelización realizadas de las cinéticas de hidratación para el CP y para los sistemas CP/ $\bar{C}\bar{S}$  con 3, 5 y 10% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

La modelización de estos sistemas muestra una variación en la evolución de las fases AFt y AFm a medida que aumenta el contenido de  $\bar{C}\bar{S}$ . La formación de fases AFm no se produce ya con una adición del 3%. La formación de etringita aumenta y su cinética de formación se hace más rápida cuanto mayor es la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  presente. La curva de formación de la etringita muestra tres zonas. En la zona inicial, a primeras horas, donde la producción de etringita no es muy elevada, otra parte donde se genera la mayor parte de la etringita en la cual la producción es elevada. Una vez consumido todo el  $\bar{C}\bar{S}$  del sistema se llega a la última zona donde la cantidad de etringita se estabiliza. Si en el sistema aún quedan fases de aluminatos, se generan las fases AFm, este es el caso que se produce en el sistema con 0%  $\bar{C}\bar{S}$ .

En cuanto a la hidratación de los silicatos, la adición de  $\bar{C}\bar{S}$  no parece tener ninguna consecuencia sobre ellos. En el modelo generado la curva de hidratación del CP no cambia su perfil en ninguno de los casos. La cinética de producción de gel C-S-H y de portlandita se mantiene constante con el aumento de la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema.

Comparando los modelos cinéticos generados con las curvas obtenidas por calorimetría de conducción (Figura 6.5), se encuentra una gran correlación entre las dos. La formación de fases AFm según aumenta la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  no se produce tampoco en las curvas calorimétricas. Los datos experimentales no muestran diferencias en la hidratación de los silicatos con el aumento del  $\bar{C}\bar{S}$ , este hecho es bien reproducido por el modelo generado.

A pesar de no tener datos experimentales sobre la cinética del sistema con 10% de  $\bar{C}\bar{S}$ , los resultados obtenidos por el modelo se podrían dar por válidos. El modelo cinético predice para este sistema una gran producción de etringita dentro de los 10 primeros días consumiendo todo el yeso, sin modificarse la cinética de hidratación del CP. Estos resultados concuerdan con la tendencia que siguen los sistemas binarios CP/ $\bar{C}\bar{S}$ .

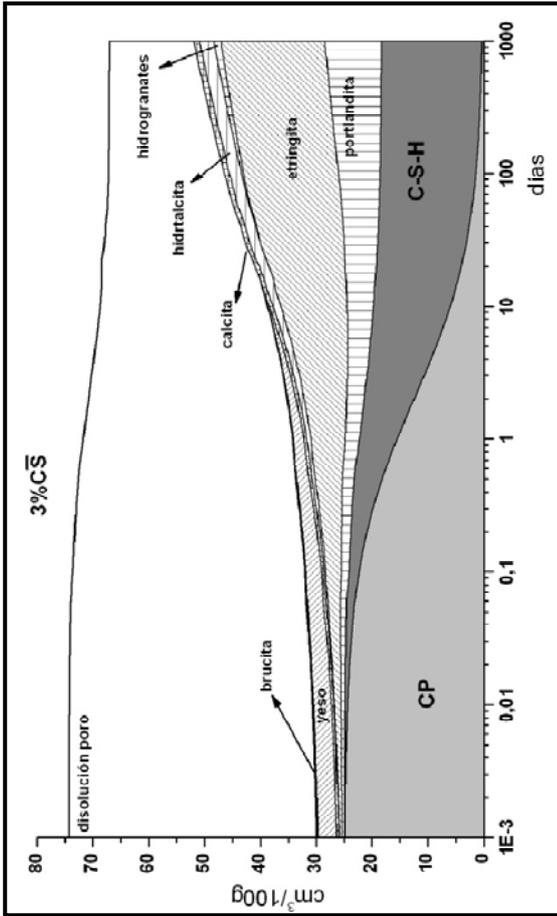


Figura 6.2 Modelización de la cinética para el sistema CP/C̄S con 3%.

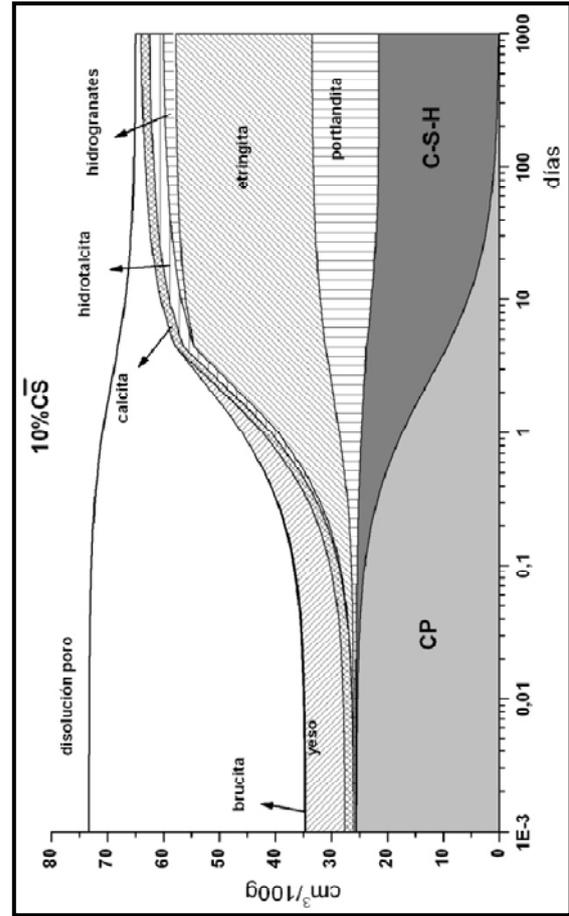


Figura 6.4 Modelización de la cinética para el sistema CP/C̄S con 10%.

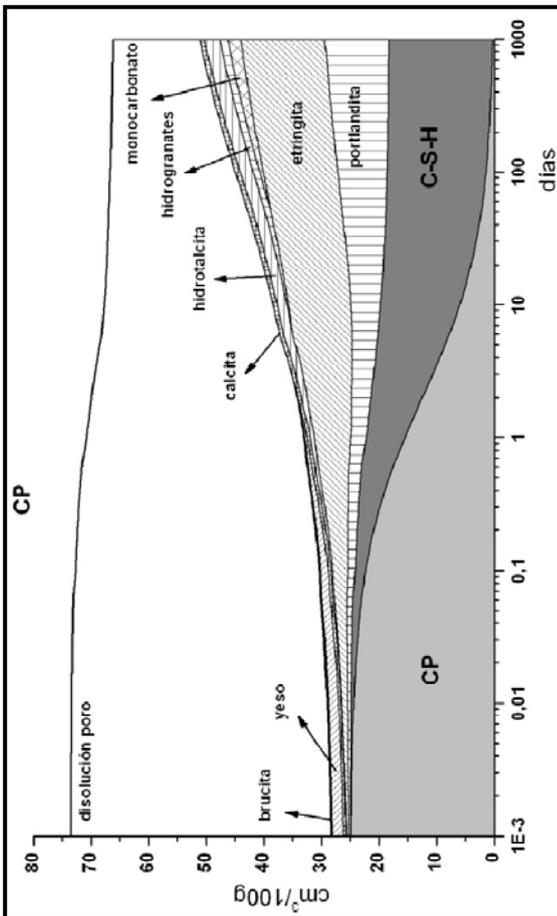


Figura 6.1 Modelización de la cinética para el sistema CP.

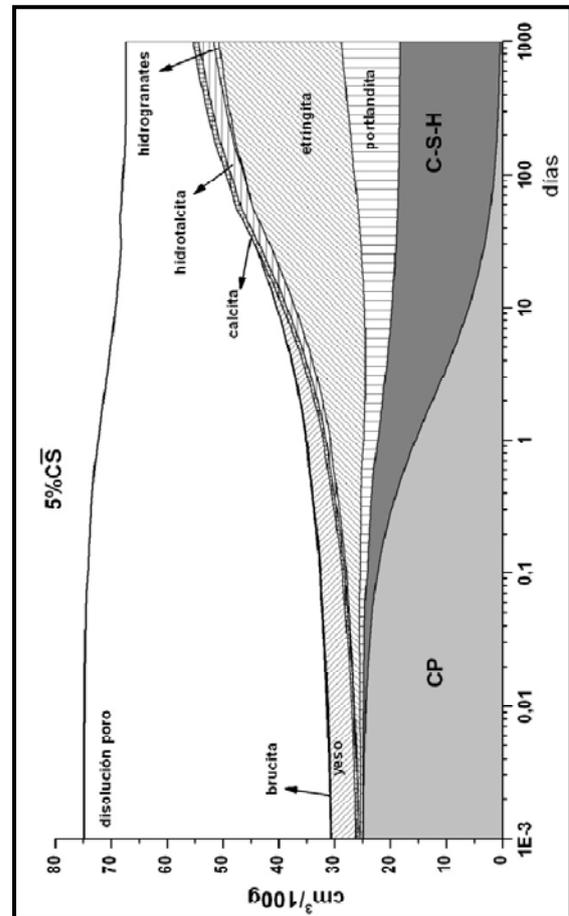


Figura 6.3 Modelización de la cinética para el sistema CP/C̄S con 5%.

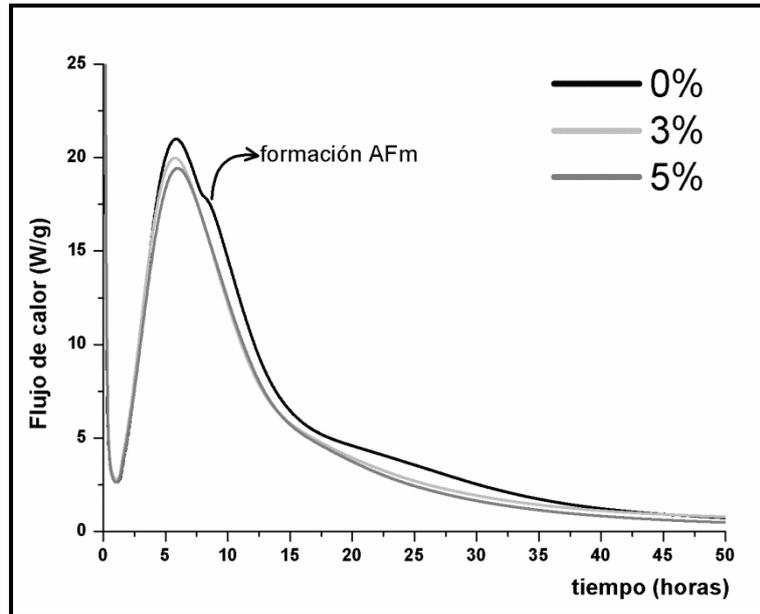


Figura 6.5 Curvas calorimétrica para el CP y las composiciones 100 con 3 y 5% de C̄S.

### 6.1.2 Sistema CP/CAC

La modelización del sistema binario CP/CAC, se realiza mediante una aproximación sigmoïdal a través de valores de grado de hidratación. El grado de hidratación se calculó por medio de datos semicuantitativos de DRX.

Las Figuras 6.6 y 6.7 muestran los modelos cinéticos para las composiciones 85/15 y 75/25. El principal efecto derivado de la adición de CAC, es una evolución en la producción de las fases AFm. Comparando los resultados con los expuestos en la figura 6.2 (composición 100 con 0% de C̄S), se puede observar como varía la producción de estas fases.

En los datos experimentales se observa que las fases AFm no están constituidas solo por la presencia de monosulfoaluminato. La formación de carbolauminatos precede a la fase sulfatada. Por ello dentro del modelo se introdujo una pequeña cantidad de CaCO<sub>3</sub>, con el fin de poder predecir de manera más fiable el comportamiento de los sistemas estudiados.

La evolución de las fases AFt y AFm en los sistemas formados por CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, han sido estudiados por varios autores [10-14]. En estos trabajos se exponen los mecanismos de hidratación de estos sistemas. Se puede concluir que las reacciones de formación de las fases AFt y AFm se producen en el orden descrito a continuación:

- Reacción entre el  $\overline{CS}$  y los aluminatos ( $C_3A$  y  $CA$ ) para formar etringita (AFt).
- Cuando el  $\overline{CS}$  se agota, los aluminatos reaccionan con el  $CaCO_3$  presente para formar monocarboaluminato (AFm).
- Una vez consumido todo el  $CaCO_3$ , los aluminatos reaccionan con el monocarboaluminato generado para formar hemicarboaluminato (AFm).
- Cuando todo el monocarboaluminato reacciona, los aluminatos que queden en el sistema reaccionan con la etringita para formar monosulfoaluminato (AFm).

Esta línea de tiempo en la formación de las fases AFt y AFm, está bien descrita por el modelo generado y se puede apreciar la evolución de las fases a lo largo de la cinética de la reacción. La adición de CAC en el sistema provoca un avance en la formación de las fases AFm y una presencia de etringita inicial mayor. Estos hechos se deben a una presencia mayor de fases reactivas aluminato, que aceleran el proceso de formación de fases AFm. Así para el CP la aparición del monocarboaluminato es tardía debido a que solo está presente el  $C_3A$  del CP que tarda en reaccionar con todo el  $\overline{CS}$  presente.

En el caso de la composición 75/25 sin  $\overline{CS}$  la aparición del monocarboaluminato es muy temprana, así como la etringita formada inicialmente. La presencia del CAC proporciona al sistema una gran cantidad de  $CA$  que ayuda a consumir antes el  $\overline{CS}$ . Por otro lado en esta composición se llega a formar monosulfoaluminato ya que no son consumidos todos los aluminatos en la producción de los carboaluminatos.

Esta mayor presencia de aluminatos es también la responsable del aumento en la producción de hidrogranates. Esta familia de fases tiene como fórmula general  $C_3AS_xH_{6-2x}$ , donde  $x$  puede tomar el valor de 0 a 1 [15]. En el caso donde  $x$  toma valor 0 se tiene el  $C_3AH_6$ , este aluminato hidratado proviene de la reacción entre el  $CA$  y el agua. Esta fase es la que más contribuye a los hidrogranates calculados, así a mayor cantidad de CAC más  $CA$  se hidrata para formar  $C_3AH_6$ , obteniéndose una mayor participación de los hidrogranates.

En la Figura 6.8 se muestran los difractogramas para el CP y las composiciones con una relación CP/CAC de 85/15 y 75/25 a la edad de 1 año. La presencia de fases AFm es más visible cuanto mayor es la cantidad de CAC en el sistema. Así para la composición 85/15 están presentes las difracciones para el monocarboaluminato y hemicarboaluminato. Mientras el difractograma para la composición 75/25, con mayor porcentaje de CAC, contiene difracciones débiles del monosulfoaluminato. Para esta composición la producción de etringita es menor debido a su transformación en AFm.

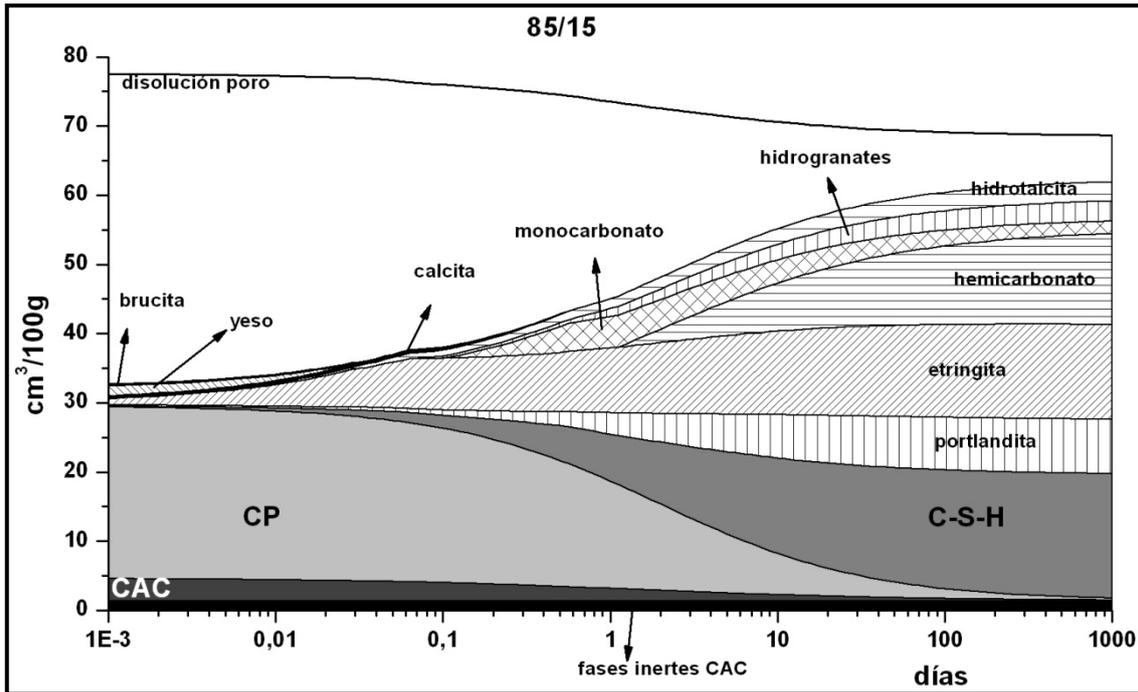


Figura 6.6 Modelización de la cinética para la composición 85/15.

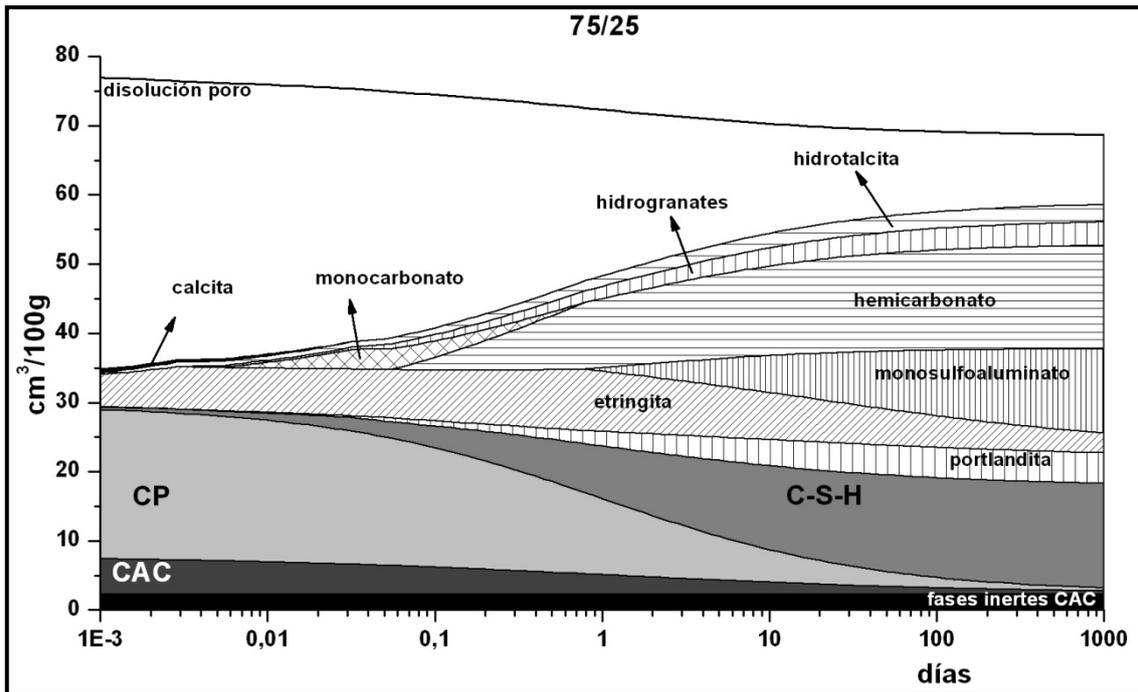


Figura 6.7 Modelización de la cinética para la composición 75/25.

