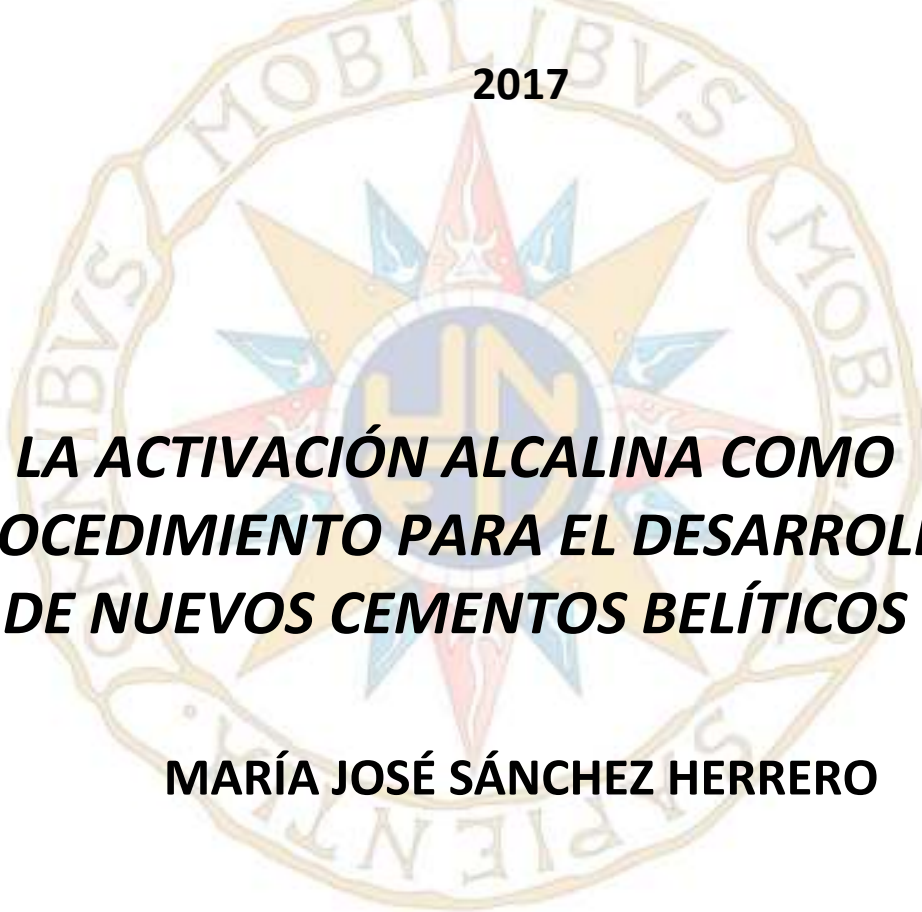


TESIS DOCTORAL

2017



***LA ACTIVACIÓN ALCALINA COMO
PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO
DE NUEVOS CEMENTOS BELÍTICOS***

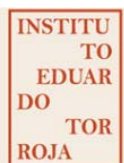
MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ HERRERO

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

ANA M^a FERNÁNDEZ JIMÉNEZ

ÁNGEL PALOMO SÁNCHEZ

MARÍA LUISA ROJAS CERVANTES



**INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN
EDUARDO TORROJA**



TESIS DOCTORAL

LA ACTIVACIÓN ALCALINA COMO PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE NUEVOS CEMENTOS BELÍTICOS

María José Sánchez Herrero
Lda. Biología

DIRECTORES: Ana M^a Fernández Jiménez
Ángel Palomo Sánchez

TUTORA: María Luisa Rojas Cervantes



UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

MADRID 2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

TESIS DOCTORAL

**LA ACTIVACIÓN ALCALINA COMO PROCEDIMIENTO PARA EL
DESARROLLO DE NUEVOS CEMENTOS BELÍTICOS**

María José Sánchez Herrero

Lda. Biología

DIRECTORES: Ana M^a Fernández Jiménez
Ángel Palomo Sánchez

TUTORA: María Luisa Rojas Cervantes

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA (CSIC)

Departamento de Cemento y Reciclado de Materiales

MADRID 2017

*Dedicado a mis padres,
a mi marido y a mi hija.*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a todas las personas e instituciones que, de una u otra forma, han contribuido en la realización de la presente Tesis Doctoral.

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento a la Dra. Ana M^a Fernández Jiménez y al Dr. Ángel Palomo Sánchez, directores de este trabajo de investigación. Gracias por vuestra confianza, consejos, ayuda y dedicación.

Así mismo, quisiera agradecer a la Dra. María Luisa Rojas, tutora de esta memoria, su ayuda, tiempo y cooperación, no solo en la corrección de este trabajo, sino también en la gestión de los diferentes trámites administrativos.

Al ministerio de Economía, Industria y Competitividad por la ayuda económica recibida mediante la concesión de la beca FPI BES-2014-068322.

A Cementos CIMPOR, especialmente a Sandra Lebreiro y Joao Pereira, integrantes del equipo, por la financiación económica recibida, el aporte de los materiales, y la confianza depositada al permitir realizar en las instalaciones las diferentes pruebas industriales.

A la Dra. Sagrario Martínez Ramírez del Instituto de Estructura de la Materia, y a todos los investigadores del Departamento de Cemento y Reciclado de Materiales por su colaboración y apoyo científico: a la Dra. M^a Teresa Blanco, a la Dra. Mar Alonso, al Dr. Moisés Frías, a la Dra. Ana Guerrero y a la Dra. Maribel Sánchez de Rojas. De manera especial quisiera agradecer a la Dra. Francisca Puertas Maroto su ayuda y consejos, así como los ánimos brindados, tan importantes en esta última etapa. Así mismo, expreso mi gratitud a la Dra. Gloria Pérez por su cordialidad, apoyo y asesoramiento en la aplicación de la segunda derivada.

A todas las personas que han participado en la realización de los diferentes ensayos, José Lluca, Belén Merino, José María Alonso etc., así como al personal de administración, biblioteca, etc. Especialmente quiero dar las gracias a Alfredo Gil y Paco por su ayuda en la realización de los ensayos físicos, y por supuesto, por su inmejorable compañía.

A los responsables del equipo de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC), especialmente a la Dra. Isabel Sobrados, por el registro de las muestras y el trato siempre tan amable y afectuoso.

A los que son y han sido mis compañeros de despacho y departamento por su cariño, ayuda y buenos momentos: Manu, Eloy, Patri, Paula, María, Maite, Shane, Kamel, Noelia, Olga B., Inma, Nuria, Celia, Sara, Myriam, José Antonio, Isabel, Olga R., Ivelisse, Qu bo, Olga M., Inés y Ary Alain. Hago una mención especial a Cristina e Irene por su amistad, por escucharme y apoyarme hasta el final. Cuando todo se vuelve oscuro aparecen las estrellas. Gracias chicas!

A mi profesor Juan Antonio Benito, por el grato recuerdo que guardo de sus clases y por todos los conocimientos transmitidos sobre Análisis Químico. Los grandes docentes motivan, inspiran y cambian el mundo.

Por último, quisiera agradecer a mis hermanas, cuñado/as, sobrino/as y demás familia, así como a todos mis amigos el apoyo y los ánimos recibidos durante todos estos años. De forma particular hago una mención especial a mis padres, a quienes les debo todo lo que soy, les expreso mi agradecimiento más profundo y sincero. De manera muy especial quiero agradecer a mi marido Santi el apoyo que me ha ofrecido durante todos estos años, así como su cariño, comprensión e infinita paciencia. Muchas gracias por los ánimos constantes, por tu confianza y fortaleza, y por hacer posible la conclusión de la presente Tesis Doctoral. Finalmente a mi pequeña Alicia, mi princesa, por la visión renovada que me ofrece cada día, y porque juntas recorrimos el final de este largo camino.

A todos, gracias!

LA ACTIVACIÓN ALCALINA COMO PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE NUEVOS CEMENTOS BELÍTICOS

INDICE GENERAL

RESUMEN	i
NOMENCLATURA	iii
LISTADO DE FIGURAS	v
LISTADO DE TABLAS	xiv
<u>I. INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>II. OBJETIVOS</u>	46
<u>III. EXPERIMENTAL</u>	47
<u>IV. HIDRATACIÓN DEL C₃A Y C₄A₃Ŝ EN CONDICIONES ALCALINAS</u>	64
<u>V. HIDRATACIÓN DEL C₃S Y C₂S EN CONDICIONES ALCALINAS</u>	123
<u>VI. FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO ALCALINO”</u>	165
<u>VII. CONCLUSIONES GENERALES</u>	225
<u>VIII. FUTURAS INVESTIGACIONES</u>	227
<u>IX. BIBLIOGRAFÍA</u>	228
<u>X. ABSTRACT, OBJECTIVES AND CONCLUSIONS</u>	253
<u>ANEXO</u>	257

RESUMEN

Los procesos industriales, entre los que se incluye la industria cementera, constituyen una fuente importante de emisiones de CO₂ a la atmósfera. Es por ello que, con el objetivo de reducir estas emisiones, la industria cementera ha realizado un gran esfuerzo durante los últimos años mejorando la eficiencia de los hornos, empleando combustibles alternativos y reduciendo el factor clínker mediante el empleo de adiciones minerales al cemento (SCM). Sin embargo, un incremento en el porcentaje de estas adiciones minerales puede afectar negativamente el desarrollo mecánico resistente inicial de los cementos tradicionales. No obstante, el empleo de grandes cantidades de SCM es posible en los denominados cementos alcalinos. Estos cementos presentan, como norma general, activadores de naturaleza fuertemente alcalina que favorecen la reactividad de los aluminosilicatos de partida. Sin embargo, el uso a nivel industrial de disoluciones alcalinas de elevada concentración implica una serie de dificultades asociadas, principalmente, al manejo de estas disoluciones. Por tanto, con el objetivo de conseguir un cemento más sostenible y con prestaciones similares o incluso mejores que las del cemento Pórtland tradicional, durante los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones surgiendo así los denominados cementos híbridos o mixtos. Estos cementos están basados en la tecnología combinada del cemento Pórtland (OPC) y los cementos alcalinos, y constituyen una alternativa interesante, debido no solo a las buenas prestaciones que desarrollan, sino también a la amplitud composicional que permiten.

En esta Tesis Doctoral se plantea diseñar, a escala de laboratorio y posteriormente a nivel industrial, un cemento híbrido a partir de un clínker belítico mineralizado, cenizas volantes y un activador alcalino en estado sólido. Antes de proceder a la elaboración del cemento híbrido, y dadas las características alcalinas del sistema, se considera de especial interés conocer el comportamiento de las fases mineralógicas que integran el clínker de cemento en diferentes condiciones alcalinas. Por tanto, la primera parte de esta memoria de Tesis se centra en el análisis de las fases del clínker tras su hidratación en diferentes medios alcalinos, mientras que la segunda parte del trabajo se basa en el diseño de un clínker belítico mineralizado y un cemento híbrido “belítico-alcalino” en el laboratorio, y la reproducción posterior del clínker y el cemento a escala industrial.

Los resultados obtenidos en torno al análisis de las fases del clínker han permitido, no solo asentar los conocimientos básicos en torno a estos sistemas híbridos, sino evaluar de forma paralela el comportamiento de varios activadores alcalinos. El análisis del activador es esencial, ya que es un componente fundamental en los cementos híbridos, y la correcta selección del mismo es la clave para transitar con éxito desde la etapa de investigación en el laboratorio a la etapa de desarrollo industrial.

Respecto al diseño industrial del clinker y el cemento, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los análisis realizados en el laboratorio son reproducibles a escala industrial. El cemento híbrido “belítico-alcalino” no sólo cumple con los requerimientos técnicos hoy día exigidos en la construcción, sino que además constituye un ejemplo de sostenibilidad con el medio ambiente, ya que permite reducir las emisiones de gases a la atmósfera y disminuir el consumo energético mediante el empleo de la tecnología combinada de la activación alcalina con los mineralizadores y fundentes.

NOMENCLATURA

► Nomenclatura empleada en la Química del Cemento:

S = SiO₂ F = Fe₂O₃

A = Al₂O₃ C = CaO

M = MgO \hat{C} = CO₂

N = Na₂O \hat{S} = SO₃

H = H₂O

N-A-S-H = gel silicoaluminoso alcalino hidratado

C-S-H = gel de silicato cálcico hidratado

C-A-S-H = gel de silicato cálcico hidratado que incorpora aluminio en su composición

CH = Ca(OH)₂

AH₃ = Al(OH)₃

OPC = Cemento Pórtland

CL = Longitud media de la cadena de silicatos

α = Grado de reacción

► Abreviaturas de las técnicas instrumentales empleadas:

FRX: Fluorescencia de Rayos X

DRX: Difracción de Rayos X

FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

ATD: Análisis Térmico Diferencial

ATG: Análisis Termogravimétrico

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

EDX: Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

RMN MAS: Resonancia Magnética Nuclear en Sólidos por spin de Ángulo Mágico

A lo largo de toda la memoria se emplea el punto como símbolo de separador decimal.

LISTADO DE FIGURAS

I. INTRODUCCIÓN

Figura I.1.1. Esquema del proceso de fabricación del cemento Pórtland.....	3
Figura I.1.2. Relación tiempo (minutos)-temperatura (°C) de clinkerización en el horno.	5
Figura I.1.3. Formas polimórficas del C_3S . Las letras indican la simetría cristalográfica: T: Triclínico, M: Monoclínico y R: Romboédrico. Los números que aparecen acompañando a las letras designan pequeñas variaciones en la simetría en particular.	6
Figura I.1.4. Estructura cristalográfica del C_3S M3 en la dirección [001]. Átomos de calcio en azul, silicio amarillo, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.....	7
Figura I.1.5. Secuencia de las formas polimórficas del C_2S	8
Figura I.1.6. Estructura cristalográfica del β - C_2S en dirección [001]. Átomos de calcio en azul, silicio amarillo, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.....	9
Figura I.1.7. Estructura cristalográfica del C_3A cúbico en dirección [001]. Átomos de calcio en azul, aluminio naranja, silicio rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.....	9
Figura I.1.8. Estructura cristalográfica del C_4AF en dirección [001]. Átomos de calcio en azul, hierro verde, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.	10
Figura I.1.9. Velocidad de evolución del calor durante la hidratación del C_3S y evolución de la concentración de calcio en el agua de hidratación.	13
Figura I.1.10. Hidratación del C_3S ; a) partícula de C_3S anhidro; b) hidratación del C_3S y formación de C-S-H sin la presencia de una membrana continua; c) nucleación de portlandita y C-S-H.	15
Figura I.1.11. Hidratación del C_3S y C_2S en función del tiempo (días).	16
Figura I.1.12. Modelo estructural propuesto para el gel C-S-H. Los espacios interlaminares están ocupados por átomos de calcio adicionales, grupos OH- y moléculas de agua, los cuales no son representados en el modelo estructural.....	19
Figura I.1.13. Representación esquemática del modelo propuesto por Andersen et al donde un aluminio sustituye a un silicio.	20
Figura I.1.14. Evolución histórica anual del consumo de cemento en España (millones de toneladas). Años 2003-2012.	22
Figura I.1.15. Evolución anual de la producción del cemento a nivel mundial.	22

Figura I.1.16. Fases compatibles en estado sólido en el sistema CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -CaSO ₄ a 1100°C.....	25
Figura I.1.17. A) Estructura cristalográfica del C ₁₂ A ₇ en la dirección [001] obtenida de la ficha ICSD 241000. B) Estructura cristalográfica del C ₁₁ A ₇ .CaF ₂ en la dirección [001] obtenida de la ficha ICSD 92042. Átomos de calcio en azul, aluminio naranja, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.	26
Figura I.2.1. Relación entre el grado de saturación de la cal, la velocidad de enfriamiento del clinker y el desarrollo mecánico resistente.	28
Figura I.3.1. Modelo conceptual de polimerización.....	32
Figura I.3.2. Micrografía SEM de una ceniza volante tipo F.....	34
Figura I.4.1. Estabilidad del gel N-A-S-H en función del pH y la concentración de calcio.....	37
Figura I.5.1. Descripción esquemática de la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de reacción en función de la composición química del gel.	40

III. EXPERIMENTAL

Figura III.2.1. Proceso de elaboración del crudo y clinkerización.....	51
Figura III.3.1. Equipo de Fluorescencia de Rayos X.....	52
Figura III.3.2. Difractómetro de Rayos X.	53
Figura III.3.3. A) Espectrómetro de radiación infrarroja. B) prensa para preparar el comprimido de KBr	54
Figura III.3.4. Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear.	55
Figura III.3.5. A) Rango de los desplazamientos químicos ²⁹ Si de las unidades Q _n (n=1-4) en silicatos sólidos. B) Desplazamiento químico de la señal de ²⁹ Si en presencia de aluminio	56
Figura III.3.5. Microscopio óptico.....	56
Figura III.3.6. Microscopio electrónico de barrido.....	57
Figura III.3.7. Microscopio electrónico de transmisión.....	58
Figura III.3.8. Equipo calorimétrico.	58
Figura III.3.9. Equipo de Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	59
Figura III.3.10. Analizador granulométrico.	60
Figura III.5.1. . A) Equipo Netzsch para rotura a flexotracción de las probetas de pasta. B) Prensa empleada para la rotura de las probetas prismáticas de mortero (flexión y compresión) y de pasta (compresión).	63

Figura III.5.2. Aguja de Vicat.....	64
--	----

IV. HIDRATACIÓN DEL C_3A Y $C_4A_3\hat{S}$ EN CONDICIONES ALCALINAS

Figura IV.A.1.1. Difractograma del C_3A	66
Figura IV.A.1.2. Espectro FTIR del C_3A	66
Figura IV.A.1.3. Espectro de ^{27}Al RMN MAS del C_3A anhidro.....	67
Figura IV.A.2.1. Resistencias mecánicas a compresión del C_3A hidratado a 2 y 28 días en diferentes condiciones de alcalinidad. H (C_3A +agua); 4NC (C_3A +4% Na_2CO_3 +agua); 4NS (C_3A +4% Na_2SO_4 +agua); N8 (C_3A + $NaOH$ 8M).....	70
Figura IV.A.2.2. Velocidad de evolución del calor. A) L/S 0.44; agitación externa. B) L/S 2.0; agitación interna. <u>Leyenda:</u> H (C_3A +agua); 4NC (4 % Na_2CO_3 + C_3A +agua); 4NS (4 % Na_2SO_4 + C_3A +agua); N8 (C_3A + $NaOH$ 8M).	71
Figura IV.A.3.1. Difractogramas de la muestra sintética de C_3A y de las pastas hidratadas en ausencia y presencia de álcalis a las edades de 2 y 28 días. Leyenda: a: C_3A ; u: $C_4A\hat{S}NaH_{16}$; k: C_3AH_6 ; m: $C_4A\hat{S}H_{12}$; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$; c: $CaCO_3$	72
Figura IV.A.3.2. Difractogramas de las pastas H (C_3A +agua) tras 2 y 28 días de hidratación. Leyenda: a: C_3A ; k: C_3AH_6	73
Figura IV.A.3.3. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y C_3AH_6 tras 2 y 28 días de hidratación.	73
Figura IV.A.3.4. Difractograma de las pastas 4NC (C_3A + agua+ 4% Na_2CO_3) tras 2 y 28 días de hidratación. Leyenda: a: C_3A ; k: C_3AH_6 ; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$; c: $CaCO_3$	75
Figura IV.A.3.5. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y los productos de hidratación de las pastas 4NC tras 2 y 28 días de hidratación.	75
Figura IV.A.3.6. Difractograma de las pastas 4NS (C_3A +agua+4% Na_2SO_4) tras 2 y 28 días de hidratación. Leyenda: a: C_3A ; u: $C_4A\hat{S}NaH_{16}$; m: $C_4A\hat{S}H_{12}$; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$	76
Figura IV.A.3.7. Formación de la Fase U a partir de la etringita en un medio alcalino.	77
Figura IV.A.3.8. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y los productos de hidratación de las pastas 4NS tras 2 y 28 días de hidratación.	77
Figura V.A.3.9. Difractograma de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación. Leyenda: a: C_3A ; k: C_3AH_6 ; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$	78
Figura IV.A.3.10. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y los productos de hidratación de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación.	79

Figura IV.A.3.11. Espectros FTIR del C ₃ A anhidro y las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. A) Pastas H (C ₃ A+agua). B) Pastas 4NC (C ₃ A+agua+4%Na ₂ CO ₃). C) Pastas 4NS (C ₃ A+agua+4%Na ₂ SO ₄). D) Pastas N8 (C ₃ A+NaOH 8M).....	80
Figura IV.A.3.12. Espectros de ²⁷ Al RMN MAS del C ₃ A y las pastas de hidratadas a 28 días.	83
Figura IV.A.3.13. Espectro de ²⁷ Al RMN MAS correspondiente a las pastas 4NC tras 28 días de hidratación. Representación conjunta del espectro original y la segunda derivada del espectro.	83
Figura IV.A.3.14. Espectros de ²⁷ Al RMN MAS y sus correspondientes deconvoluciones de las pastas de C ₃ A hidratadas a 28 días. (A) Pasta hidratada en ausencia de álcalis. (B) Pasta hidratada en presencia de 4% Na ₂ CO ₃ . (C) Pasta hidratada en presencia 4% Na ₂ SO ₄ . (D) Pasta hidratada con NaOH 8M.....	85
Figura IV.B.1.1. Difractograma correspondiente al C ₄ A ₃ Ŝ.....	87
Figura IV.B.1.2. Espectro FTIR del C ₄ A ₃ Ŝ.....	88
Figura IV.B.1.3. Espectro de ²⁷ Al RMN-MAS del C ₄ A ₃ Ŝ anhidro.....	88
Figura IV.B.2.1. Resistencias mecánicas a compresión del C ₄ A ₃ Ŝ hidratado a 2 y 28 días en diferentes condiciones de alcalinidad. H (C ₄ A ₃ Ŝ+agua); 4NC (C ₄ A ₃ Ŝ+agua+4%Na ₂ CO ₃); 4NS (C ₄ A ₃ Ŝ+agua+4%Na ₂ SO ₄); N8 (C ₄ A ₃ Ŝ+NaOH8M).....	93
Figura IV.B.2.2. Aspecto físico que presentan la pastas N8 a 28 días de hidratación.....	93
Figura IV.B.2.3. A) Velocidad de evolución del calor. B) Velocidad de evolución del calor de las pastas N8 a partir de 20 horas. <u>Leyenda:</u> H (C ₄ A ₃ Ŝ +agua); 4NC (C ₄ A ₃ Ŝ +4%Na ₂ CO ₄ +agua); 4NS (C ₄ A ₃ Ŝ+agua+4%Na ₂ SO ₄); N8 (C ₄ A ₃ Ŝ+NaOH 8M).....	94
Figura IV.B.3.1. . Difractogramas de la muestra sintética de C ₄ A ₃ Ŝ y de las pastas hidratadas a 2 y 28 días; <u>Leyenda:</u> y: C ₄ A ₃ Ŝ; i: gibbsita ; k: C ₃ AH ₆ ; •:C ₄ AĈH ₁₁ ; n: nordstrandita; t: Na ₂ SO ₄ ; c: Calcita; e: ettringita	96
Figura IV.B.3.2. Difractogramas de la muestra sintética de C ₄ A ₃ Ŝ y de las pastas H hidratadas a 2 y 28 días. <u>Leyenda:</u> y: C ₄ A ₃ Ŝ; i: gibbsita ; k: C ₃ AH ₆ ; m: C ₄ AŜH ₁₂ ; •: C ₄ AĈH ₁₁ ; e: ettringita.....	97
Figura IV.B.3.3. Representación de las intensidades correspondientes al C ₄ A ₃ Ŝ y los productos de hidratación de las pastas H tras 2 y 28 días de hidratación.	97
Figura IV.B.3.4. Difractograma de la muestra sintética de C ₄ A ₃ Ŝ y de las pastas 4NC (C ₄ A ₃ Ŝ + agua + 4% Na ₂ CO ₃) hidratadas a 2 y 28 días. <u>Leyenda:</u> y: C ₄ A ₃ Ŝ; i: gibbsita ; k: C ₃ AH ₆ ; c: CaCO ₃ ; •: C ₄ AĈH ₁₁ ; u: Fase U.	98
Figura IV.B.3.5. Representación de las intensidades correspondientes al C ₄ A ₃ Ŝ y los productos de hidratación de las pastas 4NC tras 2 y 28 días de hidratación.	99
Figura IV.B.3.6. Difractograma de la muestra sintética de C ₄ A ₃ Ŝ y de las pastas 4NS (C ₄ A ₃ Ŝ + agua + 4% Na ₂ SO ₄) hidratadas a 2 y 28 días. <u>Leyenda:</u> y: C ₄ A ₃ Ŝ; i: gibbsita ; k: C ₃ AH ₆ ; m: C ₄ AŜH ₁₂ ; •: C ₄ AĈH ₁₁ ; u: Fase U.	99

Figura IV.B.3.7. Representación de las intensidades correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ y los productos de hidratación de las pastas 4NS tras 2 y 28 días de hidratación.	100
Figura IV.B.3.8. Difractogramas de la muestra sintética de $C_4A_3\hat{S}$ y de las pastas N8 hidratadas a 2 y 28 días. <u>Leyenda:</u> y: $C_4A_3\hat{S}$; k: C_3AH_6 ; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$; n: nordstrandita; t: Na_2SO_4 ; c: Calcita; u: Fase U.....	101
Figura IV.B.3.9. Representación de las intensidades correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ y los productos de hidratación de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación.	101
Figura IV.B.3.10. Distribución de especies del aluminio en función del pH.....	102
Figura IV.B.3.11. Espectros FTIR del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.	103
Figura IV.B.3.12. Espectros FTIR del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas H tras 2 y 28 días de hidratación.	104
Figura IV.B.3.13. Espectros FTIR del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas 4NC tras 2 y 28 días de hidratación.	105
Figura IV.B.3.14. Espectros FTIR del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas 4NS tras 2 y 28 días de hidratación.	106
Figura IV.B.3.15. Espectros FTIR del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación.	107
Figura IV.B.3.16. Espectro de ^{27}Al RMN-MAS del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas hidratadas durante 28 días.	108
Figura IV.B.3.17. Región del espectro de ^{27}Al RMN-MAS de la pasta H de $C_4A_3\hat{S}$ a 28 días correspondiente con el aluminio octaédrico y segunda derivada.	109
Figura IV.B.3.18. Espectros de ^{27}Al RMN-MAS de las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas a 28 días.	110
Figura IV.B.3.19. Espectros de ^{27}Al RMN-MAS de las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas a 28 días. A) Pasta hidratada en ausencia de álcalis. B) Hidratación en presencia de 4% Na_2CO_3 . C) Pastas hidratadas en presencia 4% Na_2SO_4 . D) Hidratación de $C_4A_3\hat{S}$ con una disolución de NaOH 8M.....	111
Figura IV.C.1.1. A) Representación de la intensidad correspondiente con el C_3A anhidro en las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. B) Intensidad del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro en las pastas tras 2 y 28 días.	117
Figura IV.C.1.2. Micrografía y EDX de la Fase U presente en las pastas C_3A -4NS a 28 días de hidratación.	118
Figura IV.C.1.3. Resistencias mecánicas e intensidad de la reflexión principal del anhidro en las pastas. A) C_3A . B) $C_4A_3\hat{S}$	119
Figura IV.C.1.4. Micrografía de la pasta H (C_3A hidratado con agua a 28 días), cristalización del C_3AH_6 en forma poliédrica (dodecaedro rómbico /icositetraedro).	120
Figura IV.C.1.5. A) Micrografía de la pasta H ($C_4A_3\hat{S}$ hidratado con agua a 28 días). B) Micrografía de la pasta N8 ($C_4A_3\hat{S}$ hidratado con NaOH 8M).	120

V. HIDRATACIÓN DEL C₃S Y C₂S EN CONDICIONES ALCALINAS

Figura V.1.1. A) Difractograma de la muestra sintética de C ₃ S. Ficha ICSD: 4331. B) Difractograma de la muestra sintética de β-C ₂ S. Fichas ICSD: 81096, 81095.	125
Figura V.1.2. Espectro FTIR de los silicatos cálcicos sintetizados en esta investigación. A) C ₃ S. B) C ₂ S	126
Figura V.1.3. Espectros de ²⁹ Si MAS NMR. A) C ₃ S. B) C ₂ S.....	127
Figura V.2.1. Calorimetrías correspondientes a las pastas de C ₃ S. A) Velocidad de evolución del calor. B) Región ampliada correspondiente a la calorimetría N8. Leyenda: H (C ₃ S +agua); 4NC (4%Na ₂ CO ₃ + C ₃ S +agua); 4NS (4%Na ₂ SO ₄ + C ₃ S +agua); N8 (C ₃ S +NaOH 8M).	128
Figura V.2.2. Calorimetrías correspondientes con las pastas de C ₂ S. Leyenda: H (C ₂ S +agua); 4NC (4% Na ₂ CO ₃ + C ₂ S +agua); 4NS (4%Na ₂ SO ₄ + C ₂ S +agua); N8 (C ₂ S +NaOH 8M).....	129
Figura V.2.3. Resistencias mecánicas a compresión tras 2 y 28 días de hidratación en diferentes condiciones de alcalinidad. A) Pastas de C ₃ S. B) Pastas de C ₂ S..	130
Figura V.3.1. Difractogramas del polvo sintético de C ₃ S y de las pastas hidratadas a 2 y 28 días. Región 5-45 2θ. A) Pastas H. B) Pastas 4NC. C) Pastas 4NS. D) Pastas N8. Leyenda: a: C ₃ S (70-1846); p: Ca(OH) ₂ (72-0156); Th: Na ₂ CO ₃ .H ₂ O (08-0448); n: Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O (15-0800); c: CaCO ₃ (86-0174). Entre paréntesis se indican las fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de cada compuesto	132
Figura V.3.2. Difractogramas del polvo sintético de C ₂ S y de las pastas hidratadas a 2 y 28 días. Región 5-45 2θ. A) Pastas H. B) Pastas 4NC. C) Pastas 4NS. D) Pastas N8. Leyenda:b: β-C ₂ S (86-0398); γ: γ-C ₂ S (86-0397) ; •: CSH (I) (34-0002); c: CaCO ₃ (86-0174).....	133
Figura V.3.3. Representación de las intensidades correspondientes con el C ₃ S y C ₂ S anhidro en las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.....	134
Figura V.3.4. Análisis Térmico Diferencial de las pastas de C ₃ S tras 2 y 28 días de hidratación.....	136
Figura V.3.5. Análisis Térmico Diferencial de las pastas de C ₂ S tras 2 y 28 días de hidratación.....	137
Figura V.3.6. Análisis termogravimétrico de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. A) C ₃ S. B) C ₂ S.	138
Figura V.3.7. Análisis Termogravimétrico (TG) y Termogravimetría Diferencial (DTG) de las pastas de C ₃ S. A) Pastas H. B) Pastas 4NC. C) Pastas 4NS. D) Pastas N8.....	138
Figura V.3.8. Análisis Termogravimétrico (TG) y Termogravimetría Diferencial (DTG) de las pastas de C ₂ S. A) Pastas H. B) Pastas 4NC. C) Pastas 4NS. D) Pastas N8.....	139
Figura V.3.9. Cantidad total (% peso) de portlandita en las pastas de C ₃ S y C ₂ S tras 2 y 28 días de hidratación.	141
Figura V.3.10. Espectros FTIR del C ₃ S anhidro y de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. A) Pastas H. B) Pastas 4NC. C) Pastas 4NS. D) Pastas N8.....	142

Figura V.3.11. Espectros FTIR del C ₂ S anhidro y de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. A) Pastas H. B) Pastas 4NC. C) Pastas 4NS. D) Pastas N8.	144
Figura V.3.12. Espectros de ²⁹ Si RMN MAS correspondientes al C ₃ S anhidro y las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.	146
Figura V.3.13. Espectros de ²⁹ Si RMN MAS correspondientes al C ₂ S anhidro y las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.	146
Figura V.3.14. Espectro original, señales de la deconvolución y espectro simulado de la pasta de C ₂ S hidratada en presencia de Na ₂ CO ₃ durante 28 días.	147
Figura V.3.15. Deconvolución de espectros de ²⁹ Si RMN MAS del C ₃ S. A) Pastas hidratadas a 2 días. B) Pastas hidratadas a 28 días.	148
Figura V.3.16. Deconvolución de espectros de ²⁹ Si RMN MAS del C ₂ S. A) Pastas hidratadas a 2 días. B) Pastas hidratadas a 28 días.	149
Figura V.3.17. Representación conjunta de las resistencias mecánicas de las pastas de C ₃ S frente al grado de reacción (α) y longitud media de la cadena de los geles (CL) tras 2 y 28 días de hidratación.	151
Figura V.3.18. Representación conjunta de las resistencias mecánicas de las pastas de C ₂ S frente al grado de reacción (α) y longitud media de la cadena de los geles (CL) tras 2 y 28 días de hidratación.	151
Figura V.4.1. Micrografía de la pasta de C ₃ S hidratada en presencia de 4% de Na ₂ CO ₃ tras 28 días de hidratación.	156
Figura V.4.2. Micrografía de la pasta de C ₂ S hidratada con una disolución de NaOH 8M tras 28 días de hidratación.	156
Figura V.4.3. Micrografías TEM de las pastas de C ₃ S y C ₂ S a 28 días; a) C ₃ S-N8; b) C ₂ S-N8.	158
Figura V.4.4. Espectros de ²³ Na RMN MAS de las pastas de C ₃ S y C ₂ S hidratadas durante 28 días. A) Pastas N8. B) Pastas 4NS.	159

VI. FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO ALCALINO”

Figura VI.A.1.1. Difractogramas de los materiales de partida. A) Caliza. B) Pizarra. C) Yeso. D) Fluorita. Leyenda: c: calcita (CaCO ₃); q: cuarzo (SiO ₂); k: ankerita [Ca(Fe ²⁺ , Mg,Mn) (CO ₃) ₂]; m: moscovita (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂); cl: clorita ((Mg,Fe) ₃ (Si,Al)4O ₁₀ (OH) ₂ (Mg,Fe) ₃ (OH) ₆); y: yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O); d: dolomita (CaMg(CO ₃) ₂);f: fluorita (CaF ₂).	169
Figura VI.A.1.2. Espectros FTIR de las materias primas A) Caliza. B) Pizarra. C) Yeso. D) Fluorita.	171
Figura VI.A.2.1. Tamaño de partícula de la ceniza volante.	172
Figura VI.A.2.2. A) Difractograma de la ceniza volante. B) Espectro FTIR de la ceniza.	173
Figura VI.A.2.3. A) Espectro ²⁹ Si RMN MAS de la ceniza volante. B) Espectro ²⁹ Si RMN MAS de la ceniza volante y segunda derivada del espectro.	174

Figura VI.A.2.4. A) Segunda derivada del espectro ^{29}Si RMN MAS original de la ceniza volante y de la envolvente originada tras la deconvolución. B) Deconvolución del espectro ^{29}Si MAS RMN de la ceniza volante.....	175
Figura VI.A.2.5. A) Espectro ^{27}Al RMN MAS de la ceniza volante. B) Deconvolución del espectro ...	175
Figura VI.A.3.1. Difractogramas de los clínkeres belíticos. A) Clínker belítico (CB). B) Clínker belítico mineralizado (CBm).....	178
Figura VI.A.4.1. Resistencias mecánicas a compresión de las pastas tras 2, 7 y 28 días de hidratación.	179
Figura VI.A.4.2. Difractograma (50-55° 2 θ) del C ₃ S sintético y del clínker belítico mineralizado.....	180
Figura VI.A.4.3. Difractogramas de las pastas de cemento híbrido CemB y CemBm tras 7 días de hidratación. <u>Leyenda:</u> a: C ₃ S; b: C ₂ S; o:portlandita; e:etringita; q: cuarzo; l: mullita; u: fase U.	182
Figura VI.A.4.4. Región ampliada del espectro de difracción correspondiente a las pastas 50NS elaboradas a partir de los clínkeres belíticos CB y CBm. <u>Leyenda:</u> o:portlandita; e:etringita; q: cuarzo; l: mullita; u: fase U; m: monosulfoaluminato de calcio..	183
Figura VI.B.1.1. Parque de prehomogeneización de las materias primas.....	184
Figura VI.B.1.2. Dosificación del crudo.....	185
Figura VI.B.1.3. Comparación entre los óxidos presentes en el crudo belítico mineralizado sintetizado en el laboratorio y el industrial.	186
Figura VI.B.1.4. Aspecto físico del clínker belítico mineralizado industrial.	187
Figura VI.B.1.5. Panel de control del proceso de clinkerización del clínker belítico mineralizado.	187
Figura VI.B.1.6. A) Media estadística de los resultados obtenidos de peso litro (mg/L). B) Media estadística de los resultados de Cal libre obtenidos durante los días que duró el proceso de clinkerización.....	188
Figura VI.B.1.7. Datos de FRX de los óxidos presentes en el clínker belítico mineralizado industrial. A) Día 1. B) Día 2. C) Día 3. D) Día 4.	189
Figura VI.B.2.1. Difractogramas de los clínkeres belíticos mineralizados. A) Clínker sintetizado en el laboratorio (CBm). B) Clínker industrial (CBI).....	191
Figura VI.B.2.2. Difractogramas del residuo obtenido tras ataque con metanol-ácido salicílico del clínker belítico industrial. <u>Leyenda:</u> g:yeso; p: MgO; l: langbeinita; •: C ₄ AF; m: C ₁₂ A ₇ ; #: C ₃ A.	192
Figura VI.B.2.3. Difractograma del clínker belítico industrial incluyendo corindón como patrón interno. Porcentaje de las fases minerales presentes en el clínker teniendo en cuenta el contenido de amorfo. ...	193
Figura VI.B.2.4. A) Espectro de ^{29}Si RMN MAS correspondiente al clínker belítico mineralizado industrial. B) Deconvolución del espectro.	194
Figura VI.B.2.5. A) Espectro ^{27}Al RMN MAS correspondiente al clínker belítico mineralizado industrial. B) Deconvolución del espectro.	195

Figura VI.B.2.6. Micrografía realizada mediante microscopía óptica de luz polarizada del clínker belítico mineralizado industrial.	196
Figura VI.B.2.7. A) Micrografía del clínker belítico industrial. B) Región ampliada.....	197
Figura VI.B.2.8. Mapa composicional del clínker belítico industrial.....	199
Figura VI.C.1.1. Calorimetrías de las mezclas cementantes (clínker + yeso) hidratadas con agua. A) Flujo de calor. B) Calor total liberado a 40 horas.	201
Figura VI.C.1.2. . Resistencias mecánicas a compresión de pastas tras 2 y 28 días de hidratación.	202
Figura VI.C.1.3. Velocidad de evolución de calor de los cementos híbridos.	204
Figura VI.C.1.4. Resistencias mecánicas a compresión de morteros tras 2 y 28 días de hidratación. ...	205
Figura VI.C.2.1. Distribución del tamaño de partícula del cemento híbrido y el cemento de referencia 32.5N/IIBL.	207
Figura VI.C.2.3. Resistencias a compresión de ambos cementos en mortero.	209
Figura VI.C.3.1. Difractogramas del cemento híbrido anhidro y las pastas tras 2, 7, 28 y 180 días de hidratación. <u>Leyenda:</u> b: C ₂ S; a: C ₃ S; q: cuarzo; g: yeso; l: mullita; n: Na ₂ SO ₄ ; e: etringita; c: calcita; *:C ₁₂ A ₇ ; v: vaterita.	210
Figura VI.C.3.2. Espectros de RMN del cemento híbrido belítico anhidro y las pastas tras 28 y 180 días de hidratación. A) Espectros ²⁹ Si RMN MAS. B) Espectros ²⁷ Al RMN MAS.	211
Figura VI.C.3.3. Espectros ²⁹ Si RMN MAS del cemento híbrido y las pastas a 28 días y 180 días.	214
Figura VI.C.3.4. Representación conjunta del sumatorio de las áreas correspondientes a las unidades Q ¹ , Q ² , Q ³ y Q ⁴ de los espectros de ²⁹ Si RMN MAS de las pastas a 28 días y 180 días de hidratación, y resistencias a compresión de pastas de 3x3x3 cm.	217
Figura VI.C.3.5. Espectros ²⁷ Al RMN MAS del cemento híbrido anhidro y las pastas tras 28 días y 180 días de hidratación.	218
Figura VI.C.3.6. A) Representación del área asociada a los diferentes tipos de geles en función del tiempo de hidratación. B) Sumatorio del aluminio tetraédrico correspondiente a los geles cementantes y el aluminio octaédrico de los principales productos de hidratación.	220
Figura VI.C.3.7. Micrografías (SEM) correspondientes a la pastas de cemento híbrido. A) 28 días de B) 180 días hidratación.	221
Figura VI.C.3.8. Micrografías (BSEM) y microanálisis correspondientes a la pastas de cemento híbrido. A) 28 días de hidratación. B) 180 días de hidratación.	222
Figura VI.C.3.9. Relaciones CaO / SiO ₂ y Al ₂ O ₃ / SiO ₂ obtenidas a partir de los microanálisis correspondientes a la pastas de cemento híbrido tras 28 días y 180 días de hidratación.	223

LISTADO DE TABLAS

I. INTRODUCCIÓN

Tabla I.1.1. Cuadro- resumen de la microestructura y morfología del gel C-S-H.....	21
Tabla I.5.1. Medios de hidratación y pH.....	44
Tabla I.5.2. Producto de solubilidad y concentración de calcio en equilibrio para sales de calcio de composición general C_xA_2 (A= anión).	45

III. EXPERIMENTAL

Tabla III.1.1. Tiempo (horas) y temperatura (°C) de síntesis de las fases del clínker.	49
Tabla III.4.1. Sustancias solubles e insolubles en metanol-ácido salicílico.....	62

IV. HIDRATACIÓN DEL C_3A Y $C_4A_3\hat{S}$ EN CONDICIONES ALCALINAS

Tabla IV.A.1.1. Posición y asignación de las principales bandas que forman el espectro del C_3A . f: fuerte; h: hombro; m: media.	66
Tabla IV.A.2.1. Medios de hidratación y pH inicial.	69
Tabla IV.A.2.2. Denominación y composición de los materiales.	69
Tabla IV.A.3.1. Fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de las fases mineralógicas presentes en las pastas de C_3A	72
Tabla IV.A.3.2. Bandas de absorción correspondientes al C_3A anhidro y sus productos de hidratación. .	81
Tabla IV.B.1.1. Bandas de absorción del $C_4A_3\hat{S}$	88
Tabla IV.B.2.1. Denominación y composición de las pastas de $C_4A_3\hat{S}$	92
Tabla IV.B.3.1. Fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de las fases mineralógicas presentes en las pastas de $C_4A_3\hat{S}$	96
Tabla IV.B.3.2. Bandas de absorción correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y sus productos de hidratación.	103
Tabla IV.B.3.3. Bandas de absorción del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y las pastas H.....	104
Tabla IV.B.3.4. Bandas de absorción del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y las pastas 4NC.....	105
Tabla IV.B.3.5. Bandas de absorción del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y las pastas 4NS.	106
Tabla IV.B.3.6. Bandas de absorción del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y las pastas N8.....	107
Tabla IV.B.3.7. Desplazamientos químicos (ppm) de las principales fases aluminocálcicas hidratadas según diversas fuentes bibliográficas [18,22,23,26,62].	109

Tabla IV.B.3.8. Compuestos identificados en las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ a 28 días de hidratación.	109
Tabla IV.B.3.9. Propiedades molares y densidad.	113
Tabla IV.C.1.1. Resumen comparativo de los resultados obtenidos en la hidratación del C_3A y del $C_4A_3\hat{S}$. <u>Leyenda:</u> k: C_3AH_6 ; m: $C_4A\hat{C}H_{11}$; c: calcita ($CaCO_3$); u: $C_4A\hat{S}NaH_{16}$; s: $C_4A\hat{S}H_{12}$; a: AH_3 ; g: gibbsita ($Al(OH)_3$); e: $C_4A\hat{S}_3H_{32}$; n: nordstrandita ($Al(OH)_3$); t: thenardita (Na_2SO_4); r: aragonito ($CaCO_3$). ...	114

V. HIDRATACIÓN DEL C_3S Y C_2S EN CONDICIONES ALCALINAS

Tabla V.1.1. Posición y asignación de las principales bandas que forman los espectros de C_3S y C_2S . F: muy fuerte; f: fuerte; m: media;	126
Tabla V.2.1. Nomenclatura y composición de los materiales.	127
Tabla V.3.1. Frecuencias de vibración características del C_3S anhidro y de las pastas hidratadas	143
Tabla V.3.2. . Bandas de absorción correspondientes al C_2S anhidro y sus productos de hidratación. ...	145
Tabla V.3.3. . Datos obtenidos tras la deconvolución de los espectros ²⁹ Si RMN MAS correspondientes a las pastas de C_3S hidratadas durante 2 y 28 días.	150
Tabla V.3.4. Datos obtenidos tras la deconvolución de los espectros ²⁹ Si RMN MAS correspondientes a las pastas de C_2S hidratadas durante 2 y 28 días.	150
Tabla V.4.1. Medios de hidratación, pH inicial y % de Na_2O en las pastas de C_3S y C_2S	152
Tabla V.4.2. Resultados obtenidos tras calcular de forma teórica el pH alcanzado por las pastas 4NS y 4NS.	152
Tabla V.4.3. Producto de solubilidad y concentración de calcio en equilibrio para sales de calcio de composición general CxA_2 (A= anión).	153
Tabla V.4.4. Tabla-resumen de los productos de hidratación de las pastas de C_3S y C_2S . Leyenda: p:portlandita; c:calcita; th:thermonatrita; n:natrón; g:gel C-S-H; s: thenardita; ss: $CaNaHSiO_4$; t:gel C-S-H(I).v:vaterita.	163

VI. FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO ALCALINO”

Tabla VI.A.1.1. Composición química de los materiales (% en peso de los óxidos).	168
Tabla VI.A.1.2. Fichas ICDD PDF e ICSD empleadas en la identificación de los compuestos mediante DRX.	170
Tabla VI.A.2.1. Composición química de la ceniza volante (% en peso de los óxidos).	172
Tabla VI.A.2.2. Resistencias mecánicas de la ceniza volante.	176
Tabla VI.A.3.1. Dosificación de los crudos.	177
Tabla VI.A.3.2. Temperatura de clinkerización, fases mineralógicas y CaO libre.	178

Tabla VI.A.4.1. Composición química (% en peso de los óxidos) del clínker belítico mineralizado (CkBm).	181
Tabla VI.A.4.2. Fichas ICDD PDF e ICSD empleadas en la identificación de los compuestos mediante DRX.	182
Tabla VI.B.1.1. Análisis químico de las materias primas empleadas para la síntesis del clínker	184
Tabla VI.B.1.2. Módulos químicos y porcentaje de óxidos presentes en el crudo belítico industrial y en el de referencia (CruBm).	186
Tabla VI.B.2.1. Composición química (% en peso) del clínker belítico mineralizado industrial (CkBI) y el clínker belítico sintetizado en el laboratorio (CkBm).	190
Tabla VI.B.2.2. Fases mineralógicas presentes en el clínker belítico mineralizado industrial y de laboratorio	191
Tabla VI.B.2.3. Porcentaje en peso de C ₃ S y C ₂ S mediante la combinación de los resultados obtenidos a través de FRX y ²⁹ Si RMN MAS.	195
Tabla VI.C.1.1. Nomenclatura y composición de las mezclas analizadas.	200
Tabla VI.C.1.2. Resistencia a la compresión según la normativa EN 197-1.	202
Tabla VI.C.1.3. Nomenclatura empleada y dosificación de las mezclas clínker / ceniza / yeso/ Na ₂ SO ₄	203
Tabla VI.C.1.4. Tiempos de fraguado (min) de los cementos híbridos.	204
Tabla VI.C.1.5. Resistencias mecánicas (MPa) correspondientes a los morteros elaborados a partir de los cementos híbridos.	205
Tabla VI.C.2.1. Porcentaje (% en peso) de fases mineralógicas presentes en ambos cementos. ...	208
Tabla VI.C.2.2. Tiempos de fraguado (min) correspondientes al cemento híbrido y el cemento 32.5N/IIBL. . .	208
Tabla VI.C3.1. Desplazamientos químicos (ppm) registrados en el cemento híbrido y las pastas a 28 días y 180 días de hidratación.	215
Tabla VI.C3.2. Desplazamientos químicos (ppm) registrados en el cemento híbrido y las pastas a 28 días y 180 días de hidratación.	219

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. EL CEMENTO PÓRTLAND	1
I.1.1. Antecedentes históricos	1
I.1.2. Fabricación del cemento Pórtland	3
<i>I.1.2.1. Preparación y molienda de las materias primas. Elaboración del crudo</i>	4
<i>I.1.2.2. Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización.</i>	5
<i>I.1.2.3. Molienda y mezcla del clinker con el yeso y las adiciones.</i>	6
I.1.3. Fases del clinker de cemento Pórtland. Estructura cristalográfica y polimorfismo	6
<i>I.1.3.1. C₃S</i>	6
<i>I.1.3.2. C₂S</i>	8
<i>I.1.3.3. C₃A</i>	9
<i>I.1.3.4. C₄AF</i>	10
<i>I.1.3.5. Fases minoritarias</i>	11
I.1.4. Hidratación del cemento Pórtland.	12
<i>I.1.4.1. Cinética e hidratación del C₃S</i>	12
<i>I.1.4.2. Hidratación del C₂S</i>	16
<i>I.1.4.3. Hidratación del C₃A</i>	17
<i>I.1.4.4. Hidratación del C₄AF</i>	10
I.1.5. Estructura del gel C-S-H	12
I.1.6. Problemática medioambiental asociada a la fabricación del cemento Pórtland	21
<i>I.1.6.1. Combustibles alternativos</i>	23
<i>I.1.6.2. Las adiciones al cemento Pórtland</i>	23
<i>I.1.6.3. Mineralizadores y fundentes</i>	24
<i>I.1.6.4. Conglomerantes alternativos. Cementos belíticos y Cementos alcalinos</i>	26
I.2. CEMENTO PORTLAND BELÍTICO	27
I.2.1. Activación de la fase belita a través de métodos térmicos y químicos	27
I.2.2. Incorporación de componentes de elevada reactividad (C₄A₃Ŝ)	28

I.3. CEMENTOS ALCALINOS	29
I.3.1. Activación alcalina de aluminosilicatos	29
<i>I.3.1.1. Mecanismos que regulan la activación alcalina de aluminosilicatos. Modelo de Glukovsky</i>	30
<i>I.3.1.2. Otros modelos que describen la activación alcalina de aluminosilicatos.</i>	32
I.3.2. Cenizas volantes	34
<i>I.3.2.1. Características físico-químicas.</i>	35
<i>I.3.2.2. pH y condiciones de curado</i>	35
<i>I.3.2.3. Activador alcalino.</i>	36
I.4. CEMENTOS HÍBRIDOS	36
I.5. ACTIVADORES ALCALINOS	38
I.5.1. Productos químicos empleados en esta investigación	39
<i>I.5.1.1. Hidróxido de sodio (NaOH)</i>	39
<i>I.5.1.2. Carbonato de sodio (Na₂CO₃)</i>	41
<i>I.5.1.3. Sulfato de sodio (Na₂SO₄)</i>	43
I.5.2. Sinergia de las reacciones químicas y su efecto sobre el pH	44

I. INTRODUCCIÓN

I.1. EL CEMENTO PÓRTLAND

El cemento Pórtland es un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de un conjunto de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua [1].