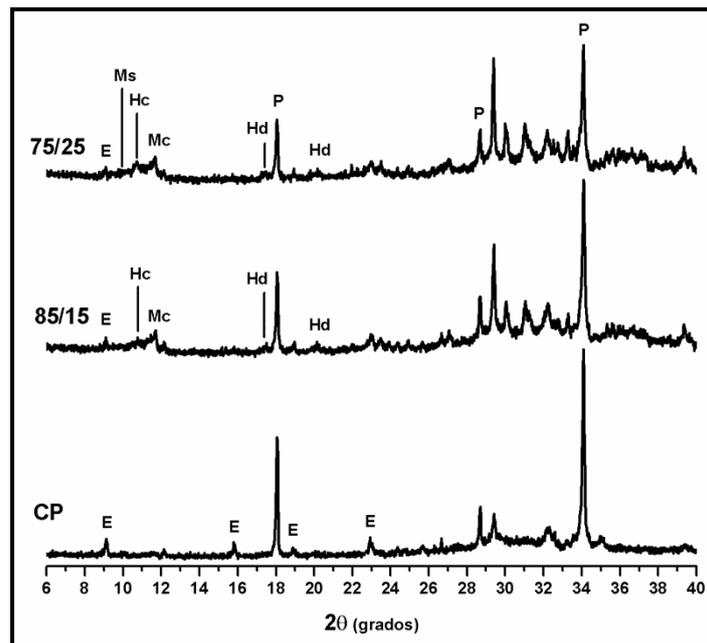


Figura 6.8 Difractogramas para el CP y las composiciones 85/15 y 75/25 a la edad de 1año  
 E:etringita, P:portlandita, Mc:monocarboaluminato, Hc:hemicarboaluminato,  
 Ms:monosulfoaluminato, Hd:hidrogranates

En cuanto a la hidratación de los silicatos y la producción de gel C-S-H, se puede apreciar como varía el perfil de la curva de hidratación para el CP. A medida que se incrementa la cantidad de CAC la pendiente se vuelve más suave, indicando una hidratación más lenta de este cemento. Este hecho también es visible en la formación de gel C-S-H y portlandita, que disminuye con el incremento del CAC. Así para la composición 75/25 sin  $\overline{CS}$ . Puede verse como la hidratación se acelera después de la aparición del monosulfoaluminato.

Si se compara el modelo creado con las curvas obtenidas por calorimetría de conducción (Figura 6.9), se puede ver como el retraso en la hidratación de los silicatos cuanto mayor es la cantidad de CAC, de igual manera que en el modelo termodinámico. En el caso de la composición 75/25 con 0% de  $\overline{CS}$ , se puede observar que la hidratación de los silicatos no se produce hasta que se forma monosulfoaluminato. Este hecho visto por Gu et al. [16] corresponde a la rotura de la barrera de etringita alrededor de los granos anhidros permitiendo que el proceso de hidratación continúe.

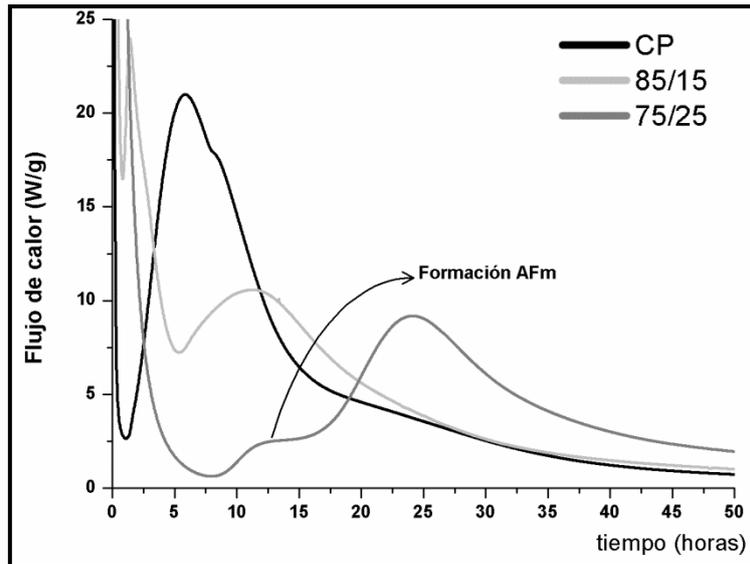


Figura 6.9 Curvas calorimétrica para el CP y las composiciones 85/15 y 75/25.

### 6.1.3 Sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$

La modelización para el sistema ternario CP/CAC/C $\bar{S}$ , también se generó a partir de una aproximación sigmoïdal a través de valores de grado de hidratación. Obteniéndose el grado de hidratación por medio de datos semicuantitativos de DRX.

De la Figura 6.10 a la Figura 6.15, se muestra el modelo cinético desarrollado para las distintas composiciones estudiadas dentro del sistema CP/CAC/C $\bar{S}$ . Los efectos producidos por la adición del C $\bar{S}$  y del CAC vistos en los apartados 6.1.1 y 6.1.2, son también visibles en el sistema ternario. Los dos efectos se van contrarrestando dependiendo de las cantidades iniciales que estén en el sistema. Esto se ve reflejado en la producción de etringita y en la formación de las fases AFm.

Las composiciones 75/25 con gran cantidad de CAC, presentan una formación inicial de etringita más alta, el yeso en estas composiciones se agota antes dando lugar a que las fases AFm aparezcan.

Comparando composiciones equivalentes con adiciones del 3 y 5% de C $\bar{S}$  (Figura 6.10 con Figura 6.13, Figura 6.11 con Figura 6.14), se puede ver que la adición de una mayor cantidad de C $\bar{S}$  no influye de manera notable en la producción de hidratos. La producción de etringita es un poco más elevada para las composiciones con un 5% de C $\bar{S}$ . Pero el efecto en la producción de las fases AFm, en cuanto al momento en que se forman y su cantidad, no se ve muy alterada.

Cuando la cantidad de C $\bar{S}$  adicionada es alta (Figuras 6.12 y 6.15) el efecto producido por los sulfatos es mayor que el producido por los aluminatos. De esta forma la producción de etringita se dispara y la formación de fases AFm se retrasa, llegando a desaparecer la formación de monosulfoaluminato para las composiciones 75/25 y del hemicarboaluminato para las composiciones 85/15.

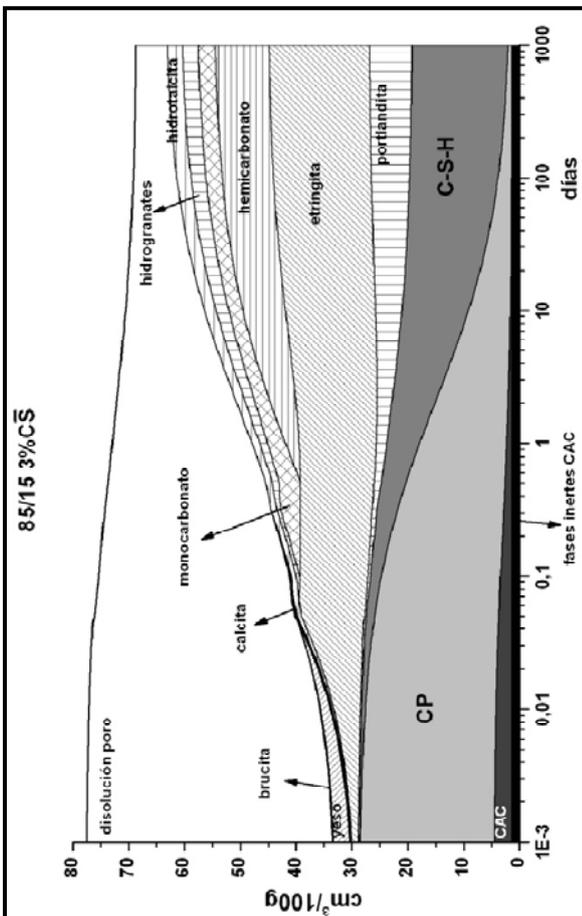


Figura 6.10 Modelización de la cinética para la composición 85/15 con 3% de C<sub>S</sub>.

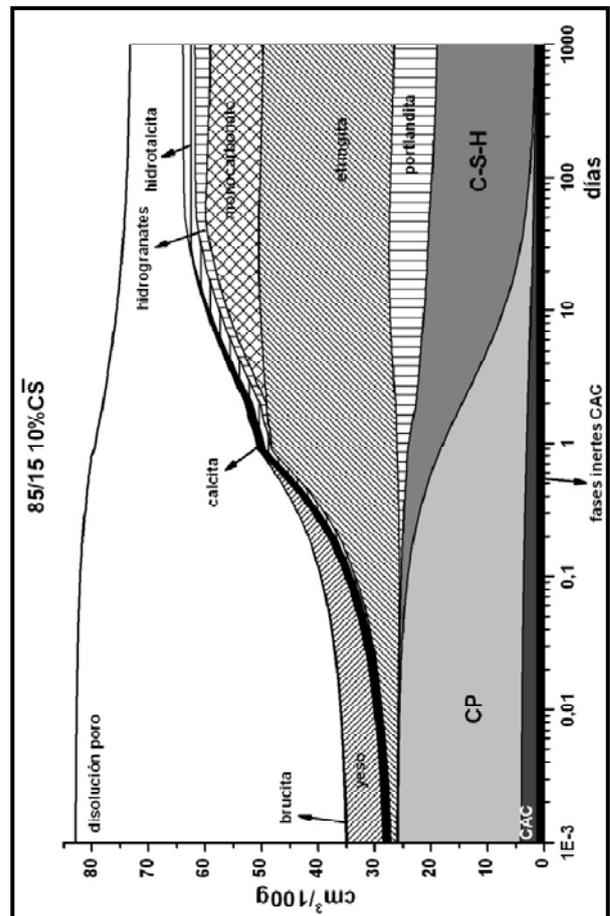


Figura 6.12 Modelización de la cinética para la composición 85/15 con 10% de C<sub>S</sub>.

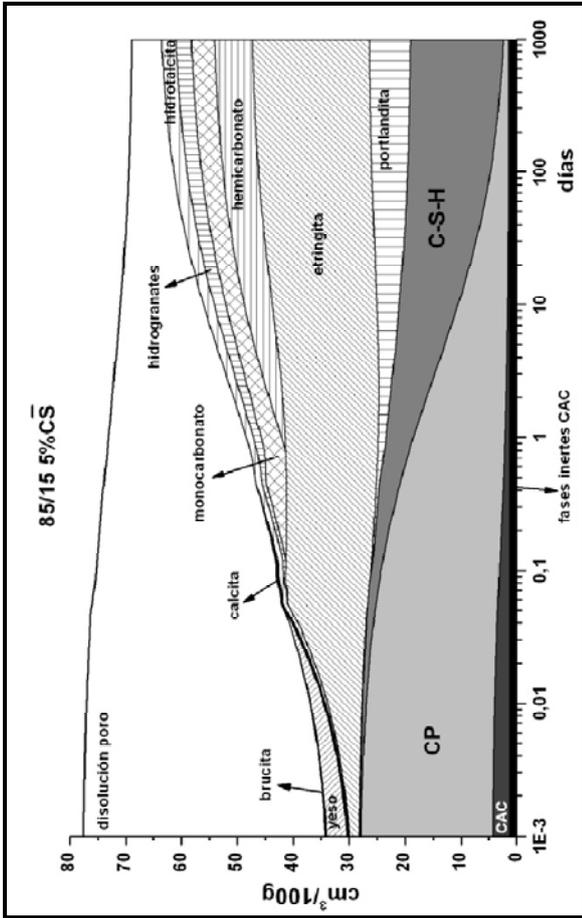


Figura 6.11 Modelización de la cinética para la composición 85/15 con 5% de C<sub>S</sub>.

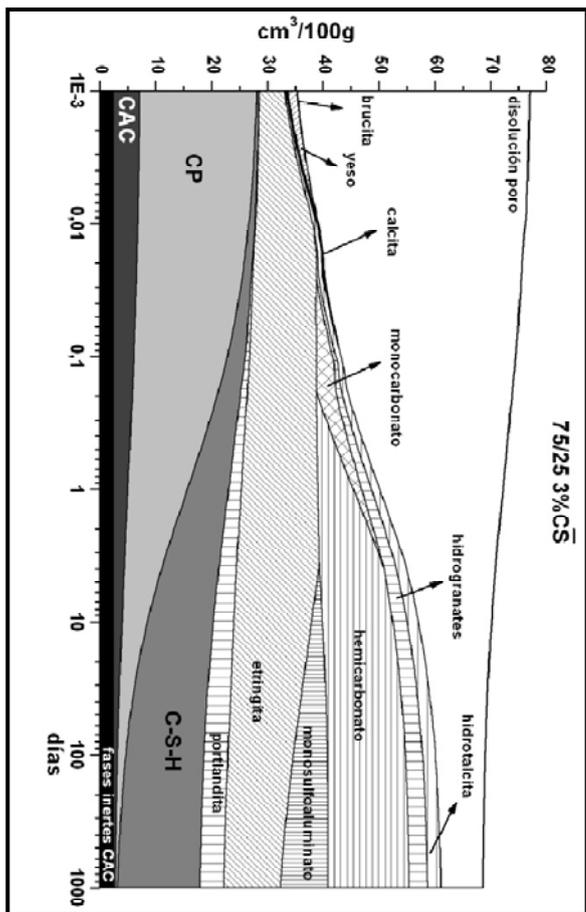


Figura 6.13 Modelización de la cinética para la composición 75/25 con 3% de CS.

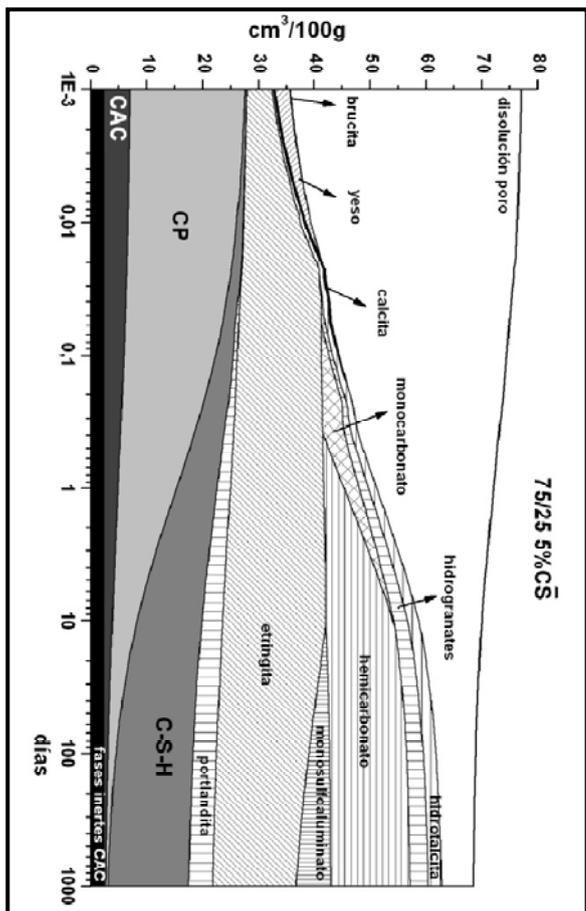


Figura 6.14 Modelización de la cinética para la composición 75/25 con 5% de CS.

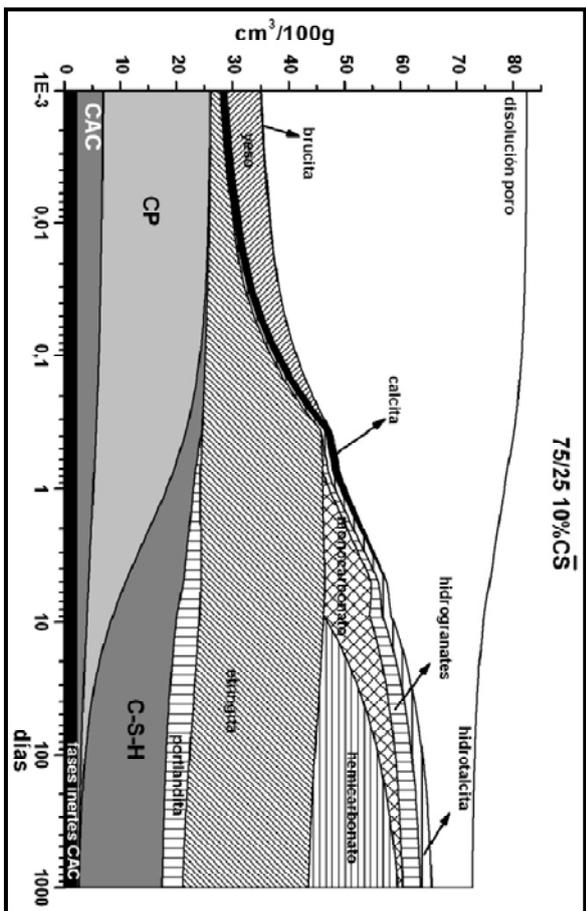


Figura 6.15 Modelización de la cinética para la composición 75/25 con 10% de CS.

En cuanto a la hidratación de los silicatos, las curvas cinéticas para estos van cambiando. Cuanto mayor es la cantidad de CAC en el sistema el modelo cinético muestra una hidratación más lenta. Para las composiciones con un alto porcentaje de CAC puede verse un cambio de pendiente cuando se empieza a formar monosulfoaluminato, indicando una hidratación más rápida. En cambio cuando la presencia del  $\bar{C}\bar{S}$  se eleva dentro de una misma composición, en la curva de hidratación del CP la hidratación de los silicatos se acelera.

En la Figura 6.16 se muestran las curvas obtenidas por calorimetría de conducción, en ellas se puede observar como el periodo de aceleración, debido a la hidratación de los silicatos, se retrasa cuanto mayor es la cantidad inicial de CAC. Este efecto se anula cuando la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema va creciendo. Así para adiciones del 5% el periodo de aceleración vuelve a estar a tiempos idénticos que para el CP sin ningún tipo de adición, pero los valores de calor generados son más bajos.

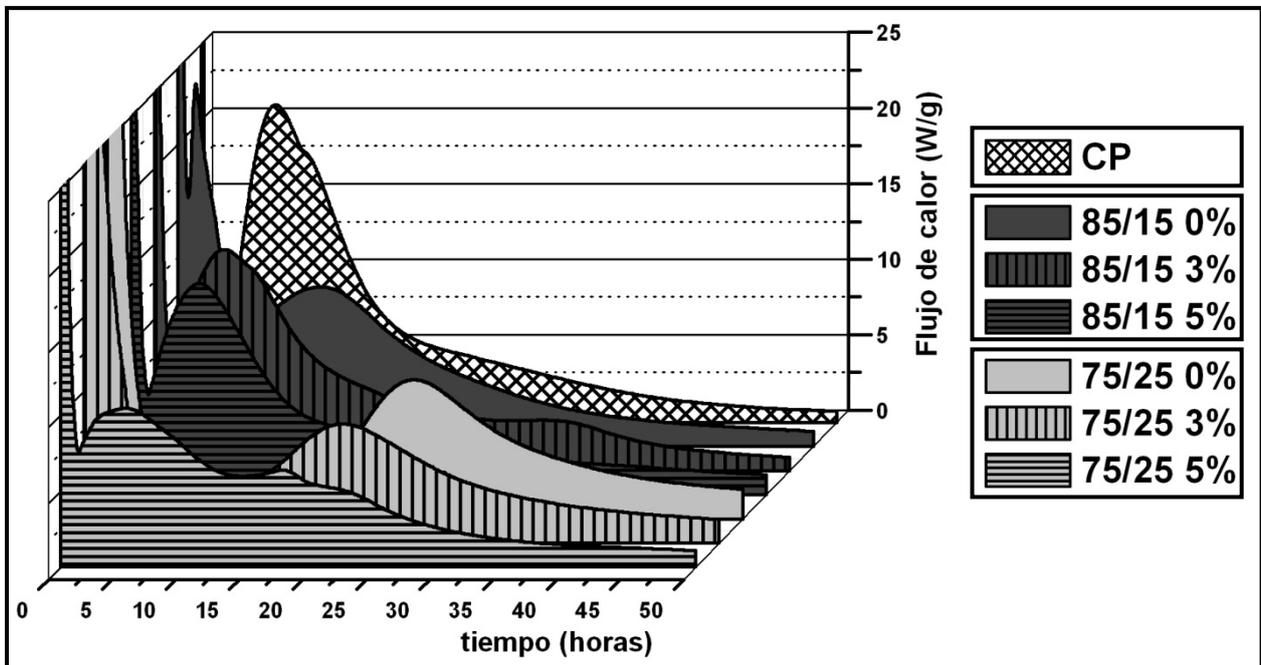
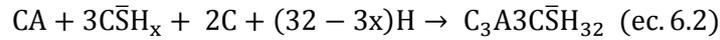
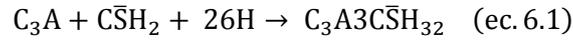


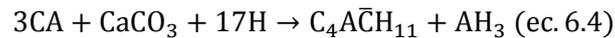
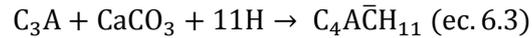
Figura 6.16 Curvas calorimetría de conducción para el sistema ternario.