I.1.1. Antecedentes históricos

La historia del cemento es la historia misma del hombre en la búsqueda de un espacio para vivir con la mayor comodidad, seguridad y protección posible. En la época megalítica se utilizaban bloques de piedra de gran tamaño cuya estabilidad dependía de su colocación. Posteriormente, los egipcios emplearon ladrillos de barro o adobe secados al sol y colocados de forma regular, uniéndolos entre sí con arcilla del Nilo [2].

Los griegos y romanos desarrollaron el uso de materiales derivados de la caliza. Se percataron de que ciertos depósitos volcánicos de la localidad de Pozzuoli (Italia), mezclados con cal y arena, producían morteros de gran fuerza capaz de resistir la acción del agua. Este tipo de mortero se usó para levantar construcciones como el Coliseo y el Partenón, así como un gran número de edificaciones distribuidas por todo el imperio romano. Con la caída del imperio, el interés por el conocimiento de los materiales cementantes desapareció, y hasta el siglo XVIII no hubo ningún avance tecnológico significativo [3,4].

En 1756 Jonh Smeaton fue el encargado de construir el faro de Eddystone (Inglaterra). El emplazamiento de dicho faro, rocoso y prácticamente al nivel del mar, hacía necesario el empleo de un conglomerante capaz de resistir las condiciones agresivas del entorno; esto llevó a Smeaton a profundizar en el estudio de distintos tipos de calizas. Durante sus investigaciones observó que las calizas con mayores contenidos en impurezas arcillosas eran las que presentaban las mejores propiedades mecánicas tras su calcinación, mientras que las más puras se desmoronaban por la acción del agua [3,4]. Las cales hidráulicas obtenidas por Smeaton se consideran un paso intermedio entre las cales hidratadas (no hidráulicas) utilizadas en la antigüedad, y el cemento Pórtland actual.

En 1817 el químico francés Vicat estableció un sistema de fabricación de cemento basado en calizas y arcillas previamente dosificadas y molidas conjuntamente. Dado que este sistema se sigue empleando en la actualidad, se considera que Vicat fue el padre del cemento [3,4].

En 1824 Joseph Aspdin fabricó y patentó un material grisáceo y pulverulento que amasado con agua y arena endurecía formando un conglomerado de aspecto parecido al de las calizas de Pórtland (Inglaterra), de ahí que lo patentara con el nombre de “Cemento Pórtland” [3,4].

Unos años más tarde, Isaac Johnson observó que si aumentaba la temperatura de calcinación de la mezcla de caliza y arcilla, el material obtenido, pese a endurecer con mayor lentitud, presentaba mejores propiedades mecánicas. El producto que obtuvo no era sino un clínker muy parecido al Pórtland actual [3,4].

En la segunda mitad del siglo XIX, el intenso desarrollo en la construcción de ferrocarriles, puentes, puertos, diques, etc. promocionó el uso de este producto, y las fábricas de cemento empezaron a extenderse por doquier. Igualmente beneficioso para el desarrollo fue la invención de los hornos rotatorios para la calcinación, y el molino tubular para la molienda, ya que contribuyeron a reducir los costes de fabricación e incrementar la disponibilidad de este material, pudiendo así producir el cemento Pórtland en cantidades comerciales [4].

Las investigaciones posteriores se encaminaron a realizar diversos estudios con el fin de conocer la dosificación adecuada de arcillas y calizas, así como la temperatura que se debía alcanzar para optimizar su calcinación. Los primeros estudios sistemáticos se deben a Le Chatelier y Michaelis. Desde entonces otros muchos autores han seguido profundizando en el estudio de este conglomerante hidráulico [5].

Actualmente, las investigaciones sobre el cemento Pórtland han ido de la mano del desarrollo de nuevas propiedades del mismo, centrándose fundamentalmente en la reducción del consumo energético y en la disminución de las emisiones de CO₂ generadas durante el proceso de fabricación de este material.

I.1.2. Fabricación del cemento Pórtland

El cemento Pórtland actual se produce a partir de una mezcla de calizas y arcillas, u otros materiales de composición global similar, dentro de hornos de elevada tecnología, en cuyo interior los gases pueden alcanzar temperaturas de hasta 2000 °C.

El proceso de fabricación del cemento Pórtland se divide básicamente en tres etapas (ver Figura I.1.1):

- 1) Preparación y molienda de las materias primas. Elaboración del crudo.
- 2) Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización.
- 3) Molienda y mezcla del clinker con el yeso y las adiciones.

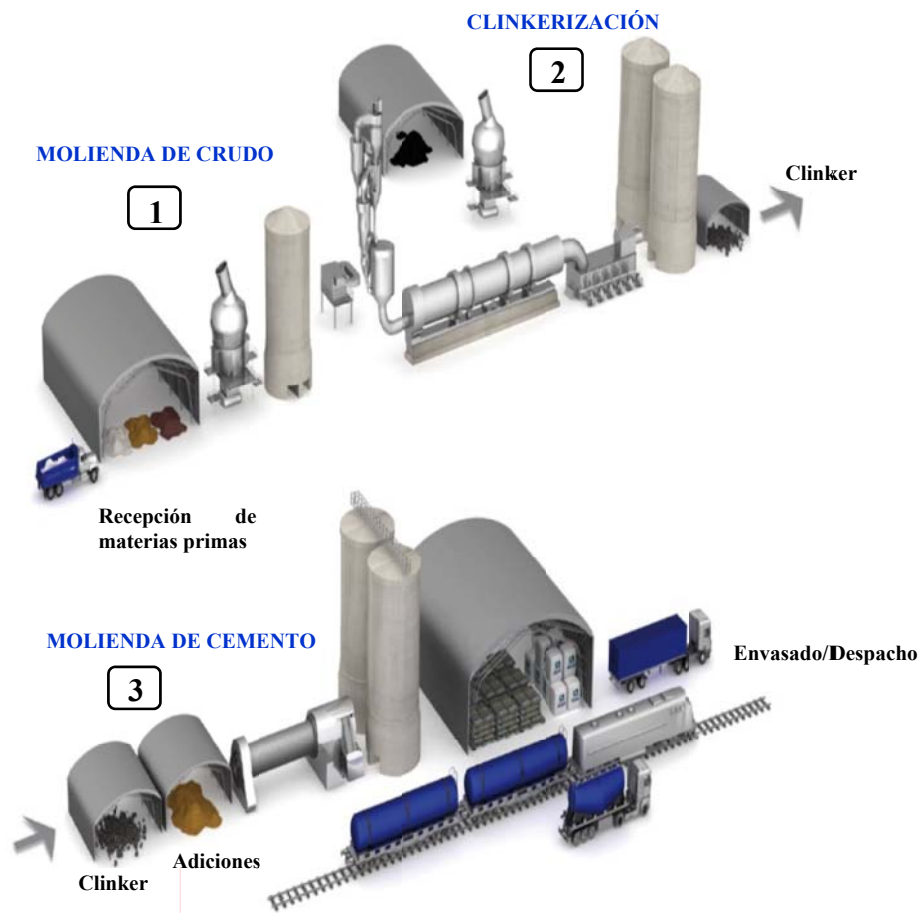


Figura I.1.1. Esquema del proceso de fabricación del cemento Pórtland.

1.1.2.1. Preparación y molienda de las materias primas. Elaboración del crudo

El proceso de fabricación del cemento comienza con la extracción de las materias primas que se encuentran en distintos tipos de yacimientos. Una vez extraído y clasificado se procede a la trituración del material hasta obtener una granulometría adecuada. El material triturado se almacena en capas uniformes en el parque de prehomogeneización. Posteriormente, estos materiales se muelen en molinos (verticales o de bolas) para reducir su tamaño y favorecer así su cocción en el horno [4].

La molienda de las materias primas es fundamental para disponer de un crudo con una composición química y mineralógica adecuada, y unas condiciones físicas (finura y homogeneidad) óptimas. De esta forma se consigue que el crudo presente una buena reactividad y aptitud a la cocción [5-7].

Una vez finalizado el proceso de molienda se procede a la elaboración del crudo mediante la dosificación correcta de las materias primas. Esta dosificación se lleva a cabo atendiendo a los cuatro óxidos fundamentales: CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃. Para conseguir que los óxidos fundamentales se encuentren en un porcentaje adecuado en el crudo es imprescindible realizar una dosificación correcta de las materias primas. Por este motivo, la dosificación de los materiales se ejecuta en función de un conjunto de variables o módulos. Estos módulos relacionan los contenidos de los cuatro óxidos fundamentales (CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃) y se definen a continuación.

- Grado de saturación de cal o máxima cal combinable (LSF)

Expresa la proporción de CaO teórica requerida por los óxidos en el sistema cuaternario CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃, abreviado como C-S-A-F, para fabricar un clínker que no contenga CaO libre en el equilibrio a la temperatura de clinkerización. Este factor se expresa en porcentaje y en un clínker Pórtland suele tomar valores comprendidos entre el 95 % y el 100 % (ver Ecuación [I.1]). En los crudos que presentan un valor elevado de LSF la fracción másica de CaO que ha de difundir es mayor, lo que provoca una disminución en la reactividad del crudo [8].

$$\text{LSF} = [\text{CaO} / (2.8 \text{ SiO}_2 + 1.18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{ Fe}_2\text{O}_3)] \times 100 \quad \text{Ec. [I.1]}$$

- Módulo silíceo (Ms)

Indica la relación entre el óxido de silicio total y la fase intersticial o fase líquida formada durante el proceso de tratamiento térmico del crudo. El valor habitual se encuentra comprendido entre 1.6 y 4.1 (ver Ecuación [I.2]).

Un valor elevado en este módulo conlleva una dificultad en la combinación de los óxidos en el crudo durante el tratamiento térmico. Esto se debe a una disminución del contenido en fase fundida y un aumento de la viscosidad, lo que disminuye la reactividad del crudo [9].

$$M_s = \text{SiO}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \quad \text{Ec. [I.2]}$$

- Módulo de fundentes (M_F)

Indica el contenido de fase intersticial presente a la temperatura del eutéctico cuaternario (1339°C) en el sistema C-S-A-F. Los valores del módulo de fundentes se encuentran comprendidos entre 1.4 y 3.7 (ver Ecuación [I.3]). Cuando dicho módulo presenta un valor elevado la proporción de fase fundida a la temperatura del eutéctico mencionado es baja, y tiene lugar una disminución de la reactividad del crudo.

$$M_F = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Ec. [I.3]}$$

La modificación del LSF induce asimismo alteraciones en los otros módulos y la modificación de estos factores actúa directamente en los procesos de clinkerización [10].

1.1.2.2. Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización

La calcinación del crudo de cemento Pórtland comienza con una serie de reacciones entre los sólidos íntimamente mezclados, y sólo en los últimos momentos del tratamiento térmico se forma una fracción de fase líquida, haciendo que las reacciones que se producen en el crudo tengan lugar a una velocidad mayor [11]. Durante el proceso de clinkerización las materias primas pasan por distintas etapas físico-químicas hasta alcanzar la temperatura de clinkerización (1450 °C-1500 °C), temperatura a la cual el crudo permanece entre 15 y 20 minutos (ver Figura I.1.2). A partir de esta temperatura tiene lugar el enfriamiento rápido del clinker.

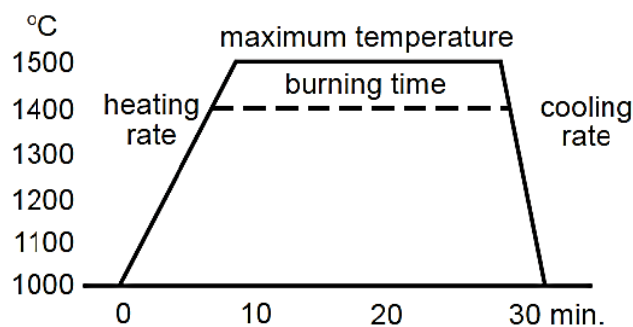


Figura I.1.2. Relación tiempo (minutos)-temperatura (°C) de clinkerización en el horno [12].

1.1.2.3. Molienda y mezcla del clinker con el yeso y las adiciones

Una vez terminado el proceso de fabricación del clinker éste es molido dentro del molino junto al yeso y las adiciones en proporciones adecuadas. La molturabilidad de los clinker es está determinada por su composición química, mineralógica y su macro- y microtextura [13]. El clinker en su composición final puede ser sustituido parcialmente por diferentes tipos de adiciones minerales. Así, las distintas calidades del cemento se obtienen con la adición de materiales tales como las escorias de horno alto, el humo de sílice, las puzolanas naturales, las cenizas volantes y la caliza. Estos materiales le permiten al cemento alcanzar determinadas características para el uso que se establece en el reglamento vigente [14].

1.1.3. Fases del clinker de cemento Pórtland. Estructura cristalográfica y polimorfismo

El clinker de cemento Pórtland está compuesto fundamentalmente por cuatro constituyentes mineralógicos cristalinos: silicato tricálcico (C_3S) 50 %-70 %, silicato bicálcico (C_2S) 10 %-20 %, aluminato tricálcico (C_3A) 5 %-10 % y ferritoaluminato cálcico (C_4AF) 5 %-10 % (% en peso) [15].

A continuación se describen muy brevemente las características principales de cada uno de ellos.

1.1.3.1. C_3S

Constituye la fase mineralógica principal del clinker del cemento Pórtland. Se forma cuando en el proceso de clinkerización se alcanzan temperaturas superiores a los 1250 °C; por debajo de esta temperatura el C_3S es inestable termodinámicamente y se descompone en $CaO+C_2S$. El C_3S se puede estabilizar a temperatura ambiente si el enfriamiento del clinker se efectúa a gran velocidad, evitando así que esta etapa transcurra por el equilibrio.

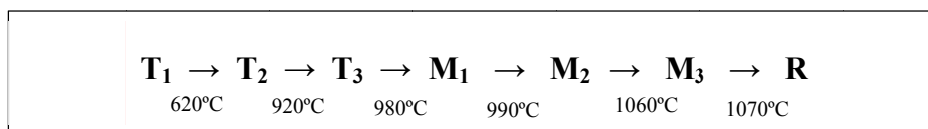


Figura 1.1.3. Formas polimórficas del C_3S . Las letras indican la simetría cristalográfica: **T**: Triclínico, **M**: Monoclínico y **R**: Romboédrico. Los números que aparecen acompañando a las letras designan pequeñas variaciones en la simetría en particular.

El compuesto estequiométrico tiene 7 formas polimórficas, siendo estable a temperatura ambiente la fase triclinica T (ver Figura I.1.3) [15-19]. Las transformaciones entre los distintos polimorfos del C_3S consisten en pequeños desplazamientos atómicos sin rotura de enlaces químicos, esto hace que las transiciones polimórficas del C_3S no afecten a las resistencias mecánicas desarrolladas por el cemento después de su hidratación [20]. Las estructuras son todas muy similares en relación con la posición de los iones Ca^{2+} y O^{2-} , pero diferentes respecto a la orientación relativa de los tetraedros de SiO_4^{4-} , ya que estos muestran varios grados de desorden.

La síntesis del C_3S en el laboratorio a partir de carbonato de calcio y gel de sílice da lugar a una estructura cristalina triclinica (T_1). Sin embargo en la producción de clínker, debido a la presencia de otros iones (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{3+}), la estructura que se suele encontrar es la monoclinica (ver Figura I.1.4).

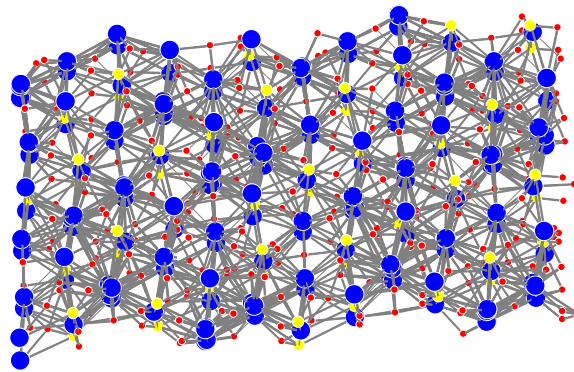


Figura I.1.4. Estructura cristalográfica del $C_3S M_3$ (silicato tricálcico monoclinico) en la dirección $[001]$ [21]. Átomos de calcio en azul, silicio amarillo, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.

Hahn y col. [22] detallaron los límites de sustitución de MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 en el C_3S . Así el Ca^{2+} puede ser sustituido parcialmente por Mg^{2+} , mientras que el Al^{3+} o Fe^{3+} pueden reemplazar parcialmente al Ca^{2+} y Si^{4+} . Estos autores llegaron a la conclusión de que el límite de solubilidad del MgO era 2.0 % a 1550 °C y 1.5 % a 1420 °C.

Los límites de solubilidad del Al_2O_3 y Fe_2O_3 son 1.0 % y 1.1 % respectivamente, aunque estos valores pueden disminuir si ambos elementos están presentes en la estructura y en consecuencia compiten por los sitios cristalográficos. La incorporación de estos iones en cantidad suficiente conduce a la estabilización de los polimorfos de alta temperatura.

Estudios realizados por Maki y col. [17,18] establecen que clínteres con porcentajes de SO_3 próximos a 0.6 % en peso y más de 1.2 % de MgO presentan el C_3S en su forma polimórfica M_3 . En cambio, si el contenido de MgO se encuentra comprendido entre 1.2 % y 0.8 % en peso, el C_3S presenta zonas ricas en M_3 y en M_1 . Finalmente, cuando el clínter tiene un contenido inferior a 0.8 % en peso de MgO la forma estable es M_1 . Una relación MgO/SO_3 alta favorece la nucleación en lugar del crecimiento, conduciendo a la formación de pequeños cristales de M_3 . En cambio una relación MgO/SO_3 pequeña favorece un crecimiento rápido e inestable, lo que produce la formación de cristales grandes y de forma irregular.

I.1.3.2. C_2S

El silicato dicálcico forma parte del clínter del cemento Pórtland en una proporción que oscila entre el 10 % y el 20 % en peso. El C_2S es estable desde temperatura ambiente hasta 2130 °C. En este amplio rango de temperatura existen cinco tipos de polimorfos: β , γ , α'_L , α'_H y α . (ver Figura I.1.5) [23].

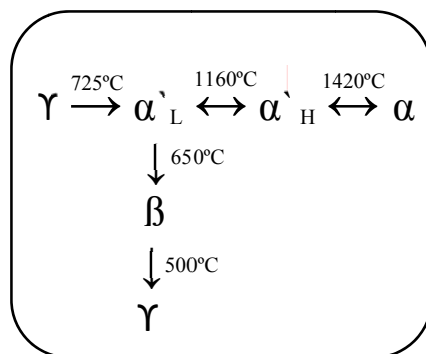


Figura I.1.5. Secuencia de transformación de las formas polimórficas del C_2S .

Al contrario de lo que ocurre con los polimorfos del C_3S , en el C_2S , el paso de unas formas cristalinas a otras supone rotura de enlaces y cambios de agrupaciones iónicas. Esto implica que las propiedades hidráulicas del silicato bicálcico difieran en función de su estructura.

La forma estable del C_2S a temperatura ambiente es $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, que es hidráulicamente inactiva. Sin embargo, en el clínter de cemento Pórtland la forma polimórfica más habitual es $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (ver Figura I.1.6) [24]. Esto se debe principalmente a que igual que en el caso del silicato tricálcico la presencia de iones extraños (Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.) permite estabilizar a temperatura ambiente formas polimórficas del C_2S estables a alta temperatura, inhibiendo así la formación de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. El enfriamiento del clínter también es decisivo a la hora de conseguir estabilizar la forma polimórfica β del C_2S .

Por tanto, la estabilización del polimorfo β - C_2S en el clinker de cemento Pórtland se debe tanto a las sustituciones iónicas que tienen lugar en la red cristalina como a la etapa de enfriamiento del clinker. Esta etapa debe transcurrir a una velocidad muy elevada impidiendo así transitar por el equilibrio.

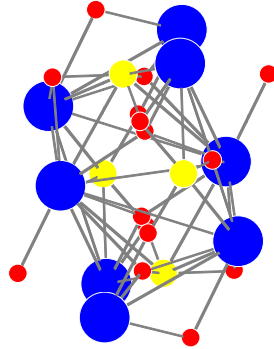


Figura I.1.6. Estructura cristalográfica del β - C_2S en dirección $[001]$ [24]. Átomos de calcio en azul, silicio amarillo, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.

I.1.3.3. C_3A

El aluminato tricálcico (C_3A) se presenta en el clinker de cemento Pórtland en una proporción que oscila entre el 5 % y el 10 % en peso. El C_3A se encuentra en la forma cúbica y no tiene transformaciones polimórficas, sin embargo, la sustitución de átomos de calcio en la red cristalina por iones alcalinos (Na^+ y K^+) o por otros iones (Si^{4+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , etc.) cambia la simetría del cristal puro del C_3A . El sodio sustituye a un átomo de calcio y para mantener la neutralidad de la estructura es necesario que un segundo átomo de sodio ocupe la cavidad central que permanece desocupada en el C_3A puro. En este caso su fórmula general sería $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$, donde X toma valores $0 \leq X \leq 0.25$ [25].

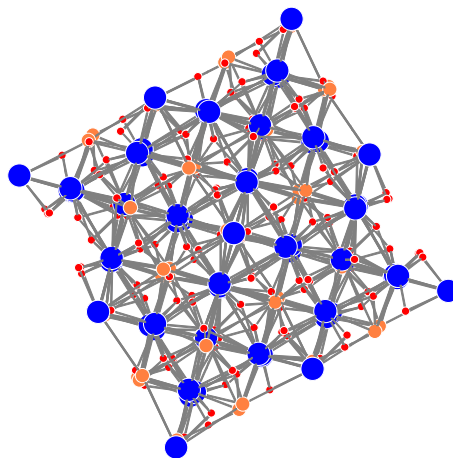


Figura I.1.7. Estructura cristalográfica del C_3A cúbico en dirección $[001]$ [26]. Átomos de calcio en azul, aluminio naranja, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.

En función de la cantidad de iones alcalinos, principalmente sodio, que entren en la estructura cristalina existen cuatro formas polimórficas del C_3A : cúbica CI, cúbica CII, ortorrómbica O y monoclinica M. En general, en el clínker de cemento Pórtland, el C_3A se encuentra principalmente en las formas polimórficas cúbica u ortorrómbica (ver Figura I.1.7) [26].

Según algunos autores, los polimorfos ortorrómbicos y monoclinicos no se pueden estabilizar añadiendo únicamente iones K^+ en condiciones de equilibrio [27]. Sin embargo, se ha demostrado que en los clínteres puede existir polimorfismo ortorrómbico con K^+ en su estructura, aunque siempre va acompañado de otros sustituyentes, y no se da en condiciones de equilibrio.

I.1.3.4. C_4AF

Denominada fase ferrítica, esta fase mineralógica se encuentra presente en el clínker de cemento Pórtland entre un 5 % y un 10 % en peso. Forma parte de una serie de disoluciones sólidas de fórmula general $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$, en la que la relación Al/Fe varía en función de la composición de las materias primas (ver Figura I.1.8) [28].

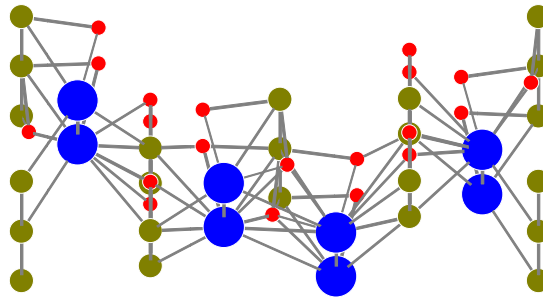


Figura I.1.8. Estructura cristalográfica del C_4AF en dirección [001][28]. Átomos de calcio en azul, hierro verde, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.

Todos los compuestos de esta disolución sólida presentan simetría ortorrómbica aunque no son isoestructurales [29]. Puede contener un 10 % de sustituciones iónicas (Mg, Ti, etc), y los factores de ocupación del Al^{3+} y el Fe^{3+} en los sitios octaédricos y tetraédricos van a depender del enfriamiento del clínker [30].

El C_3A conjuntamente con el C_4AF constituyen la fase intersticial o “fase líquida” del clínker, y su textura depende de la composición química y de la historia térmica del proceso de clinkerización [29].

1.1.3.5. Fases minoritarias

En el clinker de cemento Pórtland, además de los cuatro óxidos fundamentales (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) (96 %-97 % en peso), existen otras fases en menor proporción (3 %-4 % en peso) [23]. Estas fases minoritarias son una consecuencia de la composición de las materias primas con las que se elabora el crudo, del combustible, de los materiales refractarios del horno, o bien son consecuencia de añadir deliberadamente al crudo de cemento determinados productos para mejorar la reactividad y aptitud a la cocción del mismo.

Las fases minoritarias de mayor relevancia, que frecuentemente se encuentran en el clinker de cemento Pórtland son:

Cal libre (CaO). Constituye un parámetro fundamental en el proceso de fabricación del clinker. Idealmente el porcentaje de esta fase debería ser cercano a cero, pero esto significaría que la temperatura de clinkerización habría sido muy alta, al igual que el tiempo de residencia del crudo en el horno, con lo cual el consumo energético sería elevado. Debido a las propiedades expansivas del CaO en su hidratación, no está permitido que se comercialicen clínkeres o cementos con altos contenidos en CaO libre. Valores cercanos a 1.5 % en peso en el clinker indican una buena cocción y un funcionamiento correcto del horno [14].

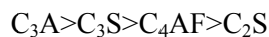
Periclusa (MgO). Proviene de la descomposición de las materias primas. Un porcentaje de óxido de magnesio (~ 1.5 % en peso) se concentra dentro de la estructura del C_3S y no tiene efectos negativos en el clinker, sino que es beneficioso para la estabilización de los polimorfos más activos del silicato tricálcico. Sin embargo, si el porcentaje de este elemento es superior, entonces su presencia es peligrosa ya que reacciona lentamente con el agua transformándose en brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). La brucita es un compuesto muy voluminoso que puede provocar graves deterioros expansivos en el cemento endurecido. Por lo tanto, el contenido de MgO en el clinker está regulado según la normativa y no debe exceder al 5 % en peso [14].

Compuestos sulfatados. Dependiendo del contenido de álcalis (Na y K) en las materias primas que forman el crudo, y de la cantidad de azufre aportado por el combustible se pueden encontrar en los clínkeres diversas fases sulfáticas como son: thenardita (Na_2SO_4), arcanita (K_2SO_4), langbeinita cálcica ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$), etc. Estos compuestos influyen en las reacciones de hidratación de los cementos a edades tempranas pudiendo alterar los fraguados [31].

I.1.4. Hidratación del cemento Pórtland

La hidratación del cemento Pórtland conlleva una serie de reacciones químicas exotérmicas entre los componentes del clinker, el sulfato cálcico (regulador del fraguado) y el agua, que conducen al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento, generándose como principales productos de reacción gel C-S-H y portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [32].

La velocidad de las reacciones de hidratación de cada una de las fases del clinker de cemento Pórtland es diferente, y viene representada de mayor a menor de la siguiente manera:



A continuación se describe la hidratación y los productos de hidratación de las fases mineralógicas principales que componen el clinker de cemento Pórtland.

I.1.4.1. Cinética e hidratación del C_3S

En la hidratación del C_3S se forma hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y un silicato cálcico hidratado llamado gel C-S-H (ver Ecuación [I.4]). Este gel es el principal responsable de las características físicas, químicas y mecánicas del cemento [1,23].



El gel C-S-H es un compuesto de naturaleza amorfa con una relación molar Ca/Si que varía en un amplio rango de valores. A través de microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX) se ha determinado que este rango se encuentra comprendido entre los valores de 1.2 y 2.0 [23]. Debido a su composición variable se le asigna la fórmula genérica $(\text{CaO})_x\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$.

La hidratación del C_3S se puede monitorizar continuamente mediante calorimetría de conducción isoterma y mediante el análisis químico del agua de hidratación. En la Figura I.1.9 se observan las cinco etapas características del proceso de hidratación [32]:

1) *Preinducción*. Cuando el C_3S entra en contacto con el agua los iones Ca^{2+} y Si^{4+} pasan rápidamente a la disolución originándose un importante desprendimiento de calor. La concentración de Si^{4+} alcanza un máximo y después disminuye rápidamente, mientras que la concentración de Ca^{2+} sigue aumentando. En esta etapa se observa una primera formación de gel C-S-H.

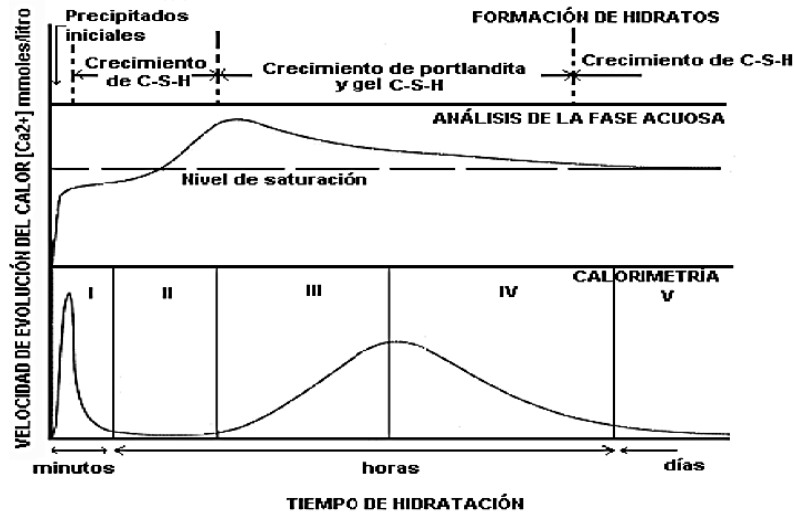


Figura I.1.9. Velocidad de evolución del calor durante la hidratación del C_3S y evolución de la concentración de calcio en el agua de hidratación [32].

2) *Inducción*. Durante esta etapa disminuye la velocidad de desprendimiento de calor. La concentración de iones Ca^{2+} en la disolución alcanza la sobresaturación. Comienza la precipitación de $Ca(OH)_2$ y la nucleación del gel C-S-H alrededor de los granos de C_3S anhidro.

3) *Aceleración*. El descenso en la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución provoca un nuevo aumento en la velocidad de disolución de C_3S , y un aumento en la velocidad del calor desprendido. En esta etapa también se produce el crecimiento de cristales de $Ca(OH)_2$.

4) *Deceleración*. En las etapas anteriores, el mecanismo que controlaba la cinética de reacción era la velocidad de disolución de C_3S y la velocidad de crecimiento de los cristales de $Ca(OH)_2$. Sin embargo en esta etapa, el mecanismo controlante es la difusión de los iones Ca^{2+} y Si^{4+} a través de la capa de gel C-S-H formada alrededor de los granos de C_3S .

5) *Difusión*. Durante esta etapa se produce la condensación y densificación del gel C-S-H, y como consecuencia disminuye la difusión de los iones. En esta etapa continúa el crecimiento de los cristales de $Ca(OH)_2$.

Una vez descritas las cinco etapas características del proceso de hidratación del C_3S es importante destacar que la etapa conocida como periodo de inducción ha sido y es, en la actualidad, motivo de controversia y objeto de numerosas investigaciones, todas ellas encaminadas al estudio y justificación de esta etapa de aparente inactividad.

A continuación se describen brevemente las tres teorías principales que intentan justificar el periodo de inducción.

1- Formación de una capa o membrana meta estable

En 1960 Stein y colaboradores [33] asociaron el periodo de inducción del C_3S a la formación de una membrana protectora que cubriría la superficie del silicato tras su hidratación, limitando así la disolución del anhidro. Basándose en esta teoría, otros autores consideran que el final del periodo de inducción se asocia por tanto a la ruptura de esta capa protectora debido a diferencias de presión osmótica entre ambos lados de la membrana [34,35].

Gartner y colaboradores [36,37] identifican en 1987 dos formas de gel C-S-H, (SI y SII) y proponen que el gel SI se forma primero y es el responsable del periodo de inducción, posteriormente cuando la relación $CaO/SiO \sim 1.7$, el gel primario (SI) se transforma en un gel más permeable (SII), continuando así la hidratación del silicato tricálcico.

Permaneciendo en esta línea de pensamiento otros autores establecen la teoría de la Doble capa eléctrica [38]. Esta hipótesis se basa en la disolución incongruente del C_3S , donde el agua actúa como reactivo en las reacciones de hidrólisis, y se forman productos insolubles de distinta naturaleza al inicial. Esta disolución favorece la formación de una capa rica en SiO_2 donde los iones de calcio próximos a la superficie inhiben la disolución del C_3S . Según esta teoría, el periodo de aceleración se desencadena por la precipitación de fases que consumen calcio y permiten la disolución de la doble capa eléctrica.

2- Formación de sitios de nucleación

El control por nucleación es un fenómeno característico de muchas reacciones químicas, y se basa en la necesidad de alcanzar una cierta concentración de iones en disolución antes de que se formen núcleos de cristales que faciliten el crecimiento del producto de hidratación.

Según diversos autores, la nucleación y crecimiento del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son condiciones necesarias para la finalización del periodo de inducción [38]. Sin embargo, una objeción a esta teoría es que la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al sistema no acelera la hidratación del C_3S .

Otros autores consideran que el periodo de inducción está relacionado con la nucleación y el crecimiento del gel C-S-H inicialmente formado [39-41]. En esta misma línea de pensamiento diversos autores establecen en 2007 un nuevo modelo de nucleación que sustituye al de Avrami [42,43]. Este modelo establece que la presencia de gel C-S-H incentiva la formación de más cantidad de gel, reduciendo así el periodo de inducción, ya que aparecen sitios de nucleación para que el gel pueda crecer.

3- Defectos cristalográficos de red

En 2010 Juillan y colaboradores [44] concluyeron que el periodo de inducción no se asocia a la formación de una capa que cubre la superficie, sino más bien a defectos cristalográficos y diferencias entre las partículas que favorecerían la formación inicial del gel (ver Figura I.1.10).

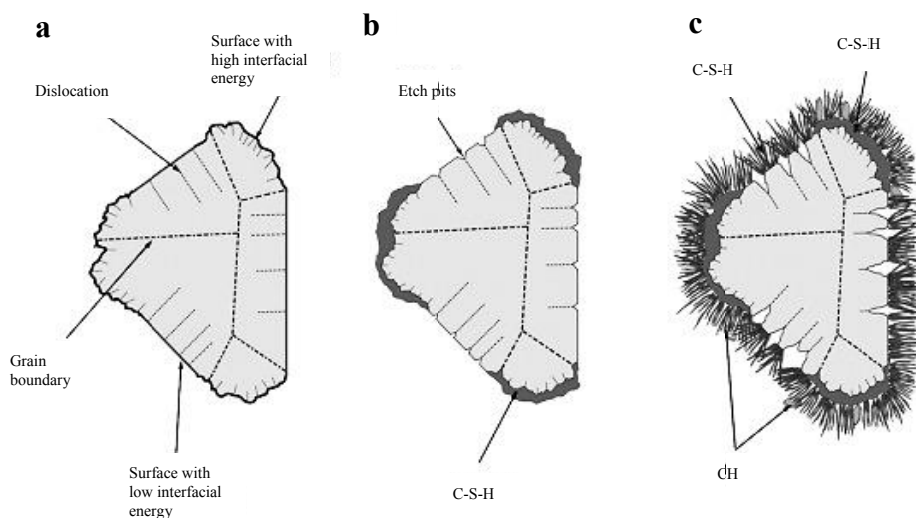


Figura I.1.10. Hidratación del C_3S ; a) partícula de C_3S anhidro; b) hidratación del C_3S y formación de C-S-H sin la presencia de una membrana continua; c) nucleación de portlandita y C-S-H [44].

Estos autores se basan en la teoría de Lasaga y Lüttge [45], en la que se define una reacción de disolución como una transferencia de materia entre una fase sólida y una líquida a través de la interfase existente entre ambas. Se considera que el proceso de disolución transcurre a través de una serie de reacciones elementales a través de las cuales se van liberando las unidades estructurales. Estas reacciones pueden ser descritas según la Teoría del Estado de Transición, en la que la velocidad de disolución global viene determinada por la velocidad de la etapa más lenta de todas, denominada etapa limitante, y cuya naturaleza está próxima tanto a los reactivos como a los productos.

Por lo tanto, estos autores han propuesto un mecanismo basado en reacciones elementales, como ruptura y formación de enlaces, y adsorción e incorporación de iones procedentes de la disolución, a los que se puede aplicar la Teoría del Estado de Transición.

En conclusión, durante más de 50 años se han llevado a cabo numerosas investigaciones en torno al estudio de la cinética de hidratación del C_3S , centrándose fundamentalmente en la etapa conocida como periodo de inducción. Esto ha permitido establecer las tres teorías descritas anteriormente. Sin embargo en la actualidad, la justificación de este periodo sigue siendo motivo de discusión, lo que implica que continúen las investigaciones en torno al análisis de esta etapa de aparente inactividad.

1.1.4.2. Hidratación del C_2S

La hidratación del silicato bicálcico está caracterizada por la formación de los mismos productos de hidratación que el C_3S , pero conlleva un desprendimiento de calor inferior y una menor fracción de portlandita precipitada (ver Ecuación [I.5]).

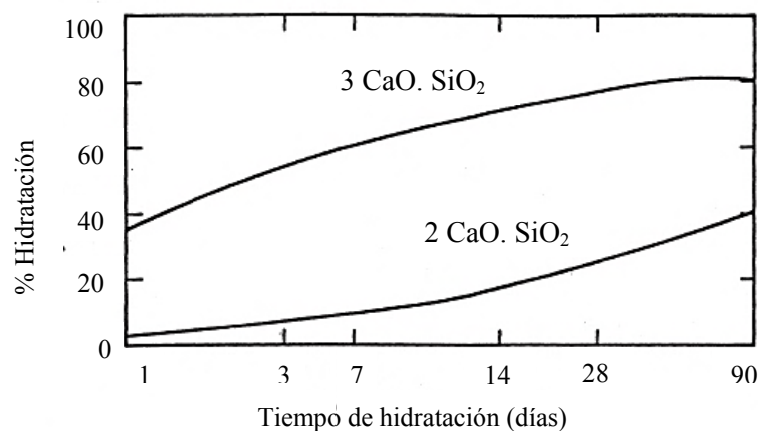


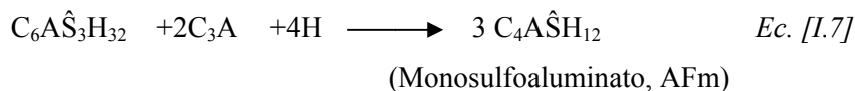
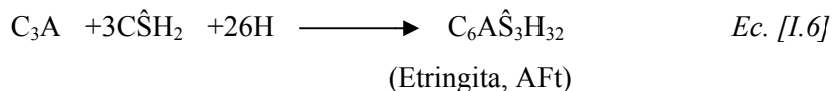
Figura I.1.11. Hidratación del C_3S y C_2S en función del tiempo [46].

Debido a que los átomos del C_2S se encuentran dispuestos en una estructura muy empaquetada, la reacción de hidratación del silicato bicálcico es más lenta que la del C_3S . El silicato tricálcico presenta una pobre coordinación de los átomos de calcio, lo que da lugar a la presencia de huecos en la red cristalina, justificando así sus propiedades hidráulicas. De esta forma mientras que la hidratación del C_3S se completa en torno a un año, la del C_2S es mucho más lenta pudiendo tardar varios años. Este silicato contribuye muy poco a las resistencias mecánicas del cemento Pórtland a edades cortas de curado (ver Figura I.1.11).

1.1.4.3. Hidratación del C_3A

De todas las fases mineralógicas que integran el clinker de cemento Pórtland el C_3A es la más reactiva frente al agua, y la que tiene una influencia mayor sobre la hidratación del cemento a primeras edades. Se considera que la reactividad del C_3A decrece a medida que aumenta el contenido de Na_2O en su estructura cristalina, siendo la fase cúbica más reactiva que la ortorrómbica, y esta a su vez más reactiva que la monoclinica [47].

Para retardar el proceso de hidratación del C_3A , y evitar la pérdida de trabajabilidad de la pasta, se añade una cierta cantidad de un regulador del fraguado, que generalmente es yeso. Los productos de reacción que precipitan durante la hidratación del aluminato tricálcico en presencia de yeso se describen en las siguientes ecuaciones (ver Ecuación [I.6] y [I.7]).



Existen numerosas teorías que analizan por qué el yeso disminuye la velocidad de hidratación del C_3A ampliando así el periodo de inducción. Estas teorías pueden dividirse en dos grupos: a) formación de una capa protectora mediante la formación de fases AFt o AFm en la superficie del C_3A [48-54]; b) adsorción de iones calcio y sulfato en centros activos del C_3A [55-58].

La formación de una capa protectora ha sido una teoría generalmente aceptada durante muchos años, sin embargo, investigaciones posteriores sugieren que la morfología de la etringita no puede proporcionar una barrera de protección que dificulte la continuidad en la hidratación del C_3A [55].

Del mismo modo, las fases AFm tampoco pueden ser las responsables del retraso en la hidratación del C_3A , ya que estas fases hidratadas no se observan en presencia de $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$, a pesar de que disminuye la velocidad de hidratación, y sin embargo se detectan tras la hidratación del aluminato tricálcico en ausencia de sulfatos [56,58].

En 2007 Minard y col [56], en su estudio sobre los mecanismos y parámetros que controlan la reactividad del C_3A en presencia de yeso, observaron la precipitación de dos tipos de hidratos: etringita y fases AFm. Ambos compuestos precipitan al inicio de la hidratación del C_3A , y el porcentaje en el que se encuentran está directamente relacionado con la superficie específica del aluminato tricálcico. Concluyeron que ninguno de estos productos de hidratación constituye una barrera que dificulta la continuidad en la hidratación del C_3A , siendo la adsorción de los iones sulfato sobre la superficie del C_3A los responsables del retraso observado en la hidratación de este aluminato cálcico. Posteriormente en 2012, Quennoz y col. [59] observaron que, efectivamente, la hidratación del C_3A en presencia de sulfatos está controlada por la adsorción de los iones sulfato en la superficie del aluminato.

1.1.4.4. Hidratación del C_4AF

La actividad hidráulica del C_4AF varía en función de la composición y la relación Al/Fe, disminuyendo dicha actividad con el aumento del hierro en la estructura [60]. La cinética de hidratación del C_4AF es rápida y se ve ralentizada en presencia de yeso. Los productos formados en su hidratación son similares a los que precipitan tras la hidratación del C_3A , sin embargo, existe cierta controversia sobre la cantidad de hierro que se puede incorporar en las fases hidratadas [61-64].

Por tanto, en la hidratación de cemento Pórtland se generan como productos principales de hidratación cantidades variables de gel C-S-H, portlandita y sulfoaluminatos cálcicos hidratados (etringita y/o monosulfoaluminato de calcio). Dada la importancia que tiene el gel C-S-H en la hidratación del cemento Pórtland y en su desarrollo mecánico resistente, a continuación se describen con más detalle algunas de las características principales que definen a este silicato cálcico hidratado.

1.1.5. Estructura del gel C-S-H

El gel C-S-H es el principal producto de hidratación del cemento Pórtland. Taylor [1] sugirió que el gel C-S-H formado a partir de la hidratación del C_3S contiene dos clases de estructuras locales, una de las cuales estaría relacionada con la tobermorita 1.4 nm y la otra con la jennita.

La tobermorita presenta una estructura tipo Dreierketten [1,65], donde los tetraedros de sílice se repiten a intervalos de tres o cuatro unidades a ambos lados de una lámina central de Ca-O. Dos tetraedros de silicio (llamados par tetraédrico) comparten dos oxígenos con la lámina de CaO, mientras que un tercero (tetraedro puente) comparte los oxígenos con el par tetraédrico. En el espacio interlaminar se sitúan las moléculas de agua y los átomos de calcio adicionales (ver Figura I.1.12). En la tobermorita la relación Ca/Si es de 0.83, pero este valor varía fácilmente en las formas menos cristalinas.