Atendiendo al modelo desarrollado, se puede concluir que las reacciones de hidratación en los sistemas ternarios se producen, de manera general, de la siguiente manera:

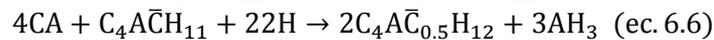
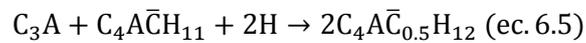
1. Formación de etringita por parte de los aluminatos y el  $\bar{C}\bar{S}$ .



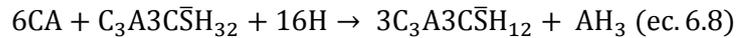
2. Una vez agotado el  $\bar{C}\bar{S}$ , los aluminatos reaccionan con el  $CaCO_3$  para formar monocarboaluminato.



3. Cuando el  $CaCO_3$  es consumido los aluminatos reaccionan con el monocarboaluminato formado para dar hemicarboaluminato.



4. Cuando el monocarboaluminato formado ha reaccionado por completo, los aluminatos siguen reaccionando con la etringita formada inicialmente.



5. Una vez formado el monosulfoaluminato la hidratación de los silicatos se libera y empieza a formarse masivamente gel C-S-H y portlandita.



$$\text{donde } x = Ca/Si \text{ e } y = H_2O/Si$$

Esta serie de reacciones se verán modificadas según las cantidades iniciales del sistema. Dependiendo sobre todo del  $\bar{C}\bar{S}$  inicial, la hidratación de los silicatos y por tanto la producción de gel C-S-H, puede adelantarse en la línea de tiempo.

## 6.2 PRODUCCION DE FASES HIDRATADAS

Para conocer la naturaleza de las fases hidratadas que el sistema genera cuando llegue al equilibrio, se generó un modelo termodinámico donde se ve la producción final de hidratos.

En la Figura 6.17 se muestra el modelo para el sistema CP/CAC sin adición de  $\bar{C}\bar{S}$ . Para un CP sin ningún tipo de adición, las principales fases generadas son; C-S-H, portlandita, etringita, monocarboaluminato. A medida que la cantidad de CAC crece en el sistema la cantidad de gel C-S-H y portlandita disminuye debido a la menor presencia de silicatos. El aumento de aluminatos produce que las fases AFm vayan formándose así como la etringita desaparezca. A porcentajes bajos de CAC (5-15%) la calcita va desapareciendo, este hecho hace que el monocarboaluminato también disminuya su cantidad dejando paso a la formación de hemicarboaluminato. A porcentajes más altos de CAC (> 20%) la etringita formada empieza a decrecer y empieza a formarse monosulfoaluminato. También es más visible la presencia de hidrogranates y altas concentraciones de CAC (> 35%) aparece la stratlingita.

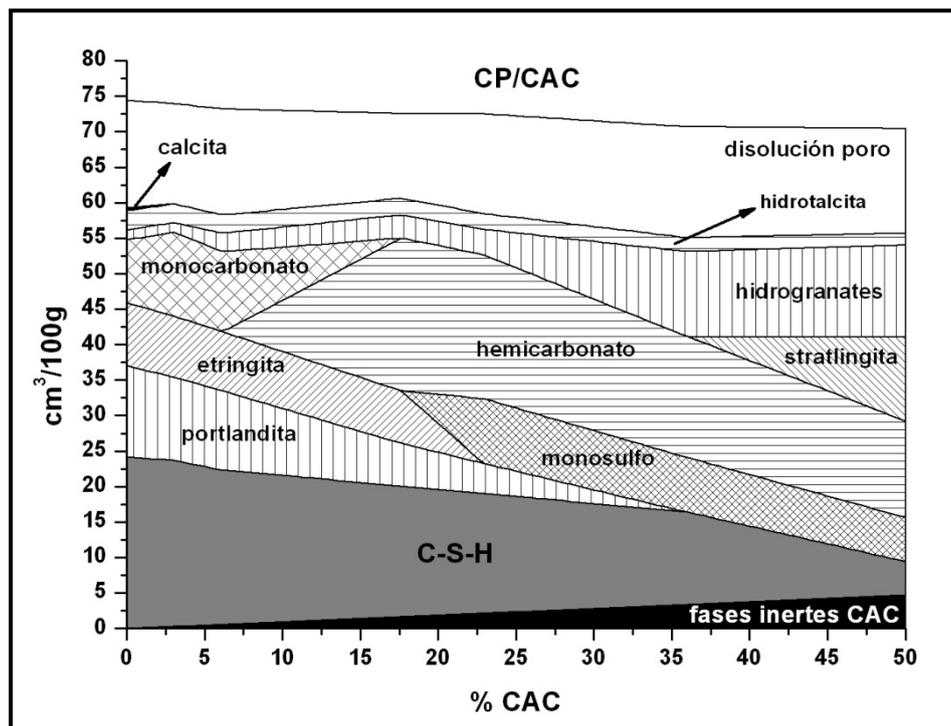


Figura 6.17 Producción de fases hidratadas para el sistema binario CP/CAC.

Comparando los datos teóricos con los datos experimentales (Figura 6.18), se puede comprobar la validez del modelo termodinámico. Los difractogramas expuestos son para las composiciones a 1 año de edad. En ellos se puede ver la reducción en la producción de portlandita y etringita a medida que aumenta el CAC. También se comprueba la formación de la fases AFm, primero monocarboaluminato, después hemicarboaluminato y por último el monosulfoaluminato. La presencia de hidrogranates también se hace más fuerte con el aumento del CAC en el sistema. Existen discrepancias entre los datos teóricos y los experimentales, por ejemplo en la composición con un 25% de CAC se detecta la presencia de monocarboaluminato en los difractogramas. El modelo para este porcentaje no predice la presencia de esta fase. Este hecho se debe a que el modelo calcula los hidratos en el equilibrio, los difractogramas se realizaron a la edad de 1 año, edad que está muy lejos del equilibrio. El sistema a la edad de un año continuará evolucionando hasta que se agotan todas las fases reactivas que se encuentren en el seno de la disolución.

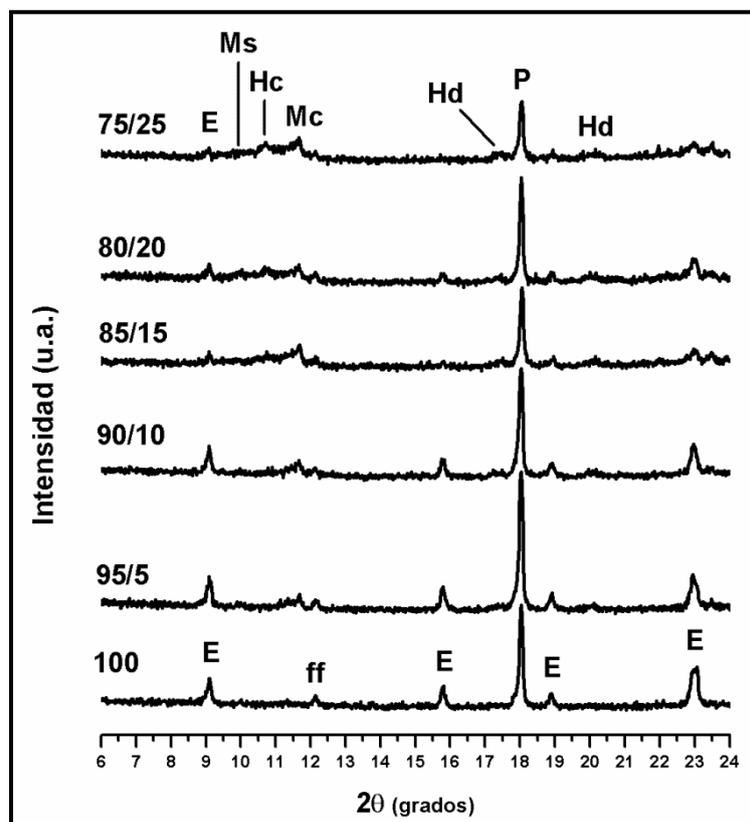


Figura 6.18 Difractogramas para el sistema binario CP/CAC a la edad de 1 año.  
 E:etringita, P:portlandita, ff:C<sub>4</sub>AF, Ms:monosulfoaluminato, Mc:monocarboaluminato,  
 Hc:hemicarboaluminato, Hd:hidrogranates

La inclusión de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema actúa en la producción final de las fases hidratadas. Las Figuras 6.19, 6.20 y 6.21 muestran los resultados del modelo termodinámico con 3, 5 y 10% de  $\bar{C}\bar{S}$ . La primera consecuencia perceptible está en la producción de etringita, esta es mucho mayor y la presencia de este hidrato es visible a concentraciones más altas de CAC. La formación de las fases AFm también se ve afectada. Para porcentajes bajos de CAC la presencia de estas es mucho menor cuanto mayor es la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema. La conversión, ya descrita, de estas fases se va moviendo hacia porcentajes mayores de CAC según aumentan los sulfatos. Así mientras que para una adición del 3% el hemicarboaluminato está presente para composiciones con un 10% de CAC, y el monosulfoaluminato es visible en composiciones con un 20% de CAC. Si la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  llega al 10% el hemicarboaluminato no es visible hasta que el sistema tiene un 15% de CAC, mientras que el monosulfoaluminato no se genera hasta composiciones con un 25% de CAC. La producción de hidrogranates se ve reducida a medida que aumenta el  $\bar{C}\bar{S}$ . La mayor producción de etringita, el desplazamiento de las fases AFm a composiciones con mayor porcentaje de CAC y la menor presencia de hidrogranates, cuanto mayor es la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  se debe a la misma causa. La presencia de más sulfatos en la disolución hace que los aluminatos existentes reaccionen con estos para formar etringita, relegando las demás reacciones de aluminatos a un segundo plano. La producción de gel C-S-H y portlandita no se ve afectada por la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema, existiendo prácticamente la misma cantidad a diferentes porcentajes de  $\bar{C}\bar{S}$ .

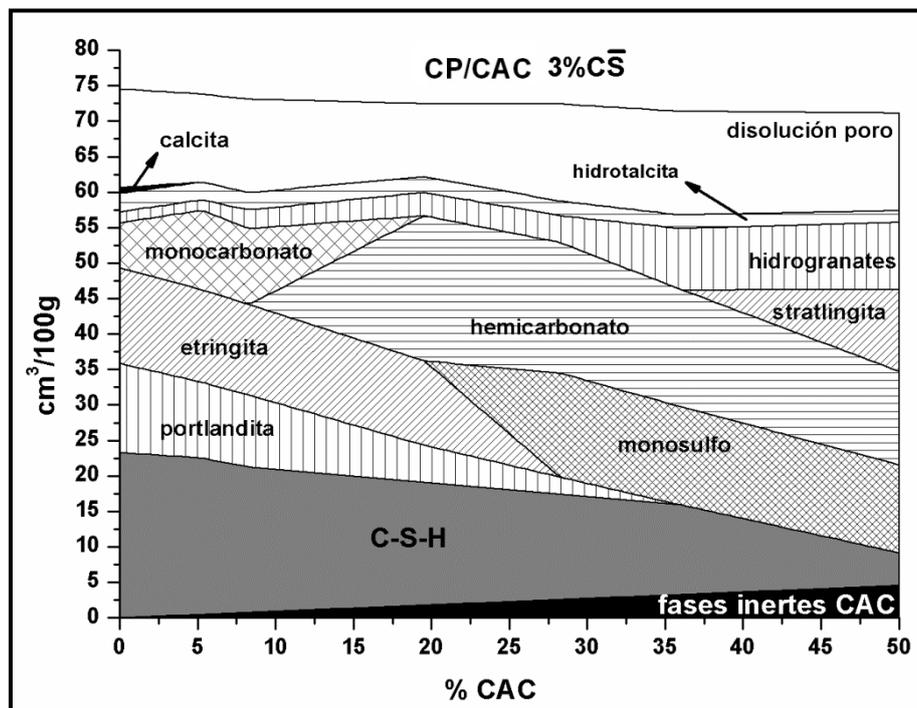


Figura 6.19 Producción de fases hidratadas para el sistema ternario con 3% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

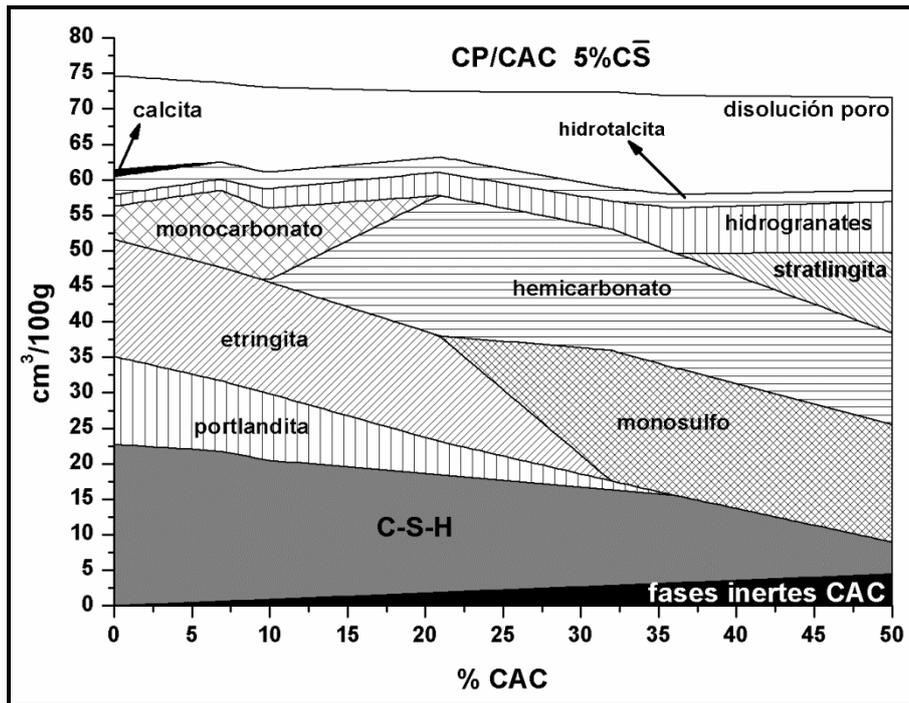


Figura 6.20 Producción de fases hidratadas para el sistema ternario con 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

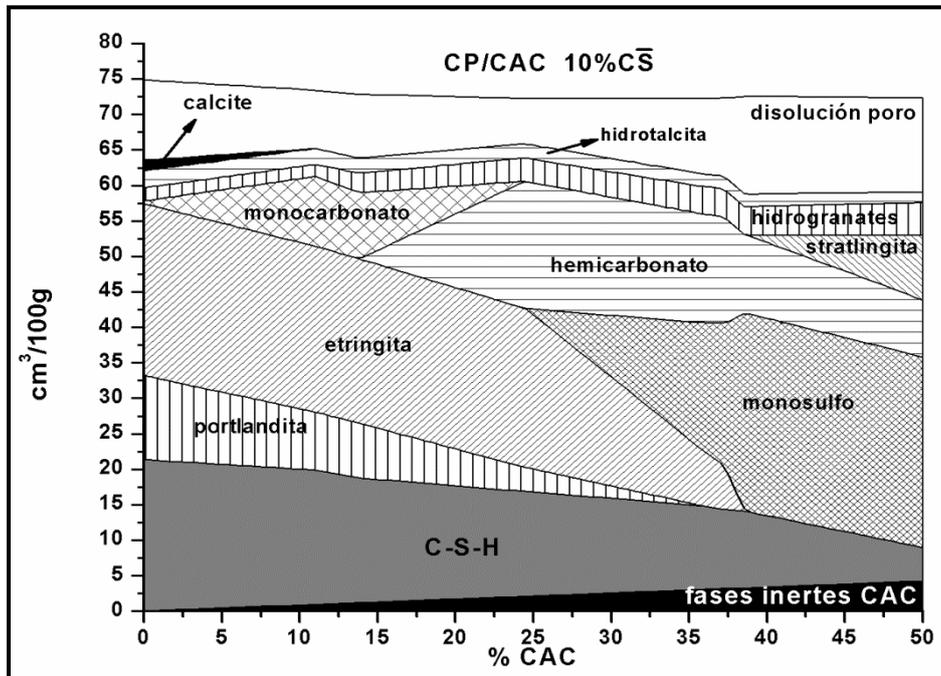


Figura 6.21 Producción de fases hidratadas para el sistema ternario con 10% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

Comparando los resultados obtenidos con los difractogramas de las diferentes composiciones a 1 año (Figura 22), se puede ver las mismas tendencias que ha descrito el modelo termodinámico. La principal fase de estos sistemas, la etringita, disminuye la producción cuando aumenta el CAC. Este efecto se ve reducido por la acción de los sulfatos. Así ya con pequeñas subidas en la concentración de  $\bar{C}\bar{S}$ , de un 3 a un 5%, la producción de etringita se eleva. Para una adición del 10% de  $\bar{C}\bar{S}$  la presencia de la etringita es mucho más notable, aunque sigue viéndose afectada por el crecimiento del porcentaje de CAC en el sistema. La producción de fases AFm, también se comportan igual que lo predicho en el modelo. Estas fases tienen mayor presencia a altos porcentajes de CAC, pero la cantidad y tipos generados disminuyen con el aumento de  $\bar{C}\bar{S}$ . La producción de portlandita se ve afectada por el incremento de CAC pero no por la adición de  $\bar{C}\bar{S}$  al sistema. Los hidrogranates evolucionan de la misma manera que se ha descrito en el modelo termodinámico, mayor presencia cuanto mayor es la cantidad de CAC que disminuye con el aumento de  $\bar{C}\bar{S}$ .

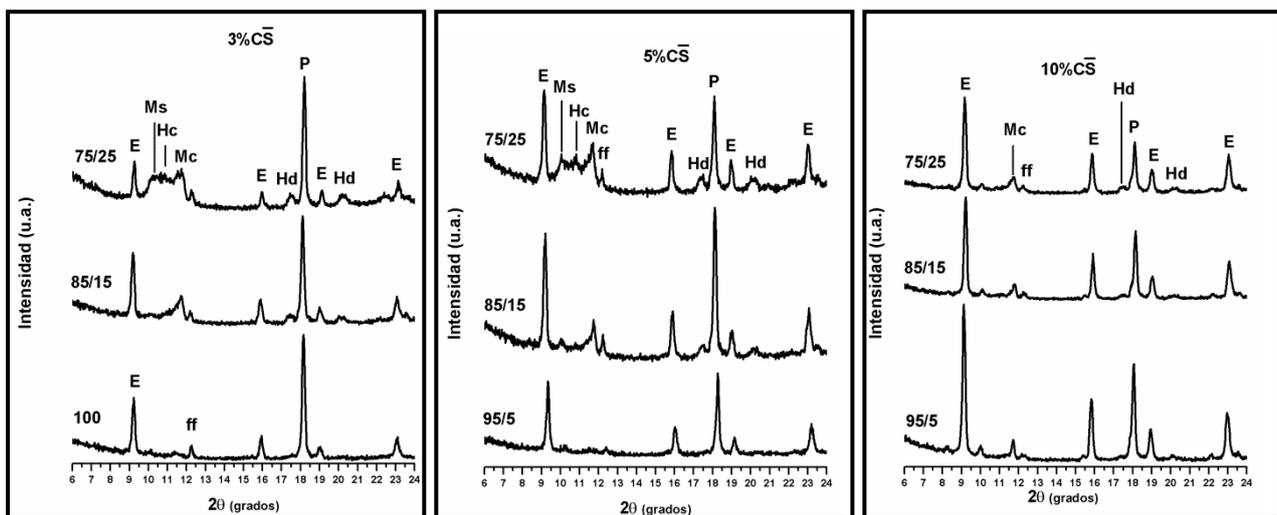


Figura 6.22 Difractogramas para el sistema ternario con 3, 5 y 10% de  $\bar{C}\bar{S}$  a la edad de 1 año.

E:etringita, P:portlandita, ff: $C_4AF$ , Ms:monosulfoaluminato,  
 Mc:monocarboaluminato, Hc:hemicarboaluminato, Hd:hidrogranates

### 6.3 CONCLUSIONES PREVIAS

El modelo termodinámico generado para los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ , muestra cinéticas de reacción y producción de fases hidratadas. Estos resultados han sido cotejados con los datos experimentales de DRX y calorimetría de conducción, mostrando una buena correlación. Como consecuencia se puede determinar que el modelo es válido, pudiendo extrapolarlo a puntos del sistema fuera del área de datos experimentales.

De los resultados obtenidos a través del modelo termodinámico, se pueden extraer varias conclusiones sobre los diferentes sistemas estudiados;

+ Sobre la cinética de los sistemas CP/ $\bar{C}\bar{S}$ :

- La adición de  $\bar{C}\bar{S}$  provoca que no se formen fases AFm.
- La cinética de hidratación de los silicatos no se modifica por el aumento del  $\bar{C}\bar{S}$ .

+ Sobre la cinética de los sistemas CP/CAC:

- El aumento del porcentaje de CAC, provoca el adelanto en la formación de las fases AFm.
- La curva de hidratación del CP se vuelve más suave cuando la cantidad de CAC aumenta, indicando una hidratación más lenta.

+ Sobre la cinética de los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ :

- Los efectos producidos por el CAC y el  $\bar{C}\bar{S}$  en sus respectivos sistemas binarios se producen a la vez dentro de los sistemas ternarios.
- Para composiciones con un alto porcentaje en CAC, la formación de fases AFm se adelanta, consumiendo la etringita producida.
- Cuando el  $\bar{C}\bar{S}$  se adiciona en grandes cantidades, la formación de fases AFm desaparece, formándose de manera masiva etringita.

+ Sobre la producción de fases hidratadas:

- A medida que aumenta el CAC existen más aluminatos en la mezcla que generan una transformación de etringita en monosulfoaluminato, produciendo antes la formación de carboaluminatos.
- El aumento del  $\bar{C}\bar{S}$ , provoca una mayor producción de etringita y desplaza la evolución y transformación de las fases AFt y AFm a porcentajes mayores de CAC.
- La producción de gel C-S-H y portlandita disminuye con el aumento del CAC pero no se ven modificadas por el aumento de  $\bar{C}\bar{S}$ .
- La presencia de hidrogranates es mayor cuando el CAC crece, pero para idénticas composiciones con diferentes porcentajes de  $\bar{C}\bar{S}$ , estos decrecen cuanto mayor es la presencia del  $\bar{C}\bar{S}$ .

## 6.4 REFERENCIAS

- [1] Parrot, L.J., Killoh, D.C. *“Prediction on cement hydration”* British Ceramic Proceedings 35:41-45 (1984).
- [2] Lothenbach, B., Winnefeld, F. *“Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement”* Cement and Concrete Research 36(2):209-226 (2006).
- [3] Kulik, D. GEMS-PSI 2.0, PSI, Villigen, Switzerland, (2002).  
(disponible en <http://les.web.psi.ch/Software/GEMS-PSI/>)
- [4] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/u-PUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02– 16, Nagra, Wettingen, Switzerland, (2002).
- [5] Pelletier, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B. *“The ternary system Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties”* Cement and Concrete Composites 32(7):497-507 (2010).
- [6] Pelletier, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Le Saoût, G., Müller, C.J., Famy, C. *“Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–calcium sulphate binders”* Cement and Concrete Composites 33(5):551-561 (2011).
- [7] Le Saoût, G., Lothenbach, B., Hori, A., Higuchi, T., Winnefeld, F. *“Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates”* Cement and Concrete Research 43():81-94 (2013).
- [8] Kulik, D., GEMS-PSI 3 disponible en <http://gems.web.psi.ch/> (PSI-Villigen, Suiza) (2011)
- [9] Kulik, D., Berner, U., Curti, E. *“Modelling geochemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI Code”* en B. Smith, B. Gschwend (Eds.), Paul Scherrer Institut Scientific Report 2003, Nuclear Energy and Safety, vol. IV, , pag. 109–122 (2004).
- [10] Kuzel, H. J., Pöllmann, H. *“Hydration of C<sub>3</sub>A in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>”* Cement and Concrete Research 21(5):885-895 (1991).
- [11] Luz, A.P., Pandolfelli, V.C. *“CaCO<sub>3</sub> addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications”* Ceramics International 38(2):1417–1425 (2012).
- [12] Fentiman, C.H. *“Hydration of carbo-aluminous cement at different temperatures”* Cement and Concrete Research 15(4):622-630 (1985).
- [13] Dweck, J., Buchler, P.M., Coelho, A.C.V., Cartledge, F.K. *“Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate”* Thermochemica Acta 346(1-2):105-113 (2000).
- [14] Ipavec, A., Gabrovgek, R., Vuk, T., Kaučič, J., Maček, Medenz, A. *“Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement”* Journal of the American Ceramic Society 94(4):1238-1242 (2011).
- [15] Taylor, H.F.W. *“Cement Chemistry”* Ed. Academic Press London (1990).

[16] Gu, P., et al. "*Early strength development and hydration of ordinary Portland cement calcium aluminate cement pastes*" *Advanced Cement Based Materials* 6(2):53-58. (1997).

## MECANISMOS DE EXPANSION

### 7.1 MECANISMOS DE HIDRATACION

#### 7.1.1 Distribución de los productos de hidratación

Dependiendo de la composición inicial del sistema CP/CAC/C $\bar{S}$ , se pueden marcar tendencias en la naturaleza de las fases hidratadas que se producen. La Figura 7.1 muestra la distribución de los productos de hidratación. La formación de los productos de hidratación es similar en los dos medios de curado.

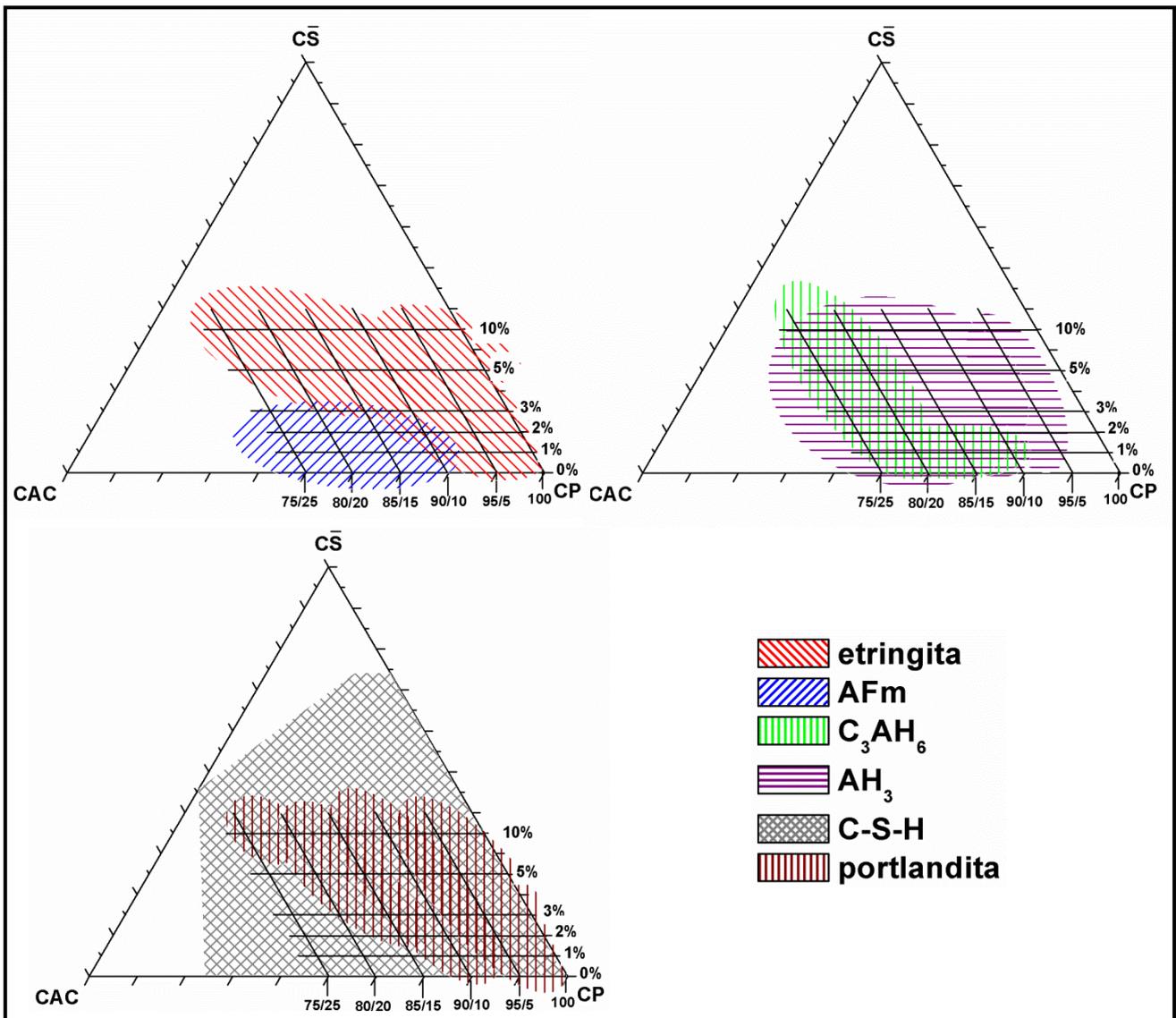


Figura 7.1 Distribución de hidratos en el sistema ternario CP/CAC/C $\bar{S}$ .

Las fases AFm se detectaron en todas las composiciones debido a la formación de carboaluminatos. Su presencia se hace más fuerte en los sistemas donde hay una gran cantidad de CAC y un bajo porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  debido a la formación de monosulfoaluminato. La presencia de más aluminatos que no llegan a ser consumidos por los sulfatos, provoca que estos reaccionen con la etringita para formar monosulfoaluminato.

La formación de aluminatos hidratados se limita al  $C_3AH_6$  sin detectarse en ningún caso la presencia de los hidratos hexagonales o metaestables. El hidrato cúbico se forma en las composiciones con alto contenido en CAC. En estos casos la presencia del CA es elevada y el  $\bar{C}\bar{S}$  no lo consume todo para formar etringita pudiendo hidratarse de forma normal.

El  $AH_3$  está presente en todas las composiciones que contienen CAC. Esto es debido a que se forma como subproducto en las reacciones en las que interviene el CA; formación de etringita, formación de monosulfoaluminato y formación de  $C_3AH_6$ .

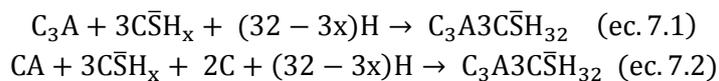
La portlandita está presente en todas las composiciones debido a que se genera en la hidratación de los silicatos. Pero su presencia es menor en aquellas composiciones con un alto contenido de CAC y bajo porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ . Posiblemente esto se deba a que está siendo consumida en alguna reacción.

La etringita está presente en la hidratación del CP y a medida que aumenta el  $\bar{C}\bar{S}$  su producción se eleva. En el lado opuesto está la adición de CAC, a medida que aumenta produce una disminución de la etringita debido a su transformación en monosulfoaluminato.

### 7.1.2 Mecanismos de hidratación

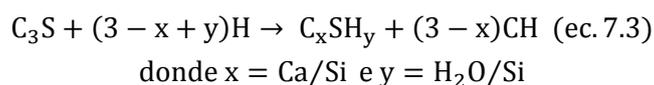
De acuerdo con Lamberet [1] los mecanismos de hidratación de los sistemas ternarios dependen de las relaciones CP/CAC y CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ , donde hay una formación extra de etringita.

Las reacciones de hidratación de los sistemas ternarios CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  estudiados dentro de este trabajo vienen marcadas por la formación de etringita. Su producción es la primera reacción en originarse por parte de los aluminatos.



La formación de la etringita a primeras horas dependerá de la relación CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ , produciéndose más cuanto menor es la relación.

El tiempo de formación de gel C-S-H (ecuación 7.3) dependerá de la relación CP/CAC y de la relación CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ .



### 7.1.2.1 Influencia del CAC sobre la hidratación de los silicatos

Relaciones CP/CAC bajas no afectan a la hidratación de los silicatos y estos se comportan como si tratase de un CP solo. Cuando aumenta el porcentaje de CAC la hidratación se retrasa considerablemente, una relación CP/CAC de 75/25 llega a producir un retraso de más de 10 horas con respecto al CP. Gu et al. [2-4] estudiaron distintas relaciones CP/CAC observando el retraso en la hidratación de los silicatos. Concluyeron que era debido a la formación de etringita alrededor de los granos anhidros. Esta etringita forma una capa semiimpermeable convirtiendo la hidratación en un proceso de difusión mucho más lento. La barrera no se romperá hasta la formación de monosulfoaluminato, que produce un cambio de volumen provocando poros en la barrera permitiendo la hidratación normal de los silicatos. En la Figura 7.2 se muestra un esquema de la hidratación del CP y de un sistema binario CP/CAC.

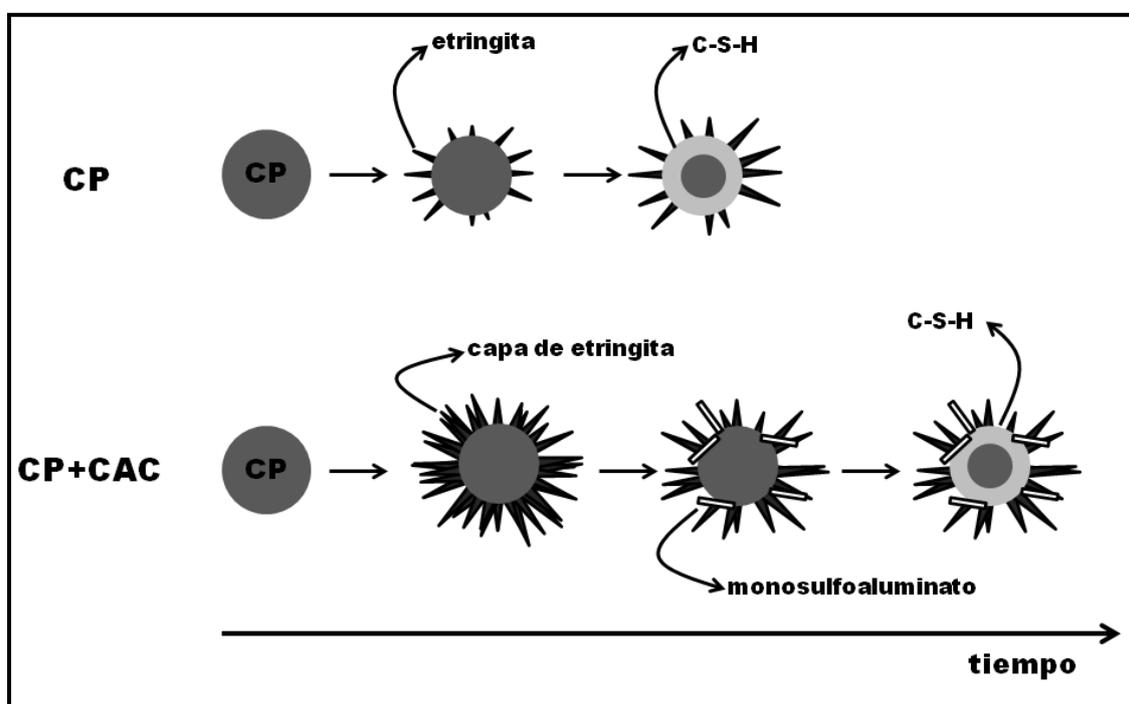


Figura 7.2 Esquema de hidratación CP y CP/CAC.

Este retraso en la hidratación de los silicatos se observa en los sistemas con relaciones CP/CAC bajas y relaciones  $CAC/C\bar{S}$  altas. Donde se detecta a primeras horas una gran formación de etringita, seguida por un consumo de esta para generar monosulfoaluminato. Llegados a este punto la hidratación de los silicatos empieza.

7.1.2.2 Influencia del  $\bar{C}\bar{S}$  sobre la hidratación de los silicatos

Los resultados muestran que a medida que se aumenta el porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  en el sistema el retraso de los silicatos es menor llegando a retornar a valores idénticos a los de un CP. En la Figura 7.3 se exponen las curvas de calorimetría de conducción donde se aprecia el regreso a tiempos menores para la hidratación de los silicatos. En las composiciones 85/15, la relación CP/CAC no es muy baja, y una adición del 3% de  $\bar{C}\bar{S}$  ya produce una recuperación en el tiempo de hidratación de los silicatos. Si se sube el porcentaje de CAC esta recuperación no se produce hasta una adición del 5% de  $\bar{C}\bar{S}$ .