La jennita, al igual que la tobermorita, presenta una estructura basada en una capa central de CaO flanqueada por filas de silicatos (tipo Dreirketten), presentando también átomos de calcio y moléculas de agua entre las capas [65]. La principal diferencia entre ambas estructuras es la presencia de grupos OH^- sustituyendo a tetraedros de sílice en la cadena simple Dreirketten, lo cual origina una considerable ondulación de la capa de CaO.

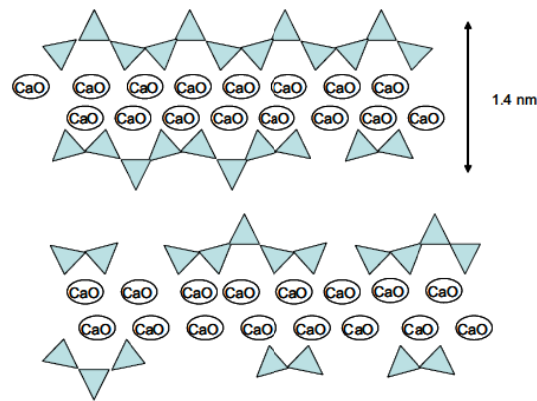


Figura I.1.12. Modelo estructural propuesto para el gel C-S-H [65]. Los espacios interlaminares están ocupados por átomos de calcio adicionales, grupos OH^- y moléculas de agua, los cuales no son representados en el modelo estructural.

Richardson y col. [66] propusieron un modelo del gel C-S-H similar al de Taylor, asumiendo que el aluminio podría sustituir al silicio en los tetraedros puente. El balance de cargas es posible por la incorporación de átomos de elementos alcalinos o de calcio entre capas. Este modelo fue posteriormente representado por Andersen y col. (ver Figura I.1.13) [67].

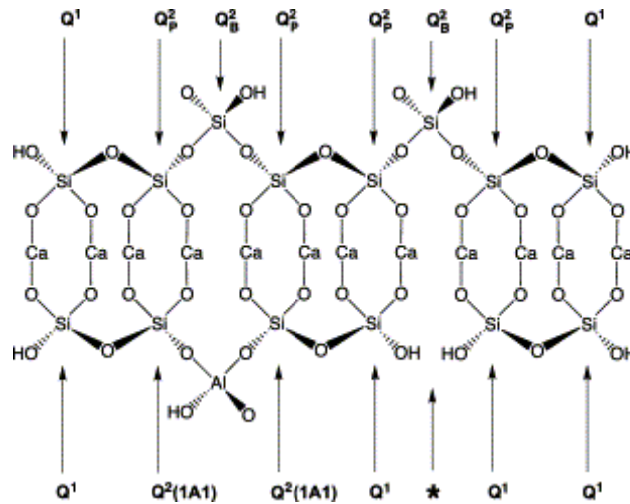


Figura I.1.13. Representación esquemática del modelo propuesto por Andersen y col. [67] donde un aluminio sustituye a un silicio.

Llegado este punto, es importante tener en cuenta que hasta el momento se han descrito brevemente los modelos de gel C-S-H en función de la estructura silicato tipo dreierkette, sin embargo, entre los granos de cemento anhidro y las fases hidratadas hay una red de poros de tamaño micrométrico o nanométrico. En función de la estructura porosa se han establecido varios modelos descriptivos de la configuración espacial del gel C-S-H, siendo el más importante el propuesto por H.M. Jennings [68].

En el modelo propuesto por Jennings-Tennis-Thomas [68-70] se habla del gel C-S-H formado en función de dos posibles empaquetamientos y densidades: alta densidad (HD) y baja densidad (LD). De acuerdo con este modelo las unidades más pequeñas son partículas tipo tobermorita o jennita. Estas unidades fundamentales se empaquetan juntas de forma irregular formando estructuras llamadas glóbulos, que a su vez son empaquetadas de nuevo para formar lo que se conoce como estructura del gel C-S-H LD y HD. Los espacios entre las unidades más pequeñas son análogos al espacio entre láminas de los modelos laminares, mientras que el espacio entre los glóbulos correspondería con la porosidad intrínseca del gel C-S-H, así como el espacio entre las partículas LD y HD estaría en función de los poros capilares en otros modelos.

Finalmente, respecto a la morfología del gel C-S-H, estudios realizados a través de SEM distinguen 4 tipos de morfologías: Tipo I en forma de agujas, observada sobre todo en la hidratación del C_3S ; Tipo II estructura reticulada, se forma a edades tempranas de hidratación; Tipo III y Tipo IV, ambas difíciles de diferenciar, se observan principalmente en pastas maduras y cuando el espacio libre disponible es pequeño. Otros estudios microestructurales a través de TEM/EDX han distinguido 5 tipos de morfologías: Tipo E, en forma globular; Tipo O en forma de láminas; Tipo 1 en forma de agujas; Tipo 3 en forma de fibras y Tipo 4 de forma no muy definida (ver Tabla I.1.1).

Tabla I.1.1. Cuadro- resumen de la microestructura y morfología del gel C-S-H.

<i>Designación microestructural</i>	<i>Designación morfológica</i>	
	SEM [71]	TEM[72]
“Outer product”	Tipo I, agujas Tipo II, reticular	Tipo E, globular Tipo O, láminas Tipo 1, agujas
“Inner product”	Tipo III Tipo IV	Tipo 3, fibras Tipo 4, indefinida

Generalmente se habla de dos tipos de microestructura del gel C-S-H, los denominados “inner product” y “outer product”. Ambos se localizan y desarrollan en los espacios ocupados por los granos de silicatos cálcicos anhidros, o en el exterior a estos, en el espacio intergranular [71].

I.1.6. Problemática medioambiental asociada a la fabricación del cemento Pórtland

Actualmente, y pese a que la fabricación de cemento Pórtland ha caído en España más de un 30 % durante los últimos años (ver Figura I.1.14), la producción de este conglomerante ha ido en aumento a nivel mundial, y continentes como Asia y África muestran un importante crecimiento en cuanto a la fabricación y consumo de cemento se refiere (ver Figura I.1.15) [73].

Por tanto, es importante tener en cuenta que la fabricación de cemento Pórtland conlleva ciertos “excesos energéticos”, ya que para producir el clínker se necesita alcanzar temperaturas superiores a los 1450 °C.

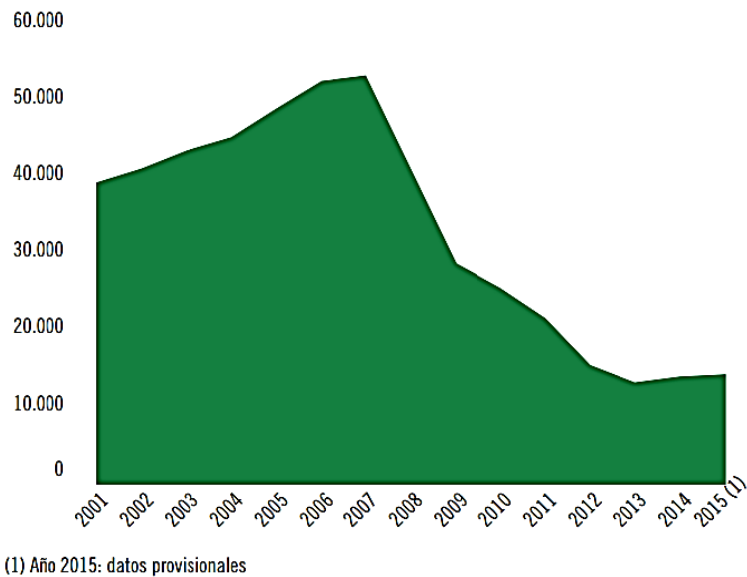


Figura I.1.14. Evolución de la producción de cemento gris en el sector cementero español (miles de toneladas). Años 2001-2015 [4].

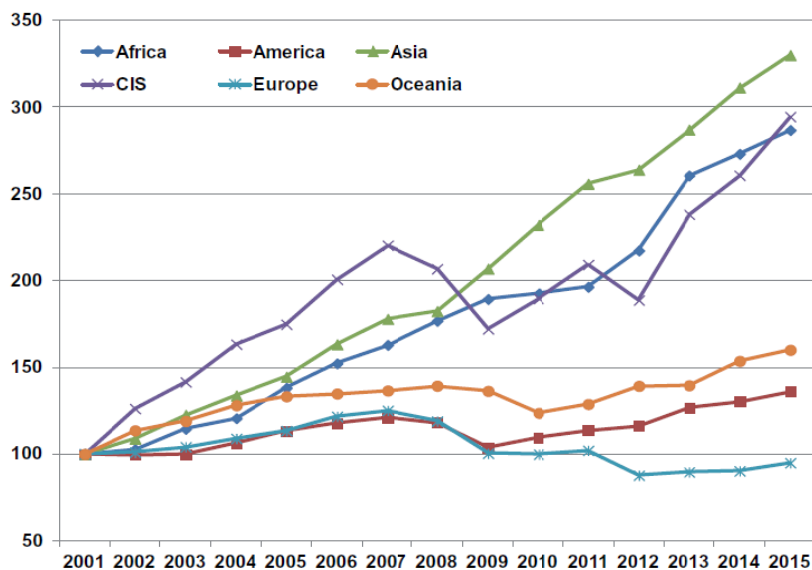


Figura I.1.15. Evolución anual de la producción del cemento a nivel mundial [73].

En general, la producción de cemento Pórtland se asocia hoy día a un conjunto de agresiones medioambientales, debido a que el suministro de materias primas ocasiona la destrucción de canteras naturales, y la fabricación del clínker da lugar a la emisión a la atmósfera de grandes cantidades diferentes gases de efecto invernadero (CO₂, NO_x, etc.).

Por tanto, durante los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones con el objetivo de establecer vías alternativas que permitan desarrollar cementos que precisen menos energía en su formación, degraden menos los entornos y emitan menos gases contaminantes a la atmósfera [74].

A continuación se enumeran algunas alternativas sostenibles, hoy día bajo el punto de vista del ámbito de la industria cementera y de la comunidad científica.

1.1.6.1. Combustibles alternativos

Los costes energéticos de combustible y energía eléctrica representan más del 30 % de los costes de fabricación. Por este motivo, la industria cementera ofrece una gran oportunidad en lo que concierne a la valorización de ciertos residuos considerados problemáticos para la sociedad, debido al impacto que supone su vertido al medio ambiente.

En 1999, en un estudio llevado a cabo en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc) [75], se emplearon clínkeres y cementos elaborados con combustibles convencionales y alternativos procedentes de varias fábricas españolas (harinas cárnicas, neumáticos troceados y una mezcla de harinas cárnicas y neumáticos). Se comprobó que los clínkeres fabricados con los combustibles alternativos no tenían diferencias significativas en su composición química, con relación a los correspondientes obtenidos utilizando combustibles convencionales. Los estudios realizados sobre los cementos permitieron comprobar que todos cumplían con la normativa vigente en relación a su demanda de agua, tiempos de fraguado, estabilidad de volumen y especificaciones químicas. Asimismo, no se observó ninguna alteración en el comportamiento mecánico resistente de los cementos por el tipo de combustible empleado durante la fabricación del clínker. A pesar de todo, aún se ignora gran parte de la trascendencia medioambiental que puede tener el uso de tanto residuo en los hornos de las cementeras.

1.1.6.2. Las adiciones al cemento Pórtland

Otra vía para preservar el medio ambiente, minimizando el consumo de recursos naturales, ahorrando energía y reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero es sustituir parte de clínker por materiales inorgánicos abundantes. Así, ciertos productos naturales y subproductos industriales se incorporan al cemento (generalmente en la etapa de molienda del clínker), ya que pueden reaccionar con el hidróxido cálcico producido en la hidratación de los silicatos cálcicos, y formar productos de reacción insolubles y de elevada estabilidad, o bien pueden reaccionar directamente con el agua y generar productos de reacción cohesivos [1].

Por otra parte, existen adiciones inertes cuya incorporación conlleva una serie de cambios o efectos físicos sobre el cemento, como un aumento de la trabajabilidad y retención del agua, disminución de la porosidad, reducción de la fisuración, etc. De hecho, las adiciones al cemento Pórtland son una práctica contemplada en la práctica totalidad de las normativas existentes sobre cementos [14,76].

1.1.6.3. Mineralizadores y fundentes

Los mineralizadores y/o fundentes se pueden incorporar al crudo con el objetivo de disminuir la energía empleada en la cocción del mismo, y en consecuencia reducir la cantidad de gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera [77-82].

Un mineralizador es una sustancia que modifica el campo de estabilidad de las fases en equilibrio tras una reacción que tiene lugar en estado sólido, dentro de la fase líquida, o en la interfase sólido-líquido; mientras que un fundente es toda sustancia capaz de rebajar la temperatura de formación de la fase líquida [78,79].

Aunque existen diferentes compuestos que pueden actuar como fundentes y mineralizadores: ZnO, CaCl₂, B₂O₃, etc [80,81], los más utilizados por sus propiedades son el CaF₂ y el CaSO₄ [82]. El efecto de la adición de fluorita (CaF₂) en la fabricación del clínker ha sido motivo de numerosos estudios, ya que permite reducir la temperatura de aparición de la fase líquida estimulando la formación de cristales de C₃S a temperaturas inferiores a 1250 °C [83-85]. La velocidad de difusión de iones Ca²⁺ se multiplica por 2.5 en presencia de 0.5 % de CaF₂ a la temperatura de 1350 °C, formándose además un 2 % adicional de fase líquida suplementaria [86]. Sin embargo, un porcentaje superior al 1.5 % desestabiliza la fase β-C₂S formándose γ-C₂S (fase hidráulicamente inactiva). Además, hay que tener en cuenta que el flúor puede presentar un efecto desfavorable en el fraguado del cemento [87].

Por su parte, el CaSO₄ también tiene un efecto fundente conocido, disminuyendo la temperatura de aparición de la fase líquida y alterando las características físico-químicas del fundido. Diversos autores coinciden en que la presencia de SO₃ previene, e incluso impide, la formación de C₃S favoreciendo la estabilidad de C₂S [88]. El SO₃ se incorpora a la estructura del silicato bicálcico modificando la red cristalina del β-C₂S y aumentando así sus propiedades hidráulicas. En los clínkeres obtenidos a partir de la adición de SO₃ no se observa la estabilización de las formas polimórficas de alta temperatura α, α' del C₂S [3].

La adición conjunta de CaF_2 y CaSO_4 (par mineralizador) presenta efectos distintos a los observados cuando ambos compuestos se incorporan de manera individual al crudo. La presencia del par mineralizador afecta muy significativamente al proceso de clinkerización, ya que favorece la reactividad del clinker, mejora la aptitud a la cocción de los crudos, disminuye la temperatura de formación de la fase líquida y mejora la estabilidad termodinámica del C_3S respecto al C_2S [89,90]. Diversos autores [91] han observado que tanto el F^- como el SO_4^{2-} disminuyen la tensión superficial y la viscosidad del líquido, de forma que la adición del par mineralizador $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4$ conlleva un aumento en la fluidez de la fase líquida. La eficacia del par mineralizador es máxima a $1340\text{ }^\circ\text{C}$ ya que la viscosidad del fundido disminuye aproximadamente un 43 %. Sin embargo, la efectividad es mínima a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ disminuyendo la viscosidad un 17 % [90].

En el sistema cuaternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ la presencia del par mineralizador provoca la formación de nuevas fases como la fluorellestadita. Este compuesto de estructura apatítica y gran estabilidad, responde a la siguiente fórmula: $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$. Su presencia indica la formación de una fase fundida a temperaturas sensiblemente inferiores a la temperatura del eutéctico cuaternario C-A-F-S [92]. Un líquido de composición similar a la fluorellestadita podría llegar a constituir el 100 % de la fase líquida del clinker, y por lo tanto sustituir completamente a la fase líquida tradicional (C_3A , C_4AF).

En el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$, la presencia de CaSO_4 favorece la formación de sulfoaluminato de calcio ($\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) y $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot \text{CaF}_2$ (ver Figura I.1.16). Mientras que en el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$, algunos autores indican que en presencia de C_3A se forma preferentemente $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot \text{CaF}_2$ antes que la fluorellestadita [90,92].

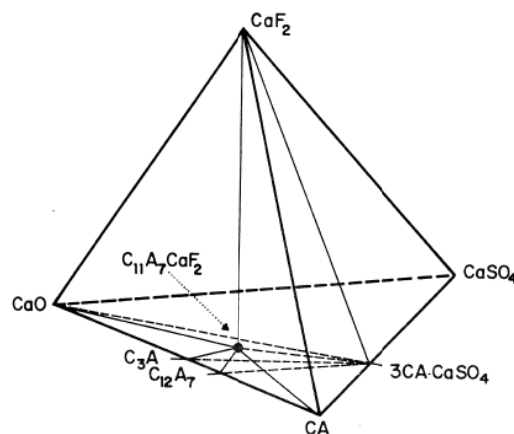


Figura I.1.16. Fases compatibles en estado sólido en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. [92].

La fluormayenita o $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ es un mineral isoestructural que pertenece al supergrupo de la mayenita ($C_{12}A_7$). Para el caso de la mayenita es más correcto escribir $C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$, ya que el OH puede ser sustituido por cloruros, fluoruros o incluso oxígeno [93,94] (ver Figura I.1.17) [95,96].

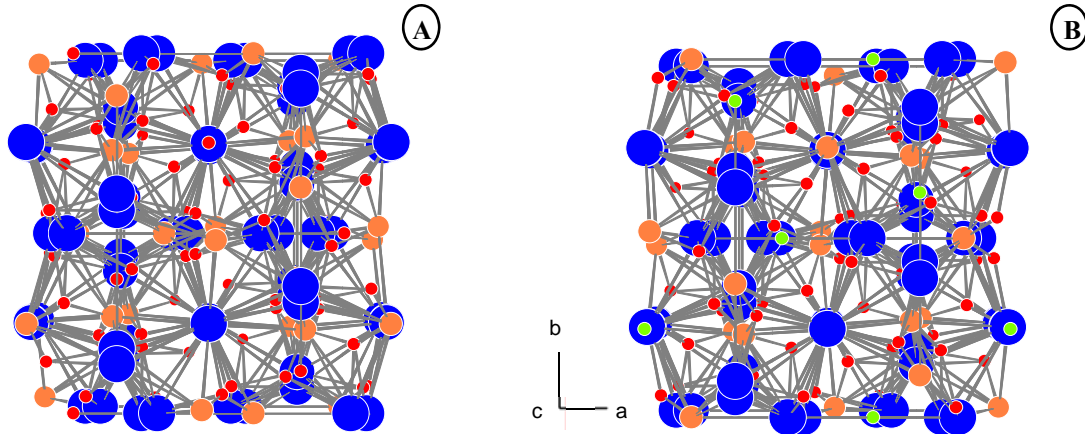


Figura I.1.17. A) Estructura cristalográfica del $C_{12}A_7$ en la dirección $[001]$ obtenida de la ficha ICSD 241000 [95]. B) Estructura cristalográfica del $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ en la dirección $[001]$ obtenida de la ficha ICSD 92042 [96]. Átomos de calcio en azul, aluminio naranja, oxígeno rojo. Figura original diseñada a partir del software Powder.

Vázquez y colaboradores [97-99] efectuaron diversas pruebas industriales a partir de ensayos previos realizados en el laboratorio y obtuvieron clínkeres mineralizados tecnológicamente válidos a temperaturas inferiores a 1400 °C. Las resistencias mecánicas que desarrollaron las probetas elaboradas con este nuevo cemento superaron un 10 % -12 % a las resistencias obtenidas con el cemento Pórtland tradicional.

1.1.6.4. Conglomerantes alternativos

Los conglomerantes alternativos están constituidos por diferentes tipos de materiales cementantes cuya producción implica una reducción en las emisiones de CO_2 , así como una disminución en el consumo energético. Los cementos beléticos, los cementos alcalinos y los cementos híbridos alcalinos son considerados conglomerantes alternativos al cemento Pórtland tradicional.

Dado que el objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral, como se verá más adelante, es elaborar un cemento híbrido “belético alcalino” compuesto por clínker belético mineralizado y cenizas volantes activadas alcalinamente, se considera necesario presentar, muy brevemente, un sencillo estado de conocimiento sobre los cementos beléticos, los cementos alcalinos, haciendo especial hincapié en la activación alcalina de las cenizas volantes, y los cementos híbridos.

I.2. CEMENTO PORTLAND BELÍTICO

El interés por los cementos belíticos nació a partir de la primera crisis energética de los años 70, siendo investigadores de países como Japón, India, China, Cuba, Polonia y Rusia los que destacaron por la gran cantidad de trabajos publicados sobre dichos cementos [100-105].

Los cementos belíticos presentan un grado de saturación de la cal inferior ($LSF \leq 90\%$) respecto al cemento Pórtland tradicional. En los cementos belíticos, la fase mineralógica principal es el C_2S , cuya estabilidad se encuentra aproximadamente unos 200 °C por debajo de la temperatura de formación del C_3S . Ambos hechos, llevan implícito un ahorro energético que se estima comprendido entre el 15 %-20 % [106,107].

El cemento belítico genera hormigones más durables que el cemento Pórtland ordinario, ya que lleva asociado una menor basicidad tras los procesos de hidratación; sin embargo, estos cementos son más difíciles de moler y su cinética de hidratación es lenta [107]. Para que los cementos belíticos sean más reactivos, y en consecuencia desarrollen resistencias suficientes a edades iniciales, los investigadores analizan su activación de varias formas. Éstas se describen a continuación.

I.2.1. Activación de la fase belita a través de métodos térmicos y químicos

La activación térmica del C_2S está relacionada con la velocidad de enfriamiento del clínker, pudiéndose estabilizar las formas polimórficas del C_2S , α y α' , en el rango térmico comprendido entre 300 °C y 900 °C. Diferentes estudios han concluido que la velocidad de enfriamiento juega un papel muy importante, no solo por la transformación polimórfica, sino también por el aumento de la superficie específica del C_2S , siendo por ello más reactivo [108].

Un cemento belítico con un LSF del 80 % desarrolla resistencias a compresión de aproximadamente 55 MPa a los 28 días de curado si la velocidad de enfriamiento desde 1350 °C a 700 °C es de 300 °C/min. Sin embargo, las resistencias a compresión disminuyen a 15 MP si el enfriamiento desde 1350 °C a 700 °C es más lento (100 °C/min) (ver Figura I.2.1) [108].

Por otra parte, la activación química de la belita consiste en conseguir distorsionar la estructura cristalina del C_2S mediante la incorporación de elementos externos (álcalis, SO_3 , P_2O_5 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , BaO , V_2O_5 , MgO , etc.), o estabilizar formas polimórficas de alta temperatura. Típicamente, los clínkeres belíticos contienen entre un 4 % y 6 % en peso de impurezas como disolución sólida [108].

La sustitución de SiO_4^{4-} por BO_4^{5-} , PO_4^{3-} , VO_4^3 , SO_4^{2-} , etc., está relacionada con una compensación de la carga, que se consigue mediante la incorporación de cargas positivas en posición intersticial, o bien eliminando SiO_4^{4-} de la estructura [109].

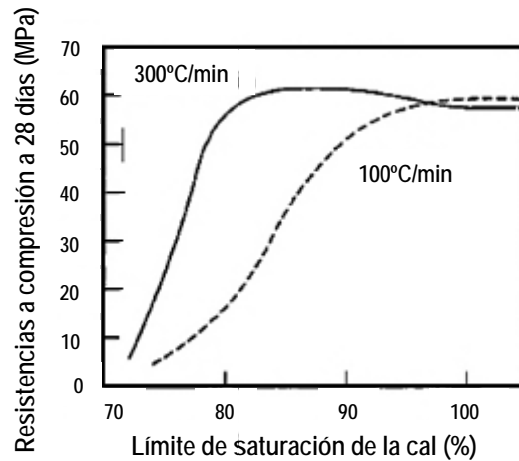


Figura I.2.1. Relación entre el grado de saturación de la cal, la velocidad de enfriamiento del clínker y el desarrollo mecánico resistente. Gráfica modificada de la siguiente cita bibliográfica [108].

Existen un conjunto de reglas que indican qué iones pueden sustituir al grupo SiO_4^{4-} ; estas reglas están relacionadas con el radio iónico (R), la relación carga/radio (C/R) y la capacidad de polarización de los iones incorporados en la estructura (C2/R) [110,111].

I.2.2. Incorporación de compuestos de elevada reactividad ($\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$)

La presencia conjunta de C_2S y sulfoaluminato de calcio ($\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) constituye una alternativa viable a la hora de obtener cementos belíticos más reactivos. Dependiendo del contenido de esta fase se establecen dos tipos de cementos belíticos.

- Cementos sulfobelíticos (SAB): aquellos en los que la fase predominante es la belita.
- Cementos de sulfoaluminato de calcio (CSAC): la fase mineralógica predominante es el sulfoaluminato de calcio o sal de Klein ($\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$).

Los cementos sulfobelíticos (SAB) se obtienen a partir de mezclas de calizas, cenizas volantes y yeso a 1200 °C-1250 °C. Su producción se puede considerar como un proceso medioambientalmente favorable, ya que se consigue reducir las emisiones de CO_2 hasta un 35 %. El clínker resultante es fácil de moler debido a su alta porosidad, lo que se traduce en un menor consumo eléctrico en el proceso de molienda.

Estos cementos se caracterizan porque presentan elevadas resistencias iniciales (35 MPa a 24 horas y 60 MPa a 28 días) y buena durabilidad en medios sulfáticos. El desarrollo inicial se atribuye a la rápida formación de etringita, mientras que el continuo desarrollo resistente se debe principalmente a la hidratación de la belita.

Recientemente, Lafarge ha patentado cementos SAB activados con un 30 % de $C_4A_3\hat{S}$ y las formas α de la belita estabilizadas por adición de Bórax [112].

Finalmente, los cementos CSAC están formados por una mezcla de $C_4A_3\hat{S}$ (35 %-70 %), belita y fase ferrítica rica en aluminio. Estos cementos se están fabricando en China desde hace dos décadas con una producción anual que supera el millón de toneladas/año. Entre otros autores, Quillin [113], Glasser y Zhang [114] han estudiado el comportamiento y las propiedades de estos cementos belíticos, concluyendo que desarrollan resistencias iniciales de 35 MPa-55 MPa a 1 día, y 55 MPa-70 MPa tras 28 días de hidratación.

I.3. CEMENTOS ALCALINOS

Los cementos alcalinos se basan en la activación alcalina de aluminosilicatos y se caracterizan fundamentalmente por presentar bajos contenidos de clínker, o ausencia total del mismo, y contener activadores sólidos o líquidos de naturaleza alcalina. Estos activadores, al mezclarlos con materiales silicoaluminosos de naturaleza amorfa o vítrea, fraguan y endurecen para dar lugar a un conglomerante con buenas propiedades mecánico-resistentes [115].

I.3.1. Activación alcalina de aluminosilicatos

El principio en el que se basa la activación alcalina fue propuesto en 1940 por Purdon [116], pero fue en los años 60 cuando Glukhovsky y colaboradores [117] desarrollaron los primeros cementos y hormigones de este tipo.

La activación alcalina es un proceso químico mediante el cual materiales de naturaleza silicoaluminosa, con configuración parcial o totalmente amorfa o vítrea, tras ser sometidos a la acción de un medio alcalino, y tras un proceso de curado, dan como resultado un material con buenas propiedades cementantes.

En función de la composición química de los materiales de partida se distinguen dos grandes grupos:

- Activación alcalina de materiales ricos en Si y Ca.

Este grupo está representado principalmente por las escorias vítreas de horno alto. La activación de escorias de horno alto tiene lugar en condiciones de alcalinidad relativamente suaves y es un proceso complejo, en el que se produce la destrucción inicial de la estructura vítrea de la escoria, seguido de un proceso de polimerización-cristalización de los productos de hidratación formados. El principal producto de hidratación que precipita tras llevar a cabo la activación alcalina de escorias es un gel aluminosilicato cálcico hidratado, gel C-A-S-H [118,119].

- Activación alcalina de materiales ricos en Si y Al.

Este segundo modelo de activación alcalina se centra en materiales con bajo contenido en CaO, como puede ser el metacaolín o las cenizas volantes tipo F (procedentes de las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible). En este caso se requieren condiciones más energéticas (disoluciones de elevada alcalinidad y temperaturas de curado entre 60-200 °C).

El producto principal que resulta de este proceso, y que es responsable de las buenas propiedades mecánicas, físicas y químicas que presentan estos materiales, es un gel silicoaluminoso alcalino con estructura tridimensional que, en el ámbito de la química del cemento, recibe el nombre de gel N-A-S-H ($x\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Como producto secundario de reacción en estos sistemas cristalizan zeolitas de distinta naturaleza [120-125].

A continuación se describen los fundamentos en los que se basan los mecanismos de reacción de la activación alcalina de materiales aluminosilícicos.

1.3.1.1. Mecanismos que regulan la activación alcalina de aluminosilicatos. Modelo de Glukovsky

El primer modelo para describir los mecanismos que regulan la activación alcalina de aluminosilicatos fue propuesto por Glukovsky en la década de los 50 [126]. Dicho modelo consta de tres etapas. Estas se describen a continuación.

Etapa de Destrucción – Coagulación

En el momento en el que los aluminosilicatos de partida entran en contacto con la disolución alcalina comienza a producirse la hidrólisis de los enlaces Al—O—Si y Si—O—Si; en ese instante, distintas especies de pequeño tamaño pasan del sólido de partida a la disolución que les rodea.

En medios fuertemente alcalinos, el Al^{3+} (aq.) se encuentra casi exclusivamente tetraédricamente coordinado y bajo la forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, mientras que el Si^{4+} posee una mayor carga y un menor radio que el Al^{3+} , por lo que presenta un carácter más ácido. Esto hace que a diferencia del $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) se encuentre desprotonado en medio básico $(\text{OH})_{4-x} \text{SiO}_x^{x-}$. El hecho de que el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ permanezca protonado, incluso en medios fuertemente alcalinos, favorece que forme parte de los procesos de condensación [127]. Finalmente, el catión M^+ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) procedente del activador alcalino empleado, para generar un medio lo suficientemente básico, compensa la carga negativa de estas especies.

Etapa de Coagulación – Condensación

En esta etapa la cantidad de productos disgregados aumenta considerablemente, lo que provoca un mayor contacto entre los mismos y consecuentemente la formación de una estructura de coagulación. La cercanía entre las distintas especies favorece las reacciones de condensación, dando lugar a especies oligoméricas cada vez más grandes. Estas reacciones de condensación se ven muy favorecidas por el bajo contenido en agua presente en el sistema cementante.

Etapa de Condensación – Cristalización

En esta última etapa se suceden las reacciones de policondensación y aparecen en el sistema las primeras micropartículas. Estas micropartículas, al igual que las partículas de la fase sólida inicial que no han reaccionado, actúan como germen de cristalización, promoviendo la precipitación de los productos de reacción.

El modelo propuesto por Glukhovsky, junto con el desarrollo del conocimiento existente en torno al mecanismo por el cual transcurre la cristalización de zeolitas [128], y los avances en el empleo de técnicas como la resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN MAS) y la microscopía electrónica, han permitido explicar con mayor precisión el proceso de formación de estos polímeros inorgánicos alcalinos.

De este modo, distintos autores han propuesto nuevos modelos que se adaptan bien a las observaciones experimentales, y que profundizan en aspectos nanoestructurales de los productos de reacción [129-131].

1.3.1.2. Otros modelos que describen la activación alcalina de aluminosilicatos

Fernández – Jiménez y col. [132] y Palomo y col. [133] plantean un mecanismo de reacción para la activación alcalina de cenizas volantes que incluye las dos etapas controladoras de las reacciones de síntesis de zeolitas a partir de materiales silicoaluminosos en medio alcalino. En la Figura I.3.1 se representa el mecanismo por el cual transcurre el proceso de activación alcalina de un aluminosilicato con bajo contenido en calcio (como una ceniza volante tipo F).

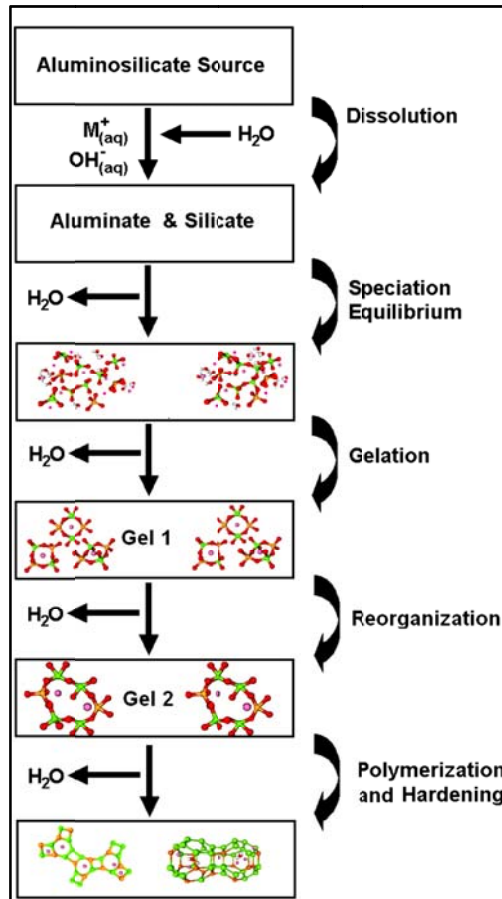


Figura I.3.1. Modelo conceptual de polimerización [122].

A continuación se describen estas etapas:

Etapa de Disolución

Los grupos hidroxilo provenientes de la disolución alcalina hidrolizan los enlaces Si—O—Al y Si—O—Si de la fase vítrea de la ceniza volante originando la aparición de especies iónicas en el medio de reacción. La carga negativa de las especies silicato y aluminato se compensa con los metales alcalinos M^+ ($M = Na, K$) de la disolución activadora. Estudios calorimétricos han demostrado que la disolución de la fase vítrea de la ceniza comienza tan pronto como entran en contacto la fase sólida con la disolución alcalina [120], si bien la velocidad con la que se hidroliza dicha fase está fuertemente condicionada por el pH del medio y la temperatura de curado.

Etapa de Polimerización

Las pequeñas moléculas resultantes de la hidrólisis del material de partida comienzan a aglutinarse y a condensar, dando lugar a moléculas de tamaño cada vez mayor que precipitan en forma de gel. El silicio y el aluminio están tetraédricamente coordinados con el oxígeno y distribuidos aleatoriamente, formando enlaces del tipo Si—O—Al y Si—O—Si mediante compartición de oxígeno, dando lugar a una estructura tridimensional en la que quedan huecos de tamaño suficiente para alojar los cationes metálicos (M^+), encargados de compensar la carga negativa derivada de la sustitución de un tetraedro de silicio por uno de aluminio.

Etapa de Crecimiento

En esta etapa se suceden las reacciones de polimerización, dando lugar a una estructura tridimensional compacta. Debido a la escasez de líquido en el sistema el progreso de esta etapa es muy lento. En esta etapa se determina la composición final del cemento obtenido, y es decisiva en cuanto a la microestructura y distribución de poros en el material. Estos factores son críticos en el desarrollo de las propiedades físicas de material resultante.

Para finalizar este apartado, y dada la importancia que tienen las cenizas volantes en la activación alcalina en general, y en esta Tesis en particular, a continuación se presenta de forma muy resumida información referente a este subproducto industrial.

I.3.2. Cenizas volantes

Las cenizas volantes son un subproducto industrial de las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible. En las centrales térmicas el carbón, previo a su utilización como combustible, es molido hasta quedar convertido en un polvo muy fino. Como consecuencia del proceso de combustión del carbón se forman una cenizas gruesas denominadas “Botton ash”, y otras cenizas mucho más finas que son arrastradas por los gases de combustión y recogidas en unos precipitadores para evitar que se dispersen por la atmósfera; estas cenizas son las denominadas cenizas volantes.

Las cenizas volantes presentan una morfología característica en forma de esferas huecas o rellenas de otras cenizas de menor tamaño (ver Figura I.3.2). Están formadas principalmente por una fase vítrea, y como fases cristalinas minoritarias se puede encontrar cuarzo (entre un 5 %-13 %), mullita (8 %-14 %) y magnetita (3 %-10 %) [120].

La Norma ASTM C 618 define dos tipos de cenizas volantes, F y C. Las cenizas de la clase F (contenido en $\text{CaO} \leq 10\%$) se producen por la calcinación de carbón antracítico o bituminoso, mientras que las cenizas de la clase C ($\% \text{CaO} \geq 10\%$) son aquellas producidas por la calcinación de carbón sub-bituminoso o lignito.

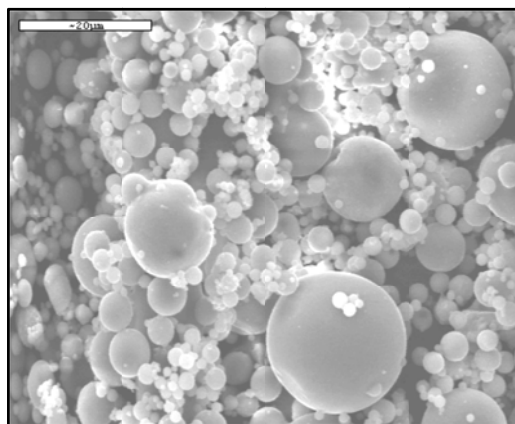


Figura I.3.2. Micrografía SEM de una ceniza volante tipo F [134].

Desde 1974 [135,136], pero fundamentalmente desde finales de los años 90 [137,138], algunos grupos de investigación han prestado especial atención a los sistemas cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes tipo F, observando no solo muy buenas propiedades mecánicas (60 MPa, tras 8 horas de curado térmico), sino también unas excelentes propiedades durables [139,140].

En la activación alcalina de cenizas volantes los parámetros que influyen notablemente en el proceso de activación son: la composición físico-química de la ceniza, el contenido de vidrio, el pH, las condiciones de curado y el activador alcalino empleado. A continuación se describen algunos de los efectos de estos parámetros.

1.3.2.1. Características físico-químicas

Respecto a las características físico-químicas, Fernández-Jiménez y Palomo [120] después de realizar un estudio exhaustivo con un amplio número de cenizas, concluyeron que las características que deben presentar las cenizas volantes tipo F para poder ser utilizadas con buenos resultados en la elaboración de cementos alcalinos son las siguientes:

- a) Porcentaje de inquemados $< 5 \%$;
- b) $[\text{Fe}_2\text{O}_3] \leq 10 \%$;
- c) $[\text{CaO}] \leq 10 \%$;
- d) $[\text{SiO}_2]$ reactiva $> 40 \%$
- e) [partículas $< 45 \mu\text{m}$] 80% - 90% ;
- f) Contenido en fase vítrea $> 50 \%$;
- g) Relación $[\text{SiO}_2]_{\text{reactivo}} / [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{reactivo}} \approx 1.6$ ó 2.2 .

1.3.2.2. pH y condiciones de curado

La solubilidad de las cenizas volantes varía considerablemente en función del pH de las disoluciones activadoras [137]. En medios ácidos la solubilidad es alta, pero los hidratos formados no son estables y no es posible la formación de una estructura cementante. Sin embargo, para pH básicos > 11 se consigue no solo la disolución del material, sino la formación de hidratos estables, incrementándose gradualmente las propiedades cementantes del material. Para lograr un rendimiento óptimo en el proceso de activación alcalina es necesario que el pH del sistema sea similar al que genera una disolución de NaOH 8M.

En cuanto a la influencia de la temperatura y el tiempo de curado, el incremento de la temperatura ($65 \text{ }^\circ\text{C} - 85 \text{ }^\circ\text{C}$) durante el proceso inicial de curado acelera considerablemente la velocidad de reacción de estos materiales, por lo que se denomina curado acelerado o activación térmica. Cuando la temperatura de reacción aumenta, el desarrollo de resistencias mecánicas también aumenta; sin embargo, existe un valor umbral a partir del cual el aumento de las resistencias mecánicas es más lento [134].

I.3.2.3. Activador alcalino

Como norma general los activadores alcalinos más empleados son compuestos alcalinos o alcalinotérreos del tipo:

- Hidróxidos (NaOH, KOH)
- Silicatos (Na_2SiO_3)
- Sales de ácido débil (Na_2CO_3)
- Sales de ácido fuerte (Na_2SO_4)

I.4. CEMENTOS HÍBRIDOS

Los cementos híbridos, también denominados cementos mixtos, constituyen un nuevo modelo que en la actualidad está siendo objeto de numerosas investigaciones, ya que al estar constituidos por la mezcla de distintos tipos de materiales cementantes se considera que pueden contribuir de manera notable a la reducción del factor clínker, al ahorro energético y a la conservación de los recursos naturales [141,142]. Además, estos cementos pueden llegar a desarrollar características y/o prestaciones similares o incluso mejores que las de los cementos Pórtland comunes (OPC).

Los cementos híbridos “alcalinos” están basados en la activación alcalina de mezclas de clínker Pórtland en baja proporción (o incluso escorias que aportan cierta cantidad de calcio), y aluminosilicatos de origen natural o industrial [115,134,135]. Obviamente, dada la amplitud composicional que puede llegar a tener un cemento híbrido “alcalino”, estos cementos pueden a su vez generar diversos subgrupos o clasificaciones entre los que merece la pena destacar los siguientes.

A) Activación alcalina de materiales con bajos contenidos en clínker de cemento Pórtland y un elevado porcentaje en adiciones minerales [115]. Algunos ejemplos de este caso serían: cemento+escoria; cemento+ceniza volante; cemento+escoria+ceniza volante.

B) Activación alcalina de mezclas que no contienen cemento Pórtland: escorias de horno alto+ceniza volante; escoria fosforosa +escoria de horno alto + ceniza volante; etc.

En ambos casos los geles cementantes que se forman son muy complejos y de hecho responden a mezclas de geles del tipo (C,N)-A-S-H y C-A-S-H. En este punto conviene recordar que mientras que el gel C-S-H es el principal producto de reacción que precipita tras la hidratación de un cemento Pórtland ordinario, los geles C-A-S-H y N-A-S-H precipitan cuando se lleva a cabo la activación alcalina de sistemas ricos en calcio y sílice (como las escorias de horno alto) y aluminio y silicio (como las cenizas volantes) respectivamente. Sin embargo en los cementos híbridos, la presencia conjunta de distintos tipos de materiales cementantes favorece la precipitación de diferentes tipos de geles. Estos geles no precipitan en estado puro, ya que su composición está fuertemente influenciada por las características del medio [141]. Por tanto, y teniendo en cuenta que los iones sodio y calcio compiten por la superficie cargada del gel, para el gel C-A-S-H la presencia de iones sodio en el medio favorece la precipitación de geles tipo (C,N)-A-S-H [118,143-145], mientras que en los geles N-A-S-H la presencia de calcio provoca la formación de geles tipo (N,C)-A-S-H [146].

La compatibilidad entre los distintos tipos de geles ha sido objeto de numerosas investigaciones. García-Lodeiro y colaboradores [146] observaron que en el gel N-A-S-H la presencia de calcio favorece la precipitación de gel (N,C)-A-S-H, pero solo es estable si el pH es < 12 . Cuando el pH aumenta (> 12) la presencia de calcio favorece la formación del gel C-A-S-H frente al gel N-A-S-H (ver Figura I.4.1). Estos mismos autores analizaron los productos de reacción en cementos híbridos basados en clínker/ceniza y clínker/escoria [147]. Observaron que si el sistema es rico en calcio se favorece la precipitación de gel C-A-S-H, mientras que un elevado contenido en silicio y aluminio estimula la precipitación conjunta de geles C-A-S-H y (N,C)-A-S-H. El análisis de pastas de cemento híbrido tras un año de hidratación reveló que los cambios composicionales en la estructura del gel no comprometen el comportamiento mecánico del material [141].

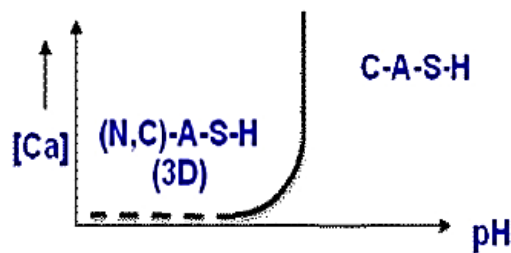


Figura I.4.1. Estabilidad del gel N-A-S-H en función del pH y la concentración de calcio [146].

Con el objetivo de conocer la cinética de hidratación de estos sistemas híbridos García-Lodeiro y colaboradores [148] analizaron el comportamiento calorimétrico de un cemento híbrido “alcalino” compuesto por un 30 % de cemento Pórtland y un 70 % de ceniza volante. Emplearon dos activadores alcalinos en la hidratación del cemento: Na_2CO_3 2M (pH=11.6) y una mezcla de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (pH=13.25). Los resultados obtenidos tras 72 horas de hidratación muestran que la cinética de hidratación se encuentra fuertemente influenciada por el activador alcalino empleado, afectando este hecho a la naturaleza de los productos de reacción que precipitan. La presencia de Na_2CO_3 2M retrasa la cinética de hidratación del cemento híbrido y favorece la precipitación de gel C-A-S-H respecto al gel (N,C)-A-S-H.

Por tanto los cementos híbridos “alcalinos” constituyen una alternativa interesante y real frente al cemento Pórtland tradicional, ya que en definitiva estamos hablando de conglomerantes de bajo impacto ambiental y por lo tanto de carácter más sostenible. Estos cementos plantean la posibilidad de llevar a cabo multitud de combinaciones posibles y utilizar la tecnología combinada de la activación alcalina con la hidratación normal de un cemento tradicional, lo que implica la necesidad de conocer en profundidad cada uno de los aspectos relativos a la hidratación de estos cementos, así como su microestructura, durabilidad, etc.

Llegado este punto, es importante hacer una mención especial a la enorme influencia que ejerce el activador alcalino en los procesos de activación alcalina, y lo importante que es llevar a cabo una elección correcta del activador a la hora de obtener resultados satisfactorios.

Por tanto, a continuación se definen los activadores alcalinos seleccionados en la presente Tesis Doctoral, y se describen las características principales de cada uno de ellos, así como su influencia en los procesos de activación alcalina.

I.5. ACTIVADORES ALCALINOS

Los activadores alcalinos son productos que, ya sea en estado líquido o sólido, son capaces de generar en el medio una basicidad lo suficientemente elevada como para hidrolizar satisfactoriamente los aluminosilicatos de partida, además de favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad, y promover consecuentemente la formación de una estructura compacta y mecánicamente resistente. Por lo tanto, el activador alcalino es un componente esencial en el proceso de activación alcalina de materiales.

Es fundamental destacar el papel importante que juegan tanto el catión como el anión del producto activador en los procesos de activación alcalina. Así, mientras que el catión tiene un efecto muy significativo en el desarrollo microestructural del gel prezeolítico formado y en la relación Si/Al de dicho gel [149], el anión ejerce su acción principal en el desarrollo de las reacciones “secundarias” que tienen lugar en los distintos sistemas [137].

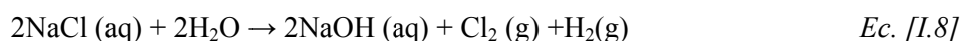
I. 5.1. Productos químicos empleados en esta investigación

Los activadores alcalinos que se describen a continuación se seleccionaron atendiendo a las siguientes variables: pH, abundancia natural del producto y parámetros económicos, ambientales y tecnológicos.

I. 5.1.1. Hidróxido de sodio (NaOH)

El hidróxido de sodio es una sustancia incolora e higroscópica que en contacto con el agua origina una reacción fuertemente exotérmica con una gran liberación de calor. En su mayor parte, el hidróxido sódico se consigue mediante la electrólisis cloro-álcali, sin embargo, también se puede obtener por caustificación de carbonato de sodio [150].