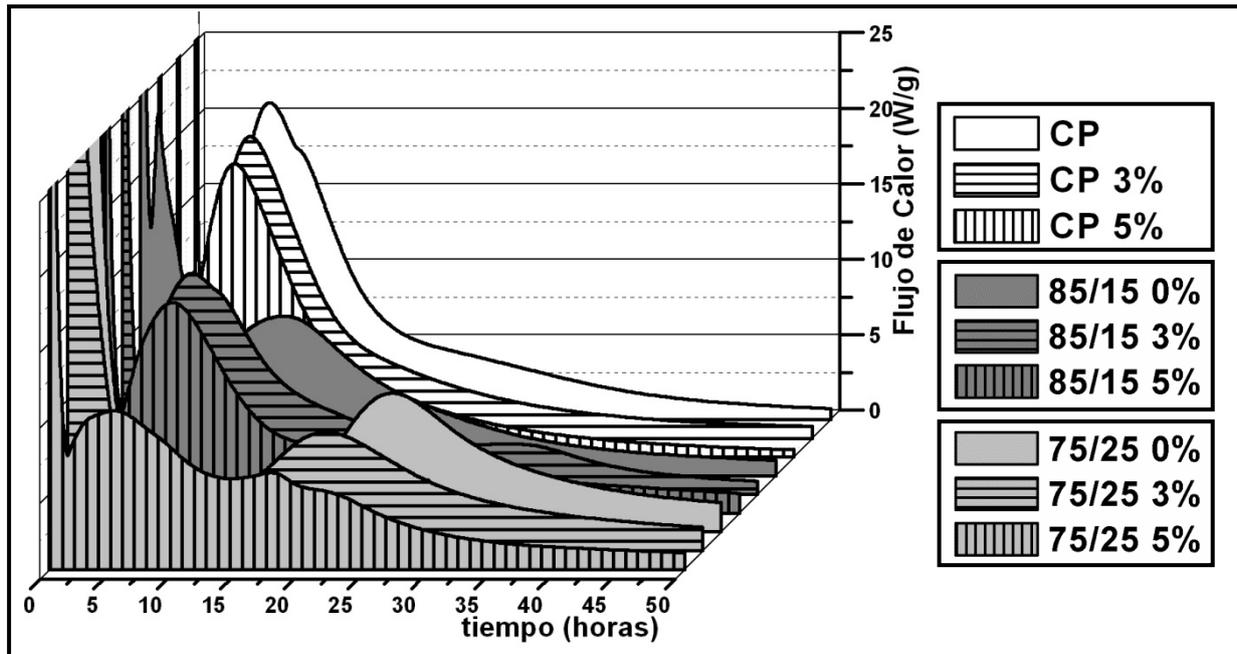


Figura 7.3 Curvas calorimetría de conducción para el sistema ternario.

Por tanto cuando se tiene una alta concentración de CAC existen dos posibles escenarios; un porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  bajo donde aún se mantiene el retraso en la hidratación de los silicatos y un porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  alto donde los silicatos se hidratan a un tiempo idéntico que el del CP.

Mathur [5] realizó estudios de microscopía electrónica sobre sistemas ternarios con un alto contenido en  $\bar{C}\bar{S}$  a primeras edades. Observó que la etringita se formaba alrededor de los granos de CAC y dentro de los poros. Los cristales que se formaban eran pequeños y de forma esférica.

El tipo de sulfato influirá en la morfología y distribución de los cristales de etringita [6-7], debido a las diferentes velocidades de disolución [1]. Bayoux et al. [8-9] demostraron que las formas de yeso y hemihidratado presentan una velocidad de disolución rápida. El sulfato se disuelve más rápidamente que el CA, produciendo que el sistema sea rico en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  y pobre en  $\text{Al}^{3+}$ .

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y la información presente en la literatura se proponen dos diferentes mecanismos de hidratación dependiendo del porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  que este presente.

Cuando el porcentaje de CAC es alto y el de  $\overline{C\bar{S}}$  bajo, se produce un retraso de la hidratación en los silicatos. Aunque el  $\overline{C\bar{S}}$  se disocia más rápido, la fracción disociada de CA es mayor, existiendo más  $Al^{3+}$  que iones  $SO_4^{2-}$ . Los cationes  $Al^{3+}$  migran a zonas ricas en sulfatos para formar la etringita. Los primeros núcleos de etringita se formarán entre el sulfato del CP y el  $C_3A$  que se formarán alrededor de los granos anhidros de CP. La llegada de los  $Al^{3+}$  del CA se produce a continuación y facilitando el crecimiento de los cristales alrededor de los silicatos. En la Figura 7.4 hay un esquema de este mecanismo.

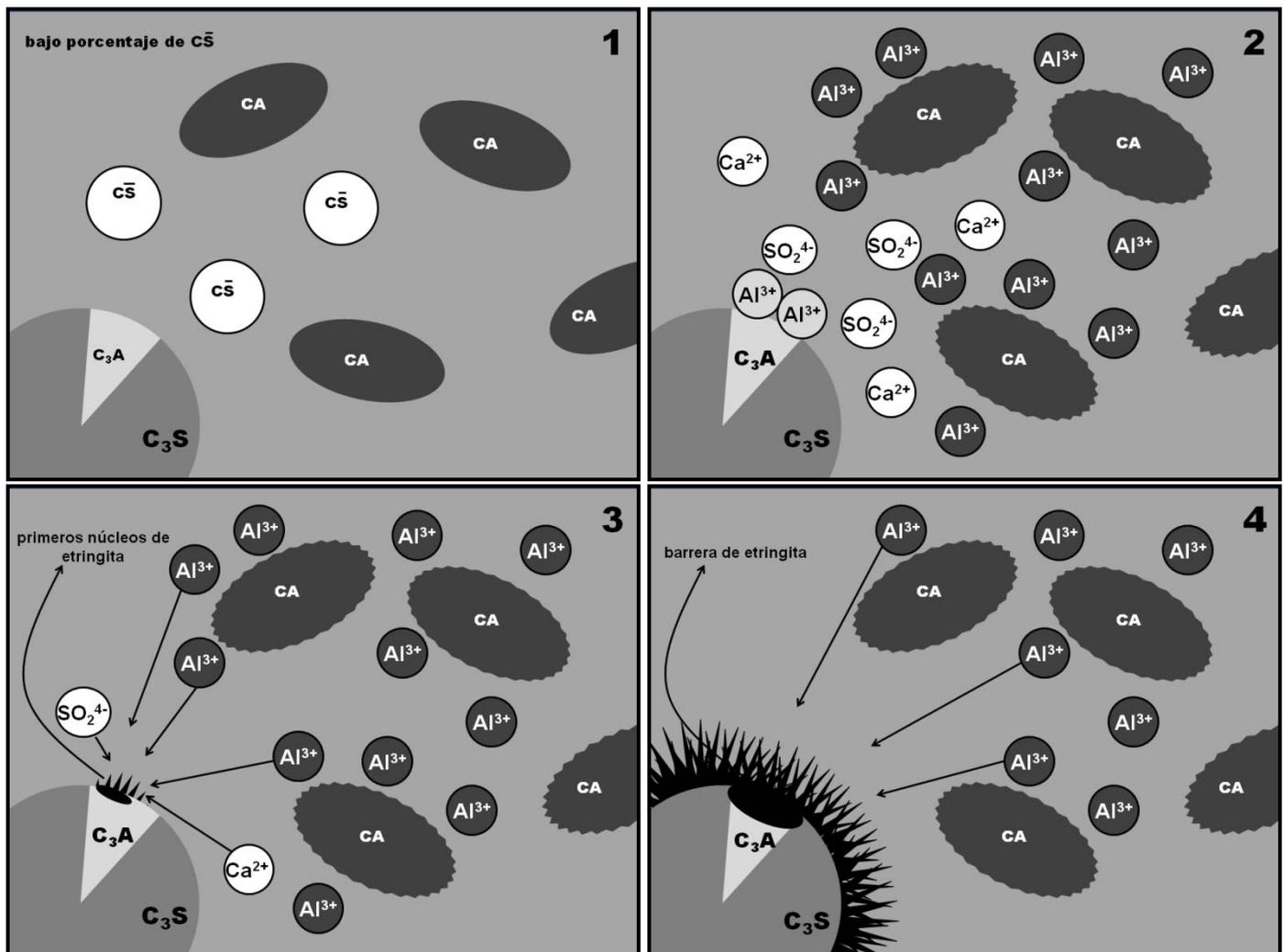


Figura 7.4 Esquema de hidratación para un sistema ternario con bajo contenido en  $\overline{C\bar{S}}$ .

- 1) Situación pre-hidratación
- 2) Primeros instantes de la hidratación; disociación de las fases.
- 3) Formación de los primeros cristales de etringita a través del  $C_3A$  y del  $\overline{C\bar{S}}$  del CP. Migración de los  $Al^{3+}$  disociados del CA para seguir el crecimiento de los cristales.
- 4) Formación de la barrera de etringita. Migración de más cationes  $Al^{3+}$  hacia la zona rica en sulfatos

Aumentando la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$ , el sistema es más rico en sulfatos y su presencia es mayor y más homogénea por todo el sistema. Cuando el CA empieza a disociarse existe una gran cantidad de sulfatos alrededor del grano de CAC. Los primeros núcleos de etringita se forman alrededor de los granos de CAC donde continúan creciendo lejos de los silicatos que se hidratan sin problemas. Las imágenes SEM obtenidas mostraban como los granos de CAC para composiciones con alto porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$  estaban rodeados de cristales etringita de pequeño tamaño y forma esférica. Las imágenes adquiridas en los sistemas más pobres en  $\bar{C}\bar{S}$  no mostraban formación de etringita alrededor de los granos de CAC. En la Figura 7.5 se muestra un esquema de este mecanismo.

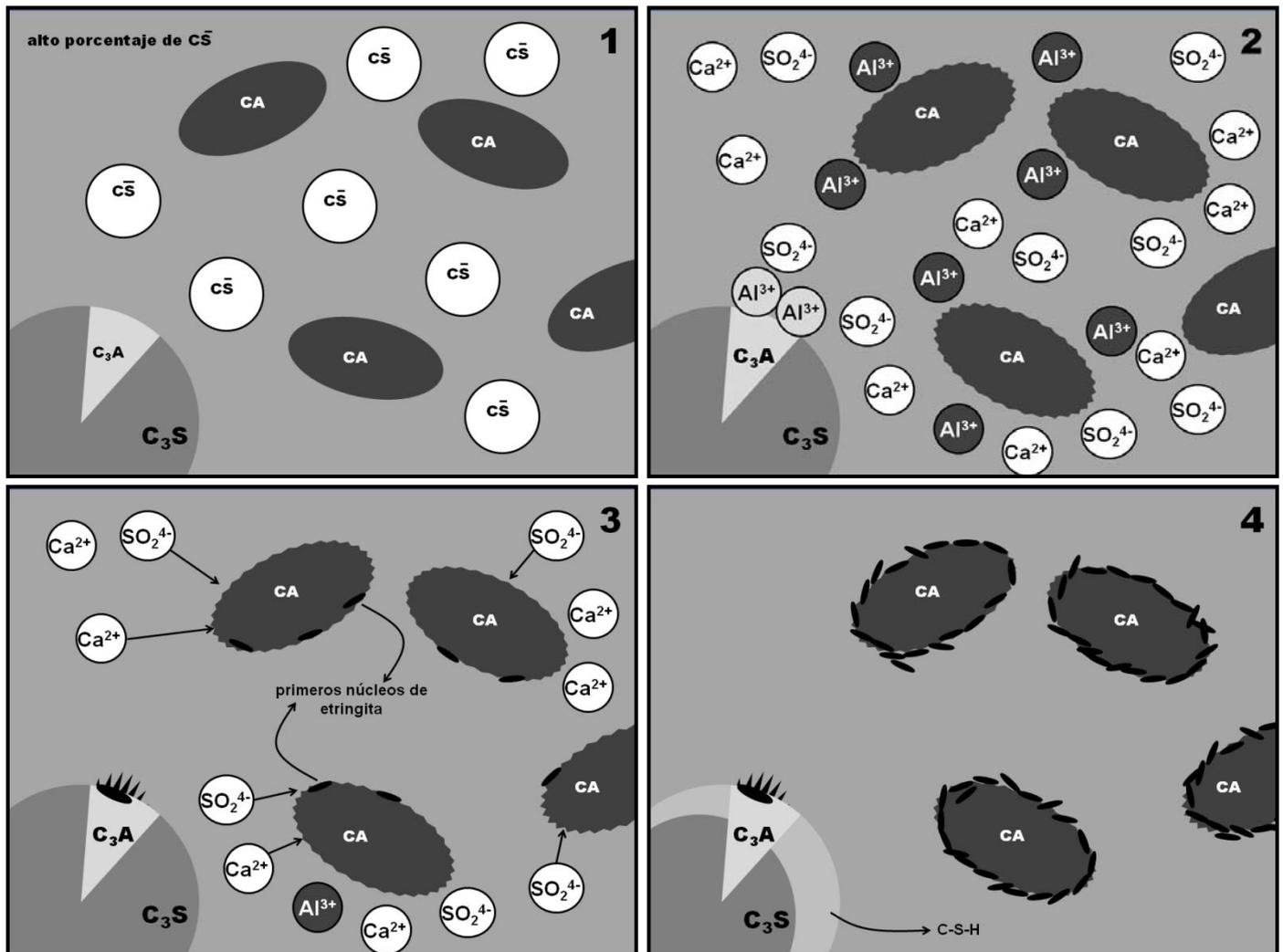


Figura 7.5 Esquema de hidratación para un sistema ternario con alto contenido en  $\bar{C}\bar{S}$ .

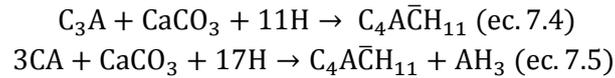
- 1) Situación pre-hidratación
- 2) Primeros instantes de la hidratación; disociación de las fases.
- 3) Formación de los primeros cristales de etringita a través del CA y del  $\bar{C}\bar{S}$  alrededor de los granos de CAC migración de los  $\text{SO}_4^{2-}$  hacia el CAC para seguir el crecimiento de los cristales.
- 4) Formación pequeños cristales esféricos de etringita e hidratación de los silicatos.

### 7.1.2.3 Fases AFm

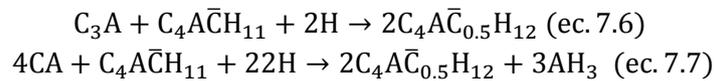
La formación de fases AFm es importante dentro de los sistemas ternarios, dependiendo de los porcentajes iniciales su formación puede desbloquear la hidratación de los silicatos.

La presencia de  $\text{CaCO}_3$  en las distintas mezclas hace que se formen primero los carboaluminatos y después el monosulfoaluminato, debido a que sus productos de solubilidad son más bajos [10]. Por tanto la línea de reacciones que se suceden son las siguientes:

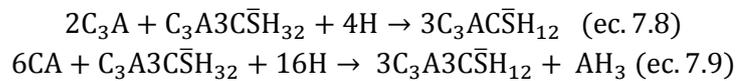
- Los aluminatos reaccionan con el  $\text{CaCO}_3$  para formar monocarboaluminato (ecuaciones 7.4 y 7.5).



- Una vez consumido el  $\text{CaCO}_3$ , los aluminatos que existan en el sistema empiezan a consumir el monocarboaluminato que se ha formado para generar hemicarboaluminato (ecuaciones 7.6 y 7.7).



- Cuando todo el monocarboaluminato está prácticamente consumido los aluminatos restantes reaccionan con la etringita que se haya formado para dar monosulfoaluminato (ecuaciones 7.8 y 7.9).



El único aluminato hidratado que se ha detectado a lo largo de este estudio es el  $\text{C}_3\text{AH}_6$  que se formará en la hidratación del CA (ecuación 7.10). Su formación dependerá de la relación  $\text{CAC}/\bar{\text{C}}\text{S}$ .



### 7.1.2.4 Formación de fases hidratadas en función del contenido inicial

El orden de las reacciones que se suceden en los sistemas ternarios CP/CAC/ $\bar{\text{C}}\text{S}$ , van a depender del contenido inicial. En la Figura 7.6 se expone un esquema de la formación de fases dependiendo de los porcentajes iniciales.

Una relación CP/CAC alta con poco contenido de CAC no afectan a la hidratación del CP formándose las mismas fases en el mismo orden. La adición de  $\bar{\text{C}}\text{S}$  produce una mayor formación de etringita y evita que se generen fases AFm.

Una subida en el contenido de CAC, retrasa la hidratación de los silicatos. Primero se forma etringita y después monosulfoaluminato que desbloquea la hidratación de los silicatos. El mayor porcentaje de CAC también provoca que se forme  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . El aumento de  $\bar{\text{C}}\text{S}$  cambia el orden de formación de las fases. La etringita sigue siendo la primera en aparecer, la formación de gel C-S-H vuelve a tiempos iguales a los del CP y dependiendo del contenido de CAC, se forma  $\text{C}_3\text{AH}_6$  antes de la aparición de las fases AFm.

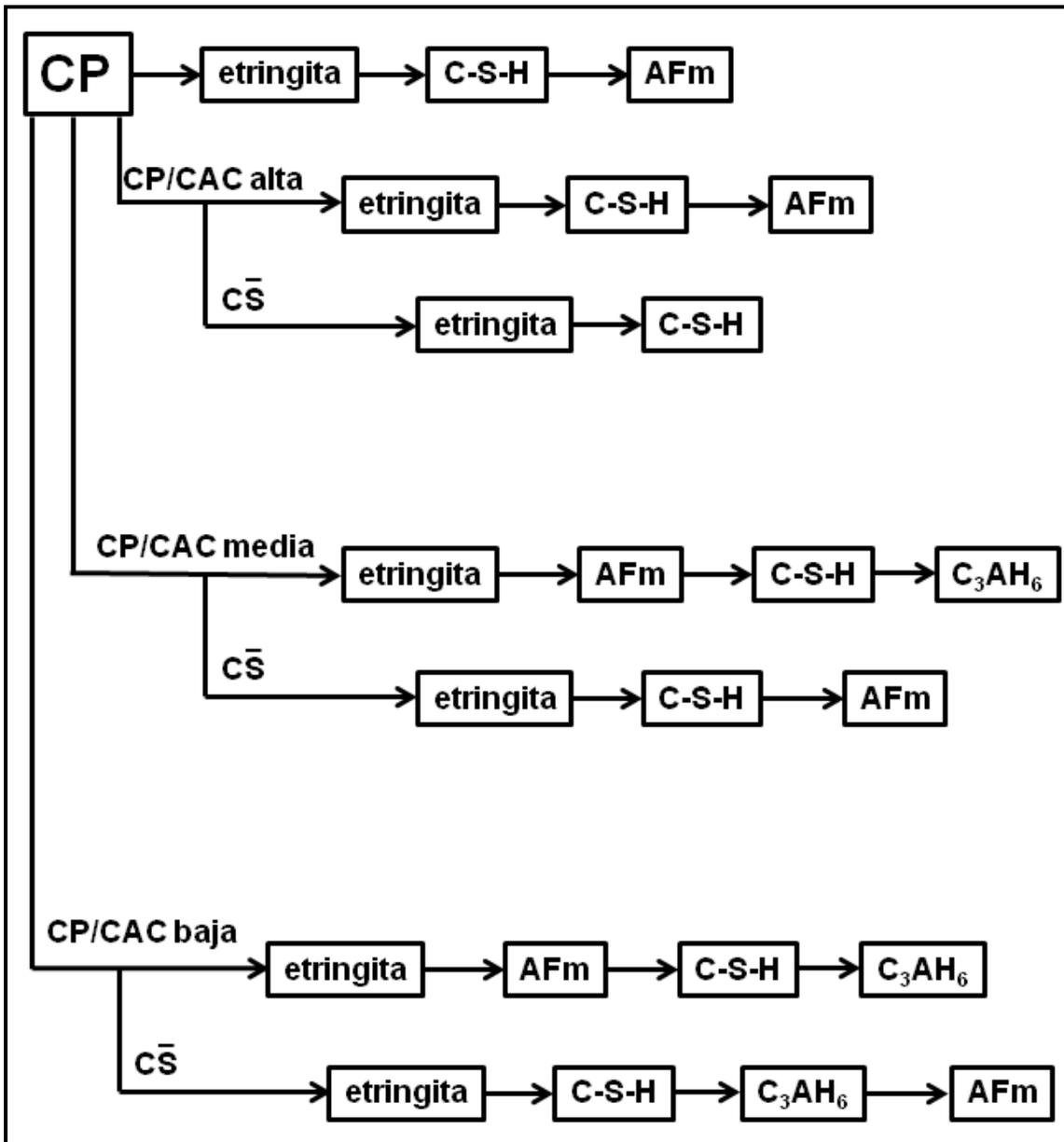


Figura 7.6 Esquema de formación de fases en los sistemas CP/CAC/C̄S.