En la electrólisis cloro-álcali, el cloro y el hidróxido sódico se obtienen conjuntamente como productos principales a partir de la siguiente ecuación (ver Ecuación [I.8]). Sin embargo mediante caustificación, la obtención de NaOH se lleva a cabo calentando una solución de Na₂CO₃ con la cantidad correspondiente de cal apagada (hidróxido de calcio). De esta forma precipita el carbonato de calcio insoluble, permaneciendo el hidróxido de sodio en la disolución (ver Ecuación I.9)



El hidróxido sódico se puede emplear como acelerador en la hidratación del cemento Pórtland, pero las resistencias mecánicas se ven afectadas disminuyendo tras 7 días de hidratación [150]. Sin embargo, en los procesos de activación alcalina de aluminosilicatos, los iones OH⁻ procedentes de una disolución de NaOH tienen capacidad para romper los enlaces Si-O y Al-O de la superficie de los materiales, formando una capa de productos insolubles de naturaleza silicoaluminosa. Debido a que los enlaces Al-O son más fáciles de romper que los enlaces Si-O, los geles inicialmente formados son ricos en aluminio (ver Figura I.5.1, gel 1).

Posteriormente, estos geles evolucionan y se van enriqueciendo en silicio (gel 2), aumentando sus prestaciones mecánicas resistentes como resultado de la incorporación de Si en el sistema [138].

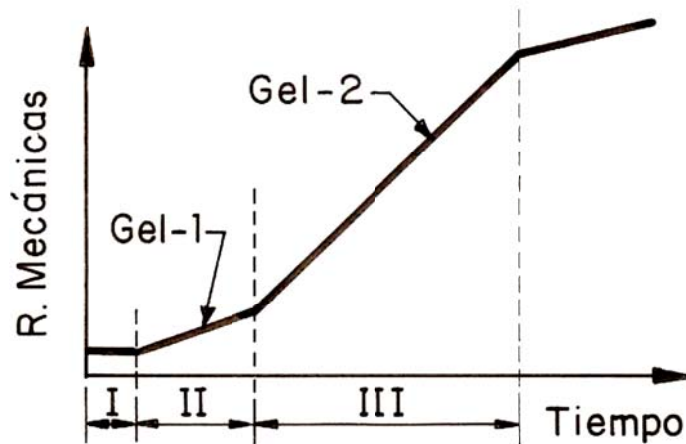


Figura I.5.1. Descripción esquemática de la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de reacción en función de la composición química del gel [138].

Debido a que el grado de hidrólisis de los aluminosilicatos aumenta con el pH de la disolución, para lograr un rendimiento óptimo en los procesos de activación alcalina es necesario que el pH del sistema sea similar al que genera una disolución de NaOH 8M; es decir un pH claramente superior a 14 [151].

A pesar de que normalmente se considera que la escala de pH oscila entre 1 y 14, es importante destacar que el valor de pH de algunas disoluciones puede ser menor que 1 o mayor que 14. Esto sucede si el valor de la concentración de $[H^+]$ en disolución es mayor que 1M o menor que 10^{-14} M respectivamente (por ejemplo 10 M ó $1 \cdot 10^{-15}$ M).

En resumen, la concentración molar de la disolución de hidróxido sódico seleccionada para llevar a cabo los ensayos de hidratación de las fases minerales estudiadas en la presente Tesis Doctoral fue 8M, ya que dicha concentración proporciona el nivel de pH adecuado (>14) para estimular el desarrollo de las reacciones químicas que constituyen los procesos de activación alcalina.

Por tanto, se entiende fácilmente que el nivel de pH que proporciona una disolución de NaOH 8M es más que suficiente para activar la fracción silicoaluminosa del cemento híbrido “belítico alcalino”. Sin embargo, también es importante tener en cuenta que el NaOH es un producto caro (300 €/tonelada) para aplicar en un sector cementero donde las materias primas suelen tener precios mucho más bajos.

Además, y dado que en ningún momento se puede pasar por alto el objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral: **diseñar y producir industrialmente un cemento híbrido “belítico alcalino”**, a día de hoy es impensable fabricar un cemento que deba ser hidratado con una disolución química, ya que además del elevado coste económico se infringirían las más elementales normas de simplicidad en la ejecución de las obras; asimismo, el empleo de una disolución de elevada alcalinidad supone un riesgo en la seguridad de los trabajadores. Tampoco es factible pensar en la incorporación a la mezcla cementosa de NaOH en forma sólida (lentejas, escamas, etc.); la higroscopicidad de este producto pondría en riesgo de hidratación permanente al cemento antes de llegar a su destino en la obra. Además, el uso del hidróxido sódico implica dejar atrás una elevada huella de carbono, lo que le conferiría un carácter agresivo con el medio ambiente a cualquier material cementante que lo incorporase en su proceso de fabricación.

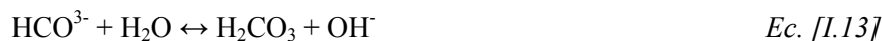
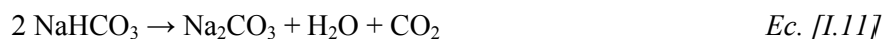
Finalmente y no menos importante, es que el tipo de cemento mixto (híbrido “belítico alcalino”) que se busca desarrollar en esta investigación contiene una fracción de clínker belítico, es decir un componente que incorpora una cantidad de calcio, y no hay que olvidar que el calcio es muy insoluble en medios con elevados niveles de alcalinidad. Este hecho puede resultar negativo para la hidratación de esa fracción de clínker belítico si durante la misma se mantienen de forma prolongada niveles de pH muy elevados.

En resumen, el hidróxido sódico se ha empleado en la Tesis Doctoral como un activador de referencia pero nunca pensando en su empleo en la fase de desarrollo industrial. En este sentido este producto es muy útil, porque al mismo tiempo que garantiza la existencia de elevados niveles de pH (consecuentemente puede dar una idea del comportamiento individual de las fases del clínker belítico en este medio), no genera reacciones químicas secundarias de difícil estudio y con posibilidades de interferir en los resultados deseados.

1.5.1.2. Carbonato de sodio (Na_2CO_3)

El carbonato de sodio es una sal blanca y translúcida que puede encontrarse en la naturaleza u obtenerse de forma artificial mediante el proceso Solvay. Este proceso se basa en la obtención de $NaHCO_3$, y su posterior descomposición térmica a Na_2CO_3 (ver Ecuaciones [I.10 y I.11]) [152].

Las disoluciones acuosas de carbonato sódico proporcionan un pH alcalino en el sistema (pH~12). Esto se debe al fenómeno de hidrólisis representado en las siguientes ecuaciones (ver Ecuaciones [I.12] y [I.13]).



El empleo de carbonatos en la activación alcalina de aluminosilicatos ha sido objeto de numerosas investigaciones [153,154]. Sin embargo, este activador genera una estructura cementosa más porosa y menos compacta que la que genera el hidróxido sódico. Esto conlleva, como norma general, un desarrollo mecánico resistente inferior que en el caso de aluminosilicatos activados con NaOH.

Además, el carbonato sódico es también un producto caro (180 € /tonelada), teniendo en cuenta lo que habitualmente se paga por las materias primas que se emplean en la fabricación de los cementos para la construcción. Sin embargo, en este caso los precios de este producto pueden ser asumibles por la industria del cemento si se consigue que su dosificación no sea muy elevada en las formulaciones, y si se logra que este producto dote al cemento híbrido, objetivo de esta Tesis Doctoral, de unas propiedades tecnológicas beneficiosas.

Desde el punto de vista de la sostenibilidad, el carbonato sódico natural no genera huella de carbono, por lo que su uso en la fabricación de cemento podría ser considerado como muy favorable con el medio ambiente.

Además, el Na_2CO_3 puede ser empleado como activador alcalino en estado sólido. De esta forma, el activador se convierte simplemente en un componente más de la mezcla de productos sólidos que constituirá el cemento híbrido buscado en esta Tesis; siendo solo necesario mezclar dicho cemento con agua para que la pasta fragüe y endurezca como si de un cemento Pórtland se tratara.

Por todas estas razones, en esta Tesis Doctoral se evalúa el comportamiento de este activador alcalino en estado sólido, incorporando un 4% en peso de Na_2CO_3 sobre el material sometido a estudio.

I. 5.1 .3. Sulfato de sodio (Na_2SO_4)

El sulfato de sodio es una sustancia incolora, cristalina y soluble en agua. Se encuentra en la naturaleza en forma de distintos minerales, siendo los más frecuentes la thenardita (Na_2SO_4) y la mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

El sulfato sódico es nuevamente un producto caro (80 €/tonelada) cuando se compara con las materias primas de uso habitual en el sector de los cementos, pero al igual que ocurre con el carbonato sódico su precio puede ser rentable si su dosificación en las formulaciones de los cementos no sobrepasa determinados límites, y si obviamente se consigue que este producto confiera al cemento unas propiedades tecnológicas y unas características de sostenibilidad ventajosas respecto al cemento Pórtland tradicional.

Criado y colaboradores [155] analizaron la influencia del Na_2SO en el proceso de activación alcalina de cenizas volantes. A pesar de que el pH que genera una disolución de este producto no es elevado (7.62), su empleo se planteó por ser un producto considerado como un promotor en las reacciones de activación. Los resultados obtenidos por estos autores indican que las resistencias mecánicas y el grado de reacción disminuyen tras 7 días de hidratación, mientras que su presencia no afecta a la naturaleza de los productos de reacción que precipitan durante el proceso de activación alcalina.

Sin embargo, Donatello y colaboradores [156] en su estudio sobre la hidratación de un cemento híbrido basado en la mezcla de ceniza volante (~ 80 %), clínker Pórtland (~20 %) y 4 % de Na_2SO_4 , observaron que la presencia de sulfato sódico constituye una interesante reserva alcalina que activa a la ceniza volante sin afectar negativamente a la hidratación del clínker Pórtland. Dichos autores observaron que en presencia de Na_2SO_4 los tiempos de fraguado del cemento híbrido son más cortos. Por otra parte, la hidratación del C_3S se ve favorecida, lo que implica un aumento en el desarrollo mecánico- resistente de las pastas investigadas respecto a la hidratación del cemento híbrido en presencia de Ca_2SO_4 .

Por tanto, en la presente Tesis Doctoral se planteó utilizar el sulfato de sodio como activador alcalino en la misma concentración (4 %), y en estado sólido como en el caso del Na_2CO_3 .

I. 5.2. Sinergia de las reacciones químicas y su efecto sobre el pH

En esta Tesis se evalúa por tanto el empleo de tres productos químicos (además del agua que actuará siempre como medio de hidratación) cuyos valores de pH oscilan entre 7 y > 14 (ver Tabla I.5.1).

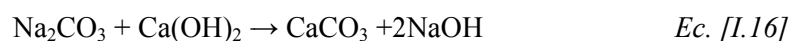
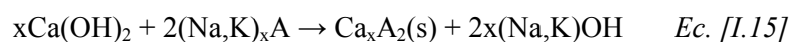
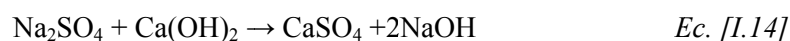
Tabla I.5.1. Medios de hidratación y pH.

Medio	agua	4 % Na ₂ SO ₄	4 % Na ₂ CO ₃	NaOH 8M
pH	7	7.62	11.75	>14

En este punto conviene recordar que la incorporación de sales (Na₂CO₃, Na₂SO₄) en el proceso de hidratación del cemento puede generar una sinergia entre las diferentes reacciones que tienen lugar, provocando modificaciones de interés en el pH del medio.

Las sales son productos químicos que al disolverse en agua sufren el conocido fenómeno de hidrólisis, disociándose así en sus correspondientes aniones y cationes [157]. En términos generales se puede afirmar que cuando las sales no provienen de ácidos fuertes y bases fuertes, los iones formados reaccionan con el agua generando así cierto grado de acidez o alcalinidad en el sistema. Sin embargo, es posible que la hidrólisis de una sal neutra procedente de un ácido y una base fuerte, como es el caso del Na₂SO₄, también pueda alterar la alcalinidad del medio como consecuencia de una sinergia entre las diferentes reacciones que tienen lugar durante el proceso de hidratación.

En el caso concreto de la hidratación del cemento Pórtland, Justnes [158] analizó la influencia del Na₂SO₄ en un medio que contenía portlandita. Observaron que al mezclar 0.2 moles de CaO con 200 ml de agua el pH de la disolución era de 12.55, de acuerdo con la formación de portlandita, mientras que tras la incorporación de Na₂SO₄ el pH superaba los 13.2, confirmando así la veracidad de la siguiente expresión (ver Ecuación [I.14]).



Este mismo autor establece la siguiente ecuación general (ver Ecuación [I.15]) para sales que generan en su hidratación sales de calcio, cuya solubilidad está determinada por su correspondiente K_{ps} (ver Tabla I.5.2), de esta forma en función de la solubilidad de la sal de calcio la reacción transcurre con mayor o menor rapidez [159].

Tabla I.5.2. Producto de solubilidad y concentración de calcio en equilibrio para sales de calcio de composición general Ca_xA_2 ($A=$ anión) [159].

x	A	K_{sp}	$[Ca^{2+}]$ (mM)
1	F ⁻	5.3×10^{-9}	1.1
2	CO ₃ ²⁻	2.8×10^{-9}	0.053
2	SO ₄ ²⁻	9.1×10^{-6}	3.0
3	PO ₄ ³⁻	2.0×10^{-29}	0.019
4	OH ⁻	5.5×10^{-6}	11.1

Teniendo en cuenta estas consideraciones el empleo de sales de carácter inicialmente neutro constituye en realidad una alternativa interesante en el proceso de activación alcalina de los cementos híbridos. En otras palabras, con el empleo de este tipo de sales se suprimen las limitaciones tecnológicas derivadas del manejo de soluciones alcalinas, como es el caso del NaOH, y se evita el efecto negativo que supone para el cemento Pórtland el contacto prolongado en el tiempo con soluciones de elevada alcalinidad y desde los primeros instantes de la hidratación. Todo ello con independencia del ahorro económico y los beneficios ambientales que supone el uso de productos naturales abundantes.

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

El objetivo fundamental planteado en la presente Tesis Doctoral fue **desarrollar un cemento híbrido “belítico-alkalino” que pudiera ser fabricado a nivel industrial como un conglomerante alternativo al cemento Pórtland tradicional.**

Para alcanzar el objetivo fundamental propuesto, el proceso experimental de esta Tesis Doctoral se diseñó en torno a tres etapas o fases de trabajo, cada una de las cuales incorporaba sus propios objetivos específicos que acompañan al objetivo fundamental descrito anteriormente. A continuación se citan las tres etapas de trabajo y los objetivos específicos correspondientes:

Etapa 1. Estudio del comportamiento de fases sintéticas en medios alcalinos.

El objetivo específico de esta etapa de trabajo era analizar en profundidad la evolución de la hidratación de algunas fases del clínker en medios con distintos niveles de alcalinidad.

Etapa 2. Desarrollo tecnológico de un cemento híbrido “belítico-alkalino”.

El objetivo específico de esta segunda etapa fue el de establecer una base tecnológica que permitiera producir un cemento belítico que incorporara cenizas volantes en su composición, y que se comportara de acuerdo a los requisitos técnicos exigidos hoy día a los conglomerantes de uso habitual en la construcción.

Etapa 3. Diseño de materiales cementantes sostenibles.

El objetivo específico de esta etapa del trabajo se consideró que debía de abordarse en un contexto transversal, apareciendo por tanto descrito a lo largo de la Tesis, y permitiendo afrontar el futuro de la producción de los materiales cementantes desde el punto de vista de la sostenibilidad. Por tanto, la componente ambiental de esta última etapa de trabajo se relaciona con el empleo de mineralizadores y fundentes para producir clínkeres de bajo consumo energético, así como con el uso de subproductos industriales para generar cementos “verdes”, y sales naturales como productos activadores de mínimo impacto ambiental, y económico y nulo impacto en la salud humana.

En resumen, con el objetivo fundamental planteado y los objetivos específicos complementarios se consideró que se podría contribuir a generar un nuevo conocimiento que, una vez transformado en desarrollo tecnológico, podría ayudar a garantizar la sostenibilidad del sector cementero.

III. EXPERIMENTAL

III. EXPERIMENTAL

III.1. SÍNTESIS DE FASES MINERALÓGICAS PURAS: C₃A, C₄A₃Ŝ, C₃S Y C₂S	47
III.2. MATERIALES DE PARTIDA. ELABORACIÓN DE CRUDOS Y TRATAMIENTO TÉRMICO	48
III.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	51
III.3.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	51
III.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)	51
III.3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	52
III.3.4. Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos (RMN-MAS).....	53
III.3.5. Microscopía Óptica de luz reflejada.....	55
III.3.6. Microscopía Electrónica y espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	56
III.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	57
III.3.8. Calorimetría de conducción isoterma.....	57
III.3.9. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).....	58
III.3.10. Granulometría de Difracción por Rayos Láser.....	58
III.4. ENSAYOS QUÍMICOS DE MATERIALES	59
III.4.1. Determinación del contenido en fase vítrea por ataque ácido	59
III.4.2. Determinación del porcentaje de SiO ₂ reactivo.....	60
III.4.3. Determinación química de la cal libre por el método del etilenglicol	60
III.4.4. Método de separación química con metanol y ácido salicílico	60

III.5. METODOLOGÍA DE TRABAJO. PREPARACIÓN DE PROBETAS. ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS	61
III.3.1. Elaboración de probetas de pasta.....	61
III.3.1. Elaboración de probetas de mortero	61
III.3.1. Determinación de resistencias mecánicas.....	62
III.3.1. Determinación de los tiempos de fraguado	62

III. EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe de forma detallada la metodología empleada para llevar a cabo la síntesis de las fases minerales empleadas en esta Tesis, así como la preparación de los crudos y clínkeres elaborados a partir de las materias primas seleccionadas. Del mismo modo se detallan el conjunto de técnicas y ensayos físicos, químicos y mecánicos empleados en la caracterización de los materiales. Finalmente, se presenta la metodología utilizada en la elaboración de pastas y morteros.

III.1. SÍNTESIS DE FASES MINERALÓGICAS PURAS: C_3A , $C_4A_3\hat{S}$, C_3S y C_2S

Las muestras sintéticas cuyo empleo se describe y justifica en los Capítulos IV y V de la presente Tesis Doctoral se elaboraron a través del método de reacción en estado sólido [1,2]. Los reactivos de laboratorio empleados se definen a continuación: $CaCO_3$ (Merck) como fuente de CaO ; Al_2O_3 (Panreac) como fuente de Al_2O_3 ; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Panreac) como fuente de SO_3 , y Si_2O (Panreac) como fuente de Si_2O . Una vez pesadas las cantidades correspondientes de cada una de las mezclas estequiométricas, cada muestra permaneció durante una hora en una homogeneizadora para sólidos. El proceso de homogeneización terminó mediante la mezcla del sólido con etanol (suspensión líquida que se agitó durante 30 segundos). El etanol se eliminó posteriormente mediante calor con lámpara de infrarrojo.

Antes de proceder a la síntesis propiamente dicha, se llevó a cabo la descarbonatación de la mezcla de reactivos introduciendo cada muestra en el interior de un horno eléctrico a la temperatura de 1000 °C durante 3 horas.

Finalmente, la síntesis de las fases seleccionadas culminó (previa elaboración de pastillas cilíndricas de 6 cm de diámetro y 50 g de peso), haciendo reaccionar a la mezcla sólida a la temperatura indicada en la Tabla III.1.1, durante un tiempo de permanencia en el interior del horno establecido entre 2 horas y 30 horas.

En el caso concreto del silicato bicálcico hay que tener en cuenta que el polimorfo β - C_2S puede sufrir una transformación hacia la forma γ - C_2S (hidráulicamente inerte) durante el proceso de enfriamiento, por lo que se estableció una estrategia de síntesis que no permitiese esta transformación (al menos que la evitase en la medida de lo posible). Para ello, la mezcla estequiométrica de CaO y SiO_2 se molió en un molino de ágata; de esta forma se consigue que las partículas de C_2S sean muy pequeñas; esto, unido a un enfriamiento rápido, evita de forma eficaz la transformación polimórfica no deseada.

Una vez concluido el procedimiento de síntesis de cada una de las fases, estas se molieron de forma manual en un mortero de ágata y se tamizaron hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 45 μm . Para conocer el grado de pureza de las muestras sintetizadas todas ellas se analizaron por DRX aplicando el Método de Rietveld [3]. Adicionalmente, las muestras se caracterizaron mediante DRX, FTIR, ^{29}Si RMN MAS o ^{27}Al RMN MAS y SEM/EDX.

Tabla III.1.1. Tiempo (horas) y temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de síntesis de las fases del clínker.

<i>Fases del clínker</i>	<i>T ($^{\circ}\text{C}$) síntesis</i>	<i>Tiempo de permanencia en el interior del horno (horas)</i>
C_3S	1450	30
C_2S	1200	3
C_3A	1430	14
$\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$	1350	2

III. 2. MATERIALES DE PARTIDA. ELABORACIÓN DE CRUDOS Y TRATAMIENTO TÉRMICO

Todos los materiales empleados para llevar a cabo la preparación de los crudos descritos en el Capítulo VI fueron proporcionados por CIMPOR (Cimentos Portugueses).

Los materiales de trabajo se enumeran a continuación:

- Caliza.
- Pizarra.
- Yeso.
- Fluorita.
- Ceniza volante.

Antes de proceder con la elaboración de los crudos se llevó a cabo la caracterización de todos los materiales de trabajo. Para ello se emplearon algunas de las Técnicas Instrumentales descritas en el Apartado III. 3. Los resultados obtenidos se muestran en el Capítulo VI.

Los crudos se dosificaron empleando el complemento Solver (programa de complemento de Microsoft Office Excel). Solver forma parte de una serie de comandos denominados herramientas de análisis que permite encontrar un valor óptimo (mínimo o máximo) para una fórmula determinada.

Este complemento trabaja con un grupo de celdas llamadas celdas de decisión variable. Estas participan en el cómputo de fórmulas entre las celdas objetivo y de restricción. Por lo tanto, con dicho programa y a partir de una hoja de cálculo diseñada previamente en Excel, donde se incluye la composición química de los materiales de trabajo y las ecuaciones de Bogue, se puede llevar a cabo la dosificación del crudo deseado, atendiendo tanto a la composición mineralógica del clínker final como a los módulos silícico, de fundentes, y al grado de saturación de la cal.

Durante el proceso de elaboración de los crudos, una vez pesadas las cantidades correspondientes de cada una de las materias primas, las mezclas se mantuvieron durante una hora en la homogeneizadora “túrbula” para sólidos. Posteriormente, y de forma adicional, se homogeneizaron en una suspensión líquida durante 30 segundos utilizando etanol como medio dispersante. El exceso de etanol se eliminó mediante calor con lámpara de infrarrojo.

Con el objetivo de estimular la reactividad, la proximidad entre las partículas se forzó mediante presión. Para ello se elaboraron pastillas cilíndricas de 50 gramos aproximadamente. Finalmente, las pastillas se colocaron en bandejas de platino y se procedió con el proceso de clinkerización (ver Figura III.2.1). Una vez finalizado el tiempo de permanencia en el interior del horno, los clínkeres se molieron y tamizaron (tamaño de partícula inferior a 45 μm), para posteriormente llevar a cabo su caracterización.



Figura III.2.1. Proceso de elaboración del crudo y clinkerización.

III. 3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Para llevar a cabo la caracterización química, física, mineralógica y microestructural de todas las muestras anhidras e hidratadas estudiadas en esta Tesis Doctoral se utilizaron las siguientes técnicas instrumentales.

III. 3.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Esta técnica se empleó para determinar la composición de las materias primas, ya que permite conocer la composición química elemental de una sustancia.

El equipo utilizado fue un espectrómetro Bruker S8 Tiger, con un tubo de rayos X con ánodo de Rh, y set de cristales LIF (220), LIF (200), PE, XS-55 y software SUPER-Q-MANAGER (ver Figura III.3.1). La composición de los materiales se expresa en forma de óxidos de los elementos mayoritarios. Las muestras se analizaron en algunos casos en perla y en otros en polvo. Para poder llevar a cabo dicho análisis primero se determinó la pérdida al fuego de cada uno de los materiales entre 100 °C y 1000 °C. El análisis en perla se llevó a cabo sobre la muestra calcinada a 1000 °C.



Figura III.3.1. Equipo de Fluorescencia de Rayos X.

III. 3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X es un método no destructivo adecuado para la identificación de compuestos cristalinos o semicristalinos. Esta técnica fue empleada para determinar la composición mineralógica cualitativa y cuantitativa de las muestras analizadas.

Los registros de los difractogramas se realizaron en un equipo BRUKER modelo D8 ADVANCE que consta de un generador de alta tensión de 3 KW, un tubo de rayos X con ánodo de cobre (radiación Cu $K\alpha_{1,2}$ de 1.540 Å) que opera habitualmente a 40 Kv y 50 mA. Detector Lynxeye, que lleva una rendija antiscatter de 3 mm y un filtro de Ni K-beta (0.5 %), sin monocromador (no elimina $K\alpha_2$) (ver Figura III.3.2).



Figura III.3.2. Difractómetro de Rayos X.

El registro de las muestras se realizó en polvo. El análisis cualitativo se llevó a cabo empleando una rendija de divergencia variable de 6mm en un intervalo comprendido entre 5° y $60^\circ 2\theta$ con un “time/step” de 0.5 s, y un “step size” de $0,02^\circ$. El registro del análisis cuantitativo se efectuó bajo otras condiciones, ya que se empleó una rendija de divergencia fija de 0.5° , y el análisis se llevó a cabo en un intervalo comprendido entre 5° y $70^\circ 2\theta$ con un “time/step” de 2 s, y un “step size” de $0,02^\circ$.

El análisis cuantitativo se realizó utilizando el método de análisis de Rietveld. Esta metodología ajusta el difractograma experimental con el espectro calculado a partir de las estructuras cristalinas de cada fase. Durante el refinamiento se ajustan los efectos debidos a la disolución sólida, la orientación preferente, el tamaño de partícula, etc. El software empleado fue GSAS (General Structure Analysis System) [4].

III. 3.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, y proporciona información sobre las vibraciones de los enlaces químicos del material. El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo.

El espectrofotómetro empleado fue un ATI MATTSON GENESIS. Las muestras sólidas se prepararon por el método del comprimido de KBr (ver Figura III.3.3). En la preparación de las pastillas se utilizó aproximadamente 1.0 mg de muestra problema y 300 mg de KBr. El rango de frecuencias cubierto fue desde 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} . El espectro de infrarrojo se adquirió con 64 barridos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . La precisión en la longitud de onda es mejor de 0.01 cm^{-1} para cada punto de dato.

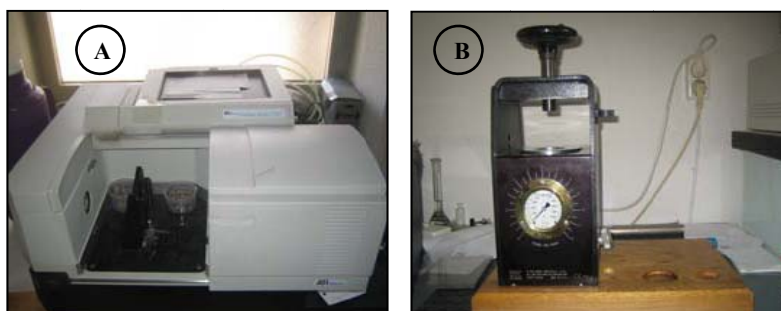


Figura III.3.3. A) Espectrómetro de radiación infrarroja. B) Prensa para preparar la pastilla de KBr.

III. 3.4. Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN-MAS)

La resonancia magnética nuclear es un fenómeno físico basado en las propiedades mecánico-cuánticas de los núcleos atómicos. En la mayor parte de los casos los entornos son anisotrópicos, y los campos magnéticos generados por los átomos que rodean al átomo estudiado dependen de la orientación de la muestra respecto al campo magnético externo. Este hecho, es responsable de un ensanchamiento de las señales RMN que reduce considerablemente la resolución de los espectros. Con el fin de minimizar estos efectos se emplea la técnica MAS, basada en la rotación de la muestra. De esta forma la muestra se rota en torno a un eje inclinado a una velocidad superior a la anchura de la línea RMN expresada en ciclos/s. El ángulo escogido (ángulo mágico) es aquel que hace cero la expresión $(3\cos^2\theta-1)$.

La Resonancia magnética nuclear de sólidos se ha empleado en esta Tesis Doctoral para realizar un estudio microestructural de las muestras analizadas. En algunas muestras en particular se utilizó la técnica CP-MAS. Esta técnica se basa en el incremento de la intensidad mediante transferencia de polarización de la señal H frente a la señal analizada. Para producir esta transferencia de polarización es necesario que la energía de los fotones enviados a los dos sistemas sea la misma (condición de Hartman-Hann). Con el objetivo de mejorar la resolución experimental la muestra gira en el entorno del ángulo mágico.

El equipo empleado fue un BRUKER, modelo AVANCE-400, con un campo de 9.4 T (ver Figura III.3.4).



Figura III.3.4. Espectrómetro de resonancia magnética nuclear.

Las condiciones de registro para los diferentes núcleos estudiados fueron:

^{27}Al : Frecuencia de resonancia (104.3 MHz), velocidad de rotación (10 KHz), número de adquisiciones de señal por muestra (200). La señal química obtenida se midió en ppm tomando como patrón de referencia la señal del $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

^{29}Si : Frecuencia de resonancia (79.5 MHz), velocidad de rotación (10 KHz), número de adquisiciones de señal por muestra (entre 800 y 1800). La señal química obtenida se midió en ppm tomando como patrón de referencia la señal del tetrametilsilano (TMS).

^{23}Na : Frecuencia de resonancia (105.8 MHz), velocidad de rotación (10 KHz), número de adquisiciones de señal por muestra (400-600). La señal química obtenida se midió en ppm tomando como patrón de referencia la señal de NaCl en agua.

Para el caso concreto del espectro de ^{29}Si RMN MAS, los tetraedros de silicio se presentan como $\text{Q}^n = \text{SiO}_4^{4-n}$ donde n toma valores $0 \leq n \leq 4$. El índice en la Q representa el número de enlaces Si-O-Si existentes entre átomos de silicio contiguos. Según aumenta el grado de polimerización de los tetraedros esta señal se desplaza hacia valores más negativos en el espectro de RMN. De esta forma se identifican cinco regiones diferentes en el espectro. Estas se corresponden con unidades tipo Q^0 , tetraedros aislados; Q^1 , dímeros y/o finales de cadena; Q^2 , grupos intermedios de cadena; Q^3 , estructuras planas; Q^4 , estructuras tridimensionales [5]. En la Figura III.3.5.A se representa un esquema de la región del espectro donde se detectan estas señales.

La presencia de aluminio en el medio provoca la sustitución de uno o más átomos de silicio por átomos de aluminio. Esto se traduce en un desplazamiento de la señal de resonancia de ^{29}Si hacia valores más positivos (de 3 a 5 ppm por aluminio) (Ver Figura III.3.5B).

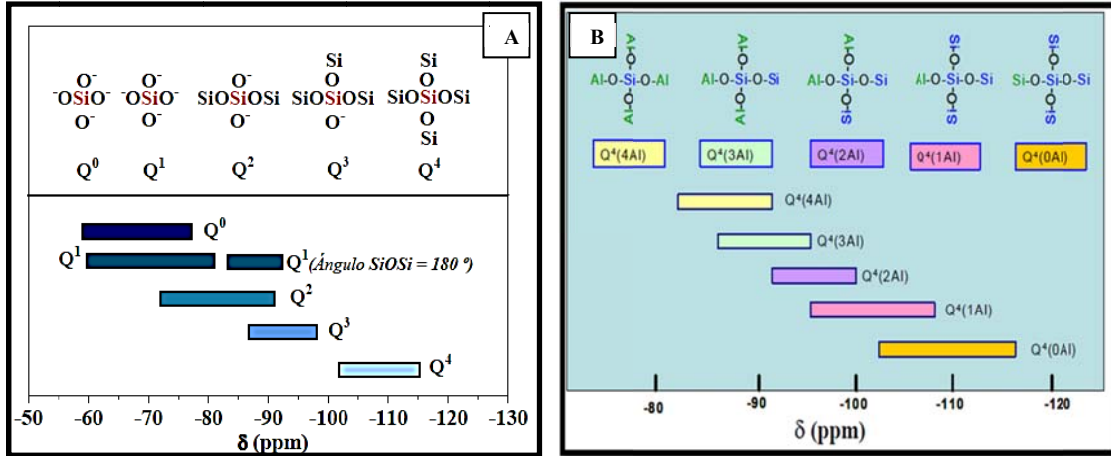


Figura III.3.5. A) Rango de los desplazamientos químicos ^{29}Si de las unidades Q^n ($n=1-4$) en silicatos sólidos. **B)** Desplazamiento químico de la señal de ^{29}Si en presencia de aluminio [5].

Para el procesamiento de espectros e integración cuantitativa mediante deconvolución de señales se utilizaron varios softwares: MestRenova 9.1 y Origin 9.

III. 3.5. Microscopía óptica de luz reflejada

La microscopía óptica aporta información sobre la morfología de las partículas que componen las muestras analizadas. Esta técnica se empleó, concretamente, para identificar y estudiar las fases constituyentes de los clínkeres. Las muestras observadas por microscopía óptica fueron previamente embutidas en resina epoxi y pulidas con diferentes paños y gel de diamante. En el pulido se utilizó etanol absoluto como refrigerante.



Figura III.3.6. Microscopio óptico.

El microscopio empleado fue un NIKON ECLIPSE ME600, equipado para la observación por luz transmitida y por luz reflejada; además cuenta con un sistema de fotografía digital, TV LENS C-0.45, NIKON JAPAN (ver Figura III.3.6).

III. 3.6. Microscopía electrónica y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Esta técnica aporta información sobre el desarrollo microestructural del material, especialmente desde el punto de vista morfológico. Esta información se obtiene como consecuencia de los distintos procesos físicos de interacción del haz de electrones de alta energía (20-1500 KV) con una zona determinada de la muestra. La microscopía electrónica incluye las variedades SEM y BSEM en función de los distintos detectores disponibles.

El análisis composicional del material se logra a través de un análisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX). Este método consiste en la caracterización de los fotones de Rayos X según sus energías incidentes mediante el empleo de un detector semiconductor.

El microscopio utilizado fue un HITACHI S-4800, microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (FEG), con una resolución de 1.4 nm. Este equipo dispone de detector de electrones retrodispersados (BSEM), detector de RX Bruker, un programa (QUANTAX 400) para hacer microanálisis, y los cinco ejes monitorizados (ver Figura III.3.7).



Figura III.3.7. Microscopio electrónico de barrido.

Para el análisis de las muestras mediante SEM, estas fueron secadas a vacío y metalizadas con carbón. En el caso del estudio de las distintas muestras mediante BSEM, estas fueron embebidas en resina epoxi, y posteriormente se sometieron a un proceso de corte y pulido. Finalmente, se secaron al vacío y se metalizaron con carbón.

III. 3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)

Esta técnica se empleó para analizar la textura y composición de los geles que se forman a partir de la hidratación de las fases sintéticas C_3S y C_2S . El equipo empleado fue un Jeol Jem 2100HT (ver Figura III.3.8) acoplado a un analizador de energías dispersivas Oxford Inca. Este equipo presenta un voltaje de aceleración de 200 kV, un cañón de electrones termoiónico de LaB_6 y una resolución entre puntos de 0.25 nm.



Figura III.3.8. Microscopio electrónico de transmisión.

III. 3.8. Calorimetría de conducción isoterma

Esta técnica se empleó con el objetivo de estudiar la evolución calorífica de las pastas durante las primeras horas de hidratación. Dicha evolución se puede correlacionar con el tipo de reacciones que se producen y con la cinética de las mismas.

Los ensayos de calorimetría de conducción isoterma se realizaron con el equipo THERMOMETRIC TAM AIR (ver Figura III.3.9). Este equipo puede trabajar en el rango de ± 60 mW o ± 600 mW, y consta de un termostato que puede operar entre 5 °C y 90 °C.



Figura III.3.9. Equipo calorimétrico.

Las muestras analizadas se hidrataron con agua destilada o NaOH 8M empleando la misma relación líquido/sólido que en la elaboración de las pastas. Las pastas se amasaron durante 3 minutos, y pasado este tiempo se inició el ensayo en el calorímetro manteniendo constante la temperatura (25 °C). Se utilizó agua como sistema de referencia.

III. 3.9. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico fueron empleados con el fin de conocer las transformaciones físico-químicas que sufren los materiales con la temperatura, así como las variaciones de peso experimentadas.

El equipo empleado fue un TA SDT Q 600 (ver Figura III.3.10). Las condiciones de registro fueron, calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a 10 °C/min en crisol de platino bajo atmósfera de nitrógeno. La sensibilidad de la medida es de 0.001 °C en ATD y 0.1 µg en TGA.



Figura III.3.10. Equipo de Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

III. 3.10. Granulometría de Difracción por Rayos Láser.

La Granulometría de Difracción por Rayos Láser se utiliza habitualmente para determinar la distribución del tamaño de partícula de un material. El equipo empleado en este trabajo fue un analizador granulométrico COULTER LS 130, con un rango de medida entre 0.1 y 900.0 µm (ver Figura III.3.11).

La muestra pulverulenta se sitúa en una suspensión de agua (para el caso de la ceniza volante) o de alcohol isopropílico (en el caso del cemento) para eliminar las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas entre partículas.



Figura III.3.11. Analizador granulométrico.

III. 4. ENSAYOS QUÍMICOS DE MATERIALES

III. 4.1. Determinación del contenido en fase vítrea por ataque ácido

Este procedimiento se empleó para conocer el contenido de fase vítrea presente en la ceniza volante. El ensayo químico consiste en atacar 1 gramo de ceniza (cuyo tamaño de partícula debe ser $< 45 \mu\text{m}$) con 100 ml de HF 1 %. La mezcla se mantiene en agitación en un vaso de plástico durante 6 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo la mezcla se filtra utilizando un papel de filtro con un diámetro de poro 15-20 μm . Posteriormente, el papel de filtro junto al residuo insoluble se lava con agua desionizada hasta conseguir un pH neutro. Después, el residuo se introduce en un crisol de platino y se calcina a 1000 °C. Este residuo insoluble corresponde con las fases cristalinas de la ceniza. El contenido en fase vítrea se determina por sustracción tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$FV (\%) = [(P \text{ inicial} - P \text{ final}) / (P \text{ inicial})] * 100$$

donde ***P inicial*** es el peso inicial de la muestra, ***P final*** es el peso final del residuo insoluble que permanece después del ataque con HF y calcinado a 1000 °C, y **FV** es el porcentaje de fase vítrea de la ceniza original.

III. 4.2. Determinación del porcentaje de SiO₂ reactivo

El dióxido de silicio reactivo en los cementos, puzolanas y en las cenizas volantes se define como la cantidad de SiO₂ en la disolución que, después del tratamiento de la muestra con HCl, se disuelve por ataque posterior con una disolución de KOH a ebullición. Este porcentaje se determina restando del SiO₂ total (valor generalmente obtenido mediante FRX), el dato de SiO₂ obtenido a partir del residuo insoluble (Norma UNE 80-225:2012 [6]).

III. 4.3. Determinación química de la cal libre por el método de etilenglicol

El contenido de cal libre de los clínkeres sintetizados se determinó de acuerdo con la norma UNE 80-243:2002 [7]. Este ensayo se basa en la extracción de la cal libre mediante etilenglicol para dar lugar a la formación de glicolato cálcico, el cual es valorado posteriormente.

III. 4.4. Método de separación química con metanol y ácido salicílico

Este método, también denominado Método de separación química de Takashima [8], consiste en mezclar en frío un gramo de la muestra problema con una disolución compuesta por 6 gramos de ácido salicílico en 40 ml de metanol. La mezcla se agita durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo la mezcla se filtra a vacío sobre un embudo de placa porosa previamente seco y tarado (P1). Los restos de líquido lavador (metanol) se eliminan por calefacción en la estufa a 110 °C. La placa, una vez fría, se pesa nuevamente (P2). El tanto por ciento de residuo insoluble viene dado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ RMS} = [(P2-P1) / P0] \times 100$$

P0: Peso inicial de la muestra

P1: Peso de la placa vacía

P2: Peso de la placa más la muestra

Este método se diseñó, inicialmente, para separar las fases aluminoferríticas del clínker de cemento Pórtland de las fases silíceas, disolviendo estas últimas y dejando como residuo las aluminoferríticas. En la Tabla III.4.1 se muestran las sustancias que se disuelven tras el ataque químico, así como las que permanecen insolubles en la disolución.

Tabla III. 4.1. *Sustancias solubles e insolubles en metanol-ácido salicílico.*

<i>Sustancias insolubles</i>	<i>Sustancias solubles</i>
Silicato tricálcico y bicálcico	Aluminato tricálcico
Cal libre	Fase ferrítica
Hidróxido de calcio	Aluminato tricálcico hidratado
Ettringita	Yeso hemihidratado
Monosulfoaluminato de calcio	Anhidrita
Aluminato tetracálcico	Carbonato cálcico
Gel C-S-H	Cuarzo

III. 5. METODOLOGÍA DE TRABAJO. PREPARACIÓN DE PROBETAS. ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS

III. 5.1. Elaboración de probetas de pasta

Para la preparación de probetas prismáticas de pasta (1x1x6 cm) el material se mezcló con la disolución empleada en cada caso. La relación “disolución/material cementante” utilizada depende del tipo de mezcla. El objetivo de controlar adecuadamente esta relación es obtener unas condiciones óptimas de trabajabilidad en las pastas. En el caso de trabajar con mezclas de materiales, para una correcta homogeneización, estas mezclas se homogeneizaron en una turbula para sólidos durante una hora. Una vez elaboradas, las probetas permanecieron en la cámara de curado durante 24 horas a 21 °C de temperatura y 95 % de humedad relativa. Posteriormente dependiendo del estudio realizado en cada caso, las probetas fueron sometidas a los habituales ensayos de rotura para determinar las resistencias mecánicas.

III. 5.2. Elaboración de probetas de mortero

Para determinar las resistencias mecánicas a flexión y compresión en probetas de mortero (40x4x160 mm, según Norma UNE-EN 196-1), se elaboraron morteros con una relación arena / material cementante 3:1.

La relación líquido/sólido empleada en la elaboración de las probetas de mortero fue la determinada a través del ensayo de escurrimiento [9]. En la preparación de estos morteros se utilizó como árido la arena silíceo normalizada CEN EN 196-1 del Instituto Eduardo Torroja (IETcc). Esta arena presenta un contenido en SiO₂ cuarzoso del orden del 99 % en masa y una granulometría constante.

III. 5.3. Determinación de resistencias mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales objeto de trabajo se determinaron por rotura de probetas prismáticas a flexión y compresión en una prensa Ibertest (Autotest-200/10-SW, ver Figura III.5.1) de acuerdo con la Norma EN 196-1 [10].

En el caso de las probetas de pasta, la rotura a flexión de las mismas se realizó con un equipo Netzsch, modelo 401-2, de velocidad de carga constante y longitud entre apoyos de la probeta de 5 cm (ver Figura III.5.1A). Mientras que la determinación de resistencias mecánicas a compresión se llevó a cabo empleando una prensa Ibertest (Autotest-200/10-SW) (ver Figura III.5.1B).



Figura III.5.1. A) Equipo Netzsch para rotura a flexotracción de las probetas de pasta. B) Prensa empleada para la rotura de las probetas prismáticas de mortero (flexión y compresión) y de pasta (compresión).

III. 5.4. Determinación de los tiempos de fraguado

El fraguado de las pastas se determinó según la norma EN 196-3 [11]. El aparato de Vicat consta de una aguja de acero de 1.13 mm de diámetro que a intervalos de tiempo, convenientemente espaciados, penetra en la pasta en distintas posiciones a la vez que se va registrando la longitud de penetración (ver Figura III.5.2). A tiempo cero la aguja desciende hasta tocar la base del molde. Cuando la distancia entre la aguja y la base del molde es de $4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ se considera como inicio del fraguado. Cuando la aguja penetra sólo 0.5 mm en la pasta el fraguado se considera que ha terminado.

El fraguado es un proceso continuo que se inicia al amasar el cemento con el agua y que se prolonga durante la etapa de endurecimiento del material. La velocidad de fraguado del cemento ha de cumplir con lo establecido en la norma de manera que hay un periodo de tiempo, a partir del momento del amasado, dentro del cual debe producirse el principio y el final del fraguado del cemento.



Figura III.5.2. Aguja de Vicat.

IV. HIDRATACIÓN DEL C_3A Y $C_4A_3\hat{S}$
EN CONDICIONES ALCALINAS

IV. HIDRATACIÓN DEL C₃A Y C₄A₃Ŝ EN CONDICIONES ALCALINAS

Resumen.....	64
Originalidad.....	64
Objetivos específicos.....	64

PARTE A: RESULTADOS SOBRE LA HIDRATACIÓN DEL C₃A

IV.A.1. ALUMINATO TRICÁLCICO SINTÉTICO (C₃A). CARACTERIZACIÓN	66
IV.A.2. HIDRATACIÓN DEL C₃A.....	67
IV.A.2.1. Consideraciones generales.....	67
IV.A.2.2. Hidratación del C ₃ A.....	68
IV.A.2.3. Determinación del comportamiento mecánico-resistente.....	69
IV.A.2.4. Cinética de hidratación	70
IV.A.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL C₃A.....	72
IV.A.3.1. Análisis mineralógico de las pastas: DRX.....	72
IV.A.3.2. Estudio microestructural: FTIR	80
IV.A.3.3. Caracterización nanoestructural de las pastas. Estudio por ²⁷ Al RMN MAS	82

PARTE B: RESULTADOS SOBRE LA HIDRATACIÓN DEL C₄A₃Ŝ

IV.B.1. SULFOALUMINATO CÁLCICO SINTÉTICO (C₄A₃Ŝ). CARACTERIZACIÓN	87
IV.B.2. HIDRATACIÓN DEL C₄A₃Ŝ	89
IV.B.2.1. Consideraciones generales.....	89
IV.B.2.2. Hidratación del C ₄ A ₃ Ŝ	92
IV.B.2.3. Determinación del comportamiento mecánico resistente	92
IV.B.2.4. Cinética de hidratación	93

IV.B.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL $C_4A_3\hat{S}$	95
IV.B.3.1. Análisis mineralógico de las pastas: DRX.....	95
IV.B.3.2. Estudio microestructural: FTIR	103
IV.B.3.3. Caracterización nanoestructural de las pastas. Estudio por ^{27}Al RMN MAS	107
IV.B.3.4. Análisis de las pastas N8	112

PARTE C

IV.C.1. DISCUSIÓN EN TORNO A LOS MECANISMOS DE REACCIÓN QUE JUSTIFICAN LA “HIDRATACIÓN ALCALINA” DE LOS ALUMINATOS CÁLCICOS Y LOS SULFOALUMINATOS CÁLCICOS	114
---	-----

IV.C.1.1. Influencia de los activadores químicos en la cinética de las reacciones de hidratación de ambos compuestos y en el desarrollo microestructural de las matrices formadas..... 115

IV.C.1.2. Comportamiento mecánico-resistente de ambos aluminatos tras la hidratación con distintos activadores alcalinos

119

IV.C.2. CONCLUSIONES	121
-----------------------------------	-----

RESUMEN

En este capítulo se analiza el comportamiento del aluminato tricálcico (C_3A) y del sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\hat{S}$) tras su hidratación en distintos medios alcalinos. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la presencia de álcalis favorece la formación de carbonatos en ambos sistemas, sin embargo, el comportamiento mecánico resistente observado por ambas fases mineralógicas es completamente diferente. Así, mientras que el C_3A desarrolla las mejores resistencias mecánicas en presencia de álcalis, en el caso del $C_4A_3\hat{S}$ el mejor comportamiento lo presentan las pastas hidratadas en ausencia de álcalis.

Parte de la información que aparece en este capítulo ha sido publicada en las revistas indexadas (Q1) “Cement and Concrete Research” y “Journal of American Ceramic Society”. La información referente a estas publicaciones se cita a continuación:

- M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Alkaline hydration of tricalcium aluminate”, *J. Am. Ceram. Soc.* 95(10), 3317-3324 (2012)
- M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “ $C_4A_3\hat{S}$ hydration in different alkaline media”, *Cem. Concr. Res.*, 46, 41-49 (2013).

ORIGINALIDAD

El principal aspecto novedoso de este capítulo reside en que por primera vez, se da a conocer de forma comparativa, el comportamiento del C_3A y $C_4A_3\hat{S}$ en medios con distintos niveles de alcalinidad. Además, los resultados generados permiten hacer valoraciones y consideraciones tecnológicas en lo que respecta a la priorización de la presencia de las fases aluminocálcicas en la elaboración de cementos híbridos diseñados “a la carta”.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El objetivo general planteado para esta etapa de la investigación consistió en analizar en profundidad la evolución de la hidratación de las fases aluminocálcicas, comúnmente encontradas en el cemento Pórtland y/o cemento sulfobelítico (C_3A y $C_4A_3\hat{S}$), en medios con distintos niveles de alcalinidad.

Para alcanzar el objetivo fundamental propuesto se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Entender los mecanismos de hidratación del C₃A y C₄A₃Ŝ en medios con distintos niveles de alcalinidad (agua desionizada, Na₂CO₃, Na₂SO₄ y NaOH).
- Determinar la influencia de los álcalis en la cinética de las reacciones de hidratación de ambos compuestos.
- Analizar los cambios microestructurales más notables inducidos en los productos de reacción como consecuencia de su formación en medios alcalinos.
- Conocer la influencia concreta de los aniones SO₄²⁻ y CO₃²⁻ en el proceso de activación alcalina de los aluminatos cálcicos sintéticos.
- Analizar el comportamiento mecánico-resistente de los productos generados tras la hidratación con distintos activadores alcalinos.

IV. PARTE A

RESULTADOS SOBRE LA HIDRATACIÓN DEL

ALUMINATO TRICÁLCICO (C₃A)

IV.A.1. ALUMINATO TRICÁLCICO SINTÉTICO (C₃A). CARACTERIZACIÓN

El C₃A fue sintetizado en el laboratorio según el procedimiento descrito en el apartado III (ver Experimental). El difractograma del C₃A sintético se muestra en la Figura IV.A.1.1. Aplicando el método de Rietveld se observa que la pureza del C₃A sintético es de 99.7 %, siendo el resto atribuido a pequeñas cantidades de C₁₂A₇. Este difractograma se ajusta bien al C₃A cúbico de la ficha ICSD 1841.

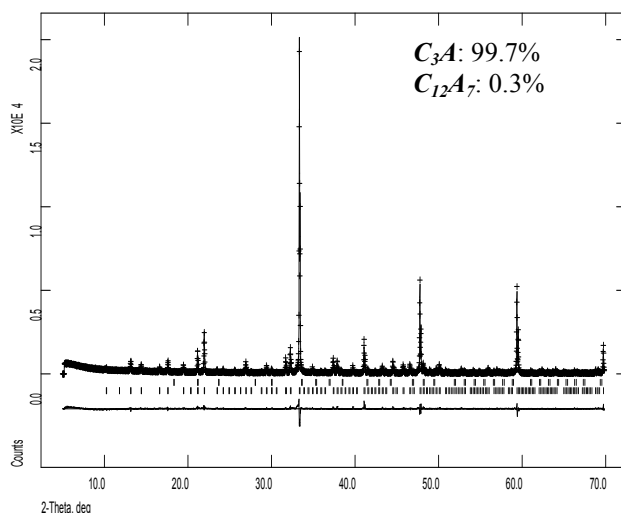


Figura IV.A.1.1. Difractograma del C₃A.

En la Figura IV.A.1.2 se presenta el espectro FTIR del C₃A. La interpretación del espectro está basada en la coordinación tetraédrica del aluminio [1]. Las bandas de absorción y su asignación se muestran en la Tabla IV.A.1.1.

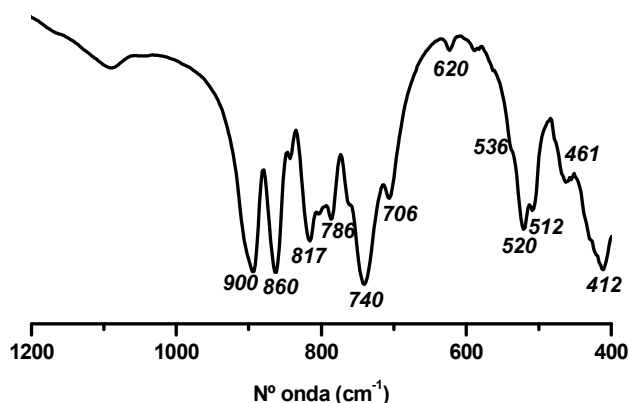


Figura IV.A.1.2. Espectro FTIR del C₃A.

Tabla IV.A.1.1. Posición y asignación de las principales bandas que forman el espectro del C₃A. *f*: fuerte; *h*: hombro; *m*: media; *d*: débil.

Nº onda (cm ⁻¹)	Asignación
740 f	v ₁ Al-O
706 m	
620 d	
817 m	v ₂ Al-O
786 m	
412 f	
900 f	v ₃ Al-O
860 f	
536 h	v ₄ Al-O
520 m	
512 h	
461 h	

El espectro de resonancia magnética nuclear de ²⁷Al MAS del C₃A cúbico sintetizado se muestra en la Figura IV.A.1.3. Se detectan los desplazamientos químicos de los dos grupos AlO₄ no equivalentes presentes en la celda unidad de la estructura del C₃A; además debido a su alta constante cuadrupolar y asimetría se observan dos señales para cada aluminio en vez de una única señal [2].

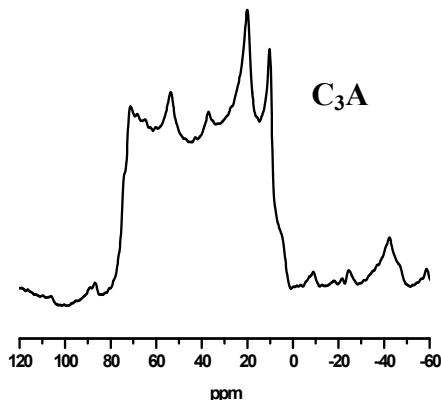


Figura IV.A.1.3. Espectro de ²⁷Al RMN MAS del C₃A anhidro.

IV.A.2. HIDRATACIÓN DEL C₃A

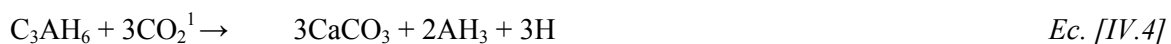
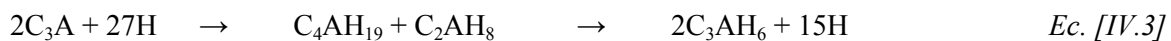
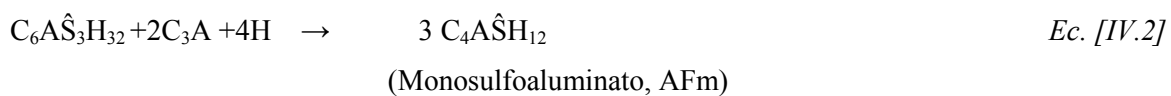
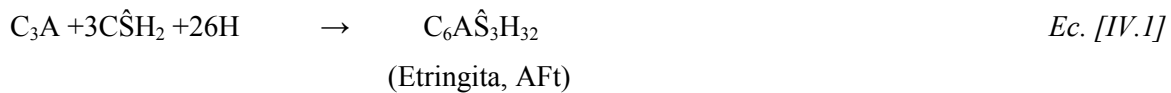
IV.A.2.1. Consideraciones generales

A continuación, y antes de proseguir con la hidratación del C₃A en el laboratorio, se presenta a modo de recordatorio un breve resumen sobre la hidratación del aluminato tricálcico.

El C₃A es la fase mineralógica del clínker más reactiva frente al agua, y la que tiene una mayor influencia sobre la hidratación del cemento Pórtland a primeras edades. Para retardar el proceso de hidratación de esta fase, y evitar la pérdida de trabajabilidad de la pasta, se añade un regulador de fraguado que generalmente es yeso [3]. Los productos de hidratación que se generan durante el proceso de hidratación del C₃A difieren entre sí según la hidratación se lleve a cabo en presencia de sulfatos, o en ausencia de los mismos.

La hidratación del C₃A en presencia de yeso origina etringita (C₆A₃S₃H₃₂) como principal producto de hidratación (ver Ecuación [IV.1]). Cuando la relación molar SO₄²⁻/Al(OH)₄⁻ desciende, la etringita se disuelve precipitando el monosulfoaluminato de calcio (ver Ecuación [IV.2])[4].

En ausencia de yeso la hidratación del C₃A con agua genera, inicialmente, la formación de hidratos de morfología hexagonal (C₄AH₁₉ y C₂AH₈); hidratos que son metaestables y evolucionan con el tiempo a la forma cúbica C₃AH₆ [4] (ver Ecuación [IV.3]). Este proceso, que es función de la temperatura y la relación líquido/sólido empleada en la hidratación, puede durar minutos, horas, o días [5-8]. Normalmente, un aumento en la temperatura de hidratación (como ocurre en la reacción fuertemente exotérmica del C₃A con agua) favorece la estabilización del hidrato cúbico de forma prácticamente inmediata.



El hidrato cúbico (C₃AH₆) es termodinámicamente inestable en presencia de carbonatos, llevándose a cabo la carbonatación del mismo a través de la sustitución paulatina de 2, 4 o 6 moléculas de H₂O por las correspondientes moléculas de CO₂, siendo la etapa final del proceso la formación de CaCO₃ y gel de alúmina (ver Ecuación [IV.4]) [9,10].

IV.A.2.2. Hidratación del C₃A

En este trabajo, para investigar el efecto de los álcalis en distintas concentraciones sobre el avance de las reacciones de hidratación del C₃A, así como el desarrollo de las resistencias mecánicas, se elaboraron probetas prismáticas (1x1x6 cm) de pasta a partir del C₃A sintético. Se prepararon un total de 4 pastas: una hidratada exclusivamente con agua [material de referencia (H)], otra hidratada con una disolución de NaOH 8M (N8), y finalmente dos pastas hidratadas con agua pero conteniendo un 4 % de Na₂CO₃ en peso (4NC), o bien un 4 % de Na₂SO₄ en peso (4NS). En la Tabla IV.A.2.1 se indican los medios de hidratación y el pH inicial de cada uno de ellos.

¹. En algunas ecuaciones se presentan de forma conjunta la nomenclatura tradicional con la nomenclatura empleada en la química del cemento.

La relación líquido/sólido empleada durante la hidratación del C₃A fue la necesaria para conseguir una trabajabilidad similar en todas las pastas. Siguiendo este criterio, es importante destacar que en el caso del C₃A la relación líquido/sólido fue la misma en todas las pastas investigadas (0.44); sin embargo, como se verá posteriormente en el resto de las fases mineralógicas estudiadas, esta relación no tiene que coincidir necesariamente, pudiendo variar en función del medio de hidratación y/o del activador alcalino empleado.

Tabla IV.A.2.1. Medios de hidratación y pH inicial.

Medio	agua	4 % Na ₂ SO ₄	4 % Na ₂ CO ₃	NaOH 8M
pH	7	7.62	11.75	>14

Los activadores alcalinos, Na₂SO₄ y Na₂CO₃, al ser incorporados en estado sólido se contabilizaron como tal en la relación líquido-sólido, mientras que el hidróxido sódico al emplearse en forma de disolución se contabilizó en la fracción líquida. En la Tabla IV.A.2.2 se indica la cantidad añadida de cada producto así como el porcentaje de Na₂O en la pasta.

Tabla IV.A.2.2. Denominación y composición de los materiales.

Muestra analizada	Denominación de las muestras	Líquidos (g líq. por 100g sólido)		Sólidos(% peso)		Relación Líquido/sólido	% Na ₂ O pasta
		Agua	NaOH 8M	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄		
C ₃ A	H	44	-	-	-	0.44	-
	4NS	44	-	-	4	0.44	1.20
	4NC	44	-	4	-	0.44	1.60
	N8	-	44	-	-	0.44	5.92

IV.A.2.3. Determinación del comportamiento mecánico-resistente

Una vez elaboradas las probetas de pasta (prismas de 1x1x6 cm), y tras 24 horas de curado inicial (en cámara a 21 °C y humedad relativa del 95 %) se procedió al desmoldeo de las mismas que se volvieron a guardar en la cámara hasta la edad de ensayo (2 y 28 días). En la Figura IV.A.2.1 se presentan los resultados de resistencia mecánica a compresión obtenidos para las pastas de C₃A tras su normal hidratación con agua, y también cuando se hidratan en presencia de los activadores alcalinos.

Se observa que tras 2 días de hidratación los mejores valores de resistencia mecánica se obtienen para las pastas hidratadas en presencia de concentraciones moderadas de Na_2O (Na_2CO_3 y Na_2SO_4), mientras que a 28 días todo indica que el mejor comportamiento mecánico resistente lo presentan siempre todas las pastas de C_3A hidratadas en presencia de álcalis.

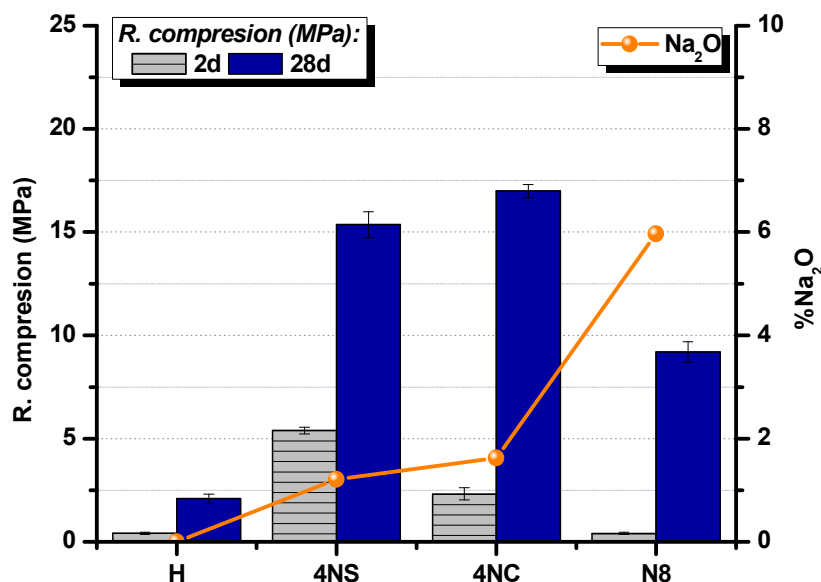


Figura IV.A.2.1. Resistencias mecánicas a compresión del C_3A hidratado a 2 y 28 días en diferentes condiciones de alcalinidad. **H** (C_3A +agua); **4NC** (C_3A +4 % Na_2CO_3 +agua); **4NS** (C_3A +4 % Na_2SO_4 +agua); **N8** (C_3A + $NaOH$ 8M).

IV.A.2.4. Cinética de hidratación

Con el objetivo de estudiar la cinética de hidratación de las pastas de C_3A durante las primeras horas de reacción se llevó a cabo un seguimiento de la hidratación del aluminato tricálcico mediante calorimetría de conducción isoterma. Para ello, antes de comenzar el ensayo, cada una de las pastas se amasó manualmente con el líquido de hidratación durante 3 minutos, empleando la relación líquido/sólido descrita anteriormente en la Tabla IV.A.2.2. Una vez finalizado el tiempo de amasado, las muestras se introdujeron en el interior del calorímetro donde permanecieron hasta el final del ensayo a la temperatura de 25 °C.

El C_3A , salvo en el caso de la hidratación con sulfato sódico, presenta una reacción inicial tan rápida que una buena parte del calor se disipa durante los 3 minutos de amasado (previos al registro de datos por el calorímetro), por tanto, no es posible detectar completamente dicho calor en las condiciones experimentales seguidas en esta investigación (ver Figura IV.A.2.2.A).

Por este motivo, para poder realizar un estudio más preciso, las calorimetrías se repitieron aumentando la relación líquido/sólido (L/S: 2), y llevando a cabo una agitación interna en el interior del calorímetro. Esto permitió registrar la información obtenida desde los primeros instantes de la hidratación. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.A.2.2.B.

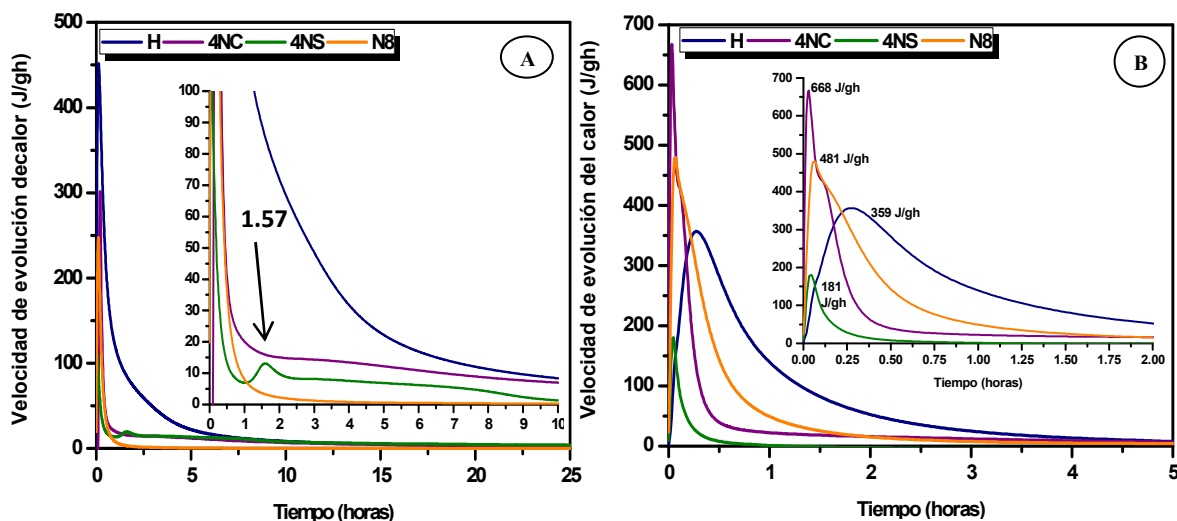


Figura IV.A.2.2. Velocidad de evolución del calor. **A)** L/S 0.44; agitación externa. **B)** L/S 2.0; agitación interna. **Legenda:** **H** (C_3A +agua); **4NC** (4 % Na_2CO_3 + C_3A +agua); **4NS** (4 % Na_2SO_4 + C_3A +agua); **N8** (C_3A + $NaOH$ 8M).

En la Figura IV.A.2.2.B se observa que todas las pastas de C_3A hidratadas en presencia de álcalis experimentan una aceleración en la velocidad de evolución del calor de hidratación desde los primeros instantes. Así, mientras las pastas H presentan el máximo de la señal calorimétrica en torno a los 30 minutos desde el inicio del ensayo, las pastas 4NC, 4NS y N8 muestran el máximo de la señal calorimétrica en torno a los 5 minutos. Es importante señalar que la intensidad de la señal calorimétrica correspondiente a la pasta 4NC es superior respecto al resto de las pastas analizadas (ver Figura IV.A.2.2B). Además, en estas mismas pastas cabe destacar la presencia de una señal débil en forma de hombro; ésta aparece con posterioridad a la señal principal de máxima intensidad. En las pastas N8 también se detecta esta señal débil, aunque no está tan definida como en el caso de las pastas 4NC.

IV.A.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL C₃A

Una vez analizado el comportamiento mecánico resistente y cinético de las pastas de C₃A se procedió a estudiar con detenimiento la naturaleza de los productos de hidratación formados.

IV.A.3.1. Análisis mineralógico de las pastas: DRX

En la Figura IV.A.3.1 se muestran los difractogramas correspondientes al C₃A anhidro y a las pastas hidratadas durante 2 y 28 días. En la Tabla IV.A.3.1 se especifican las fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de cada fase.

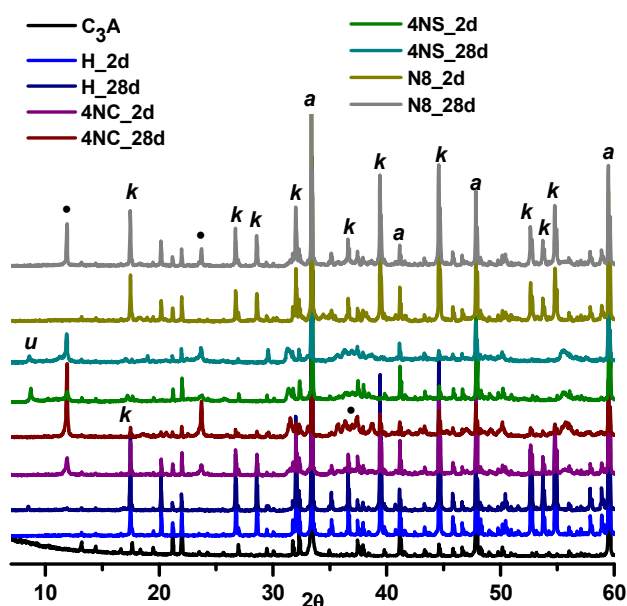


Tabla IV.A.3.1. Fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de las fases mineralógicas presentes en las pastas de C₃A.

Compuesto	Nº PDF
C ₃ A	70-0839
C ₄ A ₃ SH ₁₆	44-0272
C ₃ AH ₆	84-1354
C ₄ A ₃ SH ₁₂	83-1289
C ₄ A ₃ CH ₁₁	87-0493
CaCO ₃	86-0174

Figura IV.A.3.1. Difractogramas de la muestra sintética de C₃A y de las pastas hidratadas en ausencia y presencia de álcalis a las edades de 2 y 28 días. *Legenda:* a: C₃A; u: C₄A₃SH₁₆; k: C₃AH₆; m: C₄A₃SH₁₂; c: C₄A₃CH₁₁; •: CaCO₃.

Para una mejor visualización de los resultados, a continuación se muestra el análisis de los difractogramas en función del medio de hidratación. Así, respecto al material de referencia [muestra de C₃A hidratada con agua (H)] aparecen desde primeras edades líneas de difracción asignadas al hidrato cúbico C₃AH₆. No se aprecian diferencias significativas en los productos de hidratación tras 2 y 28 días, ya que en ambos casos aparece el mismo hidrato junto a una cierta cantidad de aluminato tricálcico sin reaccionar (ver Figura IV.A.3.2).

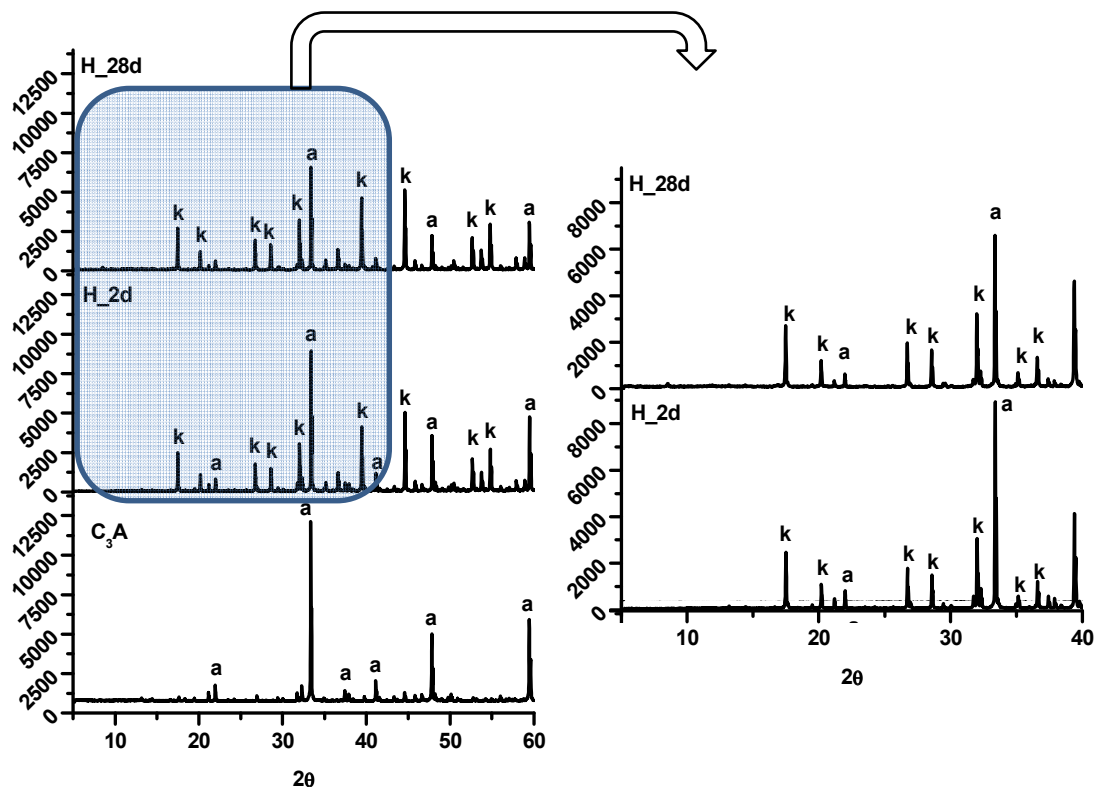


Figura IV.A.3.2. Difractogramas de las pastas H (C_3A +agua) tras 2 y 28 días de hidratación.
 Legenda: a: C_3A ; k: C_3AH_6 .

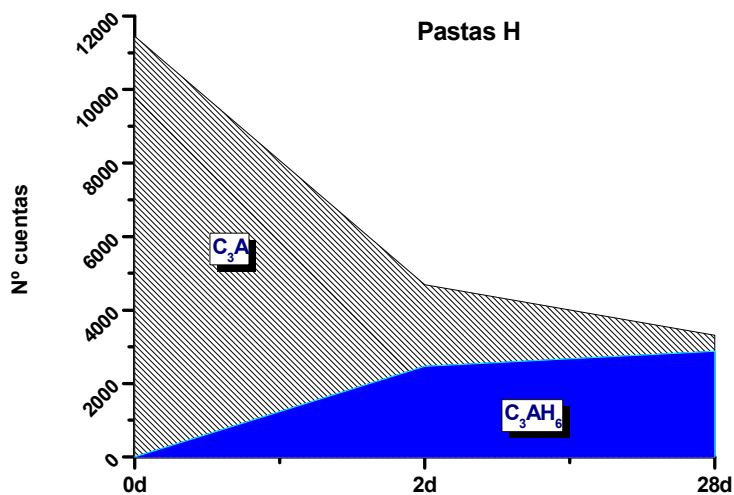


Figura IV.A.3.3. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y C_3AH_6 tras 2 y 28 días de hidratación.

En la Figura IV.A.3.3 se representan de forma conjunta las intensidades de las reflexiones principales del aluminato tricálcico y del hidrato cúbico en las pastas H tras 2 y 28 días de hidratación. Esta representación no es cuantitativa, simplemente permite observar la evolución en la hidratación del C_3A y la aparición de los productos de hidratación en el tiempo.

Así, respecto al C₃A se observa que a 28 días aún permanece una cierta cantidad de aluminato tricálcico sin reaccionar; mientras que en el caso del C₃AH₆ se detecta, entre 2 y 28 días de hidratación, un ligero incremento en la presencia de la fase hidratada.

En los difractogramas correspondientes a las pastas de C₃A hidratadas en presencia de álcalis hay que destacar, como norma general, la presencia de líneas de difracción asociadas al monocarboaluminato de calcio (C₄AĤH₁₁), cuya intensidad varía en función del tiempo y del activador alcalino empleado. El hecho de encontrar C₄AĤH₁₁ en las pastas tras 2 y 28 días de hidratación indica que dichas pastas no han alcanzado el equilibrio termodinámico, ya que el monocarboaluminato de calcio es termodinámicamente inestable, y con el tiempo evoluciona para transformarse finalmente en calcita [9]. Por tanto todo parece indicar que las reacciones de hidratación son tan rápidas que inicialmente la cinética prevalece sobre la termodinámica.

Un análisis específico de los difractogramas correspondientes al C₃A hidratado en presencia de Na₂CO₃ pone de manifiesto la presencia del hidrato cúbico C₃AH₆ desde los primeros momentos de la hidratación. La presencia de este hidrato disminuye tras 28 días de hidratación, mientras que aumenta la intensidad de las líneas de difracción asociadas con el monocarboaluminato de calcio (ver Figura IV.A.3.4). Es importante tener en cuenta que el empleo de Na₂CO₃, debido a su carácter alcalino, facilita la solubilidad del CO₂ atmosférico acelerando así los procesos de carbonatación [11-13]. Además, la presencia de este activador en las pastas supone una fuente interna de carbonatos, lo que estimula la precipitación masiva de C₄AĤH₁₁ en las pastas 4NC a 28 días de hidratación. En estas pastas se identifican, a 28 días de hidratación, líneas de difracción asociadas con la presencia de calcita (ver Figura IV.A.3.4).

En la Figura IV.A.3.5 se representan las intensidades de las reflexiones principales del C₃A y de los productos de reacción de las pastas 4NC tras 2 y 28 días de hidratación. Se observa que a 28 días la intensidad de la reflexión principal correspondiente al hidrato cúbico disminuye, mientras que aumenta el monocarboaluminato de calcio (C₄AĤH₁₁) y la calcita. Esto está en concordancia con lo comentado anteriormente en el Apartado IV.A.2.1 de este capítulo, donde ya se indicaba que la inestabilidad termodinámica del C₃AH₆ hace que, en presencia de carbonatos, este hidrato se transforme en CaCO₃ e hidróxido de aluminio (ver Ecuación [IV.4]).



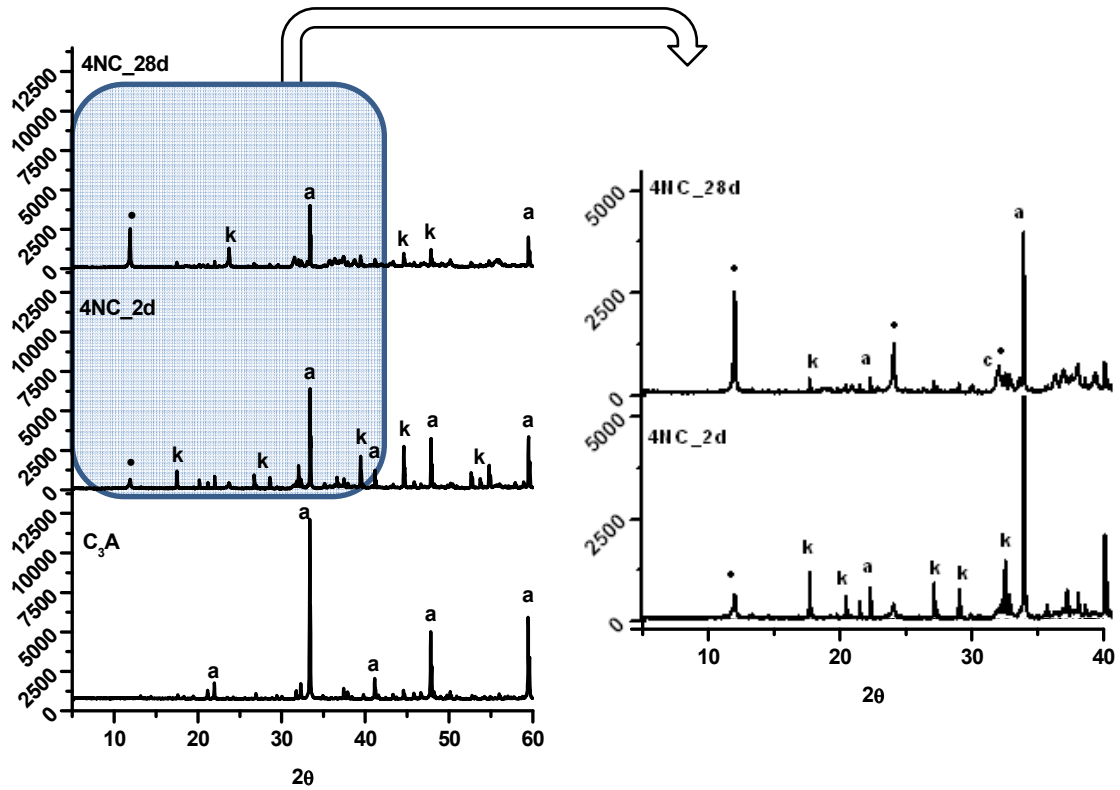


Figura IV.A.3.4 Difractograma de las pastas 4NC (C_3A + agua + 4 % Na_2CO_3) tras 2 y 28 días de hidratación. Legenda: a: C_3A ; k: C_3AH_6 ; •: $C_4A_3\hat{H}_{11}$; c: $CaCO_3$.

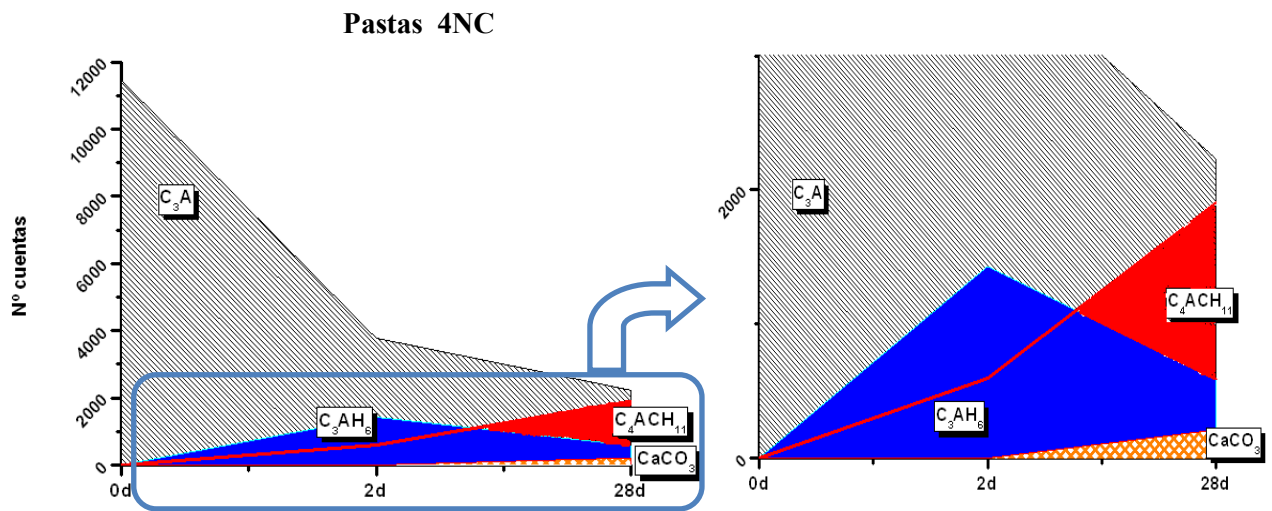


Figura IV.A.3.5. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y los productos de hidratación de las pastas 4NC tras 2 y 28 días de hidratación.

Respecto a los difractogramas de las pastas de C₃A hidratadas en presencia de Na₂SO₄ no se observa a ninguna de las edades de estudio la existencia de aluminatos cálcicos hidratados; esto puede deberse a la total ausencia de los mismos, o en caso de que existieran, a que estos presentan un bajo grado de cristalinidad (ver Figura IV.A.3.6). En estas pastas sin embargo, se detectan líneas de difracción asociadas al monocarboaluminato de calcio y también a la Fase U (C₄A \hat{S} NaH₁₆).

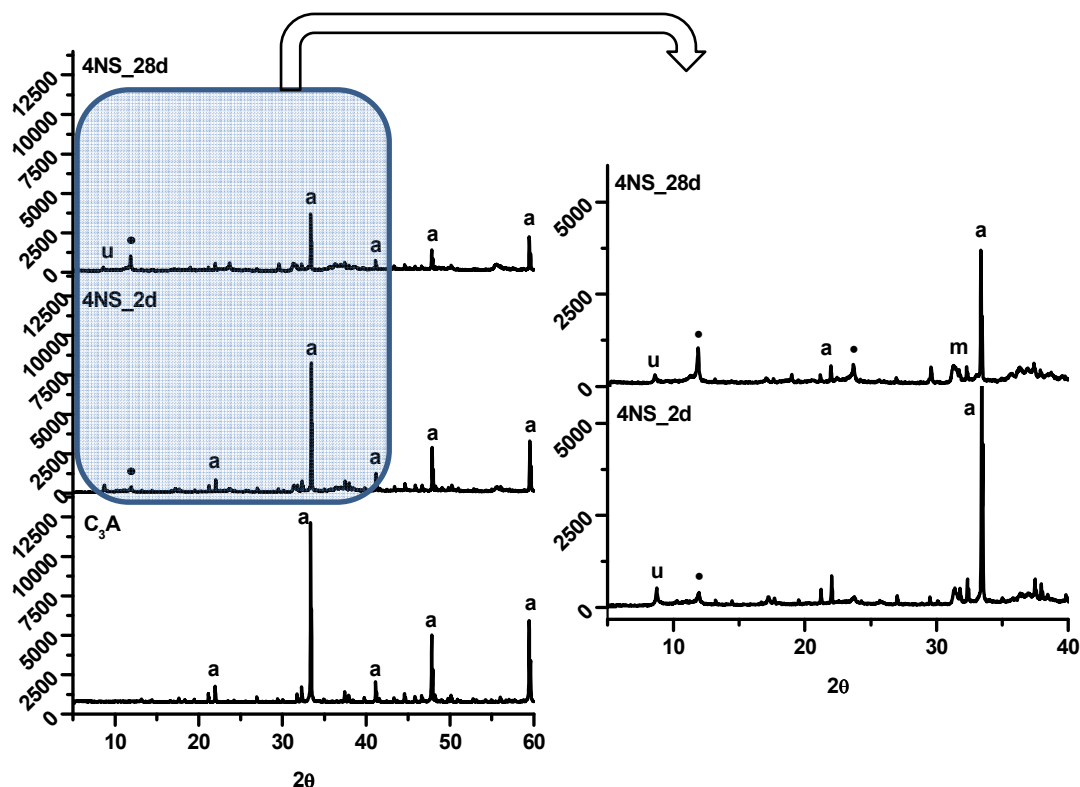
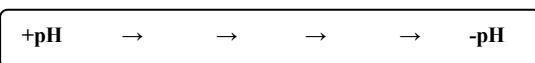
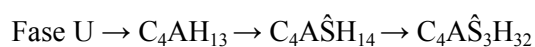


Figura IV.A.3.6. Difractograma de las pastas 4NS (C₃A+agua+4 % Na₂SO₄) tras 2 y 28 días de hidratación. Leyenda: a: C₃A; u: C₄A \hat{S} NaH₁₆; m: C₄A \hat{S} H₁₂; •: C₄AĈH₁₁.

La Fase U es un sulfoaluminato cálcico hidratado que incorpora iones Na⁺ en su estructura (4CaO·0.9Al₂O₃·1.1SO₃·0.5Na₂O·16H₂O), y que presenta una morfología similar al monosulfoaluminato cálcico (C₄A \hat{S} H₁₂) [14-16]. La estabilidad de la Fase U requiere no solo la presencia de iones SO₄²⁻ y Na⁺ en el medio, sino también un nivel de pH suficientemente elevado [16]. Li y colaboradores [15] ya observaron que una vez formada la Fase U, si la alcalinidad disminuye, esta fase se transforma en etringita pasando previamente por monosulfoaluminato de calcio (ver Figura IV.A.3.7). Dichos autores explicaron sus observaciones a través del siguiente esquema reactivo.



En estas pastas se observa mediante DRX la presencia conjunta de Fase U y monosulfoaluminato de calcio a 28 días de hidratación. Sin embargo, no se detecta la existencia del hidrato C_4AH_{13} a ninguna de las edades de estudio analizadas.

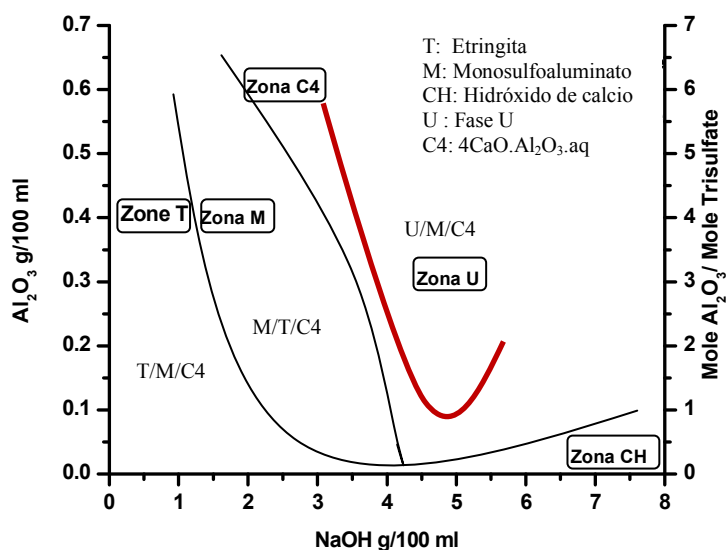


Figura IV.A.3.7. Formación de la Fase U a partir de etringita en un medio alcalino. Gráfica modificada a partir de la referencia bibliográfica [15].

En la Figura IV.A.3.8 se observa que, efectivamente, tras 28 días de hidratación, la intensidad de la reflexión principal de la Fase U disminuye, mientras aumenta la intensidad asociada con el monosulfoaluminato de calcio.

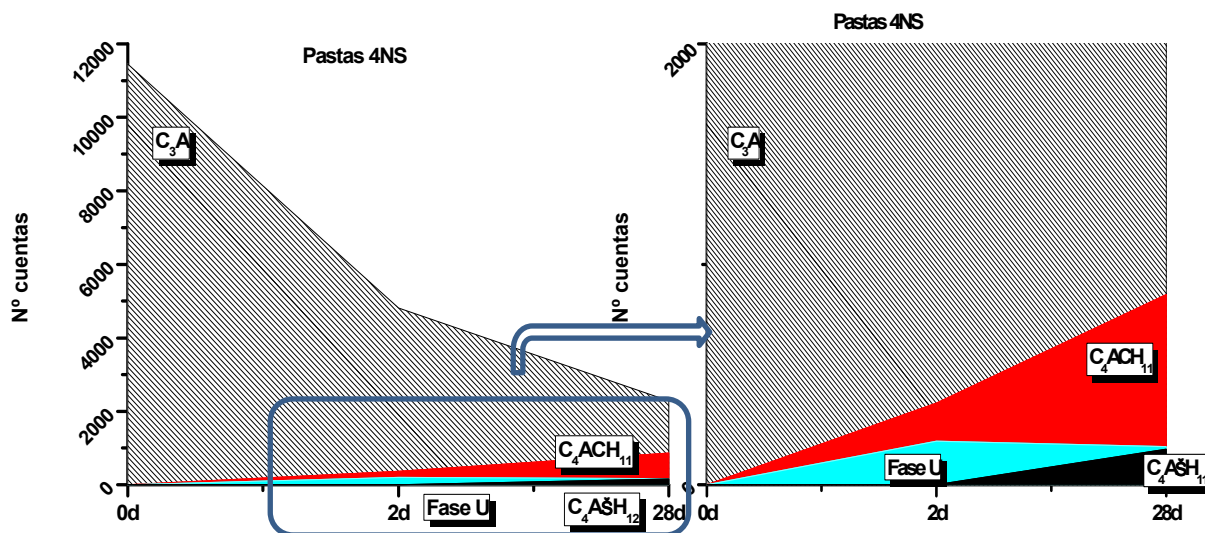


Figura IV.A.3.8. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y los productos de hidratación de las pastas 4NS tras 2 y 28 días de hidratación.

Por tanto, para el caso concreto de las pastas 4NS es importante tener en cuenta que una disolución de sulfato sódico por sí misma no genera una basicidad elevada ($\text{pH} \approx 7.62$ según Tabla IV.A.2.1); sin embargo, todo parece indicar que los niveles de alcalinidad que se alcanzan en estas pastas son suficientemente elevados como para permitir la estabilidad de la Fase U. Este dato es significativo, ya que pone de manifiesto que la adición de Na_2SO_4 , cuyo pH inicial es ligeramente alcalino, al reaccionar con el C_3A puede llegar a generar niveles de alcalinidad considerablemente altos.

Finalmente, en las pastas de C_3A hidratadas con una disolución de **NaOH 8M** se observa la presencia de C_3AH_6 a ambas edades (2 y 28 días), y $C_4A\hat{C}H_{11}$ tras 28 días de hidratación (ver Figura IV.A.3.9). En la Figura IV.A.3.10 se observa que la intensidad de la reflexión principal del monocarboaluminato de calcio aumenta tras 28 días de hidratación.

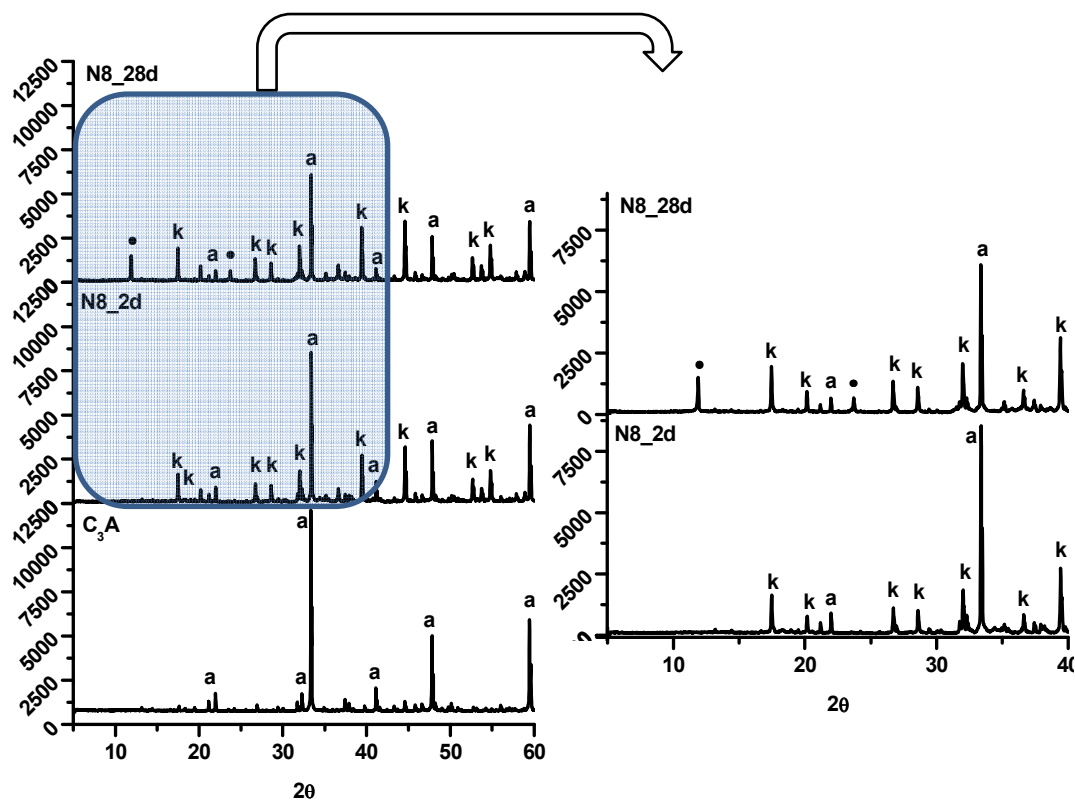


Figura IV.A.3.9. Difractograma de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación. Legenda: a: C_3A ; k: C_3AH_6 ; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$.