## 7.2 VARIACION DIMENSIONAL

Las variaciones de volumen observadas en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ , no solo van a depender de las cantidades iniciales usadas, sino que también estarán influenciadas por el medio de curado. En La figura 7.7 se expone un mapa de contorno con los valores máximos de variación dimensional producidos en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  estudiados del 0 al 5% de C $\bar{S}$ .

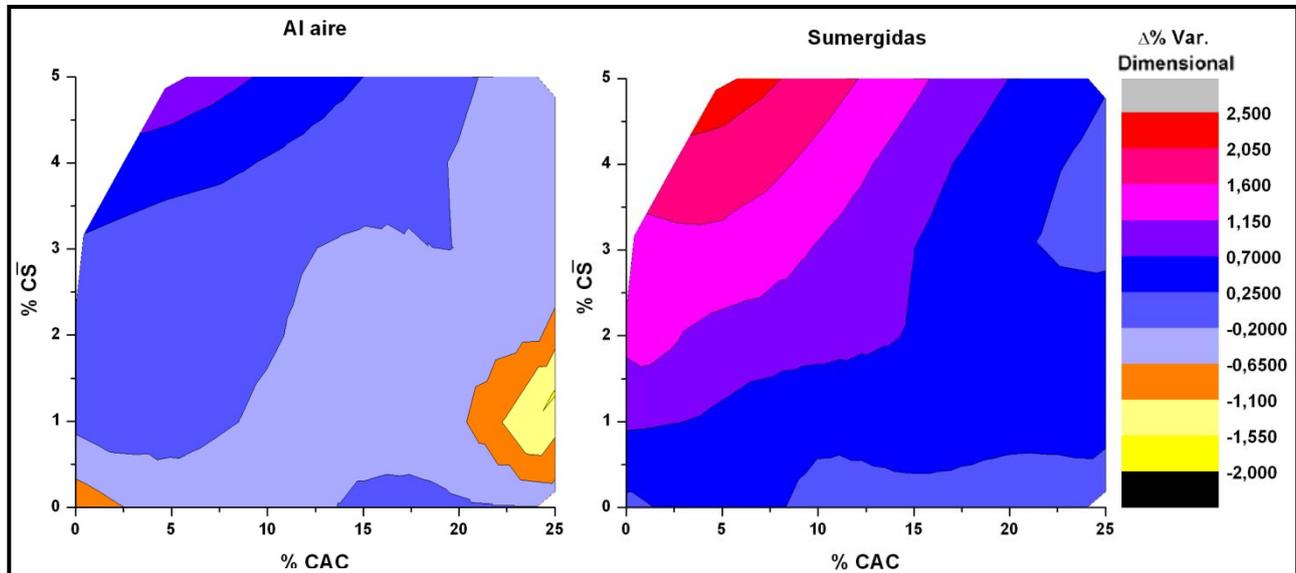


Figura 7.7 Mapa de contorno de las expansiones producidas en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ .

Las muestras curadas bajo agua muestran todas expansiones, mientras que las curadas al aire presentan retracciones. Cuando la cantidad de C $\bar{S}$  es grande las composiciones curadas al ambiente llegan a producir expansiones.

Los efectos del CAC y del C $\bar{S}$  son contrarios. Así mayores porcentajes de CAC producen menores valores de variación dimensional, mientras que cuando aumenta el C $\bar{S}$  estos valores aumentan. Estos dos efectos se contrarrestan y dependiendo de las cantidades introducidas en el sistema se impone uno u otro.

Los mapas de contorno muestran para ambos medios de curado una zona de altos valores de variación dimensional en las composiciones con alto porcentaje en C $\bar{S}$  y bajo en CAC, situada en la esquina superior izquierda. Moviéndose de esta zona en una línea diagonal hacia la esquina inferior derecha, los valores van disminuyendo. Entonces se llega a la zona de composiciones con alto porcentaje en CAC y bajo en C $\bar{S}$  que tienen los valores más bajos de variación dimensional.

Las composiciones con un 10% de C $\bar{S}$  se han excluido de los mapas de contorno debido a que se salían de la escala. Pero mantienen la tendencia descrita, presentando en los dos medios expansiones que bajaban, en este caso, levemente cuando aumentaba el contenido de CAC.

### 7.2.1 En función del contenido de etringita

Por medio de las diferentes técnicas de caracterización (FTIR, DRX y ATD), se ha demostrado que un aumento en el porcentaje de CAC produce una mayor formación monosulfoaluminato. Esto hecho conduce a que la cantidad de etringita en el sistema disminuya. También se ha comprobado que un aumento en la cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$ , genera la formación de más etringita en composiciones con relaciones CP/CAC iguales.

Por tanto la formación de etringita depende fuertemente de la relación CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ . En la Figura 7.8 se muestran los mapas de contorno para un estudio semicuantitativo de la etringita realizado con los resultados de DRX a 12 meses en la línea de difracción 9,08  $2\theta$ .

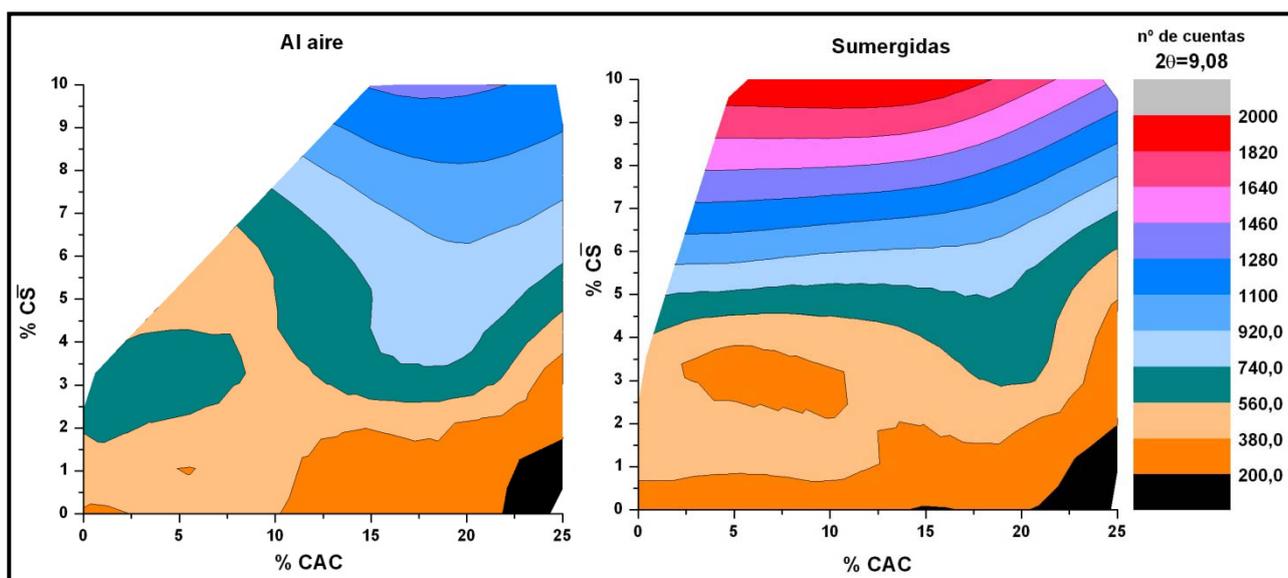


Figura 7.8 Mapa de contorno con el número de cuentas para la etringita a 12 meses en los sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$ .

En los mapas de contorno se aprecia el mismo comportamiento que tienen los valores de variación dimensional. Altas cantidades de etringita se forman en composiciones con porcentajes elevados de  $\bar{C}\bar{S}$  y bajos de CAC. Siguiendo la misma línea descrita para los anteriores mapas de contorno se repite el mismo efecto bajando la producción de etringita.

De este modo la formación de etringita y la variación dimensional producidas en los diferentes sistemas CP/CAC/ $\bar{C}\bar{S}$  están relacionadas. Una mayor producción de etringita producirá un aumento en el valor de las expansiones generadas.

### 7.2.1.1 Mecanismos de expansión

Las diferentes teorías existentes sobre los mecanismos de expansión producidos por la formación de etringita se detallaron en el apartado 2.5.2:

- *Teoría de crecimiento cristalino*; el crecimiento de los cristales de etringita produce una presión de cristalización que desplaza a las demás fases produciendo las expansiones [11-15].
- *Teoría de entumecimiento*; la expansión se debe a la adsorción superficial de agua por parte de los cristales de etringita. Cambios producidos en la velocidad de disolución de los aluminatos provocarían que la etringita creciese de forma coloidal generando mayor superficie específica [16-18].

Las imágenes SEM obtenidas en los sistemas ternarios CP/CAC/C $\bar{S}$  estudiados, muestran formación de etringita por toda la muestra. Pero el crecimiento de los cristales se centran en dos zonas; los “depósitos de etringita” y alrededor de los granos de CAC (Figura 7.9).

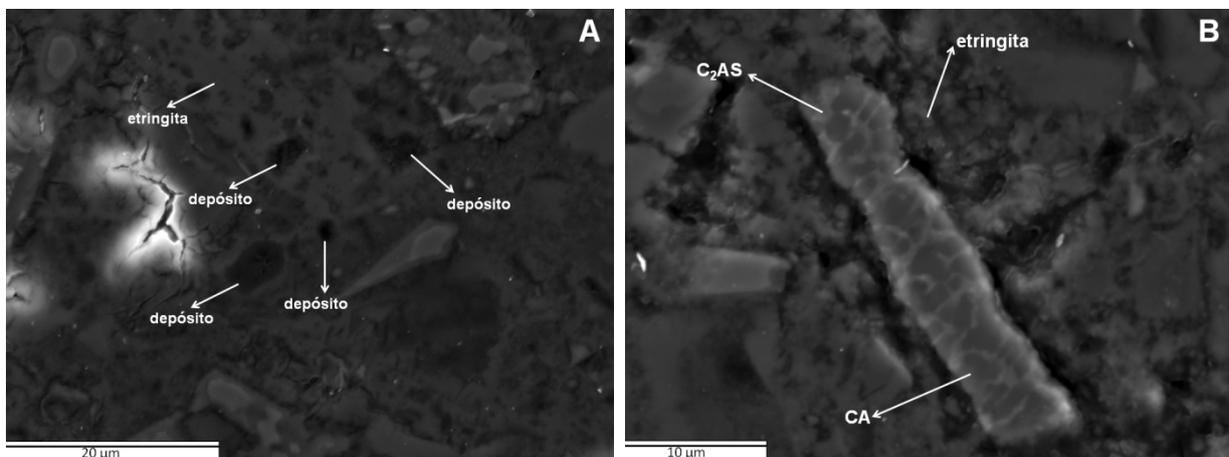


Figura 7.9 Imágenes SEM de formación de etringita en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ .

A: depósitos de etringita, B: formación alrededor de los granos de CAC.

La formación de cristales alrededor de los granos anhidros de CA, como ya se ha comentado, es debido a que la disolución del C $\bar{S}$  hemihidratado es más rápida que la del CA. Por tanto, cuando los aluminatos se disocian ya existen sulfatos disponibles para formar etringita, sin tener que migrar a otras zonas. Nakamura et al. [12] ya observaron este fenómeno y comprobaron que se formaban pequeños cristales de etringita alrededor de las fases que contenían aluminatos.

Los cristales formados alrededor de los granos anhidros de CA tienen forma de pequeñas esferas. Okusima et al. [13] realizaron estudios sobre cementos de sulfoaluminato. Demostraron que las expansiones que se producían estaban vinculadas al tamaño de los cristales de etringita y no a la cantidad total formada. Una producción magna de etringita, concentrada en cristales muy grandes, provocará expansiones localizadas en las zonas de formación de los cristales y generará presión de cristalización en muy pocas direcciones. Una producción menor de etringita pero repartida en cristales pequeños producirá expansiones más deslocalizadas con presiones de cristalización en más direcciones con un efecto global mayor. En la Figura 7.10 se muestra un esquema con estos efectos.

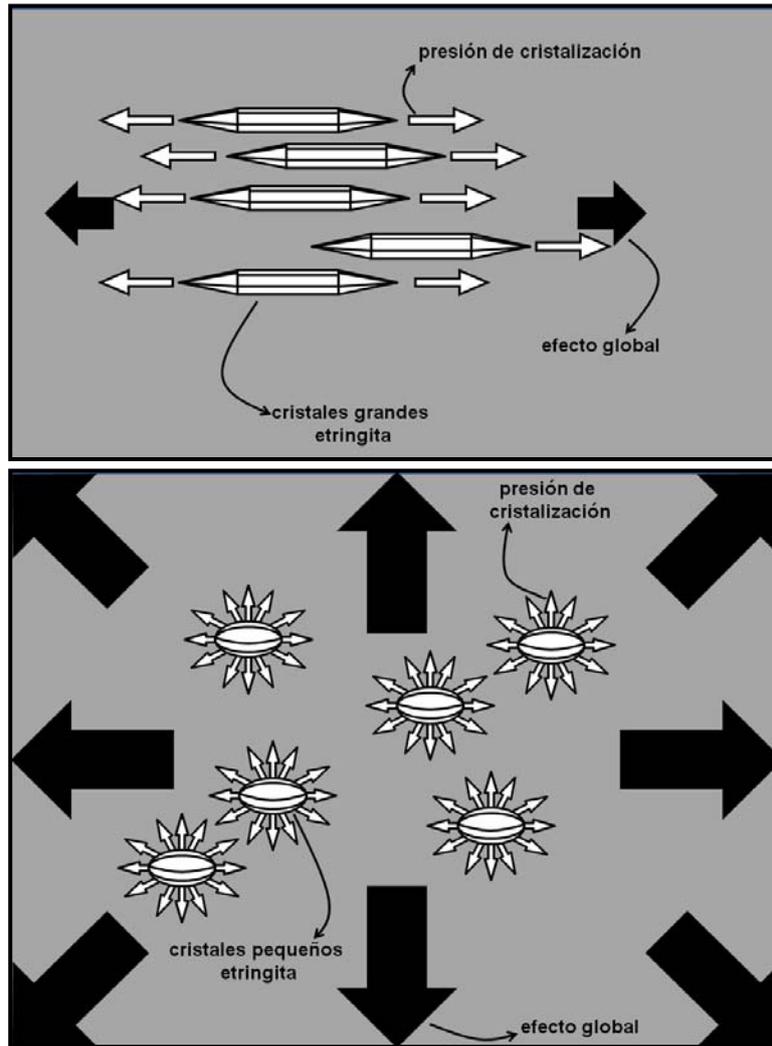


Figura 7.10 Efecto expansivo de cristales de etringita con diferentes tamaños

La etringita formada alrededor de los granos de CAC genera presiones de cristalización cuando aumenta de volumen. Los cristales formados son de tamaño pequeño y forma esférica, esto genera que las presiones se produzcan en varias direcciones. Los datos experimentales muestran que para composiciones con una misma relación CP/CAC se genera más expansión en la composición con mayor porcentaje de  $\bar{C}\bar{S}$ . En las imágenes SEM obtenidas no existe diferencia en la morfología de los cristales obtenidos, pero si se detecta mayor cantidad de pequeños cristales de etringita en la composición con más cantidad de  $\bar{C}\bar{S}$ . Una producción mayor de etringita, con morfología esférica y de tamaño reducido, crea un mayor número de presiones de cristalizaciones que se traducirá en una expansión mayor por parte del sistema.

La formación de los “depósitos de etringita” no está tan clara y podrían deberse a diversas situaciones. Diversos estudios [14-15,19] realizados en sistemas  $C_3A-CaSO_4-H_2O$  demuestran que la etringita se forma cerca de las partículas reactivas,  $C_3A$  y  $CaSO_4$ . Por tanto los “depósitos de etringita” se podrían formar en zonas ricas en  $C\bar{S}$ . En un primer momento el  $C\bar{S}$  se disocia creando una región con una concentración alta de sulfatos, donde se generan los primeros núcleos de etringita a muy poca distancia. Estos núcleos al crecer se unirán y por presión de cristalización formarán huecos que se llenan de cristales de etringita. El la Figura 7.11 se presenta un esquema con la posible formación de de los depósitos de etringita.

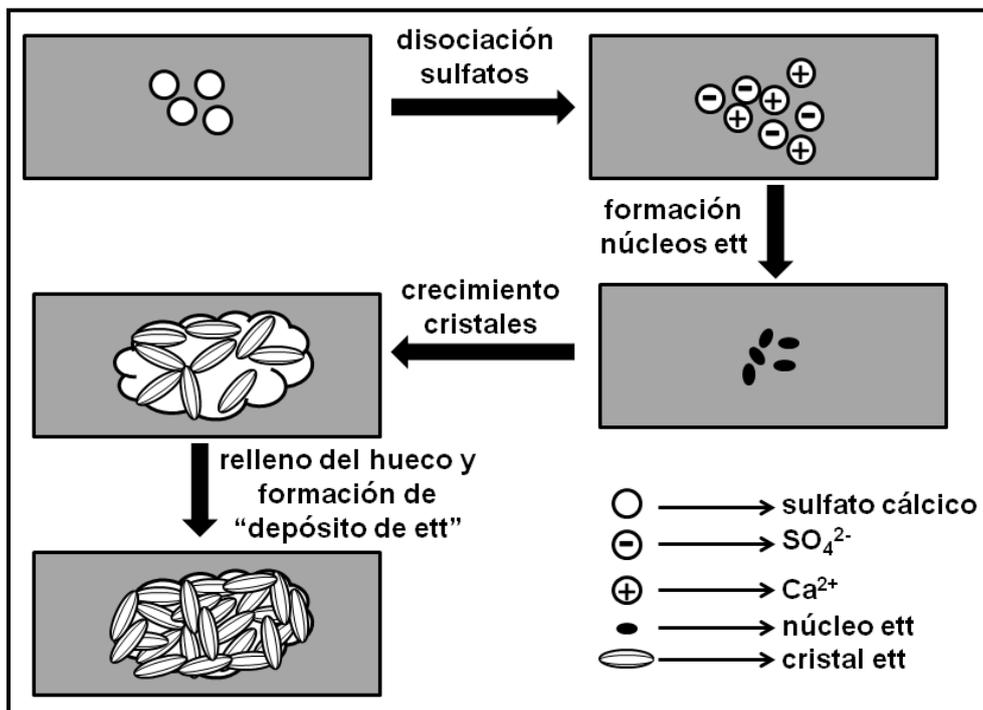


Figura 7.11 Formación de los “depósitos de etringita” en zonas ricas en sulfatos.

La formación de los depósitos por este mecanismo, aunque plausible es difícil que se produzca. La rápida disolución de la forma hemihidratada usada del  $C\bar{S}$ , hace pensar que esta situación no sea la más favorable.

Otra explicación posible de la formación de los “depósitos de etringita” es que se formen en los poros que pueda presentar la pasta de cemento. La disolución de los poros existentes en la pasta de cemento suele tener una alta concentración de álcalis [19]. Esto proporciona un ambiente con un pH muy alcalino o lo que es lo mismo una alta concentración de iones  $OH^-$ . De acuerdo con Min y Mingshu [20] los iones  $OH^-$  son usados en la formación de la etringita como molécula puente. La naturaleza iónica del hidroxilo se combinaría con los enlaces  $Al-O$  y  $Ca-O$ , para romperlos y formar especies reactivas. Estudios realizados con cementos de sulfoaluminato con una adición grande de álcalis, incrementaba las expansiones producidas [20].

## Discusión General

Por tanto los cristales de etringita se pueden llegar a formar en los poros debido a que tienen un ambiente propicio para ello. La etringita entonces llena estos huecos rápidamente debido a un crecimiento aleatorio de los cristales. Una vez lleno el incremento de los cristales dará lugar a presiones formando zonas expansivas.

La formación de “depósitos de etringita” fue mayor en aquellos sistemas con un alto porcentaje de  $C\bar{S}$ , que obtuvieron mayores expansiones. También, por medio de SEM, se comprobó que cuanto mayor era la cantidad de  $C\bar{S}$ , menor era la presencia de poros. Este hecho y que cuando se formaba monosulfoaluminato quedaba libre una red de poros, hace pensar que los depósitos de etringita se formaron en poros presentes en la pasta de cemento.

Tanto la etringita formada en alrededor de los granos de CAC como la formada en los “depósitos de etringita” crean expansiones por presión de cristalización. Existe otra teoría que indica que se podrían producir al generarse una presión de adsorción debida a moléculas de  $H_2O$  [16-18].

El tamaño de los cristales encontrados en los sistemas CP/CAC/ $C\bar{S}$  estudiados es pequeño. Este pequeño tamaño dota a los cristales de una alta superficie específica, pero no compensa todas las cargas superficiales aumentando la energía superficial. Una adsorción de iones combinados con agua baja esta energía superficial, provocando que se genere una doble capa eléctrica alrededor de los cristales de etringita. La intersección de estas capas podría llegar a producir fuerzas de repulsión que generasen una presión por adsorción. Esta presión sería la causa de la expansión producida en las pastas, especialmente cuando la resistencia es baja [17-18,21]. Sin embargo esta presión es muy débil y no proporcionará grandes expansiones cuando la pasta tenga una alta resistencia [21-22].

Las principales expansiones producidas se producen entre las primeras horas de hidratación hasta los 7-14 días dependiendo de la composición, en ese momento el sistema adquiere una estabilidad dimensional. La mayor parte de la responsabilidad de las expansiones es debida al crecimiento de los cristales de etringita, que generan presiones de cristalización desplazando a las demás fases. Las expansiones se producen primordialmente en un sistema rígido y se necesitan presiones con un valor alto para poder expandir el sistema.

La presión de cristalización generada por el crecimiento de la etringita es la responsable de las expansiones dentro del sistema rígido. A primeras horas de hidratación, cuando el sistema todavía no ha alcanzado un equilibrio y las primeras fases hidratadas aún se están formando, es posible que la expansión se produzca por adsorción de moléculas de agua por las primeras unidades de etringita formadas.

Los primeros núcleos de etringita formados, tienen una gran energía superficial debido a su tamaño y a todas las cargas iónicas que no tiene compensadas. Como el tiempo de hidratación aún es pequeño, existe un gran número de moléculas de  $H_2O$  que no han reaccionado pudiendo ser adsorbidas para bajar la energía superficial de la etringita. Este fenómeno provocaría la presión de adsorción explicada con anterioridad, que generaría expansiones en los sistemas aún flexibles.

En conclusión aunque las expansiones se producen en su mayoría por presiones de cristalización generadas por el crecimiento de los cristales de etringita. A primeras horas puede existir una componente en esas expansiones debidas a presiones de adsorción generadas por moléculas de agua en la etringita.

### 7.2.2 En función del medio de curado

Los datos muestran que el contenido de etringita influye en la estabilidad dimensional del sistema. Pero el medio de curado también interviene notablemente haciendo que las variaciones dimensionales producidas por la formación de etringita sean sobre sistemas con retracciones o con expansiones.

El medio de curado al que se someten los sistemas produce diferentes efectos. Las muestras curadas al aire presentan en su mayoría retracciones. Los sistemas con alto contenido en  $\bar{C}\bar{S}$  producen una mayor cantidad de etringita y llevando al sistema a sufrir expansiones. Por otro lado todos los sistemas curados bajo agua presentaron expansiones.

Este comportamiento puede ser atribuido a diferencias en la formación del gel C-S-H, que se verá influido por el medio de curado.

#### 7.2.2.1 Geles C-S-H

La estructura del gel C-S-H es difícil de estudiar por DRX debido a su poca cristalinidad consecuencia de la incorporación de muchos iones en su estructura ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ ) [23]. La nanoestructura del gel C-S-H dependerá de la relación Ca/Si que puede ir desde 1,2 hasta 2,1 [24]. Uno de los modelos de estructura más cercana a la del gel C-S-H es el de la tobermorita [25]. Esta estructura consiste en capas de  $CaO_2$ , con 7 iones  $Ca^{2+}$  coordinados con oxígenos compartidos de  $Si^{4+}$  de cadenas de tetraedros de  $SiO_4$  [26]. Existiendo diferencia entre 11Å-tobermorita que presenta tetraedros de  $SiO_4$  en dobles cadenas y 14Å-tobermorita que solo contienen una cadena de tetraedros  $SiO_4$  (Figura 7.12) [27].

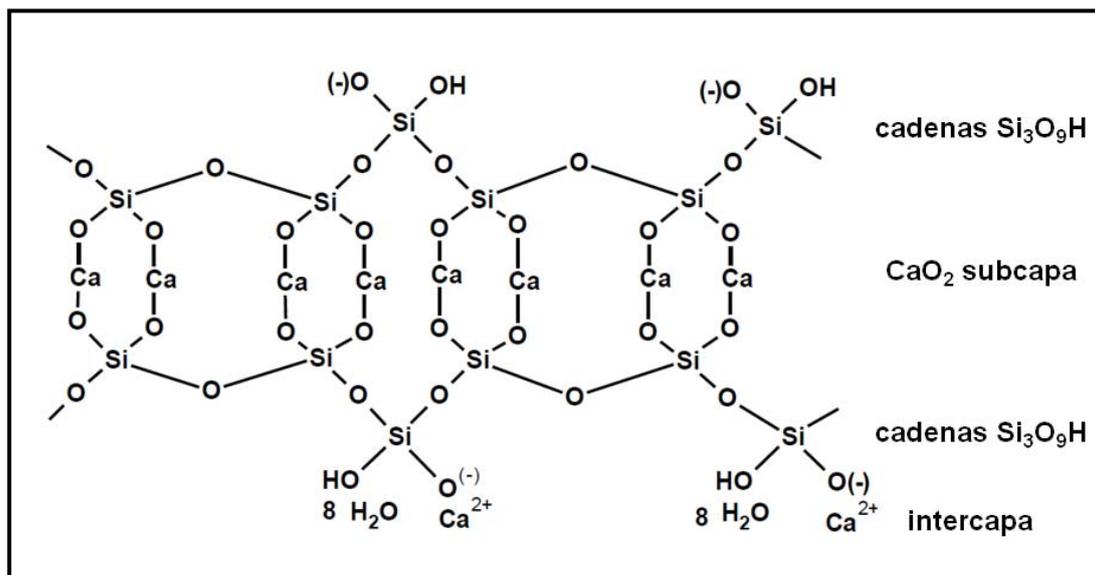


Figura 7.12 Representación esquemática de una capa de la estructura de 14Å-tobermorita [28].



### 7.2.2.2 Estructura de los geles C-S-H desarrollados

Yu et al. [31] realizaron un trabajo en el que diferenciaron por medio de FTIR las diferentes estructuras que se podían generar en el gel C-S-H. En la tabla 7.2 se muestran las principales bandas que obtuvieron asociadas a las unidades Q de las distintas estructuras.

entorno	tobermorita	jenita	C-S-H
Q <sup>1</sup>	811	811	811
Q <sup>2</sup>	980	902	970 (c)
	1060 (h)	964	
	900 (h)	984	
		1081	

Tabla 7.1 Principales bandas producidas por los enlaces Si-O de tobermorita, jenita y C-S-H ( $\text{cm}^{-1}$ ) [31].

h:hombro, c:conjunto de bandas.

En la figura 7.15 se muestra un estudio por FTIR de la zona debida a las vibraciones Si-O para el CP a las 6 horas y para los dos medios de curado a 7 días, 12 meses y 32 meses. No hay diferencia entre la muestra curada al aire y la curada bajo agua, a excepción de una banda más fuerte debida a carbonatos en el CP al aire.

A las 6 horas la banda está compuesta principalmente por bandas debidas a los silicatos anhidros, que van desapareciendo a medida que avanza la hidratación. Las unidades Q<sup>2</sup> se centran a los 7 días a  $974 \text{ cm}^{-1}$  que se desplazan hacia números de onda mayores a los 12 meses. Esto indicaría una polimerización del gel C-S-H, que estaría tomando una estructura tipo tobermorita. A los 32 meses aparecen dos hombros a  $1075$  y  $908 \text{ cm}^{-1}$  y las unidades Q<sup>2</sup> bajan a números de onda menores, esto podría indicar una transformación del gel de estructura tipo tobermorita a estructura tipo jenita. Los hombros en la banda de vibración de Si-O son visibles en la muestra sumergida a los 12 meses dando a entender una transformación más rápida en este medio. Por otro lado las unidades Q<sup>1</sup>, a  $820 \text{ cm}^{-1}$  son detectables a partir de los 7 días, con más intensidad en la muestra curada bajo agua.

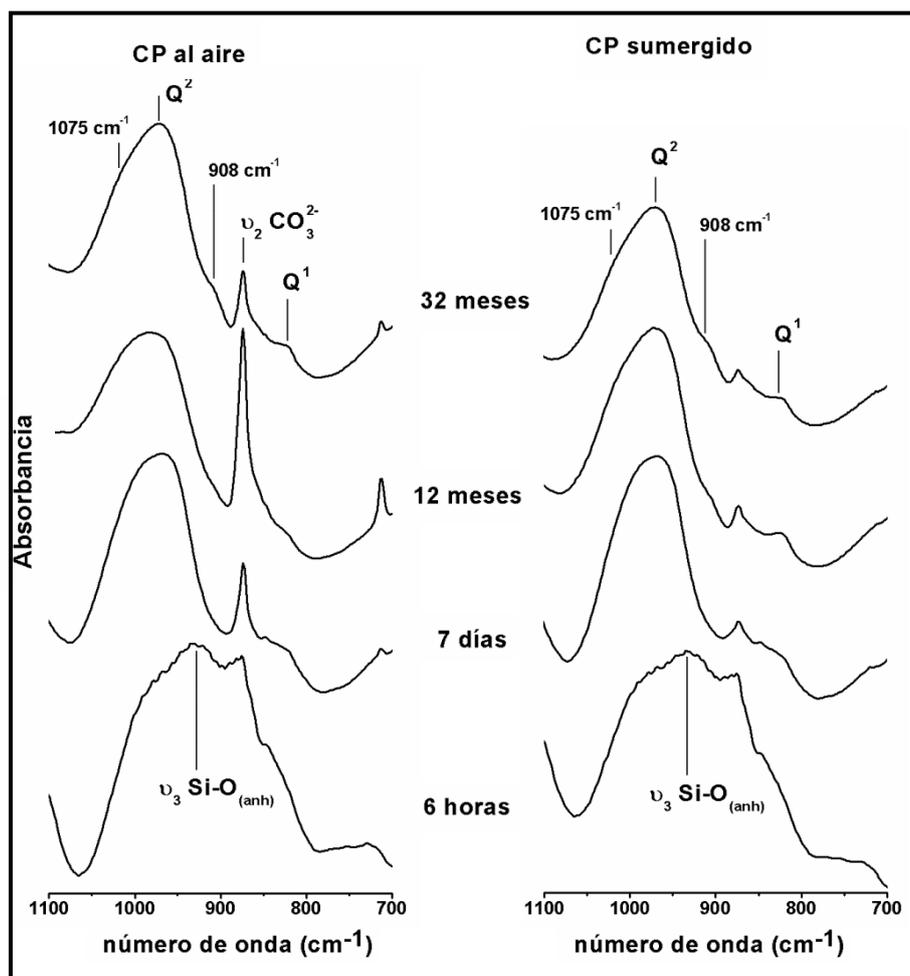


Figura 7.15 Espectros de infrarrojos para el CP en zona de 1100-700  $\text{cm}^{-1}$ .

Con el fin de saber el efecto que produce en la formación del gel la presencia de CAC inicial en el sistema, se realizó el mismo estudio con las composición 75/25 (Figura 7.16). A las 6 horas se presentan bandas más fuertes debidas a los silicatos anhidros aunque se encuentran solapadas por las vibraciones de los carbonatos. A medida que pasa el tiempo las unidades  $Q^2$  se centran a  $977 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas son mucho más esbeltas que las obtenidas para el CP indicando que la composición se debe a una única señal. Este comportamiento de las bandas podría significar que la estructura del gel C-S-H es tipo tobermorita. A los 32 meses las unidades  $Q^2$  no se mueven a distintos números de onda. Aunque si aparecen débiles hombros a  $1075 \text{ cm}^{-1}$  (sumergida) y a  $908 \text{ cm}^{-1}$  (sumergida y al aire) indicando una leve transformación de estructura tipo tobermorita a tipo jenita.

Las unidades  $Q^1$  muestran bandas débiles a partir de 12 meses, esto se podría interpretar como un aumento en las cadenas del gel con respecto al CP. Este hecho estaría en concordancia con los datos de RMN  $^{29}\text{Si}$  que demostraron que a mayor CAC había más sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  produciendo cadenas más largas.

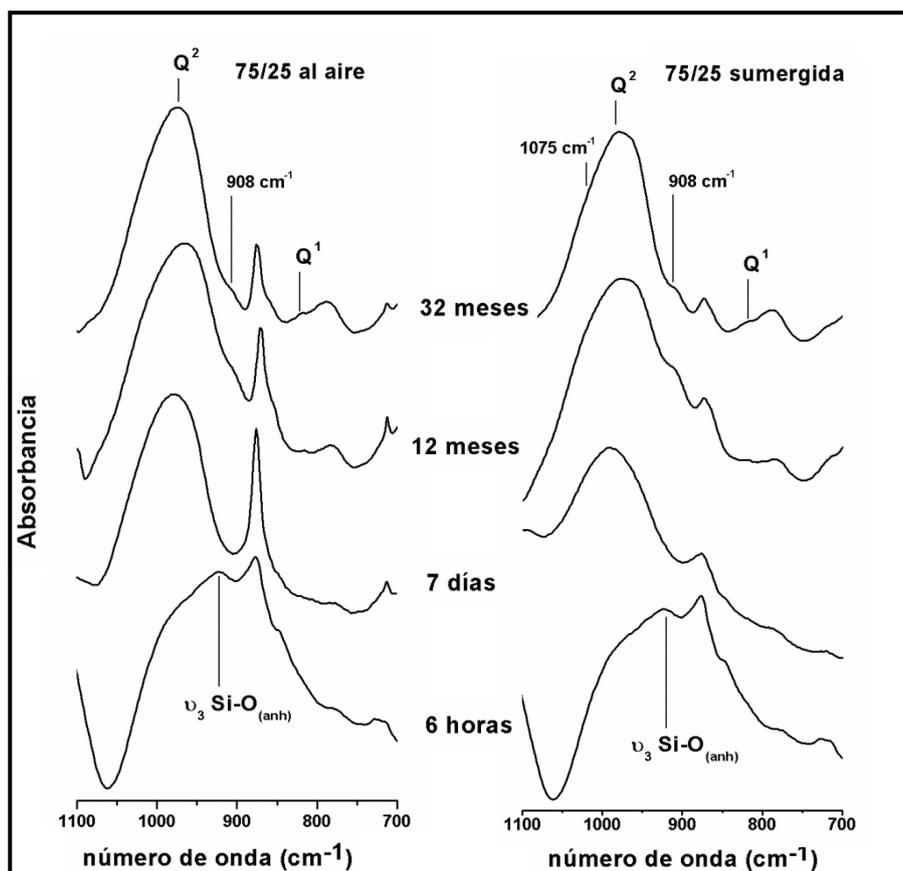


Figura 7.16 Espectros de infrarrojos para la composición 75/25 en zona de 1100-700  $\text{cm}^{-1}$ .

Se ha comprobado que, en los sistemas ternarios, los geles formados dependen de los contenidos en CAC y el de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ . En la figura 7.17 se expone el estudio realizado sobre la zona de 1100-700  $\text{cm}^{-1}$  para la composición 85/15 con un 3 y un 5% de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ . Las unidades  $\text{Q}^2$  se centran sobre 972  $\text{cm}^{-1}$  a los 7 días, cambiando a números de onda menores cuando aumenta el tiempo de hidratación. A la edad de 32 meses la banda se ensancha y aparecen dos hombros a 908 y 1075  $\text{cm}^{-1}$ . El cambio a números de onda menores y la aparición de los hombros puede interpretarse como un cambio de estructura tipo tobermorita a estructura tipo jenita.

Este fenómeno no parece producirse de forma similar en ambos medios de curado. Los hombros que presenta la banda de vibración de Si-O, y en particular el centrado en 908  $\text{cm}^{-1}$ , tienen mayor intensidad en las composiciones curadas bajo agua. Esto indicaría una mayor transformación de la estructura en las composiciones sumergidas.

La transformación de la estructura tipo tobermorita a estructura tipo jenita, es menor en las composiciones con un mayor porcentaje de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ . Así las unidades  $\text{Q}^2$  para el 3% están sobre 977  $\text{cm}^{-1}$  a 7 días pasando a 969  $\text{cm}^{-1}$  a 32 meses. Por el contrario las unidades  $\text{Q}^2$  en la composición al 5% pasan de 981  $\text{cm}^{-1}$  a 971  $\text{cm}^{-1}$ . Estas posiciones a números de onda mayores podrían ser causadas por una presencia mayor de estructura tipo tobermorita. También se puede apreciar como los hombros debido a la transformación son más débiles en las composiciones con mayor porcentaje de  $\text{C}\bar{\text{S}}$ .