En este punto conviene resaltar que, las pastas H y N8, a pesar de sus diferentes niveles de pH, presentan a 2 días una composición mineralógica y un comportamiento mecánico resistente similar, sin embargo, tras 28 días de hidratación, el desarrollo mecánico de las pastas de C_3A hidratadas con NaOH 8M es superior respecto a las pastas H (9.2 MPa frente a 2.0 MPa). Estas diferencias pueden deberse al proceso de carbonatación del C_3AH_6 . Como se ha comentado anteriormente, en presencia de carbonatos el hidrato cúbico es termodinámicamente inestable, transformándose con el tiempo en $CaCO_3$ y gel de alúmina (ver Ecuación [IV.4]). Teniendo en cuenta que el gel de alúmina contribuye a la consolidación de la microestructura [10], es posible que el desarrollo mecánico resistente de las pastas N8 pudiera tener también una componente asociada a la existencia de este gel. Al tratarse de un gel su presencia no puede ser detectada mediante DRX.

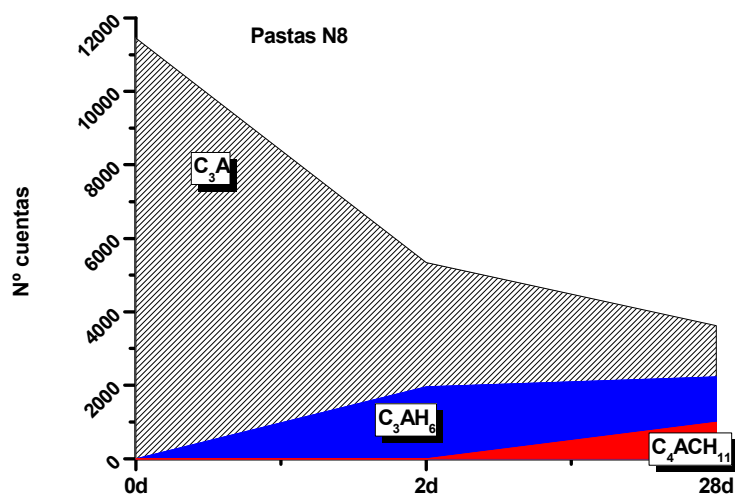


Figura IV.A.3.10. Representación de las intensidades correspondientes al C_3A y los productos de hidratación de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación.

IV.A.3.2. Estudio microestructural: FTIR

En la Figura IV.A.3.11 se presentan los espectros FTIR del C_3A anhidro y de las pastas hidratadas en los diferentes medios alcalinos tras 2 y 28 días. En la Tabla IV.A.3.2 se especifican las frecuencias de vibración características de los principales productos de hidratación.

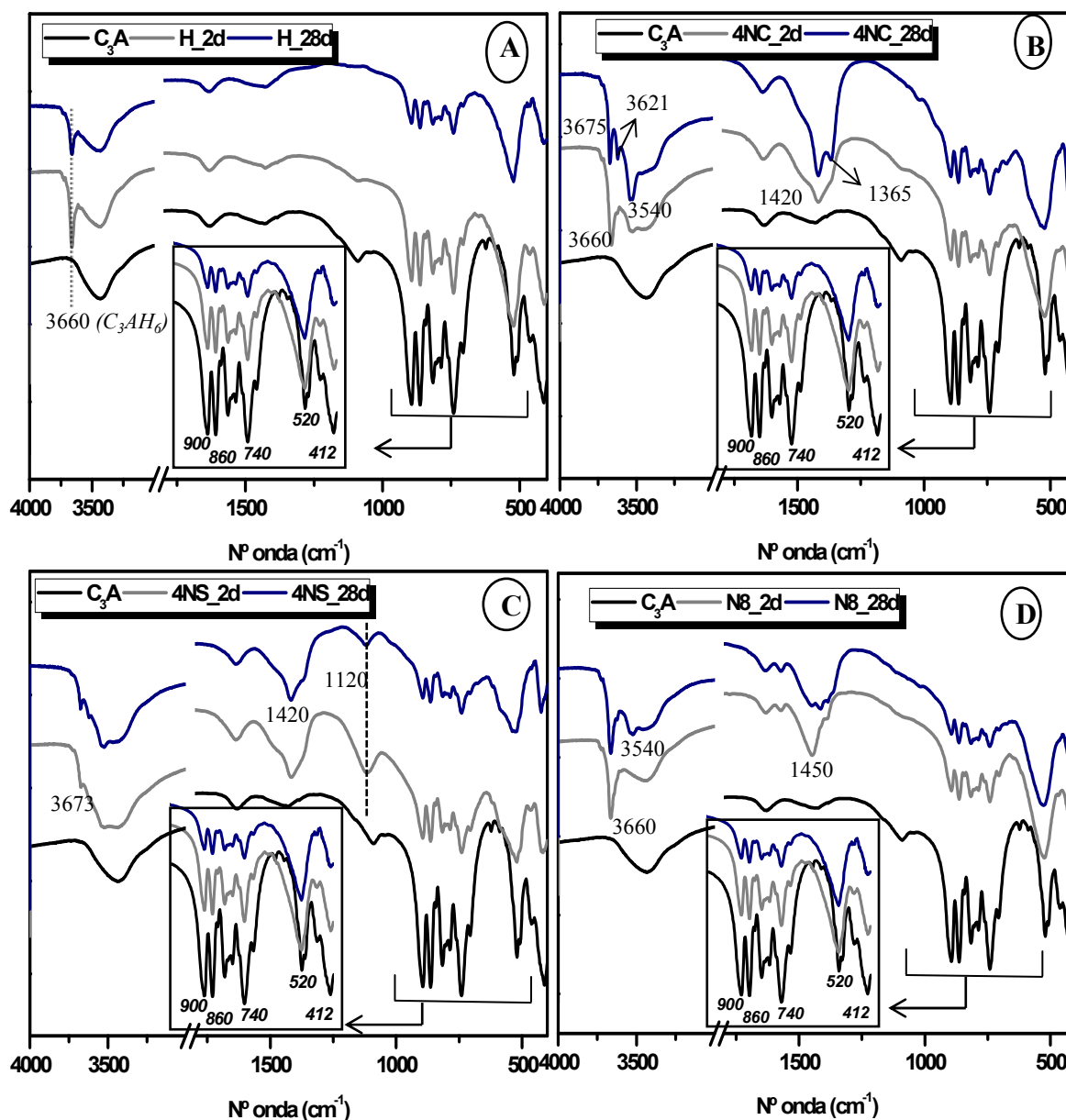


Figura IV.A.3.11. Espectros FTIR del C_3A anhidro y las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. **A)** Pastas H (C_3A +agua). **B)** Pastas 4NC (C_3A +agua+4 % Na_2CO_3). **C)** Pastas 4NS (C_3A +agua+4 % Na_2SO_4). **D)** Pastas N8 (C_3A +NaOH 8M).

Tabla IV.A.3.2. Bandas de absorción correspondientes al C₃A anhidro y sus productos de hidratación.

Vibración	Nº de onda (cm ⁻¹)	Compuesto
O-H	3675	C ₄ A \hat{C} H ₁₁
O-H	3660	C ₃ AH ₆
O-H	3540	Al(OH) ₃
O-H	3621	Al(OH) ₃
v ₃ (C-O) (CO ₃ ²⁻)	1450	C ₄ A \hat{C} H ₁₁
v ₃ (C-O) (CO ₃ ²⁻)	1420	C ₄ A \hat{C} H ₁₁ /CaCO ₃
v ₃ (C-O) (CO ₃ ²⁻)	1365	C ₄ A \hat{C} H ₁₁
v ₃ (S-O) (SO ₄ ²⁻)	1120	Fase U/ C ₄ A \hat{S} H ₁₂
v ₃ Al-O	900	C ₃ A
v ₃ Al-O	860	C ₃ A
v ₁ Al-O	740	C ₃ A
v ₄ Al-O	520	C ₃ A
v ₂ Al-O	412	C ₃ A

El estudio mediante FTIR de las pastas de C₃A hidratadas en ausencia de álcalis (**H**) corrobora los resultados obtenidos a través de DRX, donde se observa la presencia del hidrato cúbico C₃AH₆ como producto fundamental de hidratación. Este hidrato presenta a la frecuencia de 560 cm⁻¹ bandas de absorción producidas por las vibraciones de los octaedros AlO₆, sin embargo en estas pastas, la presencia de estas bandas no se detecta con claridad debido al solapamiento con las bandas de vibración pertenecientes al C₃A anhidro. No obstante, se observa a 3660 cm⁻¹ una banda aguda e intensa, que es la más característica para la identificación del hidrato cúbico, y que se asocia a los grupos OH⁻ libres del C₃AH₆ (ver Figura IV.A.3.11A). No se detectan cambios en las bandas de absorción de la región 900 cm⁻¹-400 cm⁻¹ correspondientes con el C₃A anhidro, lo que confirma la existencia de cierta cantidad de C₃A sin reaccionar en estas pastas tras 2 y 28 días de hidratación [1,17].

Como ya se ha explicado anteriormente, las pastas de C₃A hidratadas en presencia de álcalis producen monocarboaluminato de calcio (C₄A \hat{C} H₁₁) como principal producto de hidratación. Esto se corrobora mediante FTIR, donde se observa en las pastas 4NC, 4NS y N8 la presencia de una señal a 3675 cm⁻¹ asociada a las vibraciones v₃ de los enlaces O-H del monocarboaluminato de calcio; así como bandas asimétricas en torno a 1420 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹ debidas a vibraciones de tensión v₃ de los enlaces C-O de los grupos carbonato. Del mismo modo que en las pastas H, en las pastas de C₃A hidratadas en presencia de álcalis no se observan cambios significativos en la región 900 cm⁻¹-400 cm⁻¹ asociada con la presencia de C₃A anhidro, lo que indica de nuevo que tanto en ausencia como en presencia de álcalis aún queda C₃A sin reaccionar tras 28 días de hidratación.

Sin embargo, hay que señalar que se detectan algunas diferencias relevantes en los espectros de las pastas de C₃A en función del activador alcalino empleado. Así, en presencia de Na₂CO₃ se observan con mayor claridad las bandas de vibración ν_3 de los grupos carbonato pertenecientes al C₄A \hat{C} H₁₁ y a la calcita, así como bandas de OH libre y OH⁻ asociados características del gel de alúmina (Al(OH)₃) (ver Figura IV.A.3.11B). Este gel precipita debido al fenómeno de carbonatación del hidrato cúbico (C₃AH₆). En este punto conviene recordar nuevamente que el proceso de carbonatación del hidrato cúbico conlleva la formación de CaCO₃ y gel de alúmina como productos finales de reacción (ver Ecuación [IV.4]). Al tratarse de un gel de naturaleza amorfa, la presencia del mismo no se observó a través de DRX, sin embargo, mediante FTIR se identifican las bandas de vibración asociadas a este producto.

En las pastas 4NS se observan también las bandas de vibración de OH libre y OH⁻ asociados correspondientes al monocarboaluminato de calcio y al gel de alúmina (ver Figura IV.A.3.11C). Del mismo modo se distingue a 1120 cm⁻¹ una banda ancha de intensidad moderada asociada a la vibración ν_3 de los grupos SO₄²⁻ del monosulfoaluminato de calcio y/o Fase U.

Finalmente, en las pastas hidratadas con la disolución de NaOH 8M se observa que a 2 días el espectro FTIR presenta a 3660 cm⁻¹ una banda aguda e intensa, asociada a los grupos OH⁻ del C₃AH₆. Tras 28 días de hidratación se distinguen en torno a 3670 cm⁻¹ y 3540 cm⁻¹ bandas de vibración asociadas con el C₄A \hat{C} H₁₁ y con el gel de alúmina respectivamente (ver Figura IV.A.3.11D).

IV.A.3.3. Caracterización nanoestructural de las pastas. Estudio por ²⁷Al RMN MAS

En la Figura IV.A.3.12. se muestran los espectros de ²⁷Al RMN MAS del C₃A anhidro y de las pastas hidratadas durante 28 días. El espectro del C₃A anhidro es muy característico debido a las interacciones cuadrupolares que presenta. En todos los espectros correspondientes a las pastas de C₃A se observa la existencia de una señal aguda en torno a +12/+7 ppm asociada a la presencia de Al octaédrico [18].

Con el objetivo de analizar en profundidad los espectros de ²⁷Al RMN MAS, correspondientes a las pastas de C₃A, se llevó a cabo la deconvolución de cada uno de los espectros empleando el software Origin 9, y considerando gaussiana cada una de las señales identificadas. El número y la posición de las distintas componentes que integran los espectros de ²⁷Al RMN MAS se determinó mediante el análisis de la segunda derivada (ver Figura IV.A.3.13).

El análisis de la derivada permite resolver bandas próximas entre si y determinar la posición exacta de la banda; esta mejora considerablemente según aumenta el orden de la derivada. De esta forma, la primera derivada permite resolver la existencia de picos que aparecen como hombros o señales débiles en el espectro original, mientras que la segunda derivada ofrece información más precisa, ya que se obtienen mínimos cuyo valor coincide con el máximo de la banda de vibración principal [19-21].

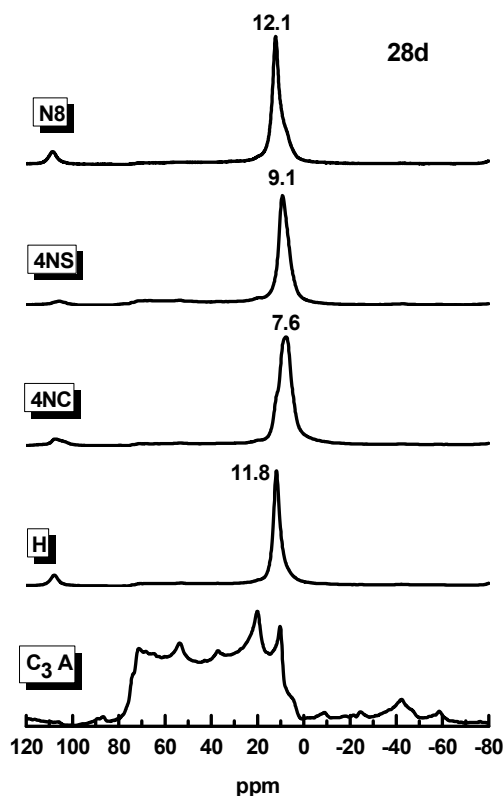


Figura IV.A.3.12. Espectros de ^{27}Al RMN MAS del C_3A y las pastas de hidratadas a 28 días.

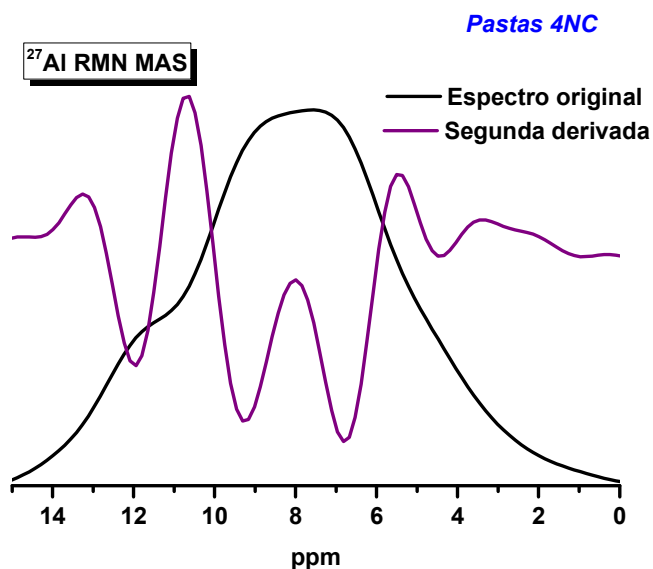


Figura IV.A.3.13. Espectro de ^{27}Al RMN MAS correspondiente a las pastas 4NC tras 28 días de hidratación. Representación conjunta del espectro original y la segunda derivada del espectro.

En la Figura IV.A.3.13 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de ²⁷Al RMN MAS correspondiente a la pasta 4NC tras 28 días de hidratación, así como la segunda derivada del espectro. De esta forma se identifican 4 señales situadas a 11.9 ppm, 8.9 ppm, 6.8 ppm y 5.0 ppm.

Por tanto, en la Figura IV.4.3.14 se representan los resultados obtenidos tras llevar a cabo la deconvolución de la señal de Al de los espectros correspondientes a la Figura IV.4.3.12. El número y la posición de las distintas componentes se determinaron mediante el análisis de la segunda derivada. No se llevó a cabo la cuantificación de cada una de las componentes debido a que las características del material requieren otras condiciones de registro que mejorarían el análisis cuantitativo [22].

En las pastas hidratadas en ausencia de álcalis (**H**) se observa una señal aguda y centrada en torno a 11.8 ppm asociada con la presencia del hidrato cúbico C₃AH₆ [18,23]. La deconvolución de este espectro permite identificar también una señal asociada con el C₄A \hat{C} H₁₁ (ver Figura V.A.3.14A). Este carbonato no se había identificado anteriormente en las pastas H mediante DRX ni a través de FTIR, por lo que no se puede descartar que su presencia se asocie a un proceso de carbonatación de la pasta durante la manipulación de la misma, antes de proceder al registro del espectro mediante resonancia magnética nuclear.

La deconvolución del espectro correspondiente a las pastas hidratadas en presencia de Na₂CO₃ permite identificar varias señales (ver Figura IV.A.3.14B). Una señal en torno a 11.9 ppm asociada al hidrato cúbico, así como tres señales más, una a 8.9 ppm asignada al C₄A \hat{C} H₁₁ [23], otra en 6.8 ppm relacionada con la presencia de gibbsita en estado amorfo [23-25], y una señal situada a 5.0 ppm que podría asociarse con la existencia de un gel de alúmina o hidrato de aluminio amorfo [26,27].

En presencia de Na₂SO₄ (ver Figura IV.A.3.14C) también se distinguen 4 señales. Una señal a 11.8 ppm asociada al C₄A \hat{S} H₁₂, otra en torno a 7.6 ppm debida a la presencia de gibbsita amorfa, otra situada a 4.5 ppm asociada con un gel de alúmina o un hidrato de aluminio amorfo, y finalmente, la señal de 9.6 ppm podría deberse a la presencia conjunta de C₄A \hat{C} H₁₁ y C₄A \hat{S} H₆. Ambos compuestos se encuentran muy próximos entre sí (8.7 ppm y 9.8 ppm) [23,26], por lo que la presencia de ambos hidratos justificaría el desplazamiento de cada una de las señales desde su posición original.

Finalmente, la deconvolución del espectro correspondiente a las pastas de C₃A hidratadas con NaOH **8M** revela la existencia de tres señales. Una a 12.2 ppm asociada al C₃AH₆, otra en torno a 9.6 ppm debido a la presencia de C₄A \hat{C} H₁₁, y finalmente una señal a 7.2 ppm relacionada con la presencia de gibbsita amorfa (ver Figura IV.A.3.14D).

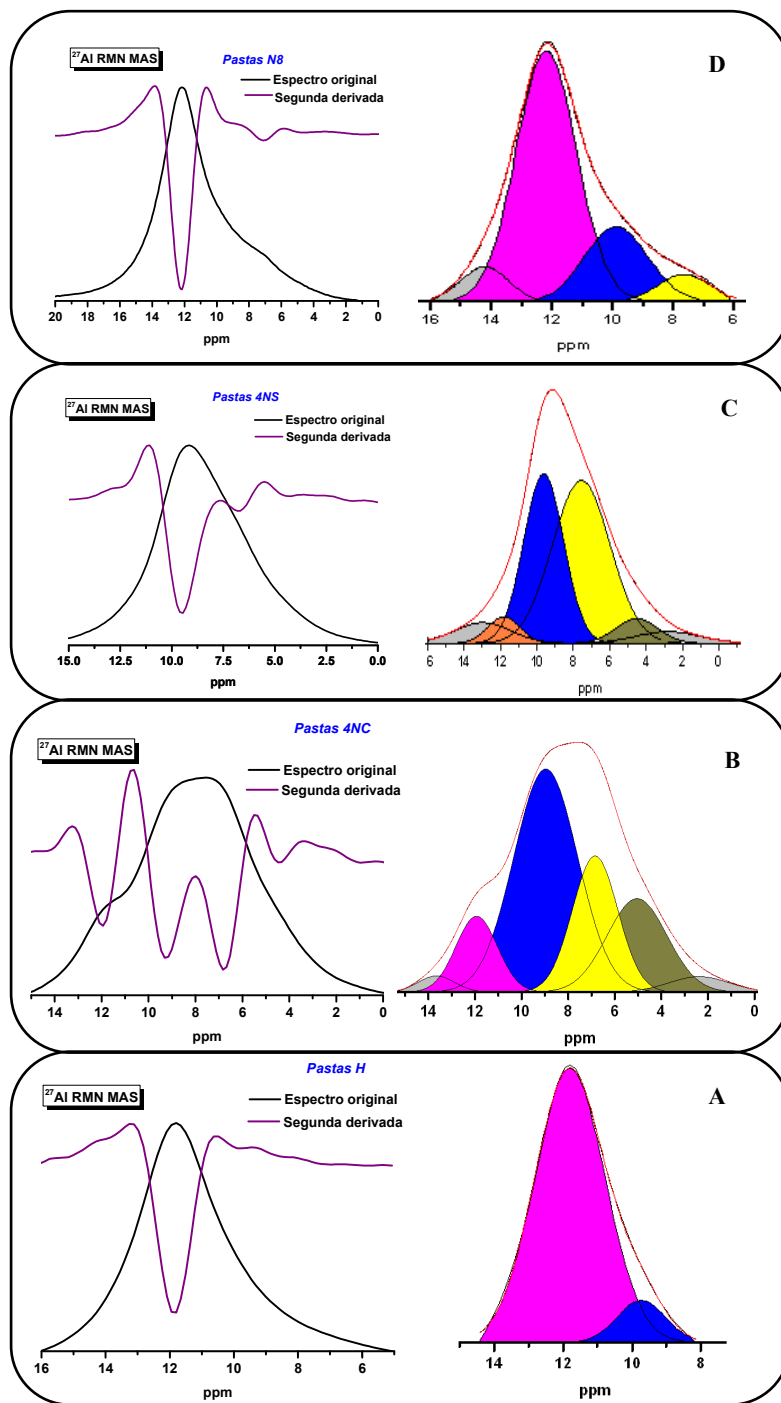


Figura IV.A.3.14. Espectros de ²⁷Al RMN MAS y sus correspondientes deconvoluciones de las pastas de C₃A hidratadas a 28 días. (A) Pasta hidratada en ausencia de álcalis. (B) Pasta hidratada en presencia de 4% Na₂CO₃. (C) Pasta hidratada en presencia 4% Na₂SO₄. (D) Pasta hidratada con NaOH 8M.

Andersen y col. [26,27] observaron mediante ²⁷Al MAS y ²⁷Al{H} CP/MAS NMR la presencia de una señal situada en torno a 5 ppm en muestras de cemento blanco hidratado. Propusieron que esta señal podría deberse a la presencia de un hidrato de aluminio amorfo, bien en forma de hidróxido de aluminio o de aluminato cálcico hidratado. A este compuesto lo denominaron tercer aluminato hidratado (TAH), y según los autores se puede encontrar en el cemento Pórtland hidratado en muy bajas concentraciones, lo que dificulta su identificación. En las pastas de C₃A hidratadas en presencia de Na₂CO₃ y Na₂SO₄ la asignación de la señal observada en torno a 5 ppm (ver Figuras IV.A.3.14B, y C) podría asociarse a la presencia del tercer aluminato (TAH).

IV. PARTE B

RESULTADOS SOBRE LA HIDRATACIÓN DEL

SULFOALUMINATO CÁLCICO (C₄A₃Ŝ)

IV.B.1. SULFOALUMINATO CÁLCICO SINTÉTICO ($C_4A_3\hat{S}$). CARACTERIZACIÓN

A continuación se muestran y describen los resultados obtenidos respecto a la caracterización del $C_4A_3\hat{S}$, así como el análisis de la hidratación de dicho producto en los distintos medios alcalinos estudiados.

En la Figura IV.B.1.1 se presenta el difractograma del $C_4A_3\hat{S}$, donde se observa que la pureza de esta muestra sintética es del 91.0 %, siendo el resto atribuido a pequeñas cantidades de $CaSO_4$ (1.3 %), $C_{12}A_7$ (2.5 %) y CA (5.2 %). Las fichas ICSD empleadas fueron: 80361 y 9560 ($C_4A_3\hat{S}$); 260 (CA); 16382 ($CaSO_4$); 241243 ($C_{12}A_7$).

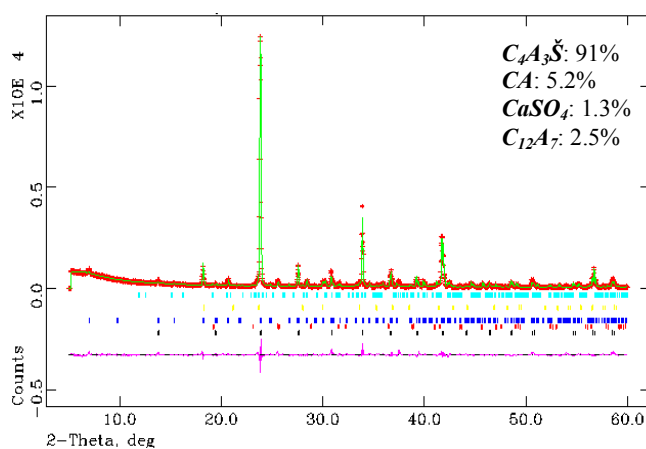


Figura IV.B.1.1. Difractograma correspondiente al $C_4A_3\hat{S}$.

En la Figura IV.B.1.2 se muestra el espectro FTIR de la muestra sintética de $C_4A_3\hat{S}$, donde se observan las bandas de absorción características de las vibraciones de los enlaces S-O y Al-O de los tetraedros SO_4 y AlO_4 del $C_4A_3\hat{S}$ [28]. En la Tabla IV.B.1.1 se especifican las frecuencias de vibración.

Finalmente, en la Figura IV.B.1.3 se puede observar el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al MAS del $C_4A_3\hat{S}$, donde se pone de manifiesto la existencia de una señal en torno a 68 ppm. Esta señal corresponde con el aluminio en coordinación tetraédrica del sulfoaluminato de calcio.

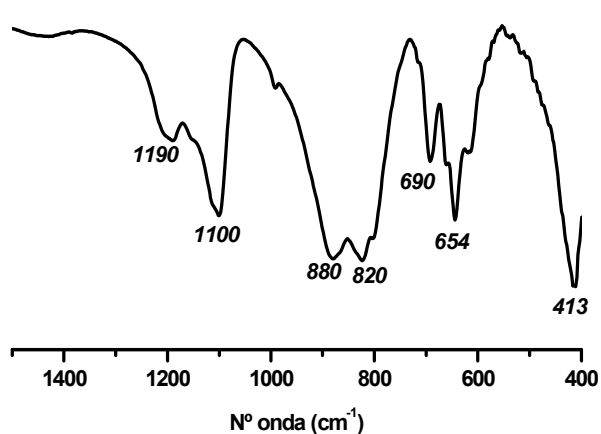


Tabla IV.B.1.1. Bandas de absorción del C₄A₃S.

Nº onda (cm ⁻¹)	Vibración
1190	v ₃ (S-O) (SO ₄ ²⁻)
1100	v ₃ (S-O) (SO ₄ ²⁻)
880	v ₃ (Al-O) (AlO ₄)
820	v ₃ (Al-O) (AlO ₄)
690	v ₁ (Al-O) (AlO ₄)
654	v ₁ (Al-O) (AlO ₄)
413	v ₂ (S-O) (SO ₄ ²⁻) / v ₄ (Al-O) (AlO ₄)

Figura IV.B.1.2. Espectro FTIR del C₄A₃S.

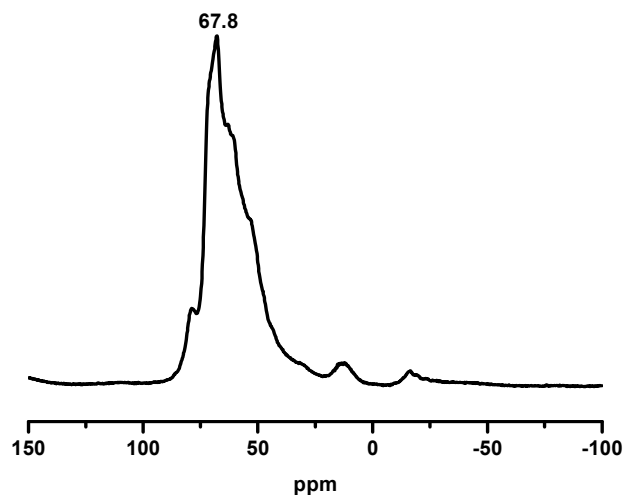


Figura IV.B.1.3. Espectro de ²⁷Al RMN-MAS del C₄A₃S anhidro.

IV.B.2. HIDRATACIÓN DEL $C_4A_3\hat{S}$

IV.B.2.1. Consideraciones generales

Del mismo modo que en el caso del C_3A , y antes de proceder a estudiar la hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ en el laboratorio, a continuación se presenta información referente al sulfoaluminato de calcio y su hidratación.

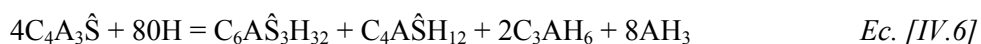
El sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\hat{S}$) es una fase mineralógica que forma parte de los cementos sulfobelíticos (SAB) y los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSAC) en diferente proporción, siendo mayoritaria en los cementos CSAC donde el porcentaje de $C_4A_3\hat{S}$ oscila entre el 50 % y el 80 %. Ambos cementos son muy interesantes debido al bajo consumo energético y a los beneficios medioambientales que aportan. El proceso de fabricación del clínker de CSAC permite reducir un 37 % las emisiones de CO_2 respecto a un clínker Pórtland, mientras que en el caso del cemento sulfobelítico la reducción en las emisiones se encuentra en torno al 22 % [29,30]. Sin embargo, el elevado coste económico que supone el empleo de bauxita como materia prima necesaria para la formación de $C_4A_3\hat{S}$ provoca que los cementos CSAC no puedan reemplazar al OPC en grandes cantidades, motivo por el cual, su uso se encuentra limitado respecto a los cementos sulfobelíticos (SAB), donde el contenido de $C_4A_3\hat{S}$ se sitúa en torno al 30 % [31,32].

Para el caso concreto de los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSAC) se han llevado a cabo numerosas investigaciones en torno al uso de otras posibles fuentes de aluminio que permitan reducir el coste en la fabricación, manteniendo en todo momento sus propiedades cementantes [33,34]. Mientras tanto en los cementos sulfobelíticos (SAB), los trabajos de investigación se han centrado en el estudio de la hidratación del $C_4A_3\hat{S}$, ya que en estos cementos, el elevado contenido de C_2S (~50 %) podría comprometer las resistencias a edades tempranas, motivo por el cual la incorporación de $C_4A_3\hat{S}$ es de vital importancia, ya que esta fase se caracteriza por su rápida reacción en presencia de sulfatos [35].

Estudios cinéticos sobre la hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ muestran que la presencia de sulfato cálcico y/o hidróxido de calcio ejercen una enorme influencia en la hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ [35-38]. Winnefeld y col. [38] analizaron el comportamiento calorimétrico del $C_4A_3\hat{S}$ tras su hidratación en ausencia y en presencia de distintas cantidades de yeso y anhidrita. Estos autores observaron que la presencia de sulfatos acelera la cinética del proceso de hidratación del $C_4A_3\hat{S}$, siendo mayor la influencia que ejerce el yeso sobre la cinética del $C_4A_3\hat{S}$ que la anhidrita.

Otros autores [39] observaron que además de la solubilidad de los sulfatos, la forma polimórfica del C₄A₃S también influye en la cinética de hidratación del sulfoaluminato cálcico.

La hidratación del C₄A₃S en ausencia de sulfatos ha motivado numerosas investigaciones, ya que existe cierta controversia respecto a los productos de hidratación que precipitan tras la hidratación del C₄A₃S con agua y en ausencia de sulfatos. Así, mientras que algunos autores observan la precipitación de monosulfoaluminato de calcio e hidróxido de aluminio (ver Ecuación [IV.5]) [35-37,40], otros están de acuerdo con la ecuación [IV.6], y distinguen tras la hidratación del C₄A₃S la presencia conjunta de etringita, monosulfoaluminato de calcio, hidrato cúbico y gibbsita [38,41-44].



Con el objetivo de poder esclarecer estas diferencias se han llevado a cabo diversos estudios en torno a los dos mecanismos (topoquímico y disolución-precipitación) que definen las reacciones de hidratación [45-47]. En el mecanismo topoquímico, los productos de hidratación precipitan en la superficie del anhidro; mientras que en el mecanismo de disolución-precipitación, los productos que reaccionan están en función de la supersaturación de las disoluciones. Diversos autores consideran que la presencia de un mecanismo u otro está influenciada por determinados factores como la temperatura, la relación líquido/sólido, la superficie específica del material, etc [45,46]. Sin embargo, otros autores sugieren que, debido a la influencia de factores externos, es difícil establecer una preferencia de actuación de un mecanismo sobre otro, siendo por tanto la consideración conjunta de ambos mecanismos la que podría justificar la hidratación del sulfoaluminato de calcio, y por consiguiente, la precipitación de los distintos productos de hidratación [47].

Doval y col. [48] analizaron la influencia de la temperatura y relación líquido/sólido en la cinética y en el mecanismo de hidratación del C₄A₃S. Observaron que a 25 °C y 40 °C la reacción de hidratación del C₄A₃S se acelera según incrementa la relación líquido/sólido (desde 0.5 hasta 1.0). Sin embargo, a temperaturas superiores (60 °C y 80 °C), el incremento en la relación líquido/sólido anteriormente descrito ralentiza la velocidad de hidratación del sulfoaluminato de calcio. Respecto a los productos de hidratación que precipitan bajo estas condiciones, estos autores detectaron la presencia de monosulfoaluminato de calcio tras la hidratación de C₄A₃S con una relación líquido/sólido de 0.5; y etringita, monosulfoaluminato de calcio, hidrato cúbico y gibbsita si la relación líquido/sólido empleada era de 0.7 y 1.0.

Por tanto, los resultados obtenidos indican que un aumento en la relación líquido-sólido necesaria para la hidratación de C₄A₃S favorecería la precipitación de los productos de hidratación descritos en la ecuación [IV.6] frente a la ecuación [IV.5].

Sin embargo, Chang y col. [40] en su estudio sobre la hidratación del C₄A₃S con distintas relaciones líquido/sólido, únicamente observaron la presencia de monosulfoaluminato de calcio e hidróxido de aluminio cuando la relación líquido/sólido empleada era de 0.7. Del mismo modo, otros autores tampoco detectaron la existencia de etringita ni hidrato cúbico en las pastas de C₄A₃S tras la hidratación con relaciones líquido/sólido elevadas (1.0 y 2.0) [35,38]. Por tanto, todo parece indicar que un aumento en la cantidad de agua necesaria para la hidratación del C₄A₃S no implica necesariamente que la ecuación [IV.6] prevalezca frente a la ecuación [IV.5].

Siguiendo este mismo criterio, diversos investigadores [43,45] analizaron los productos de reacción del C₄A₃S tras su hidratación con agua (L/S 0.5), y detectaron la presencia conjunta de etringita, monosulfoaluminato de calcio e hidróxido de aluminio. Estos resultados sugieren de nuevo que la relación líquido/sólido no afecta directamente a los productos de hidratación que precipitan en estas pastas. Sin embargo, es importante destacar que estos mismos autores no detectaron la presencia del hidrato cúbico en las pastas de C₄A₃S.

Respecto a la presencia /ausencia del hidrato cúbico existen diversas investigaciones en las que se menciona la ausencia de este hidrato en las pastas, a pesar de encontrar etringita de acuerdo con la ecuación [IV.6] [38,43,44]. Una posible explicación es que el hidrato cúbico se encuentre en estado amorfo. De esta forma, Song y col. [49] observan mediante TEM la presencia de C₃AH₆, inicialmente imperceptible a través de DRX y ATD/TG, y establecen la siguiente hipótesis. Tras la hidratación del C₄A₃S, el hidrato cúbico (C₃AH₆) precipita de forma inmediata sobre la superficie de las partículas de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la ecuación [IV.6]. Según estos autores, el hidróxido de aluminio precipitaría posteriormente alrededor del hidrato cúbico impidiéndole el crecimiento y la cristalización, permaneciendo así en estado amorfo. Esto podría justificar la no identificación de este hidrato en los distintos trabajos encontrados en la bibliografía [38,40,43-45].

Por consiguiente, la revisión bibliográfica de los diferentes trabajos publicados en los que se analizan los productos de hidratación del C₄A₃S en ausencia de sulfatos permite hacer las siguientes consideraciones.

La relación líquido/sólido no es un factor determinante y excluyente que justifique la precipitación de los distintos productos de hidratación de acuerdo con las ecuaciones [IV.5] y [IV.6].

El procedimiento de síntesis del C₄A₃Ŝ tampoco afecta de forma directa sobre los distintos productos de hidratación de este sulfoaluminato cálcico [35]. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos publicados no se indica con precisión el grado de pureza del C₄A₃Ŝ sintético, siendo este un factor importante, ya que la presencia de fases minoritarias podría influir sobre la naturaleza de los distintos productos que precipitan tras la hidratación del C₄A₃Ŝ.

IV.B.2.2. Hidratación del C₄A₃Ŝ

En este trabajo, del mismo modo que en el caso del C₃A, a partir de sulfoaluminato de calcio se elaboraron probetas prismáticas de pasta empleando los mismos medios de hidratación ya descritos previamente (ver Tabla IV.B.2.1); también se analizó el comportamiento mecánico resistente de las pastas de C₄A₃Ŝ, y se estudiaron las reacciones y los productos de hidratación.

Tabla IV.B.2.1. Denominación y composición de las pastas de C₄A₃Ŝ.

<i>Muestra analizada</i>	<i>Denominación de las muestras</i>	<i>Líquidos (g liq. por 100 g de sólido)</i>		<i>Sólidos(% peso)</i>		<i>Relación Líquido/Sólido*</i>	<i>% Na₂O pastas</i>
		Agua	NaOH 8M	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄		
C ₄ A ₃ Ŝ	H	40	-	-	-	0.40	-
	4NS	35	-	-	4	0.35	1.3
	4NC	35	-	4	-	0.35	1.73
	N8	-	50	-	-	0.50	6.51

*Mientras que en el C₃A se empleó la misma relación líquido/sólido en todas las pastas (0.44), en el caso del C₄A₃Ŝ hay ligeras variaciones en dicha relación, ya que el criterio utilizado fue el de obtener una trabajabilidad similar en todos los casos.

IV.B.2.3. Determinación del comportamiento mecánico-resistente

En la Figura IV.B.2.1 se presentan los resultados de resistencia a compresión obtenidos a 2 y 28 días. Los resultados muestran que las pastas H son las que presentan los mejores valores de resistencia mecánica a compresión a las dos edades de estudio (41MPa a 2 días y 44MPa a 28 días de hidratación). En presencia de álcalis se observa que, a dos días de hidratación, los valores mecánico-resistentes son similares entre sí. No obstante a 28 días no se obtienen datos de resistencia mecánica para las pastas hidratadas con NaOH 8M. Esto se debe a que estas muestras han sufrido un intenso fenómeno de degradación (ver Figura IV.B.2.2).

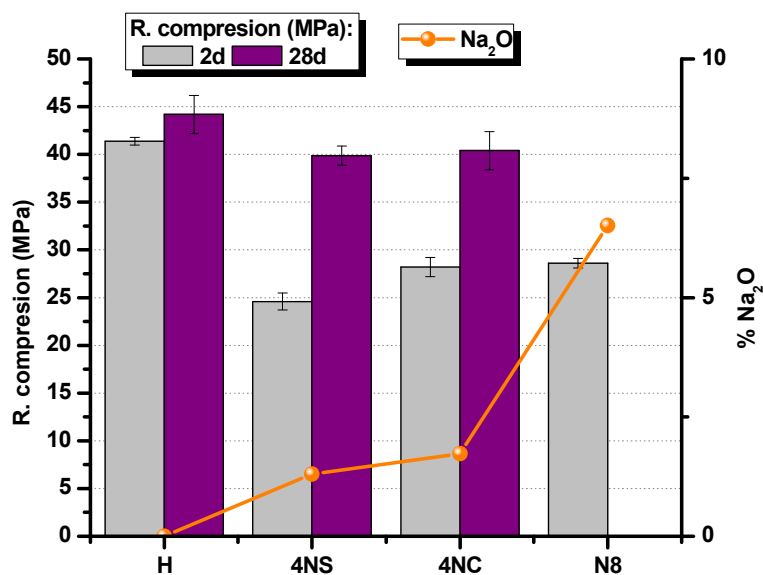


Figura IV.B.2.1. Resistencias mecánicas a compresión del C₄A₃S hidratado a 2 y 28 días en diferentes condiciones de alcalinidad. **H** (C₄A₃S+agua); **4NC** (C₄A₃S+agua+4% Na₂CO₃); **4NS** (C₄A₃S+agua+4% Na₂SO₄); **N8** (C₄A₃S+NaOH 8M).

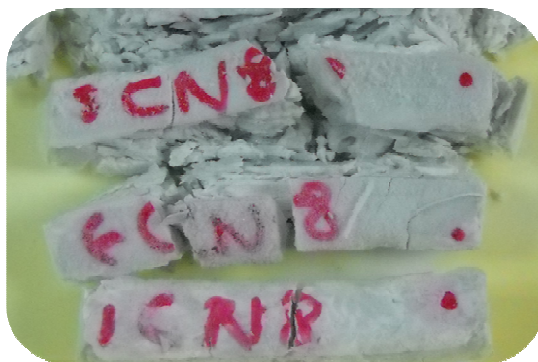


Figura IV.B.2.2. Aspecto físico que presentan la pastas N8 a 28 días de hidratación.

IV.B.2.4. Cinética de hidratación

En la Figura IV.B.2.3 se observa la evolución de las curvas calorimétricas que se registraron en el calorímetro de conducción durante el proceso de hidratación del sulfoaluminato de calcio. Antes de comenzar el ensayo, cada una de las pastas se amasó manualmente con el líquido de hidratación durante 3 minutos empleando la relación líquido/sólido descrita en la Tabla IV.B.2.1. Una vez finalizado el tiempo de amasado, las muestras se introdujeron en el interior del calorímetro donde permanecieron hasta el final del ensayo a la temperatura de 25 °C.

En las curvas calorimétricas se pone de manifiesto que la hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ en presencia de álcalis experimenta una aceleración significativa en la cinética del proceso respecto al material de referencia (pastas H), con independencia de la fuente de álcalis. Esto está de acuerdo con las investigaciones llevadas a cabo por otros autores respecto a la hidratación de $C_4A_3\hat{S}$ en presencia de álcalis [50,51].

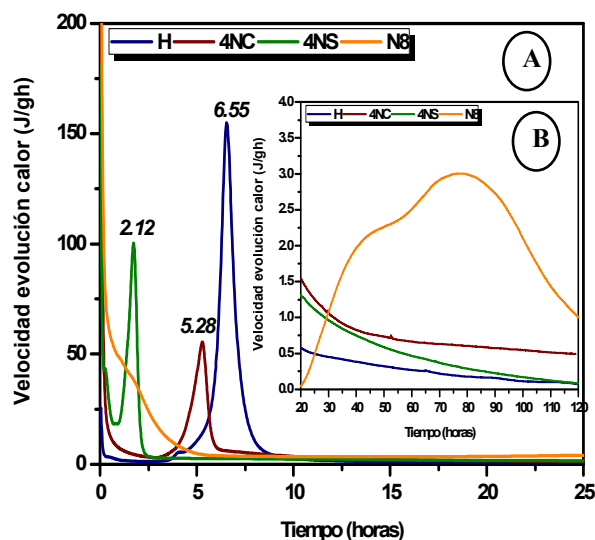


Figura IV.B.2.3. A) Velocidad de evolución del calor. B) Velocidad de evolución del calor de las pastas N8 a partir de 20 horas. *Leyenda:* H ($C_4A_3\hat{S}$ +agua); 4NC ($C_4A_3\hat{S}$ +4% Na_2CO_4 +agua); 4NS ($C_4A_3\hat{S}$ +agua+4% Na_2SO_4); N8 ($C_4A_3\hat{S}$ +NaOH 8M).

En las pastas de referencia hidratadas con **agua** (pastas H) se observa la existencia de un periodo de inducción de 4 horas aproximadamente, que concluye con la aparición de una señal intensa asociada a la precipitación masiva de los productos de hidratación. Esta señal se detecta una vez transcurridas 6.5 horas desde el inicio del ensayo calorimétrico.

En presencia de álcalis, a pesar de que la reacción de hidratación se acelera respecto a las pastas H, la intensidad de la señal calorimétrica es inferior en todas las pastas (4NC, 4NS y N8). Se observan diferencias calorimétricas notables según la hidratación se lleve a cabo con una disolución concentrada de NaOH, o incorporando el activador alcalino en estado sólido (Na_2CO_3 o Na_2SO_4).

Así, en las pastas que contienen un 4% de Na_2CO_3 se distingue un periodo de inducción similar en extensión al observado en las pastas H, sin embargo, la señal principal, menos intensa que la señal de las pastas H, aparece a tiempos más cortos, es decir, una vez transcurridas 5.3 horas desde el inicio del ensayo.

En la hidratación de la pastas **4NS** el periodo de inducción tiene una duración aproximada de una hora, observándose la aparición de la señal de máxima intensidad una vez transcurridas 2 horas desde el inicio del ensayo.

Finalmente, en las pastas **N8** la hidratación del C₄A₃S se acelera considerablemente de forma que no se observa el periodo de inducción; esto provoca la aparición de una señal ancha y poco definida cuyo máximo se observa cuando han transcurrido entre 1-2 horas aproximadamente desde el inicio del ensayo calorimétrico. Es importante destacar sin embargo, que una vez transcurridas 20 horas desde el momento de la mezcla del líquido con el sólido se produce un cambio muy significativo en la curva calorimétrica de las pastas hidratadas con NaOH 8M, cambio que conlleva la aparición de dos señales calorimétricas (anchas y poco definidas) en la curva de velocidad de desprendimiento de calor (ver Figura IV.B.2.1B).

IV.B.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL C₄A₃S

Una vez analizada la cinética de hidratación y el comportamiento mecánico resistente de las pastas de C₄A₃S se procedió a estudiar con detenimiento la naturaleza de los productos de hidratación formados.

IV.B.3.1. Análisis mineralógico de las pastas: DRX

En la Figura IV.B.3.1 se muestran los difractogramas correspondientes al C₄A₃S anhidro y a las pastas hidratadas tras 2 y 28 días. En la Tabla IV.B.3.1 se especifican las fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de cada fase. Para una mejor visualización e interpretación de los resultados, a continuación se muestra el análisis individual de los difractogramas de cada pasta en función del medio de hidratación.

En los difractogramas correspondientes al material de referencia [muestra de C₄A₃S hidratada con **agua** (H)] aparecen desde primeras edades líneas de difracción asignadas al monosulfoaluminato de calcio (C₄A₃H₁₂), así como al hidrato cúbico y al hidróxido de aluminio en forma de gibbsita (ver Figura IV.B.3.2). A 28 días de hidratación se observa la presencia de etringita (C₄A₃H₃₂) junto a una cierta cantidad de C₄A₃H₁₂, así como hidrato cúbico, monocarboaluminato de calcio (C₄A₃H₁₁), gibbsita (Al(OH)₃) y C₄A₃S sin reaccionar.

En estas pastas los resultados obtenidos están de acuerdo con la ecuación [IV.6], a excepción de la precipitación de C₄AĈH₁₁, cuya presencia se justifica porque en ningún momento se ha trabajado en condiciones de atmósfera inerte.

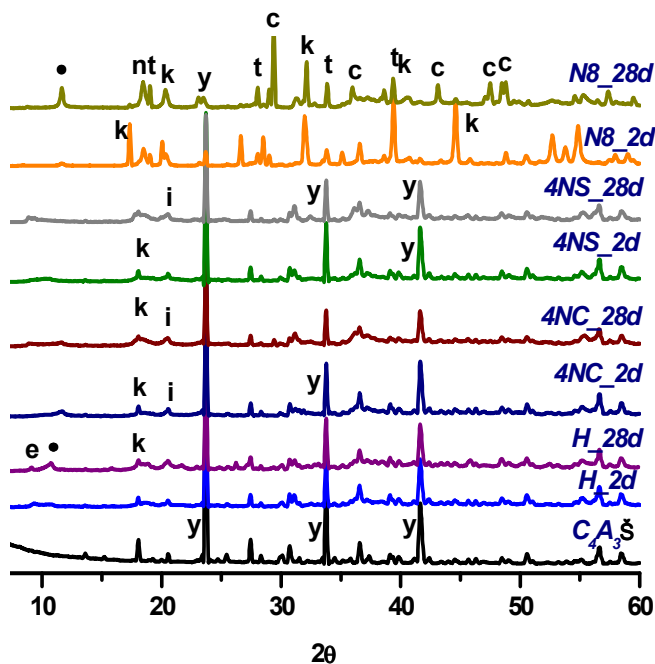
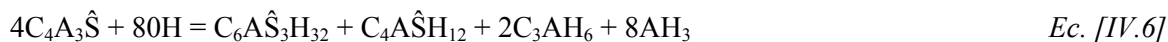


Figura IV.B.3.1. Difractogramas de la muestra sintética de C₄A₃Ŝ y de las pastas hidratadas a 2 y 28 días; **Leyenda:** y: C₄A₃Ŝ; i: gibbsita ; k: C₃AH₆; •:C₄AĈH₁₁; n: nordstrandita; t: Na₂SO₄; c: Calcita; e: ettringita.

Tabla IV.B.3.1. Fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de las fases mineralógicas presentes en las pastas de C₄A₃Ŝ.

Fase mineralógica	Nº ICDD PDF
C ₄ A ₃ Ŝ	33-0256
Nordstrandita	18-0050
[Al(OH) ₃]	84-1354
C ₃ AH ₆	83-1289
Calcita (CaCO ₃)	86-2334
Thenardita (Na ₂ SO ₄)	37-1465
Gibbsita [Al(OH) ₃]	74-1775
C ₄ AĈH ₁₁	87-0493
C ₆ A ₂ Ŝ ₃ H ₃₂	41-1451
Fase U (C ₄ AŜNH ₁₆)	44-0272

En la Figura IV.B.3.3 se representan de forma conjunta las intensidades de las reflexiones principales del sulfoaluminato de calcio y de los productos de hidratación de las pastas H tras 2 y 28 días de hidratación. Esta representación no es cuantitativa, simplemente permite observar la evolución en la hidratación del C₄A₃Ŝ y la aparición de los productos de hidratación en el tiempo. Así, respecto al C₄A₃Ŝ se observa que a 28 días aún permanece una cierta cantidad de sulfoaluminato de calcio sin reaccionar. En cuanto a los productos de hidratación se detecta un incremento en la cantidad de hidróxido de aluminio que precipita según avanza el tiempo de hidratación. Para el caso concreto del monosulfoaluminato de calcio se observa que la intensidad de las líneas de difracción asociadas a este compuesto disminuye tras 28 días de hidratación, mientras que a esta misma edad de ensayo la intensidad asociada a la precipitación de etringita aumenta.

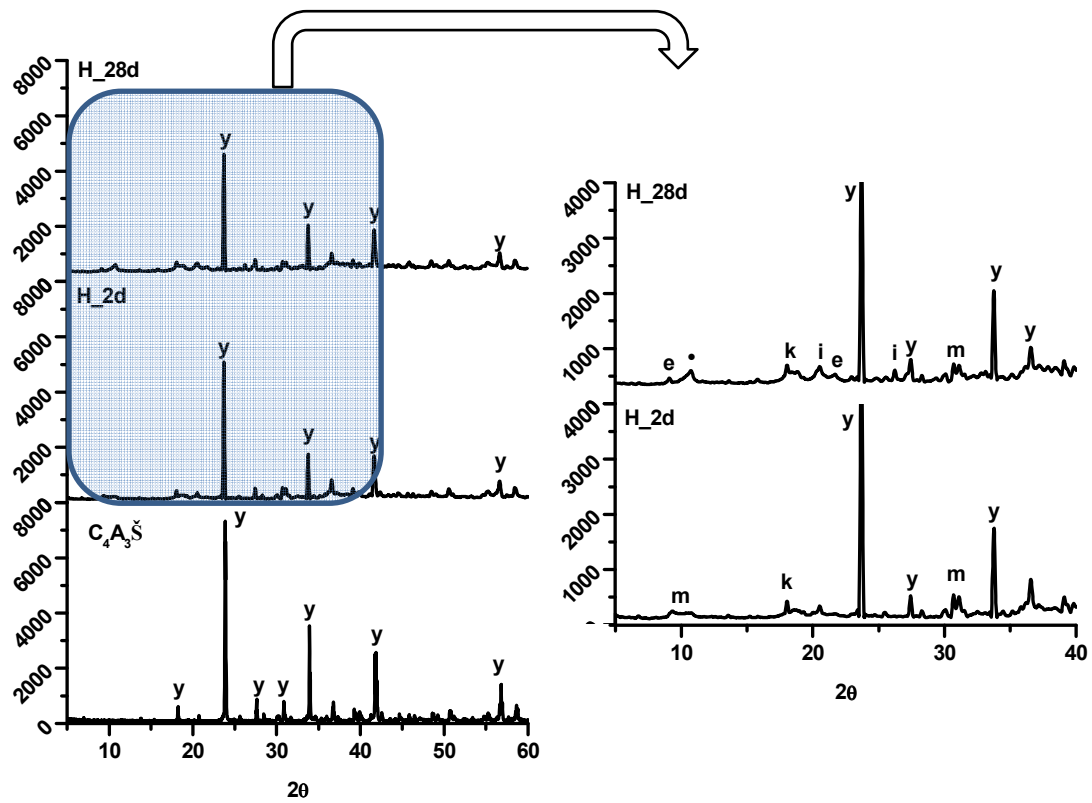


Figura IV.B.3.2. Difractogramas de la muestra sintética de $C_4A_3\hat{S}$ y de las pastas H hidratadas a 2 y 28 días. Legenda: y: $C_4A_3\hat{S}$; i: gibbsita; k: C_3AH_6 ; m: C_4ASH_{12} ; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$; e: ettringita.

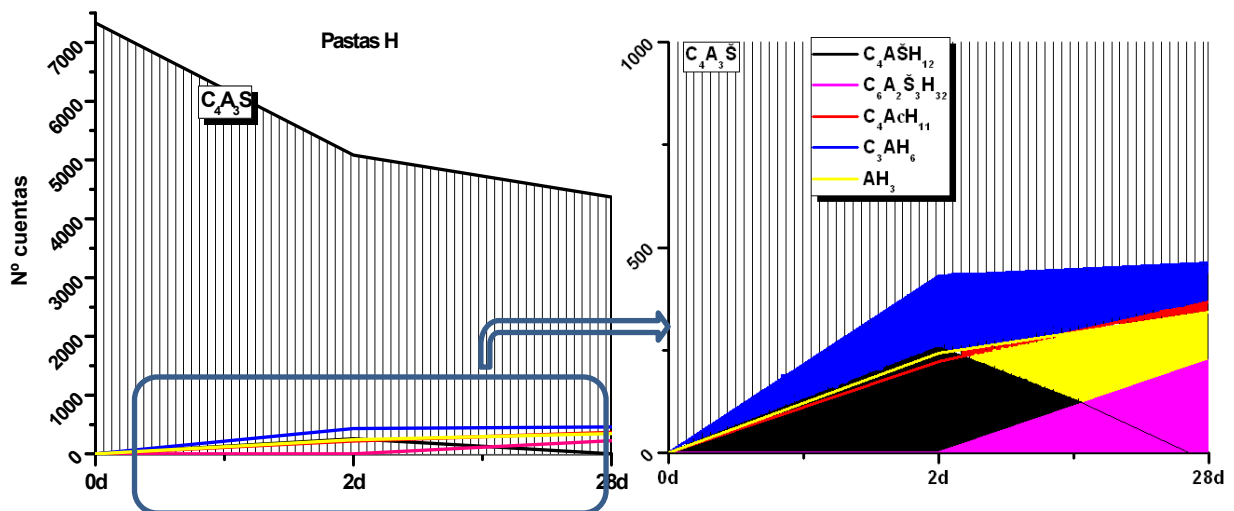


Figura IV.B.3.3. Representación de las intensidades correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ y los productos de hidratación de las pastas H tras 2 y 28 días de hidratación.

En las pastas hidratadas en presencia de álcalis hay que destacar que la muestra N8 presenta un comportamiento muy diferenciado respecto a las pastas 4NC y 4NS en cuanto a productos de hidratación se refiere; es decir, la concentración de álcalis, el pH y/o los diferentes aniones presentes en la disolución son posiblemente los responsables de las diferencias observadas. A continuación se discuten con más detalle los productos de hidratación detectados en cada una de las muestras analizadas.

Los difractogramas correspondientes a las pastas 4NC (ver Figura IV.B.3.4) muestran la presencia de hidrato cúbico, hidróxido de aluminio en forma de gibbsita y monocarboaluminato de calcio tras 2 días de hidratación. A 28 días se detecta también la presencia de calcita y fase U. La existencia de fase U sugiere que la alcalinidad del medio es suficientemente elevada como para permitir la estabilidad de dicha fase U. Respecto a la presencia de carbonatos, como se ha comentado anteriormente, el $C_4A\hat{C}H_{11}$ es termodinámicamente inestable, transformándose con el tiempo en $CaCO_3$. Esto se observa claramente con la Figura IV.B.3.5, donde la intensidad de las líneas de difracción del $C_4A\hat{C}H_{11}$ disminuye, mientras aumenta la intensidad asociada a la calcita.

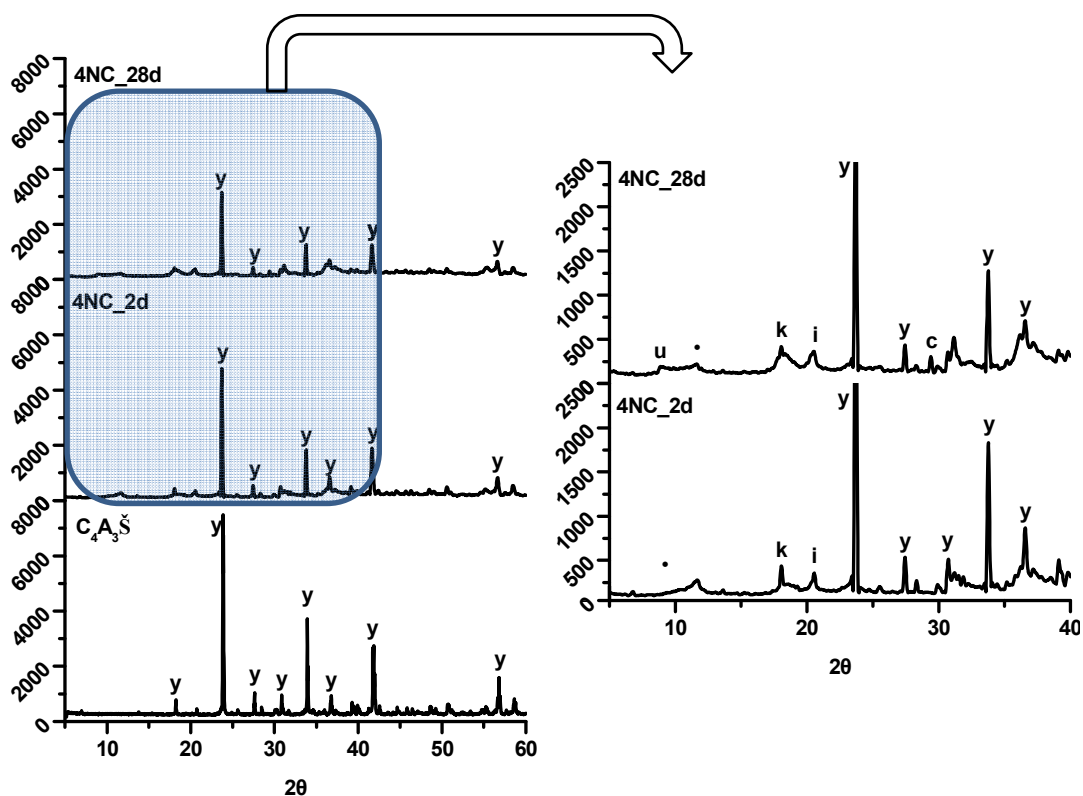


Figura IV.B.3.4. Difractograma de la muestra sintética de $C_4A_3\hat{S}$ y de las pastas 4NC ($C_4A_3\hat{S}$ + agua + 4% Na_2CO_3) hidratadas a 2 y 28 días. Leyenda: y: $C_4A_3\hat{S}$; i: gibbsita ; k: C_3AH_6 ; c: $CaCO_3$; •: $C_4A\hat{C}H_{11}$; u: Fase U.

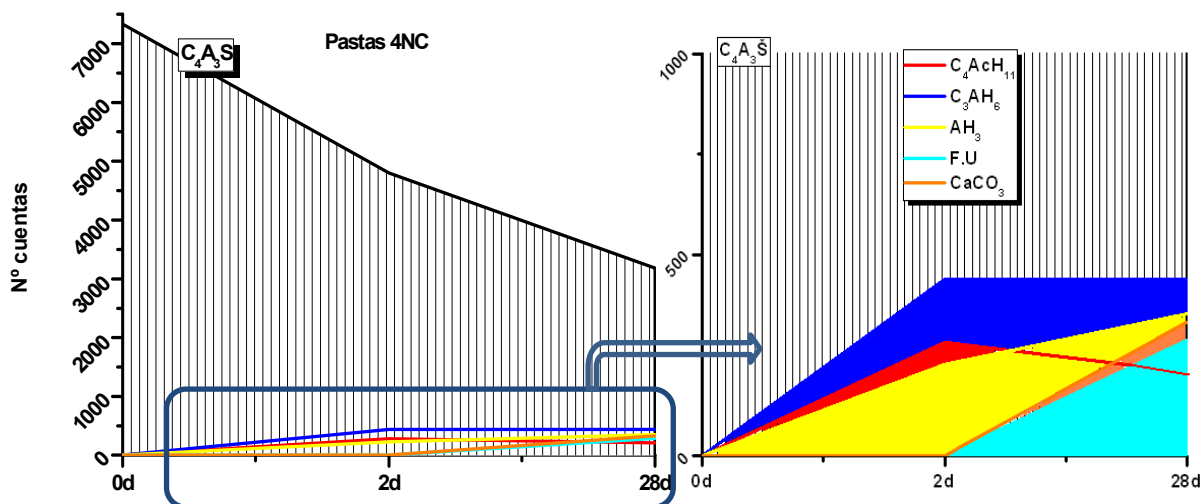


Figura IV.B.3.5. Representación de las intensidades correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ y los productos de hidratación de las pastas 4NC tras 2 y 28 días de hidratación.

En la Figura V.B.3.6 se muestran los difractogramas correspondientes a las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas en presencia de Na_2SO_4 . Como productos de hidratación se observan, a 2 y 28 días, la presencia de hidrato cúbico, gibbsita, monosulfoaluminato de calcio y fase U. La representación conjunta de las reflexiones principales de los productos de reacción muestra un incremento en todas las intensidades según avanza el tiempo de hidratación (ver Figura IV.B.3.7).

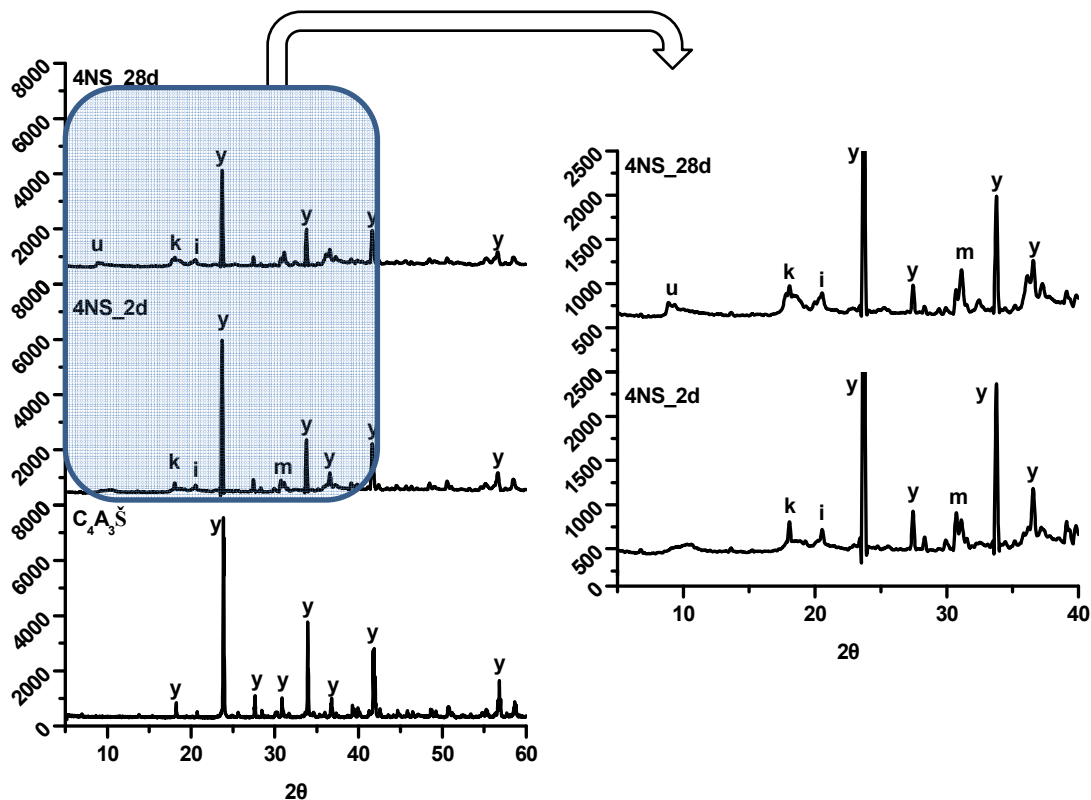


Figura IV.B.3.6. Difractograma de la muestra sintética de $C_4A_3\hat{S}$ y de las pastas 4NS ($C_4A_3\hat{S}$ + agua + 4% Na_2SO_4) hidratadas a 2 y 28 días. Leyenda: y: $C_4A_3\hat{S}$; i: gibbsita ; k: C_3AH_6 ; m: $C_4\hat{S}H_{12}$; •: $C_4\hat{A}CH_{11}$; u: Fase U.

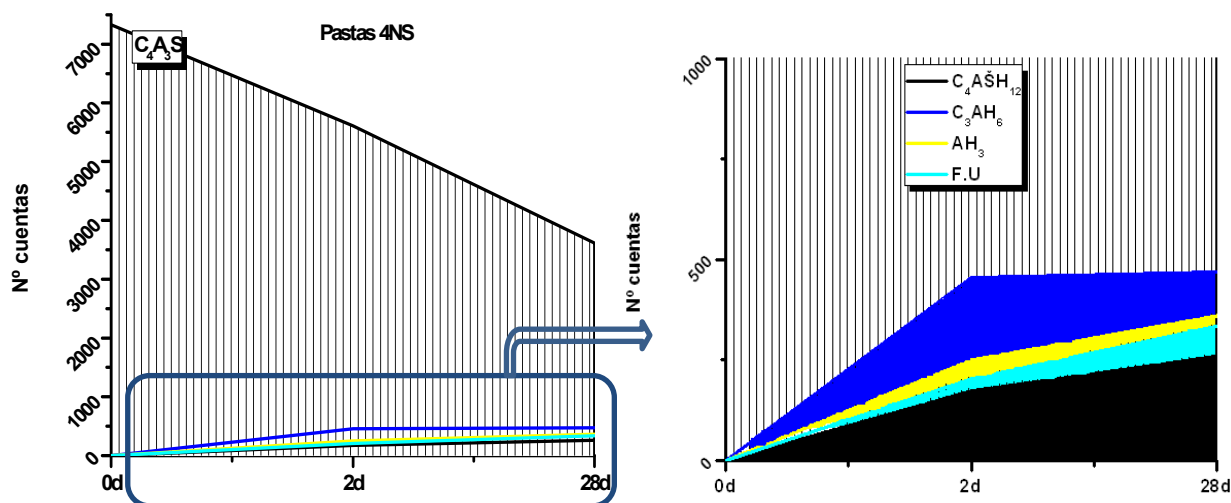


Figura IV.B.3.7. Representación de las intensidades correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ y los productos de hidratación de las pastas 4NS tras 2 y 28 días de hidratación.

Finalmente, en la Figura IV.B.3.8 se observan los difractogramas correspondientes a las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas con una disolución de NaOH 8M. En estas pastas el elevado nivel de pH alcanzado no solo provoca un aumento en la cinética del proceso de hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ (ver Figura IV.B.2.3), sino que favorece su rápida hidratación, observándose a 2 días que prácticamente todo el sulfoaluminato de calcio ha reaccionado (ver Figura IV.B.3.9). Como productos de hidratación se detecta a 2 días hidrato cúbico, monocarboaluminato de calcio, hidróxido de aluminio en forma de nordstrandita, thenardita y fase U. A 28 días de hidratación se observa también la presencia de calcita.

En la Figura IV.B.3.9 se muestran las intensidades de las reflexiones principales correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ y a los productos de hidratación de las pastas. Se observa que según disminuye la intensidad asociada con el hidrato cúbico, aumentan las intensidades correspondientes al monocarboaluminato de calcio y la calcita. Esto corrobora el hecho de que el C_3AH_6 es muy susceptible de sufrir fenómenos de carbonatación, y que estos procesos se ven favorecidos en ambientes con una alcalinidad elevada [52,53].

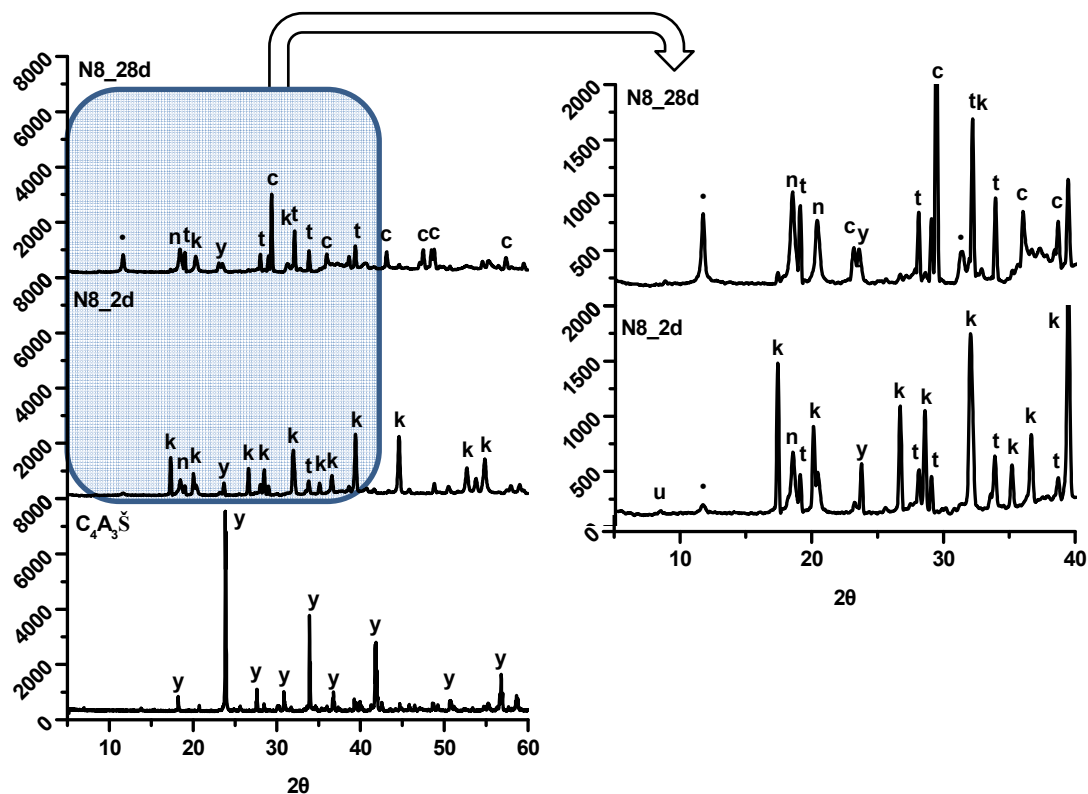


Figura IV.B.3.8. Difractogramas de la muestra sintética de $C_4A_3\bar{S}$ y de las pastas N8 hidratadas a 2 y 28 días. Legenda: y: $C_4A_3\bar{S}$; k: C_3AH_6 ; •: $C_4\bar{A}CH_{11}$; n: nordstrandita; t: Na_2SO_4 ; c: Calcita; u: Fase U.

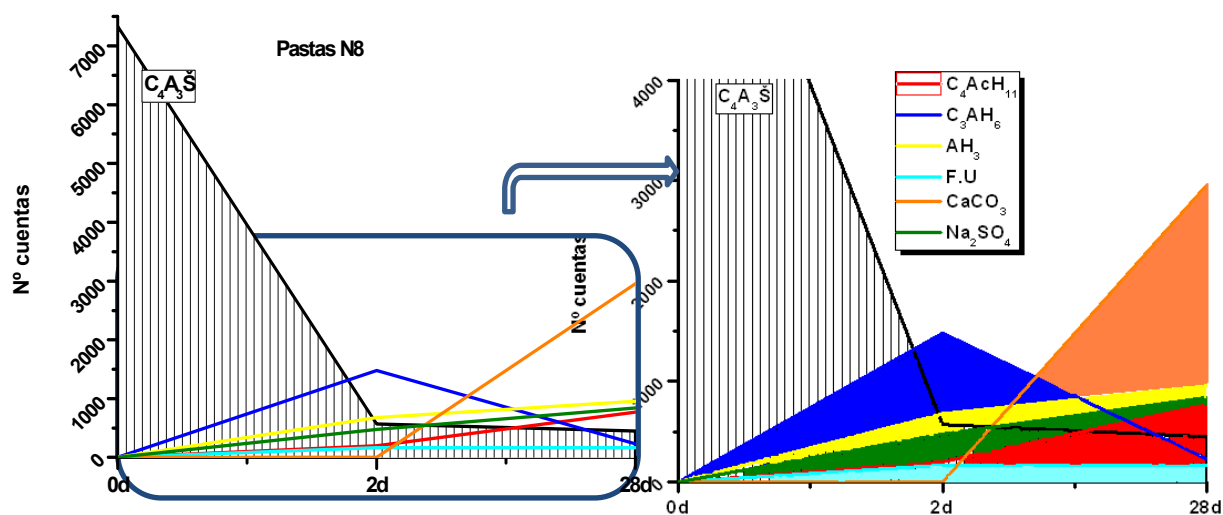
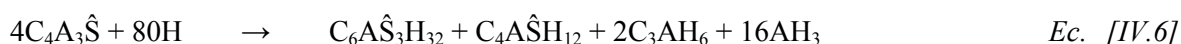


Figura IV.B.3.9. Representación de las intensidades correspondientes al $C_4A_3\bar{S}$ y los productos de hidratación de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación.

El hecho de que en estas pastas prácticamente todo el C₄A₃S haya reaccionado puede justificarse de la siguiente forma.

Teniendo en cuenta la reacción de hidratación del sulfoaluminato de calcio (ver Ecuación [IV.6]), y considerando que el hidróxido de aluminio es uno de los productos de hidratación que precipitan en estas pastas, todo parece indicar que la elevada alcalinidad del medio favorece la precipitación masiva de Al(OH)₃, lo que implica que la reacción de hidratación se desplace hacia la derecha, favoreciendo la precipitación de los demás componentes (C₃AH₆, Na₂SO₄), y consumiendo muy rápidamente el sulfoaluminato de calcio en su práctica totalidad (ver Ecuación [IV.7]).



Considerando que el hidróxido de aluminio tiene carácter anfótero, y que en medio básico se transforma en ión aluminato de carácter soluble (ver Ecuación [IV.8] y Figura IV.B.3.10), en las pastas N8 es posible que parte del hidróxido de aluminio se haya transformado en Al(OH)₄⁻, aunque su presencia no se ha podido determinar. Por consiguiente, en las pastas N8 la concentración alcalina del medio conlleva la precipitación masiva del hidrato cúbico (C₃AH₆) tras 2 días de hidratación, así como ciertas cantidades de thenardita (Na₂SO₄) y nordstrandita (forma polimórfica del Al(OH)₃ más estable en un ambiente alcalino [54]).

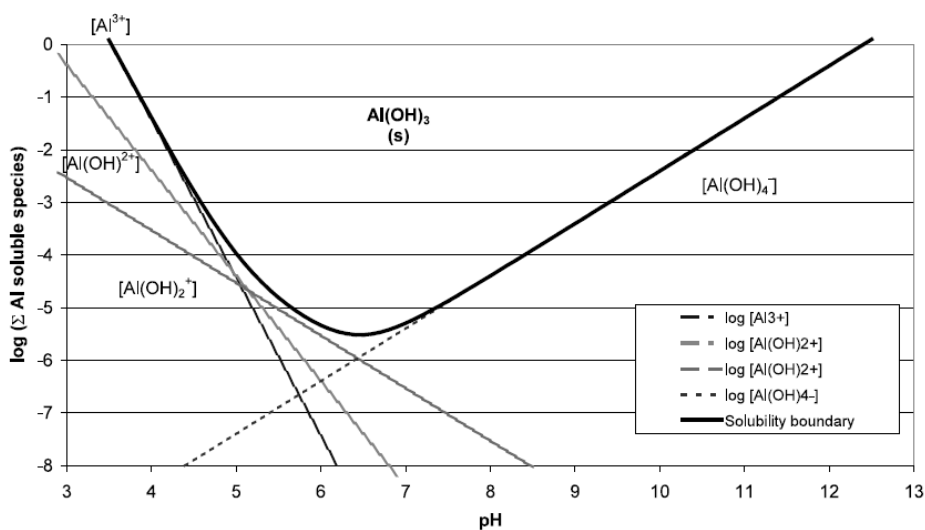


Figura IV.B.3.10. Distribución de especies del aluminio en función del pH [55].

IV.B.3.2. Estudio microestructural: FTIR

En la Figura IV.B.3.11 se presentan los espectros FTIR de las muestras de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas a 2 y 28 días, mientras que en la Tabla IV.B.3.2 se especifican las frecuencias de vibración características de los principales productos de reacción identificados. Para una mejor comprensión de los resultados, a continuación se muestra el análisis de los espectros FTIR en función del medio de hidratación.

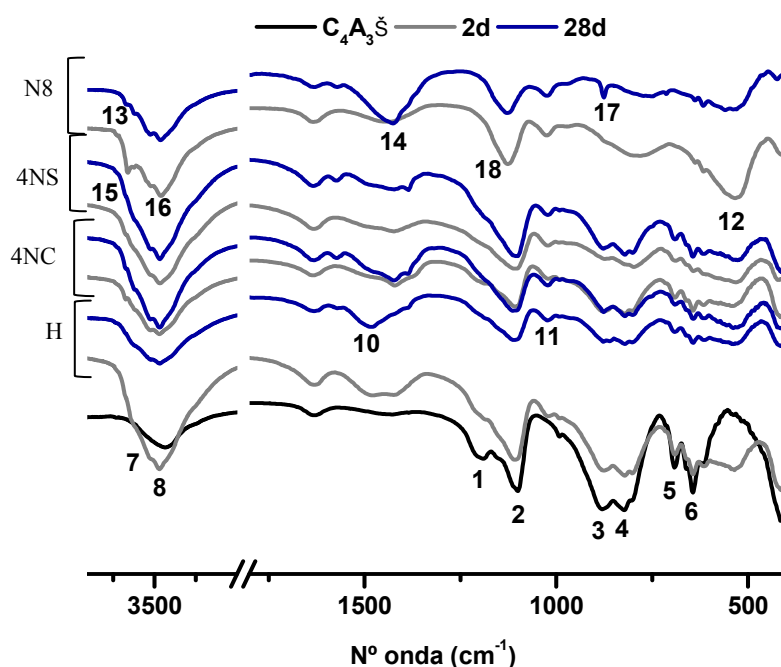


Figura IV.B.3.11. Espectros FTIR del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.

Tabla IV.B.3.2. Bandas de absorción correspondientes al $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y sus productos de hidratación.

Nº	Vibración	Nº onda (cm ⁻¹)	Compuesto	Nº	Vibración	Nº onda (cm ⁻¹)	Compuesto
1	v ₃ S-O	1190	$C_4A_3\hat{S}$	10	v ₃ C-O	1420	Calcita
2	v ₃ S-O	1100	$C_4A_3\hat{S}$	11	Al-OH	1025	gibbsita
3	v ₃ Al-O	880	$C_4A_3\hat{S}$	12	Al-O	560	C_3AH_6
4	v ₃ Al-O	820	$C_4A_3\hat{S}$	13	O-H	3675	$C_4A\check{C}H_{11}$
5	v ₁ Al-O	690	$C_4A_3\hat{S}$	14	v ₃ C-O	1386	$C_4A\check{C}H_{11}$
6	v ₁ Al-O	645	$C_4A_3\hat{S}$	15	O-H	3662	C_3AH_6
7	O-H	3520	Gibbsita	16	O-H	3425,3560	Nordstrandita
8	O-H	3470	Gibbsita	17	v ₃ C-O	873	Calcita
9	v ₃ C-O	1480	Aragonito	18	v ₃ S-O	1130	Na_2SO_4

En las pastas hidratadas en ausencia de álcalis (**H**) los espectros FTIR ponen de manifiesto la existencia de bandas de absorción características del hidróxido de aluminio en forma de gibbsita. Se identifican las bandas de OH⁻ libre y OH⁻ asociados situadas en 3622 cm⁻¹, 3520 cm⁻¹ y 3470 cm⁻¹ (ver Figura IV.B.3.12, señales 7 y 8); las tensiones Al-OH correspondientes a la gibbsita se asignan a la banda situada en 1025 cm⁻¹ [1,17]. A 2 días de hidratación se distingue un doblete registrado a 1480 cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹, correspondiente a bandas ν₃ CO₃²⁻ asociadas con la presencia de C₄AĈH₁₁ en estas pastas. A 28 días sin embargo, se observa la existencia de aragonito [17]. Existen numerosos trabajos en los que asocia la presencia de ambos carbonatos (aragonito y C₄AĈH₁₁) con el proceso de carbonatación del C₃AH₆ [9,10]. El espectro FTIR del C₄A₃Ŝ anhidro presenta en la zona de vibración ν₃ de grupos SO₄²⁻ dos bandas en 1190 cm⁻¹, y 1100 cm⁻¹ correspondientes a la presencia de sulfatos [1,28,56]. En las pastas H se observa una disminución en la intensidad de la banda de absorción situada en 1190 cm⁻¹ debido al proceso de hidratación del C₄A₃Ŝ, y un desplazamiento de la banda de 1100 cm⁻¹ (señal 2, Figura IV.B.3.11) hacia número de ondas superiores. Este desplazamiento está asociado con la formación de sulfoaluminatos cálcicos hidratados, pero no se puede determinar con exactitud si se trata de etringita o monosulfoaluminato de calcio. Finalmente, y para concluir con el análisis de la Figura IV.B.3.12, hay que señalar que a la frecuencia de 560 cm⁻¹ aparecen bandas de absorción producidas por las vibraciones de los grupos AlO₆ del hidrato C₃AH₆ [17]. Este hidrato presenta a la frecuencia de 3662 cm⁻¹ una señal característica asociada a los grupos OH⁻. Sin embargo, en estas pastas no se puede determinar su presencia debido al solapamiento de bandas que se produce en esta zona. En definitiva, en las pastas H el análisis mediante FTIR confirma la precipitación de los mismos productos de hidratación que los observados anteriormente mediante DRX.

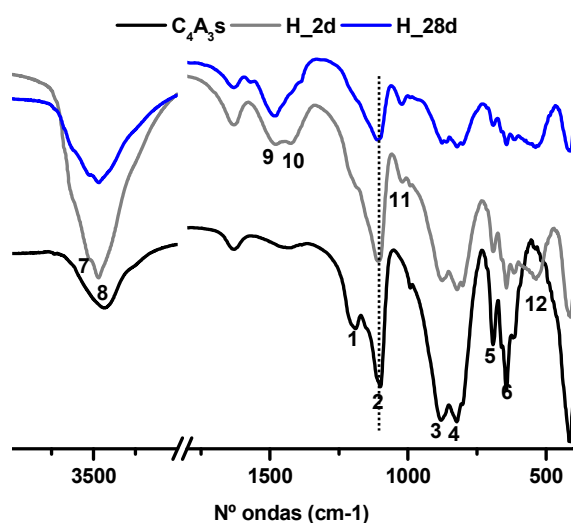


Figura IV.B.3.12. Espectros FTIR del C₄A₃Ŝ anhidro y de las pastas H tras 2 y 28 días de hidratación.

Tabla IV.B.3.3. Bandas de absorción del C₄A₃Ŝ y las pastas H.

Nº	Vibración	Nº onda (cm ⁻¹)	Compuesto
1	ν ₃ S-O	1190	C ₄ A ₃ Ŝ
2	ν ₃ S-O	1100	C ₄ A ₃ Ŝ
3	ν ₃ Al-O	880	C ₄ A ₃ Ŝ
4	ν ₃ Al-O	820	C ₄ A ₃ Ŝ
5	ν ₁ Al-O	690	C ₄ A ₃ Ŝ
6	ν ₁ Al-O	645	C ₄ A ₃ Ŝ
7	O-H	3520	Gibbsita
8	O-H	3470	Gibbsita
9	ν ₃ C-O	1480	Aragonito
10	ν ₃ C-O	1420	Calcita
11	Al-OH	1025	gibbsita
12	Al-O	560	C ₃ AH ₆

El estudio mediante calorimetría de conducción y DRX ya puso de manifiesto que la hidratación del C₄A₃Ŝ en presencia de álcalis era muy diferente en términos de evolución calorífica y de productos de reacción, dependiendo de si el líquido de hidratación era una disolución de NaOH 8M o si era agua a la que se incorporaba un 4 % de Na₂CO₃ o un 4 % de Na₂SO₄. Pues bien, esto mismo se confirma mediante FTIR. En las pastas hidratadas en presencia de Na₂CO₃ se observan bandas de vibración características de los mismos productos de hidratación que los observados anteriormente en las pastas H, a excepción de la existencia de aragonito a 28 días de hidratación, ya que en las pastas 4NC el carbonato cálcico se identifica en forma de calcita (ver Figura IV.B.3.13). La precipitación de los distintos polimorfos del carbonato de calcio depende de la concentración de Ca²⁺ en disolución y de la presión parcial de CO₂. Cuando hay poco Ca²⁺ en disolución el sistema está termodinámicamente controlado hacia la formación de calcita [57]. El mayor o menor contenido en Ca²⁺ puede justificarse por la alcalinidad del medio. En medios muy alcalinos, cuando el pH aumenta bastante, la solubilidad del Ca²⁺ disminuye considerablemente. Según la definición de la constante de solubilidad, si se produce un aumento en la concentración de iones OH⁻ entonces la concentración de Ca²⁺ debe disminuir: $[Ca^{2+}] [OH^-]^2 = 10^{-4.5}$ [58]. Por tanto en las pastas 4NC, a pesar de que se observan productos de hidratación similares a los obtenidos en las pastas H, la presencia de calcita y Fase U indican, efectivamente, un aumento considerable en la alcalinidad del medio.

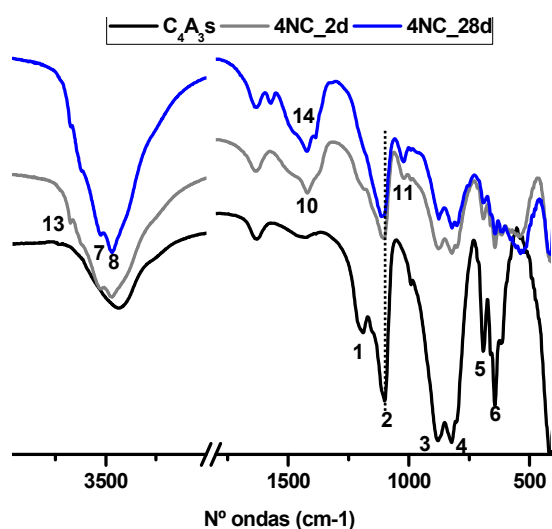


Figura IV.B.3.13. Espectros FTIR del C₄A₃Ŝ anhidro y de las pastas 4NC tras 2 y 28 días de hidratación.

Tabla IV.B.3.4. Bandas de absorción del C₄A₃Ŝ y de las pastas 4NC.

Nº	Vibración	Nº onda (cm ⁻¹)	Compuesto
1	v ₃ S-O	1190	C ₄ A ₃ Ŝ
2	v ₃ S-O	1100	C ₄ A ₃ Ŝ
3	v ₃ Al-O	880	C ₄ A ₃ Ŝ
4	v ₃ Al-O	820	C ₄ A ₃ Ŝ
5	v ₁ Al-O	690	C ₄ A ₃ Ŝ
6	v ₁ Al-O	645	C ₄ A ₃ Ŝ
7	O-H	3520	Gibbsita
8	O-H	3470	Gibbsita
9	v ₃ C-O	1480	Aragonito
10	v ₃ C-O	1420	Calcita
11	Al-OH	1025	gibbsita
12	Al-O	560	C ₃ AH ₆
13	O-H	3675	C ₄ AĤ ₁₁
14	v ₃ C-O	1386	C ₄ AĤ ₁₁

En las pastas 4NS el análisis de la región de frecuencias asociadas a la vibración de los sulfatos no permite determinar con exactitud el tipo de sulfoaluminato cálcico hidratado que precipita (ver Figura IV.B.3.14). De nuevo se observan las bandas de vibración características del hidróxido de aluminio en forma de gibbsita. El hidróxido de aluminio presente en las pastas proporciona también información sobre el pH del medio. Según diversos autores, la presencia de una u otra forma polimórfica (gibbsita, bayerita o nordstrandita) está en función del pH del medio; si el medio es ácido tiende a precipitar gibbsita, mientras que en medio básico precipita bayerita [59,60]. Sin embargo, hay opiniones diferentes al respecto; así Vázquez y colaboradores [10,52] encontraron gibbsita y bayerita en pastas hidratadas en ausencia de álcalis, mientras que otros investigadores [61] opinan que la presencia de uno u otro hidrato está en función de sus correspondientes velocidades de precipitación, sugiriendo que una precipitación rápida podría favorecer la estructura de la bayerita, mientras que una precipitación lenta estabilizaría la gibbsita.

En las pastas H, 4NC y 4NS se observa la presencia de gibbsita a ambas edades (2 y 28 días de hidratación), lo cual podría justificarse en términos de un proceso de precipitación lenta, o porque la bayerita se transforma en gibbsita por envejecimiento [54].

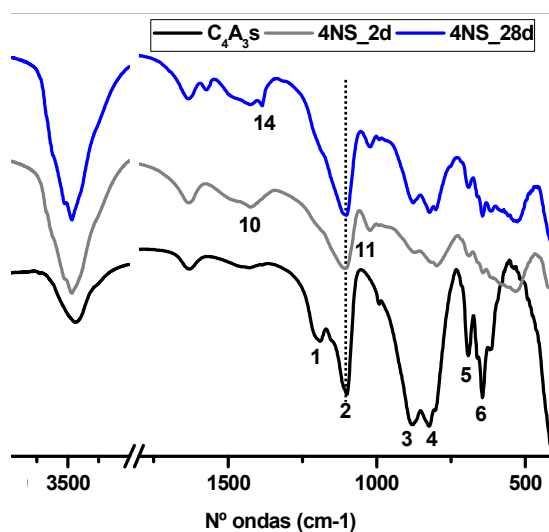


Figura IV.B.3.14. Espectros FTIR del C₄A₃Ŝ anhidro y de las pastas 4NS tras 2 y 28 días de hidratación.

Tabla IV.B.3.5. Bandas de absorción del C₄A₃Ŝ y de las pastas 4NS.

Nº	Vibración	Nº onda (cm ⁻¹)	Compuesto
1	v ₃ S-O	1190	C ₄ A ₃ Ŝ
2	v ₃ (SO	1100	C ₄ A ₃ Ŝ
3	v ₃ Al-O	880	C ₄ A ₃ Ŝ
4	v ₃ Al-O	820	C ₄ A ₃ Ŝ
5	v ₁ Al-O	690	C ₄ A ₃ Ŝ
6	v ₁ Al-O	645	C ₄ A ₃ Ŝ
7	O-H	3520	Gibbsita
8	O-H	3470	Gibbsita
9	v ₃ C-O	1480	Aragonito
10	v ₃ C-O	1420	Calcita
11	Al-OH	1025	gibbsita
12	Al-H	560	C ₃ AH ₆
13	O-H	3675	C ₄ AĤH ₁₁
14	v ₃ C-O	1386	C ₄ AĤH ₁₁

Finalmente, en las pastas hidratadas con **NaOH 8M** aparecen bandas de absorción del hidrato cúbico (ver señal 15, Figura IV.B.3.15). Es importante destacar que en estas pastas se detecta en 3425 cm^{-1} y 3560 cm^{-1} las bandas asociadas a los grupos OH^- correspondientes a la nordstrandita (ver señal 16, Figura V.B.3.15) [17,62]. El análisis de la región de los carbonatos revela la presencia de calcita y $C_4A\hat{C}H_{11}$, observándose en 3675 cm^{-1} las bandas O-H correspondientes al $C_4A\hat{C}H_{11}$, y en torno a 1420 cm^{-1} y 1386 cm^{-1} las bandas CO_3^{2-} correspondientes a la calcita y $C_4A\hat{C}H_{11}$ respectivamente. Respecto al análisis de la región de los sulfatos se aprecia claramente la desaparición de la banda de absorción en 1190 cm^{-1} , debido al proceso de hidratación del sulfoaluminato cálcico, y un desplazamiento de la banda situada en torno a 1100 cm^{-1} asociado a la presencia de thenardita.

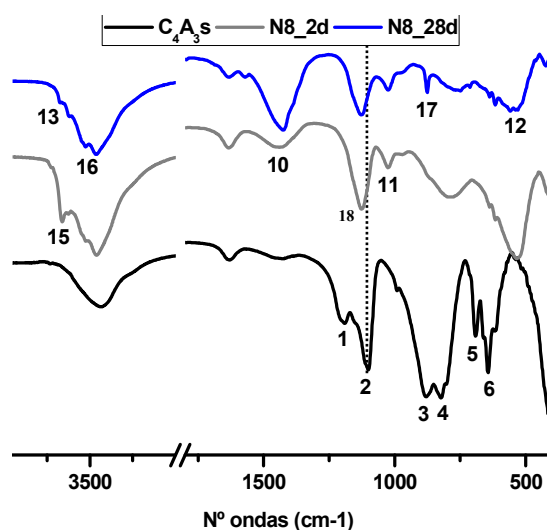


Figura IV.B.3.15. Espectros FTIR del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas N8 tras 2 y 28 días de hidratación.

Tabla IV.B.3.6. Bandas de absorción del $C_4A_3\hat{S}$ y de las pastas N8.