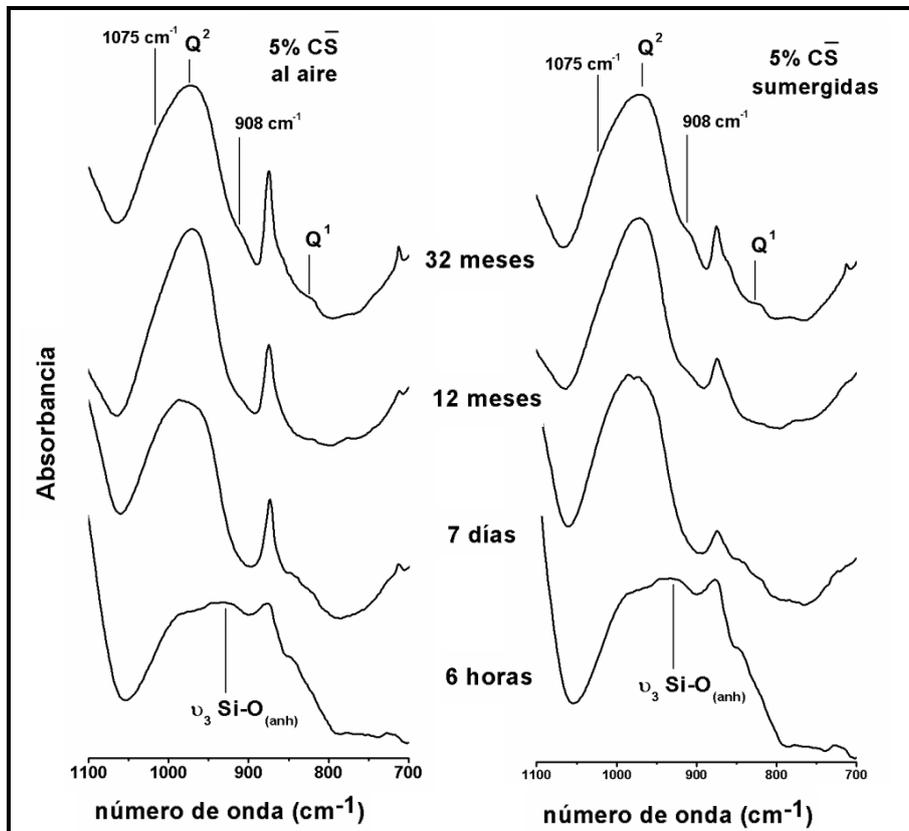
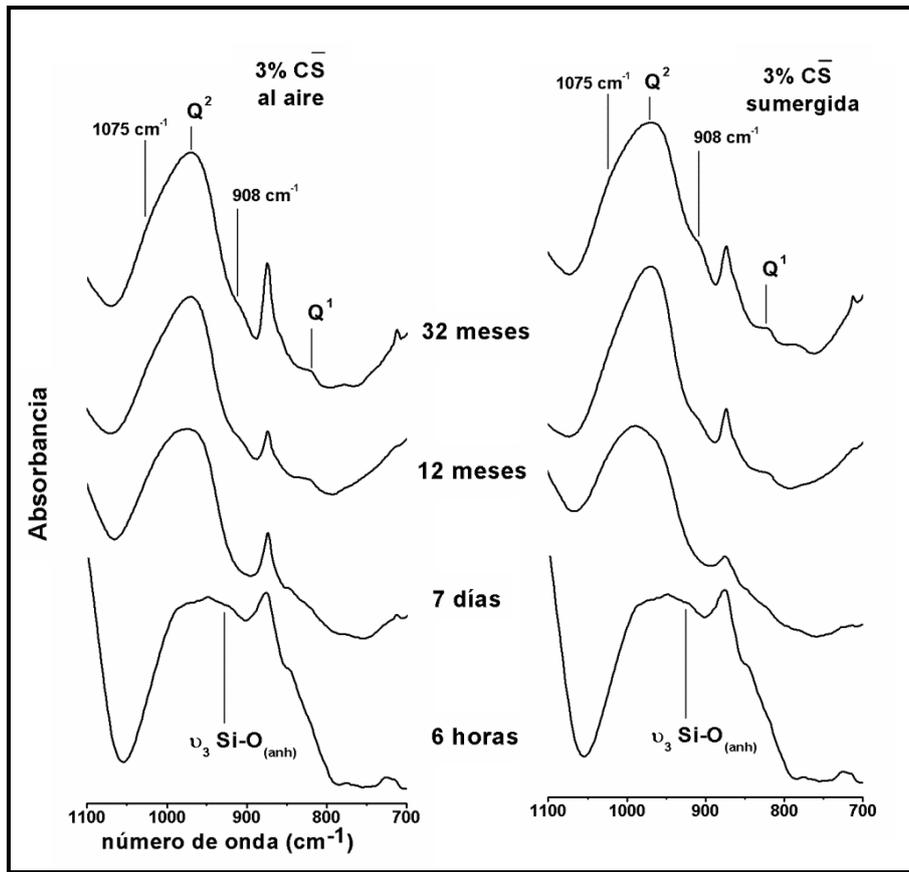


Figura 7.17 Espectros de infrarrojos para la composición 85/15 con 5% de CS en zona de 1100-700 cm<sup>-1</sup>.

Las unidades  $Q^1$  centradas en  $820\text{ cm}^{-1}$  son más intensas en las muestras sumergidas y en aquellas composiciones con menor porcentaje de  $C\bar{S}$ . Este hecho indica que las composiciones curadas al aire presentan cadenas más largas que sus equivalentes curadas bajo agua. Esta misma conclusión se puede sacar para las composiciones con un mayor porcentaje de sulfato añadido.

La estructura del gel C-S-H formado por el CP será una combinación de estructuras tipo tobermorita y tipo jenita. A primeras horas la predominante será la tipo tobermorita que se irá transformando a tipo jenita a medida que aumenta el tiempo de hidratación. La adición de CAC y de  $C\bar{S}$  influirá en esta transformación haciendo que sea más lenta, produciendo geles con más aportación de estructuras tipo tobermorita. El aumento de los porcentajes de CAC y de  $C\bar{S}$  también provoca que los geles formados tengan cadenas más largas. El medio de curado también influirá en la formación del gel C-S-H, así las muestras curadas al aire presentan una menor transformación a estructura tipo jenita con cadenas más largas.

### 7.2.2.3 Mecanismos de expansión

La diferencia que existe en la variación dimensional entre los dos medios de curado, retracciones cuando se cura al aire y expansiones cuando se curan bajo agua, podría ser explicado por las diferentes estructuras que se forman en los geles.

La retracción en las pastas de cemento debida a la naturaleza exotérmica de las reacciones que se producen es conocida [23,32-33]. Este hecho se reproduce de igual forma dentro de los sistemas ternarios que están curados al aire. Únicamente en los casos donde el contenido  $C\bar{S}$  es alto proporcionando una gran cantidad de etringita, este fenómeno se ve anulado produciéndose expansión en las muestras estudiadas, que es debido a una gran producción de etringita.

El curado bajo agua produce que todas probetas expandan. La intercapa existente entre las capas de silicatos del gel C-S-H se encuentra ocupada por iones  $Ca^{2+}$  y por moléculas de agua. En este tipo de curado los poros existentes dejan la libre circulación de agua por el seno del material. Esto puede provocar que la intercapa este formada solo por moléculas de agua, dando lugar al modelo descrito por Kantro et al. [33].

Yu and Kirkpatrick [34] observaron por medio de análisis térmicos y DRX que el aumento de moléculas de agua en la intercapa aumenta el volumen del gel. Por tanto una intercapa donde todos sus sitios estén ocupados por moléculas de agua, genera geles más voluminosos que pueden provocar la expansión del sistema.

Se comprobó por EDS que los geles formados en estos sistemas tenían una relación Ca/Si alta. Nonat [35] postula que un gel con una relación Ca/Si elevada proporciona más sitios en la intercapa para ser ocupados.

Por tanto la diferencia de comportamiento volumétrico existente entre los dos medios de curado, podría ser causada por la naturaleza de la interfase del gel C-S-H. Los geles formados en estos sistemas ternarios tienen una relación Ca/Si alta, generando un mayor número de sitios para ser ocupados en la intercapa. Al curarse bajo agua estos sitios son ocupados en su totalidad por moléculas de agua. Esta intercapa formada solo por moléculas de agua les confiere a los geles mayor volumen produciendo que las pastas expandan.

### **7.3 CONCLUSIONES PREVIAS**

A partir de la discusión realizada se pueden extraer varias conclusiones de los diferentes temas tratados.

De la naturaleza de los productos de hidratación;

- La etringita se presenta principalmente en aquellos sistemas con una relación CP/CAC alta y en los sistemas con una relación CAC/C $\bar{S}$  baja. Un cambio en estas relaciones produce el consumo de la etringita para formar monosulfoaluminato.
- El gel C-S-H formado tiene a primeras horas una estructura tipo tobermorita, con el paso del tiempo está va transformándose a tipo jenita. El aumento de los porcentajes de CAC y de C $\bar{S}$  frena esta transformación haciendo que sea más lenta. Las muestras curadas bajo agua presentaron una mayor transformación que sus homologas curadas al aire.

De los mecanismos de hidratación;

- La línea de tiempo seguida por las reacciones dependerá de la composición inicial del sistema, haciendo que algunas se adelanten o se retrasen.
- La formación de etringita rige la hidratación a primeras edades. Así la cantidad de que se forme y el lugar donde lo haga influirá notablemente en la hidratación de los silicatos.
- Altas cantidades de CAC y bajas cantidades de C $\bar{S}$ , harán que la etringita se forme alrededor de los silicatos anhidros y retrase su hidratación. Un aumento en la cantidad de C $\bar{S}$ , genera que la etringita se forme alrededor de los granos de CAC haciendo que la hidratación de los silicatos vuelva a tiempos iguales a los de un CP.

De la estabilidad dimensional y de los mecanismos de expansión;

- Las expansiones generadas y la producción de etringita siguen el mismo comportamiento cuando se varían los porcentajes de CAC o de C $\bar{S}$ , indicando una dependencia entre ellas.
- Los principales focos expansivos se encuentran en la etringita formada alrededor de los granos de CAC y en los “depósitos de etringita”.
- La formación de los “depósitos de etringita” no está muy clara, pudiendo ser por formación de etringita en zonas ricas de sulfatos o por relleno de poros presentes en la pasta de cemento.

- El pequeño tamaño de los cristales de etringita y su morfología apuntan a que su crecimiento produce presiones de cristalización que serán las responsables de las expansiones, sobre todo cuando el sistema está rígido.
- Las expansiones generadas por adsorción de moléculas de agua por parte de la etringita también se pueden producir. Estos casos se encontrarían a primeras horas de la hidratación, cuando el sistema está produciendo las primeras fases hidratadas y aún no ha adquirido rigidez.
- El medio de curado influye en la estabilidad dimensional de los sistemas produciendo retracciones en los curados al aire y expansiones en los curados bajo agua
- El comportamiento expansivo de los sistemas curados bajo agua puede ser debido a la formación de una intercapa ocupada únicamente por moléculas de agua produciendo geles más voluminosos.

## 7.4 REFERENCIAS

- [1] Lamberet S. "Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate". These N° 3151, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Switzerland (2005).
- [2] Gu, P., et al. "A Study of the Hydration and Setting Behavior of OPC-HAC Pastes" Cement and Concrete Research 24(4):682-694. (1994).
- [3] Gu, P., and Beaudoin, J.J. "A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement high alumina cement pastes" Journal of Materials Science 32(7):3875-3881 (1997).
- [4] Gu, P., et al. "Early strength development and hydration of ordinary Portland cement calcium aluminate cement pastes" Advanced Cement Based Materials 6(2):53-58. (1997).
- [5] Mathur, P.C. "Study of cementitious materials using transmission electron microscopy". These École Polytechnique Fédérale de Lasanne (EPFL) Switzerland. 2007.
- [6] Pourchet, S., Regnaud, L., Perez, J.P., Nonat, A. "Early C<sub>3</sub>A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate" Cement and Concrete Research 39(11):989-996 (2009).
- [7] Minard, H., Garrault, S., Regnaud, L., Nonat, A. "Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum" Cement and Concrete Research 37(10):1418-1426 (2007).
- [8] Bayoux, J. P., Bonin, A., Marcdargent, S., and Verschaeve, M. Calcium Aluminate Cements. E & FN Spon, London, 1990, ch. Study of the hydration of properties of aluminous cement and calcium sulfate mixes.
- [9] Bayoux, J. P., Testud, M., and Esponosa, B. Thermodynamic approach to understanding the CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SO<sub>3</sub> system. In Proceedings of the 9th International Conference on Chemistry of Cement (New Delhi, 1992), vol. 4.
- [10] Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. "The AFm phase in Portland cement" Cement and Concrete Research 37(2):118-130 (2007).
- [11] Budnikov, P.P., Kravchenko, I.V. "Expansive cement" Proceedings of V International Symposium of the Chemistry of Cement Tokio (1968).
- [12] Nakumara, T., Sudoh, G., Akaiwa, S. "Mineralogical composition of expansive cement clinker rich in SiO<sub>2</sub> and its expansibility" Proceedings of V International Symposium of the Chemistry of Cement Tokio (1968).
- [13] Okusima, M., Kondo, R., Muguruma, H., Ono, Y. "Development of expansive cement with calcium sulphoaluminous cement clinker" Proceedings of V International Symposium of the Chemistry of Cement Tokio (1968).
- [14] Odler, I., Gasser M. "Mechanism of sulfate expansion in hydrated portland-cement" Journal of the American Ceramic Society 71(11):1015-1020 (1988).

- [15] Odler, I., Colán-Subauste, J. "Investigations on cement expansion associated with ettringite formation" *Cement and Concrete Research* 29(5):731–735 (1999).
- [16] Mehta, P.K. "Mechanism of expansion associated with ettringite formation" *Cement and Concrete Research* 3(1):1-6 (1973).
- [17] Mehta, P.K., Hu, F. "Further evidence for expansion of ettringite by water adsorption" *Journal of the American Ceramic Society* 61(3-4):179-181 (1978).
- [18] Mehta, P.K., Wang, S. "Expansion of ettringite by water adsorption" *Cement and Concrete Research* 12(1):121-122 (1982).
- [19] Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livistong, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.F. "Mechanisms of cement hydration" *Cement and Concrete Research* 41(12):1208-1223 (2010).
- [20] Min, D., Mingshu, T. "Formation and expansion of ettringite crystals" *Cement and Concrete Research* 24(1):119-126 (1994).
- [21] Wang, S., Ji, S.X., Wang, H.D., Zhou, M. "The experiments on mechanism of ettringite expansion" *Proceedings of International Symposium on Cement and Concrete, Beijing* 3:43-55 (1985).
- [22] Rossetti V.A., Chiochio, G., Paolini, A.E. "Expansive properties of the mixture  $C_4ASH_{12}-2CS$  III. Effects of temperature and restraint" *Cement and Concrete Research* 13(1):23-33 (1983).
- [23] Taylor, H.F.W. "Cement Chemistry" Ed. Academic Press (1990) London.
- [24] Richardson, I.G. "The nature of C-S-H in hardened cements" *Cement and Concrete Research* 29(8):1131-1147 (1999).
- [25] Grutzeck, M.W. "A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H)" *Materials Research Innovations* 3(3):160-170 (1999).
- [26] Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T. "The real structure of tobermorite  $11\text{\AA}$ : normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications" *European Journal of Mineralogy* 13(3):577-590 (2000).
- [27] Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A High-Field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Investigation" *Inorganic Chemistry* 42(7):2280-2287 (2003).
- [28] Fuencisla Sáez del Bosque, I. "Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento" Tesis Universidad Autónoma de Madrid- I.C.C. "Eduardo Torroja" (C.S.I.C.), Madrid (2012).
- [29] Hewlett, P.C. "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" 4ª Edición, Ed. Elsevier, Oxford UK, (1988).

- [30] Richardson, I.G. *"The calcium silicates hydrates"* Cement and Concrete Research 38(2):137-158 (2008).
- [31] Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., Cong, X. *"Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy"* Journal of the American Ceramic Society 82(3):742-748 (1999).
- [32] Odler, I. *"Lea's Chemistry of cement and concrete"* Ed. Elsevier Science & Technology Books, capítulo *"Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement"* pag. 241-297 (2004).
- [33] Mounanga, P., Khelidj, A., Loukili, A., Baroghel-Bouny, V. *"Predicting Ca(OH)<sub>2</sub> content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach"* Cement and Concrete Research 34(2):255-65 (2004).
- [34] Yodsudjai, W., Wang, K. *"Chemical shrinkage behavior of pastes made with different types of cements"* Construction and Building Materials 40:854-862 (2013).
- [33] Kantro, D.L., Brunauer, S., Weise, C.H. *"Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration"*, The Journal of Physical Chemistry 66:1804-1809 (1962).
- [34] Yu, P., Kirkpatrick, R.J. *"Thermal dehydration of tobermorite and jennite"* Concrete Science and Engineering Journal 1(3):185-191 (1999).
- [35] Nonat, A. *"The structure and stoichiometry of C-S-H"* Cement and Concrete Research 34(9):1521-1528 (2004).

### CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

El objetivo principal de este trabajo doctoral era el estudio de los mecanismos de expansión que se producen en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  dentro del rango de composiciones ricas en CP.

Para acometer el objetivo principal de la tesis se fijaron varios objetivos secundarios:

- Determinación de los fenómenos de expansión producidas en un rango de composiciones seleccionado, con el fin de cuantificarlos y clasificarlos
- Establecer los productos de reacción que se generan en las diferentes composiciones estudiadas, tanto a edades tempranas como a edades más avanzadas.
- Relacionar los productos de hidratación observados y las microestructuras generadas con las expansiones producidas.
- Establecer la influencia entre el tipo de curado sobre los procesos de hidratación y los fenómenos de expansión.

#### 8.1 CONCLUSIONES FINALES

A través del trabajo experimental realizado sobre los distintos sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$ , y con el estudio bibliográfico elaborado con la literatura existente, se ha alcanzado la siguiente conclusión general.

**Los sistemas ternarios CP/CAC/C $\bar{S}$  sufren expansiones que serán función de los porcentajes iniciales. La formación de etringita provoca estas expansiones y su producción depende de las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$ . Una subida de la relación CP/CAC genera que la etringita formada se transforme en monosulfoaluminato produciendo una disminución de las expansiones. Este fenómeno se puede ver contrarrestado aumentando la relación CAC/C $\bar{S}$  la producción de etringita se eleva y con ella las expansiones. Por tanto las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$  regirán la producción de etringita y en consecuencia las expansiones que se producen en los sistemas ternarios formados por CP/CAC/C $\bar{S}$ .**

Además de la conclusión general se alcanzaron otras conclusiones secundarias:

- El medio de curado influirá en la estabilidad dimensional de los sistemas, así cuando estén curadas al aire presentarán retracciones y cuando el curado se realice bajo agua se generaran expansiones. Este hecho puede ser debido a la ocupación por moléculas de agua en la intercapa del gel C-S-H.
- Los productos de hidratación formados dependerán también de las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$ . Así mezclas con un alto porcentaje de aluminato pero con bajo porcentaje de sulfatos presentaran formación de monosulfoaluminatos y de C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. La formación de aluminatos hidratados hexagonales no fue detectada en ningún caso.
- La producción de gel C-S-H se ve mermada cuando aumenta la cantidad de CAC en el sistema. Un aumento tanto del porcentaje de CAC como del porcentaje de C $\bar{S}$  genera geles con estructuras tipo tobermorita, existiendo más conversión a estructuras tipo jenita en las composiciones curadas bajo agua.
- Las fases AFm se forman en todos los sistemas estudiados, dándose primero la formación de carboaluminatos debido a la presencia de CaCO<sub>3</sub> y formándose después monosulfoaluminato en aquellas composiciones con un alto porcentaje de CAC.
- Las reacciones de hidratación de los sistemas ternarios CP/CAC/C $\bar{S}$  están regidas por la formación de etringita. La consecución de las reacciones dependerá de las relaciones CP/CAC y CAC/C $\bar{S}$ , haciendo que se adelanten, atrasen o no tengan lugar
- Sistemas con relaciones CP/CAC bajas muestran retraso en la hidratación de los silicatos debido a la formación de etringita alrededor de los granos anhidros del CP. Un aumento en el porcentaje de C $\bar{S}$  genera que la etringita se forme alrededor de los granos de CAC, haciendo que la hidratación de los silicatos vuelva a tiempos parecidos a los de un CP.
- Los focos causantes de las expansiones dentro de estos sistemas se localizan en la etringita formada alrededor de los granos de CAC y de formaciones denominadas “depósitos de etringita”.
- La etringita formada en los sistemas CP/CAC/C $\bar{S}$  es de pequeño tamaño y de morfología esférica. El crecimiento de estos cristales provocará presiones de cristalización que serán las causantes de las principales expansiones, sobre todo cuando el sistema sea rígido.
- Las expansiones en los primeros momentos de la hidratación también pueden venir causadas por la adsorción de moléculas de agua por parte de la etringita. Esta adsorción creará capas cargadas alrededor de los cristales que provocarán una repulsión entre ellas generando expansiones.

## 8.2 TRABAJOS FUTUROS

A la vista de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, se sugieren las siguientes líneas de investigación:

- Una vez acotados los límites óptimos de estas mezclas, y conocidos sus productos de hidratación y microestructuras. Realizar un estudio sobre sus aplicaciones prácticas observando su comportamiento.
- Un estudio más detallado sobre la formación de los “depósitos de etringita”, ayudaría a entender mejor los procesos expansivos.
- Se plantea la posibilidad de realizar estudios sobre sistemas ternarios donde se sustituya los cementos por residuos de otras industrias (escorias, cenizas volantes...). Generando nuevos materiales con propiedades parecidas a los sistemas ternarios formados por CP/CAC/C $\bar{S}$ , que serían ecológicamente más responsables.