Nº	Vibración	Nº onda (cm^{-1})	Compuesto
1	v_3 S-O	1190	$C_4A_3\hat{S}$
2	v_3 S-O	1100	$C_4A_3\hat{S}$
3	v_3 Al-O	880	$C_4A_3\hat{S}$
4	v_3 Al-O	820	$C_4A_3\hat{S}$
5	v_1 Al-O	690	$C_4A_3\hat{S}$
6	v_1 Al-O	645	$C_4A_3\hat{S}$
7	O-H	3520	Gibbsita
8	O-H	3470	Gibbsita
9	v_3 C-O	1480	Aragonito
10	v_3 C-O	1420	Calcita
11	Al-OH	1025	gibbsita
12	Al-O	560	C_3AH_6
13	O-H	3675	$C_4A\hat{C}H_{11}$
14	v_3 C-O	1386	$C_4A\hat{C}H_{11}$
15	O-H	3662	C_3AH_6
16	O-H	3425,3560	Nordstrandita
17	v_3 C-O	873	Calcita
18	v_3 S-O	1130	Na_2SO_4

IV.B.3.3. Caracterización nanoestructural de las pastas. Estudio por ^{27}Al RMN MAS

En la Figura IV.B.3.16 se muestran los espectros de ^{27}Al RMN MAS del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas hidratadas durante 28 días. En el espectro correspondiente al $C_4A_3\hat{S}$ anhidro se observa una señal situada en torno a 67.7 ppm asociada al aluminio tetraédrico de este producto sintético. En las pastas hidratadas durante 28 días se detecta la aparición de una señal aguda en torno a +10/+8 ppm asociada a la presencia de Al octaédrico en las fases hidratadas [18,23]. En las pastas N8 se observa que la señal de Al tetraédrico asociada al sulfoaluminato de calcio anhidro es prácticamente inexistente.

Estos resultados confirman los obtenidos anteriormente mediante DRX y FTIR, donde se observa que en las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas con una disolución de NaOH 8M durante 28 días prácticamente la totalidad del sulfoaluminato cálcico ha reaccionado.

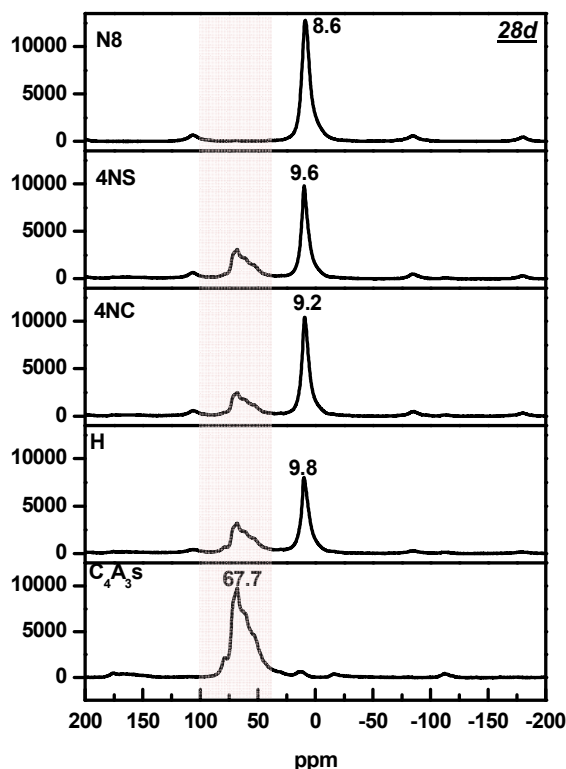


Figura IV.B.3.16. Espectro de ^{27}Al RMN-MAS del $C_4A_3\hat{S}$ anhidro y de las pastas hidratadas durante 28 días.

Para estudiar con más detalle las fases que precipitan en la hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ se llevó a cabo la deconvolución de la señal correspondiente al AlO de los espectros de ^{27}Al RMN MAS. Debido a que los productos de hidratación que precipitan en estas pastas se encuentran en unos rangos del espectro muy próximos entre sí (ver Tabla IV.B.3.7) [18,23,24,27,63] el número y la posición de las distintas componentes se estimaron mediante el análisis de la segunda derivada (ver Figura IV.B.3.17). La deconvolución de los espectros se llevó a cabo a través del software Origin 9 considerando gaussianas todas las señales identificadas.

En la Tabla IV.B.3.8 se indican los productos de hidratación que precipitan en cada una de las pastas analizadas. En todas las pastas se observa la presencia de hidrato cúbico, hidróxido de aluminio y gel de alúmina en estado amorfo.

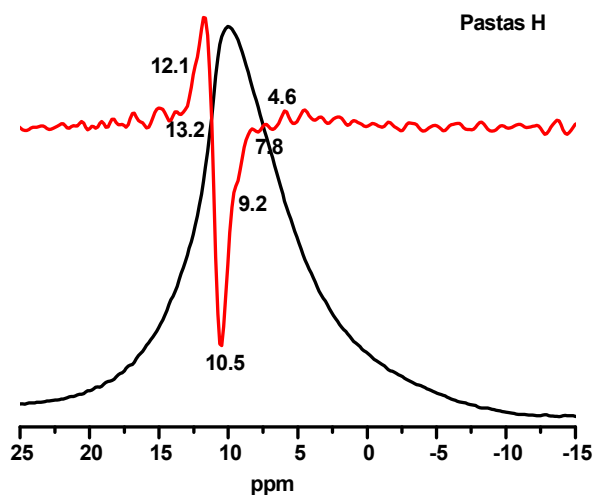


Figura IV.B.3.17. Región del espectro de ^{27}Al RMN-MAS de la pasta H de $C_4A_3\hat{S}$ a 28 días correspondiente con el aluminio octaédrico y segunda derivada.

Tabla IV.B.3.7. Desplazamientos químicos (ppm) de las principales fases aluminocálcicas hidratadas según diversas fuentes bibliográficas [18,23,24,27,63].

Compuesto	Desplazamiento δ (ppm)				
	[18]	[23]	[27]	[63]	[24]
$C_6A\hat{S}_3H_{32}$	13.1	-	13.0	13.2	-
$C_4A\hat{S}H_{12}$	11.8	-	-	-	-
$C_4A\hat{S}H_6$	-	-	9.8	10.0	-
C_3AH_6	12.3	12.3	-	-	-
$C_4A\hat{C}H_{11}$	-	8.7	-	-	-
AH_3 cristalino	11.5/10.4	11.9/8.0	-	-	11.5/9.5/
AH_3 amorfo	-	-	-	-	8.5/7.5
Fase U	-	-	-	10.6	-
TAH	-	-	5.0	4.6	-

Tabla IV.B.3.8. Compuestos identificados en las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ a 28 días de hidratación.

Compuesto	Pastas			
	H	4NC	4NS	N8
$C_6A\hat{S}_3H_{32}$	13.2	-	-	-
$C_4A\hat{S}H_{12}$	-	-	-	-
$C_4A\hat{S}H_6$	-	-	10.0	-
C_3AH_6	12.2	12.4	12.4	12.2
$C_4A\hat{C}H_{11}$	9.8	9.5	-	9.5
AH_3	10.7	10.5	-	-
AH_3 amorfo	7.3	7.0	8.0	7.0
Fase U	-	-	-	-
TAH	4.0	4.3	4.5	4.5

Con el objetivo de conseguir espectros con entornos más definidos y mayor grado de resolución, las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ se registraron una segunda vez empleando la técnica de la Polarización Cruzada (espectros CP en la Figura IV.B.3.19).

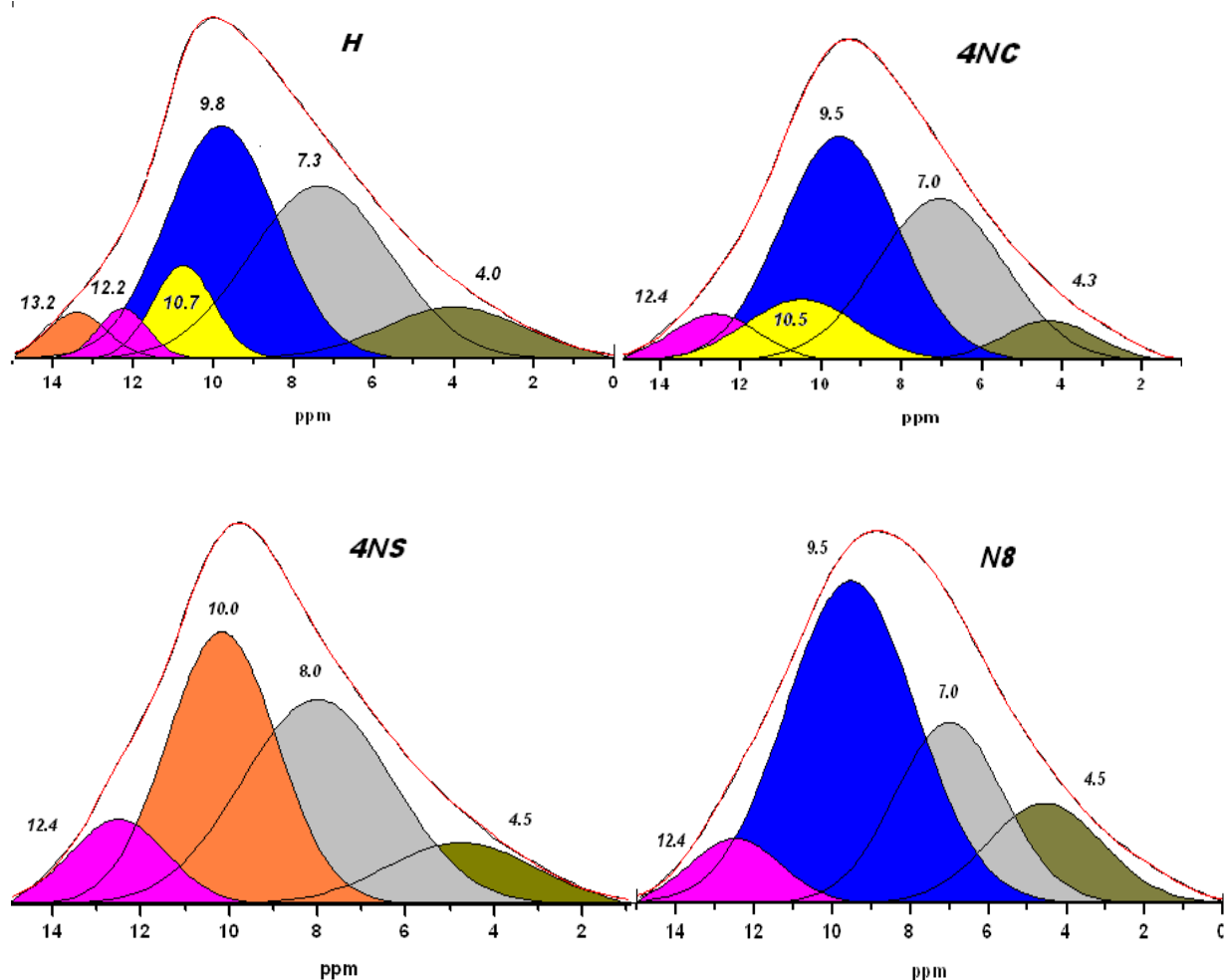


Figura IV.B.3.18. Espectros de ^{27}Al RMN-MAS de las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas a 28 días.

En ausencia de álcalis (**H**) espectro de CP revela la presencia de una señal en 13.5 ppm asociada a la etringita, y otra en 12 ppm relacionada con la presencia del hidrato cúbico [23] (ver Figura IV.B.3.19A). La señal situada en 10.6 ppm se asocia el hidróxido de aluminio en forma de gibbsita. Estos datos son coherentes con las observaciones hechas mediante DRX y FTIR para las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas en ausencia de álcalis.

En la pasta **4NC** se observa una única señal, ancha y centrada en torno a 9.4 ppm así como un hombro alrededor de 12 ppm. La señal de 12 ppm se asocia con la presencia del hidrato cúbico, mientras que la señal situada a 9.4 ppm se debe a la presencia de monocarboaluminato de calcio y gibbsita (ver Figura IV.B.3.19B). En el material que contiene un 4 % de Na_2SO_4 el espectro obtenido mediante CP presenta una señal en torno a 9.9 ppm asociada con la presencia conjunta de $C_4A\hat{S}H_6$, $C_4A\hat{C}H_{11}$ e hidróxido de aluminio en forma de gibbsita. De nuevo se identifica una señal alrededor de 12.2 ppm debido a la presencia de C_3AH_6 (ver Figura IV.B.3.19C). Finalmente, en las pastas **N8** se observa la presencia de una señal en torno a 9.4 ppm asociada con el $C_4A\hat{C}H_{11}$, así como un hombro alrededor de 11.2 ppm relacionado con el hidróxido de aluminio.

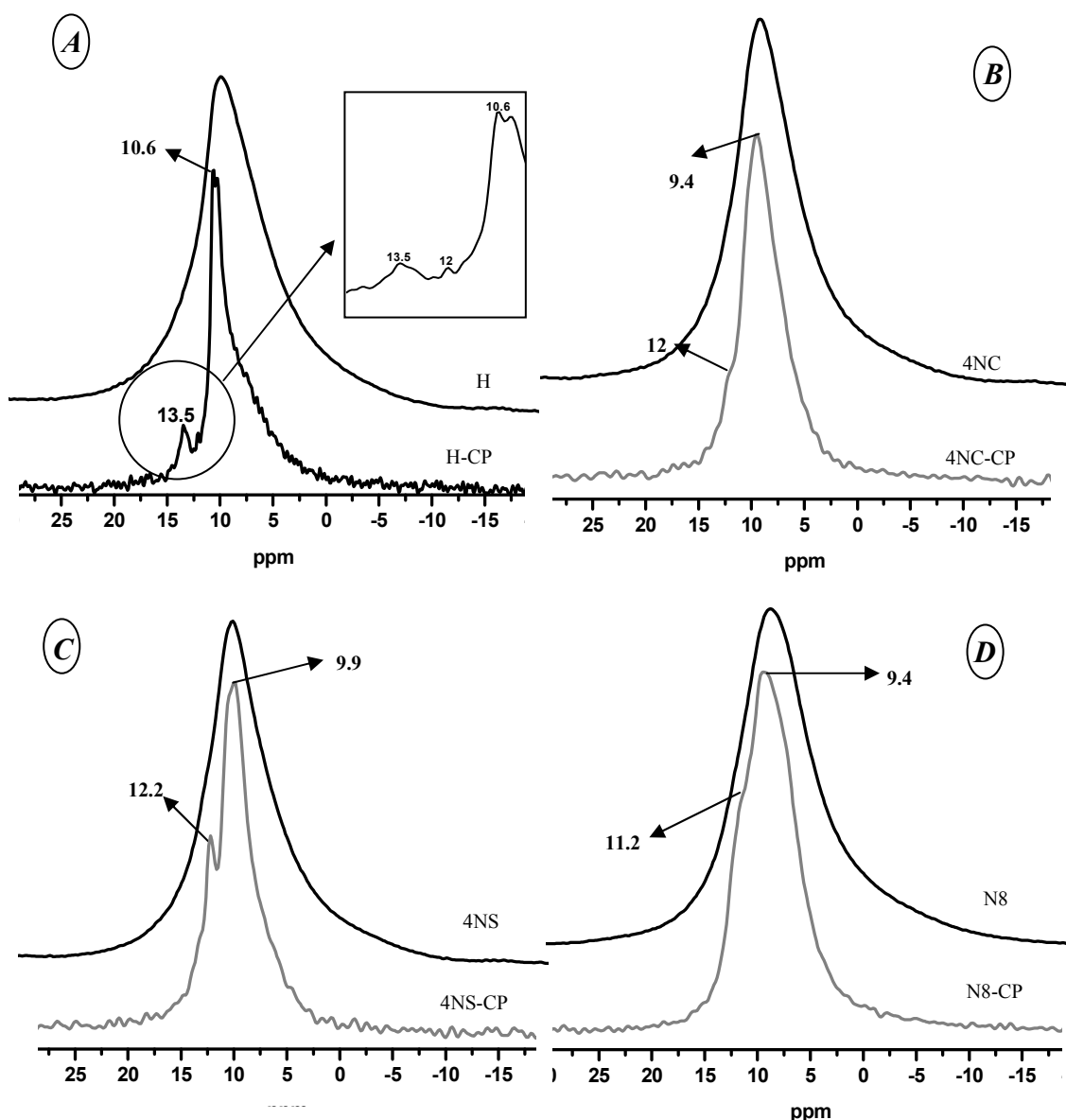


Figura IV.B.3.19. Espectros de ^{27}Al RMN-MAS de las pastas de $C_4A_3\hat{S}$ hidratadas a 28 días. **A)** Pasta hidratada en ausencia de álcalis. **B)** Hidratación en presencia de 4 % Na_2CO_3 . **C)** Pastas hidratadas en presencia 4 % Na_2SO_4 . **D)** Hidratación de $C_4A_3\hat{S}$ con una disolución de $NaOH$ 8M.

Por consiguiente, antes de continuar con el siguiente apartado, y en base a la información aportada hasta el momento, es necesario hacer una mención especial al deterioro observado en las pastas N8, así como analizar los posibles mecanismos que justifiquen la degradación de estas pastas.

IV.B.3.4. Análisis de las pastas N8

Justificar el intenso fenómeno de deterioro observado en las pastas N8 tras 28 días de hidratación implica realizar una amplia revisión bibliográfica. De esta forma, y aunque en principio se podría pensar en los numerosos trabajos en los que se asocia este fenómeno a un mecanismo de expansión por la formación de etringita [64,65], la ausencia de este sulfoaluminato cálcico hidratado en las pastas sugiere la posibilidad de que se haya llevado a cabo uno de los siguientes mecanismos.

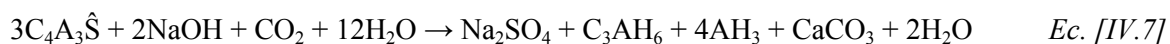
1) Precipitación de thenardita (Na₂SO₄) y/o mirabilita (Na₂SO₄·10H₂O).

Existen numerosas opiniones en torno a los dos mecanismos (presión de hidratación y presión de cristalización) que justifican el deterioro de los materiales asociado a la presencia de sulfato sódico en el medio. Así, mientras que algunos autores consideran que es la formación de mirabilita la que ocasiona los fenómenos de degradación (presión de hidratación) [66,67], otros investigadores opinan que es la cristalización (presión de cristalización), tanto de thenardita como de mirabilita la que provoca los fenómenos de deterioro [68,69].

Respecto a la presión de hidratación se considera poco probable asociar el fenómeno de degradación observado en las pastas N8 a la precipitación de mirabilita. Esto se justifica porque no se ha detectado la existencia de mirabilita por ninguna de las técnicas empleadas, y a pesar de que este compuesto es inestable y se transforma rápidamente en thenardita (lo que podría justificar la no identificación del sulfato sódico hidratado), la transición de Na₂SO₄ a mirabilita ocurre a 32 °C de temperatura [69]. Teniendo en cuenta que estas pastas se han mantenido en las mismas condiciones de temperatura y humedad (en cámara a 21 °C y humedad relativa de 95 %) durante todo el proceso de curado, la precipitación de mirabilita en las pastas parece poco probable. También se descarta la presión de cristalización de la thenardita como posible mecanismo de degradación de las pastas N8, ya que este sulfato sódico se detectó a 2 días de hidratación, y a esta edad de ensayo las pastas presentan unos valores de resistencia mecánica a compresión superiores a 28 MPa.

2) Hidrólisis alcalina.

Esta 2ª hipótesis planteada es la responsable del intenso deterioro que presentan las pastas N8 a 28 días de hidratación. En estas pastas la elevada alcalinidad del medio favorece la precipitación de hidróxido de aluminio en forma de nordsrandita, de forma que a 2 días de hidratación prácticamente todo el sulfoaluminato de calcio ha reaccionado, transformándose casi en su totalidad en C₃AH₆ y thenardita, compuesto cuya formación lleva asociada una gran liberación de calor y estimula a su vez la reacción de hidratación del C₄A₃S (ver Ecuación [IV.7]).



Considerando que el C₃AH₆ es muy susceptible de sufrir fenómenos de carbonatación, y que estos procesos se ven favorecidos en ambientes con una alcalinidad elevada [52,53], a 28 días de hidratación prácticamente todo el hidrato cúbico se ha transformado en calcita (ver Ecuación [IV.4]). Además, durante el proceso de carbonatación se libera una cierta cantidad de agua que favorece la continuidad del proceso de hidratación.



Teniendo en cuenta que la hidrólisis alcalina corresponde con un tipo de carbonatación en presencia de álcalis [53,70,71], la elevada alcalinidad de las pastas N8 favorece la aparición de este fenómeno, lo que conlleva un cambio en el volumen molar en la pasta (desde 150 hasta 230 cm³/mol) tal y como se representa en la Tabla IV.B.3.9. Este incremento en el volumen, asociado al fenómeno de carbonatación, justificaría el deterioro observado en las pastas N8 a 28 días de hidratación.

Tabla IV.B.3.9. Propiedades molares y densidad.

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Volumen molar (cm³/mol)	Densidad (g/cm³)*
3CaO·Al₂O₃·6H₂O	378	150	2.52
CaCO₃	100	36.9	2.71
Al(OH)₃	78	32.5	2.4
H₂O	18	18	1.0

*Valores obtenidos de la siguiente referencia bibliográfica [72].

IV. PARTE C

**DISCUSIÓN EN TORNO A LOS MECANISMOS DE
REACCIÓN QUE JUSTIFICAN LA “HIDRATACIÓN
ALCALINA” DE LOS ALUMINATOS Y
SULFOALUMINATOS CÁLCICOS**

En la Tabla IV.C.1.1 se muestra un resumen comparativo de los resultados obtenidos en la hidratación del C₃A y C₄A₃Ŝ: pH inicial de partida; % de óxido de sodio en masa presente en la mezcla; relación agua/material sólido (que difiere de la relación líquido/sólido en las pastas N8); productos de reacción formados; velocidad de desprendimiento de calor, y desarrollo mecánico tanto a 2 como a 28 días.

Tabla IV.C.1.1. Resumen comparativo de los resultados obtenidos en la hidratación del C₃A y del C₄A₃Ŝ. Leyenda: **k:**C₃AH₆; **m:**C₄AĈH₁₁; **c:**calcita (CaCO₃); **u:** C₄AŜNaH₁₆; **s:**C₄AŜH₁₂; **a:**AH₃; **g:** gibbsita (Al(OH)₃); **e:** C₄AŜ₃H₃₂; **n:** nordstrandita (Al(OH)₃); **t:** thenardita (Na₂SO₄); **r:** aragonito (CaCO₃).

		C ₃ A				C ₄ A ₃ Ŝ				
Medios		H	NS	NC	N8	H	NS	NC	N8	
pH inicial		7.0	7.62	11.75	>14	7.0	7.62	11.75	>14	
Agua/sólido		0.44	0.44	0,44	0.33 10.44	0.40	0.35	0.35	0.37 10.50	
% Na ₂ O (pasta)		----	1.20	1.60	5.92	----	1.30	1.73	6.51	
% SO ₄ ²⁻		---	1.87	----	---	---	2.0	---	---	
% CO ₃ ²⁻		---	---	1.57	---	---	---	1.67	---	
Productos de Reacción	2d	<i>k</i>	-	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	
		-	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	
		-	<i>s</i>	-	-	<i>s</i>	-	-	-	
		-	<i>u</i>	-	-	-	-	-	<i>u</i>	
		-	² <i>a</i>	² <i>a</i>	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	-	
		-	-	-	-	-	-	-	<i>n</i>	
	28d	-	-	-	-	-	-	-	-	<i>t</i>
		<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>
		<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>
		-	<i>s</i>	-	-	-	-	-	-	-
		-	<i>u</i>	-	-	-	<i>u</i>	<i>u</i>	-	
		-	² <i>a</i>	² <i>a</i>	² <i>a</i>	² <i>a</i>	² <i>a</i>	² <i>a</i>	² <i>a</i>	² <i>a</i>
		-	-	-	-	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	-	
-	-	-	-	-	-	-	<i>n</i>			
-	-	-	-	-	-	-	<i>t</i>			
-	-	<i>c</i>	<i>c</i>	-	-	<i>c</i>	<i>c</i>			
-	-	-	-	<i>e</i>	-	-	-			
Velocidad de desprendimiento de calor		NC ≥ 4NS ≥ N8 > H				N8 > 4NS > 4NC > H				
Rest. Compr	2d	4NS > 4NC > H ≥ N8				H > N8 ≥ 4NC > 4NS				
	28d	4NC > 4NS > N8 > H				H > 4NC ≥ 4NS > N8 (Rotas)				

1= Relación NaOH 8M / sólido 2= Al(OH)₃ Amorfo

Teniendo en cuenta que la hidratación de ambos aluminatos se ha llevado a cabo en un rango de pH que oscila entre 7 y >14, los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo han puesto de manifiesto que el pH del medio no afecta de la misma manera a los dos aluminatos cálcicos objeto de estudio (C₃A y C₄A₃Ŝ). Así, mientras que para el caso del C₄A₃Ŝ el elevado contenido alcalino presente en las pastas hidratadas con NaOH 8M afecta considerablemente a la hidratación del sulfoaluminato cálcico, para el C₃A la mayor influencia de las variables investigadas no la ejerce el nivel alcalino del medio, sino la presencia del anión CO₃²⁻ en el sistema. Estas diferencias, como se discutirá en los siguientes apartados, se asocian a la composición química de cada uno de los aluminatos, así como a los distintos productos de reacción que precipitan tras la hidratación de los aluminatos cálcicos sintéticos (C₃A y C₄A₃Ŝ).

IV.C.1.1. Influencia de los activadores químicos en la cinética de las reacciones de hidratación de ambos compuestos y en el desarrollo microestructural de las matrices formadas

El análisis de la velocidad de hidratación del C₃A y C₄A₃Ŝ revela que, en ambos casos, la presencia de álcalis acelera la cinética de hidratación de las fases sintéticas objeto de estudio.

Investigaciones previas pusieron de manifiesto que la existencia de álcalis en el medio conlleva una aceleración en la cinética del proceso de hidratación del C₃A y C₄A₃Ŝ [38,50,73]. Así Ogawa y col. [50] analizaron el mecanismo de hidratación del C₄A₃Ŝ en presencia de NaOH (en concentraciones variables de 0.05 y 0.2M), y observaron que la hidratación de C₄A₃Ŝ se acelera considerablemente debido al aumento de pH en el medio. Mientras que Palou y col. [51] también observaron que la cinética de hidratación del sulfoaluminato de calcio en presencia de Na₂SO₄ (en disolución al 1, 2 y 3 %) se aceleraba considerablemente respecto a la normal hidratación de C₄A₃Ŝ con agua.

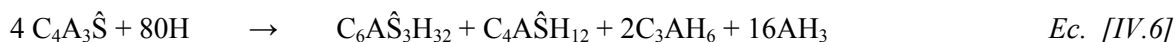
Aunque estos autores utilizaron diferentes concentraciones de álcalis en sus investigaciones, y planteaban objetivos científicos claramente diferentes a los planteados en esta Tesis Doctoral, lo cierto es que los resultados aportados por todos ellos son coherentes con los resultados descritos en esta memoria. Si ahora se centra la atención en el tipo de producto que precipita tras la hidratación alcalina de los aluminatos se puede concluir lo siguiente.

En la normal hidratación del C₃A, el principal producto de reacción que precipita es el hidrato cúbico C₃AH₆ (ver Ecuación [IV.3]). Sin embargo, cuando el pH del medio aumenta se favorecen los procesos de solubilidad del CO₂ atmosférico y se acelera el fenómeno de carbonatación, lo que implica que este hidrato, termodinámicamente inestable, se transforme en monocarboaluminato de calcio (C₄AĈH₁₁).

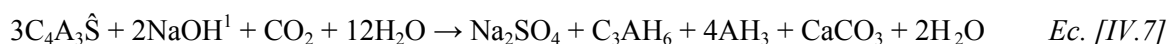
Por tanto, la presencia de álcalis en el proceso de hidratación del C₃A (independientemente de que estos se incorporen en forma de carbonato, sulfato o hidróxido) afecta notablemente al desarrollo microestructural de las pastas. La formación de carboaluminatos siempre se ve favorecida frente a la normal precipitación de hidratos cúbicos y hexagonales. Además, la proporción de carboaluminatos aumenta considerablemente con el tiempo de curado, y se ve especialmente favorecida en presencia de una fuente interna de carbonatos (pastas 4NC), frente a una elevada concentración alcalina (pastas N8).



Sin embargo, en el caso del sulfoaluminato de calcio (C₄A₃Ŝ), los cambios microestructurales más notables se encuentran en las pastas hidratadas en medios fuertemente alcalinos (pastas N8), que inducen y provocan el desarrollo del fenómeno de hidrólisis alcalina, lo que implica un intenso deterioro de la pasta. En el C₄A₃Ŝ la fuente interna de carbonatos que proporciona la hidratación de este sulfoaluminato en presencia de Na₂CO₃, no es tan agresiva como el elevado pH alcanzado tras la hidratación con NaOH 8M. Esto se debe a que en la hidratación del C₄A₃Ŝ precipita Al(OH)₃ como producto de reacción (ver Ecuación [IV.6]).



La presencia del hidróxido de aluminio hace que condiciones de elevada alcalinidad favorezcan la precipitación masiva de Al(OH)₃, lo que implica que la reacción de hidratación del C₄A₃Ŝ se desplace hacia la derecha, favoreciendo la precipitación de los demás componentes (C₃AH₆, Na₂SO₄), y consumiendo prácticamente todo el sulfoaluminato de calcio muy rápidamente (ver Ecuación [V.7]).



En la Figura IV.C.1.1 se representa la intensidad de la reflexión principal del C₃A y C₄A₃Ŝ anhidro respecto al que permanece sin reaccionar en las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. Se observa claramente que en las pastas de C₄A₃Ŝ hidratadas con NaOH 8M prácticamente todo el sulfoaluminato de calcio ha reaccionado (ver Figura IV.C.1.1B).

¹. En algunas ecuaciones se presentan de forma conjunta la nomenclatura tradicional con la nomenclatura empleada en la química del cemento.

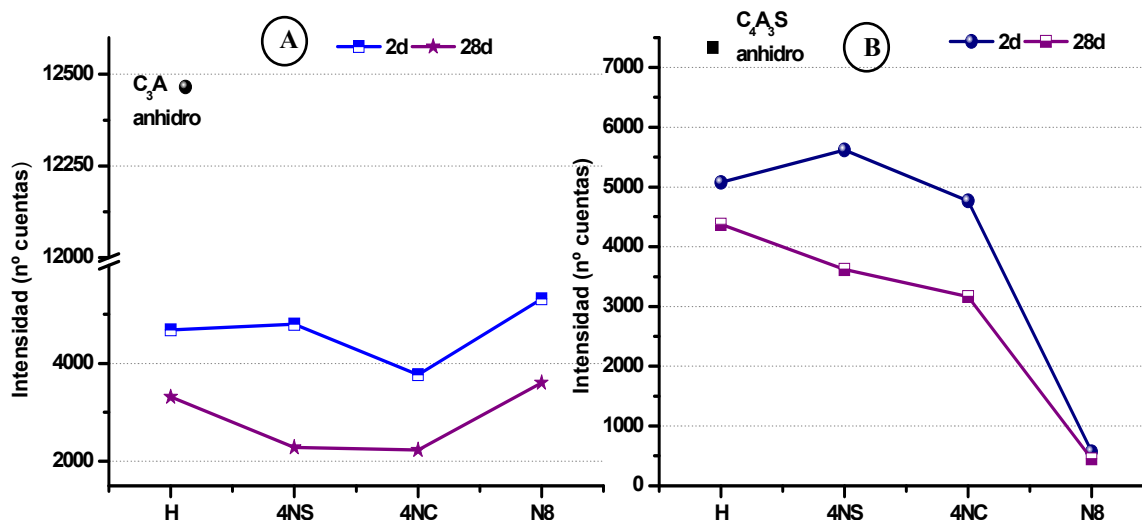
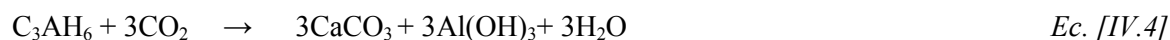


Figura IV.C.1.1. A) Representación de la intensidad correspondiente con el C₃A anhidro en las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. B) Intensidad del C₄A₃S anhidro en las pastas tras 2 y 28 días.

En resumen, la reacción de hidratación del C₃A no genera hidróxido de aluminio como producto de hidratación, a diferencia del sulfoaluminato de calcio en cuya hidratación si se forma este hidróxido, lo que estimula la precipitación masiva de C₃AH₆ favoreciéndose así los procesos de carbonatación (ver Ecuación [IV.4]).



Finalmente, una breve reflexión en torno a la influencia que ejercen los aniones SO₄²⁻ y CO₃²⁻ en el proceso de activación alcalina de ambos aluminatos (C₃A y C₄A₃S) permite hacer la siguiente consideración relevante.

En la hidratación del C₃A y C₄A₃S en presencia de Na₂SO₄ (4 % en peso), la existencia de Fase U en estas pastas pone de manifiesto que a pesar de que este producto en disolución genera un pH aproximado de 7.6, la reacción de hidratación estimula el aumento en la alcalinidad del sistema (necesario para que se establezca dicha fase mineralógica), que quizás no se prolongue excesivamente en el tiempo, pero que sin duda afecta a la evolución de estos sistemas.

Odler y col. [73] en su estudio sobre la hidratación del C₃A, ya observaron que la presencia de sulfatos en forma de Na₂SO₄ o K₂SO₄ en proporciones que oscilaban entre 0.72 % y 1.5 % en peso, no alteraba significativamente la hidratación del C₃A, si bien es verdad que se producía una disminución en el desarrollo de resistencias mecánicas, destacando la ausencia de etringita en las pastas.

En esta investigación sin embargo, la presencia del 4 % de Na_2SO_4 genera el nivel de alcalinidad adecuado para que precipite Fase U en las pastas de C_3A , favoreciendo el desarrollo mecánico de las mismas, ya que la Fase U (que presenta una morfología similar a la del monosulfoaluminato de calcio) tiene cierta capacidad para densificar el material.

En la Figura IV.C.1.2 se observa la micrografía correspondiente a las pastas de C_3A hidratadas en presencia de Na_2SO_4 (4NS), donde se detecta la existencia de placas similares al monosulfoaluminato de calcio. El análisis mediante EDX revela la existencia de Na, por lo que las placas hexagonales se considera que corresponden a la Fase U.

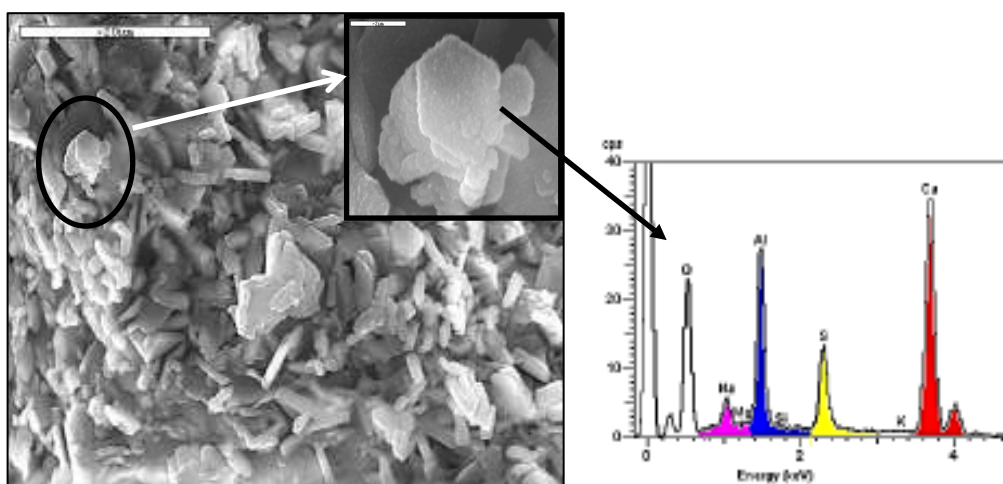


Figura IV.C.1.2. Micrografía y EDX de la Fase U presente en las pastas C_3A -4NS a 28 días de hidratación.

Respecto a la Fase U, y siguiendo el esquema reactivo propuesto por Li y colaboradores (Fase U \rightarrow $C_4AH_{13} \rightarrow C_4A\hat{S}H_{14} \rightarrow C_4A\hat{S}_3H_{32}$ [15]), hay que insistir que en esta investigación no se ha observado la presencia del hidrato C_4AH_{13} en las pastas analizadas a ninguna de las edades de estudio y con ninguna de las técnicas empleadas. En base a los resultados obtenidos se considera que el hidrato C_4AH_{13} presente en el esquema reactivo, no está claro que sea un estado intermedio en el proceso de conversión de la Fase U, sino un producto de hidratación que podría formarse de manera simultánea durante el proceso de conversión de los sulfoaluminatos cálcicos hidratados. Esto se justifica no solo por la ausencia de sulfato en el hidrato C_4AH_{13} , sino también por la presencia conjunta de Fase U y monosulfoaluminato de calcio en las pastas 4NS. Esta consideración está de acuerdo con el trabajo de Matschei y colaboradores [74], quienes concluyeron que las fases AFm que contienen los aniones OH^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} son fases que coexisten pero no interactúan entre sí, pudiendo existir en una pasta endurecida a la temperatura de 25 °C.

Estos autores también consideran que excepto para límites de sustitución del sulfato por hidróxido del 50 % como máximo, estas composiciones no forman soluciones sólidas, y desde el punto de vista mineralógico se comportan como fases separadas.

En relación con la presencia de Na₂CO₃ (4 % en peso), todo parece indicar que mientras en el C₃A este activador estimula notablemente el proceso de carbonatación, en el C₄A₃Ŝ este proceso no es tan intenso.

IV.C.1.2. Comportamiento mecánico resistente de ambos aluminatos tras la hidratación con distintos activadores alcalinos

El análisis del comportamiento mecánico de ambos aluminatos tras su hidratación en distintos medios muestra que, mientras en el C₃A la presencia de álcalis favorece el desarrollo mecánico resistente, en el C₄A₃Ŝ el mejor comportamiento se observa tras la hidratación en ausencia de álcalis.

Si se analiza el comportamiento mecánico resistente de ambos aluminatos en función del contenido de C₃A y C₄A₃Ŝ que permanece sin reaccionar en las pastas (ver Figura IV.C.1.3), se observa que una mayor velocidad de reacción no implica necesariamente un incremento en el desarrollo mecánico. Esto implica que en estas pastas, la naturaleza de los productos de reacción que precipitan juega un papel fundamental en el desarrollo de resistencias mecánicas.

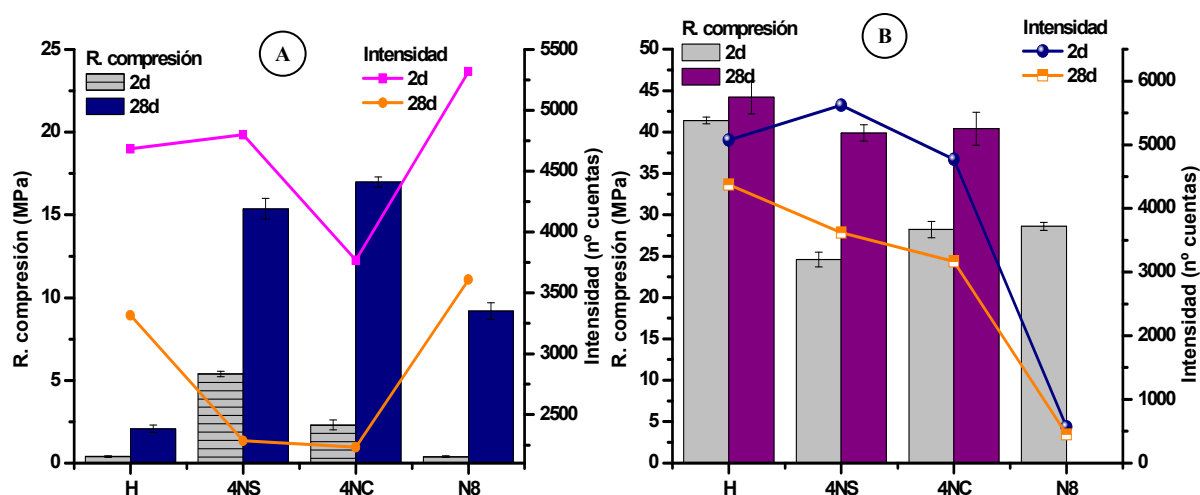


Figura IV.C.1.3. Resistencias mecánicas e intensidad de la reflexión principal del anhidro en las pastas. A) C₃A. B) C₄A₃Ŝ.

Respecto a la naturaleza de estos productos de hidratación es importante destacar que en las pastas de C_3A hidratadas con agua, las partículas del C_3AH_6 formadas a 28 días presentan una morfología poliédrica (una mezcla de dodecaedro rómbico y un icositetraedro) (ver Figura IV.C.1.4). Este tipo de morfología reduce notablemente la superficie de contacto entre las partículas de C_3AH_6 , lo cual unido a que todavía queda una cierta cantidad de C_3A sin reaccionar, podría justificar en gran medida las bajas resistencias desarrolladas por estas pastas.

Para el caso del $C_4A_3\hat{S}$, en la Figura IV.C.1.5 se muestran las micrografías de las pastas H (agua) y N8 (NaOH 8M) tras 28 días de hidratación. Se observa claramente que la matriz cementante es completamente diferente en cada uno de los casos analizados, siendo mucho más compacta en las pastas hidratadas con agua. Esto está en concordancia con los resultados mecánicos resistentes obtenidos en estas pastas a 28 días de hidratación (44 MPa en las pastas H frente a la ausencia de resistencias mecánicas en las pastas N8).

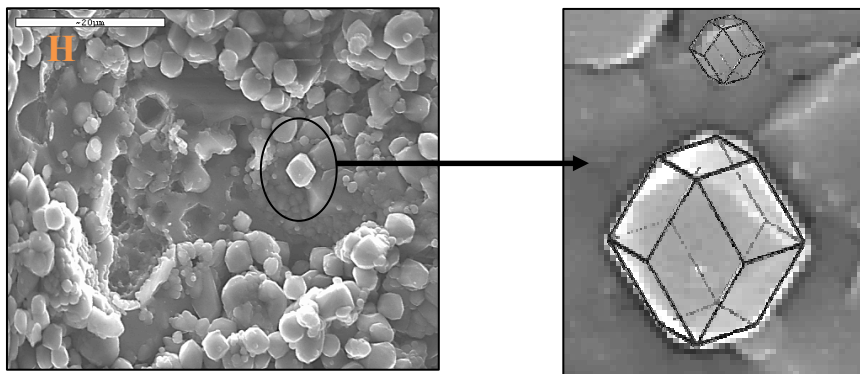


Figura IV.C.1.4. Micrografía de la pasta H (C_3A hidratado con agua a 28 días), cristalización del C_3AH_6 en forma poliédrica (dodecaedro rómbico /icositetraedro).

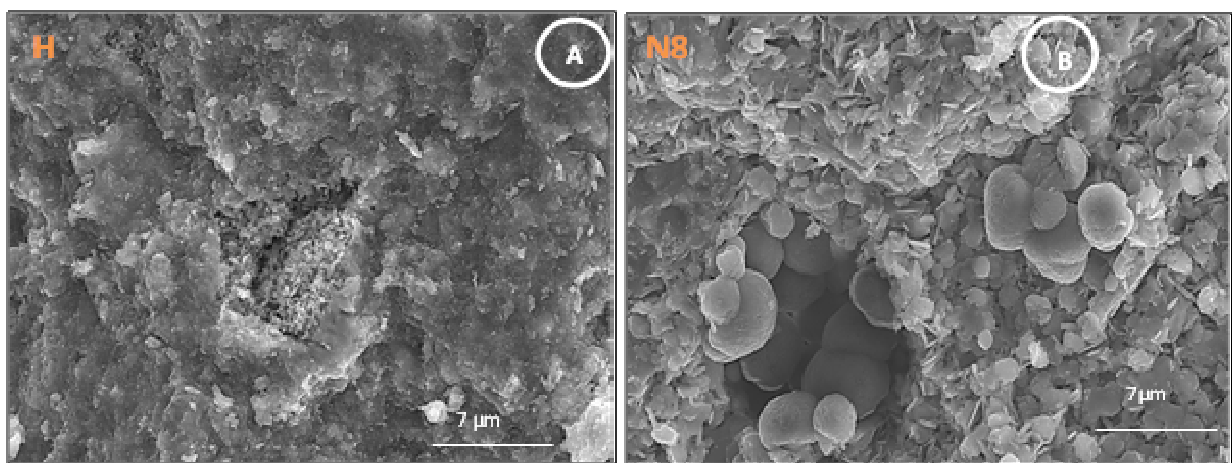


Figura IV.C.1.5. A) Micrografía de la pasta H ($C_4A_3\hat{S}$ hidratado con agua a 28 días). B) Micrografía de la pasta N8 ($C_4A_3\hat{S}$ hidratado con NaOH 8M).

Por tanto para el C_3A , el incremento en las resistencias mecánicas observado en las pastas hidratadas en presencia de álcalis está relacionado con la formación de otros productos de reacción distintos (que no se dan en la hidratación de referencia), como son los monocarboaluminatos y los sulfoaluminatos cálcicos hidratados. Teniendo en cuenta que en las pastas de C_3A la precipitación de especies carbonatadas se ve favorecida en ambientes alcalinos, y considerando que estos carbonatos contribuyen al desarrollo mecánico resistente de la misma forma que contribuyen los sulfoaluminatos, se considera que el activador Na_2SO_4 posee un interés especial (desde el punto de vista tecnológico) para estimular la hidratación del C_3A . Este activador, no solo regula la cinética de hidratación, sino que proporciona el nivel de alcalinidad necesario para que precipiten de forma conjunta especies carbonatadas y sulfoaluminatos cálcicos hidratados, contribuyendo ambos productos de reacción en el desarrollo mecánico resistente del material.

IV.C.2. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que pueden extraerse de los resultados generados en esta etapa de la investigación son:

- La hidratación del C_3A en presencia de álcalis mejora el comportamiento mecánico resistente de las pastas. Sin embargo en el caso del $C_4A_3\hat{S}$, su hidratación en presencia de álcalis dificulta un “normal” desarrollo mecánico resistente de las pastas. Cuando el pH del agua de hidratación supera el valor de 14, las probetas preparadas terminan por deteriorarse de forma notable en cuestión de días.
- Respecto al estudio cinético, los resultados obtenidos muestran que la presencia de los activadores alcalinos acelera la cinética de hidratación tanto del C_3A como del $C_4A_3\hat{S}$. Sin embargo, esto no se traduce en un incremento en el desarrollo mecánico en todos los casos, siendo por tanto un factor condicionante en la forma en la que se desarrolla la hidratación, tanto la composición química del aluminato cálcico objeto de estudio (C_3A y $C_4A_3\hat{S}$), como la naturaleza de los productos de reacción que precipitan tras su hidratación.

- En cuanto al estudio sobre la influencia que ejercen los aniones SO₄²⁻ y CO₃²⁻ en el proceso de activación alcalina de ambos aluminatos (C₃A y C₄A₃S), los resultados obtenidos indican que el anión CO₃²⁻ supone una fuente interna de carbonatos que favorece la precipitación de especies carbonatadas en las pastas de ambos aluminatos. Para el caso del SO₄²⁻, la presencia conjunta de sodio y sulfato en el medio estimulan la precipitación de la Fase U. Este compuesto, de morfología similar a la del monosulfoaluminato de calcio, tiene cierta capacidad para densificar el material y consecuentemente favorecer el desarrollo mecánico resistente de las pastas.
- Para el caso del C₄A₃S, la hidratación de este sulfoaluminato con NaOH 8M provoca el fenómeno de la hidrólisis alcalina, lo que se traduce en un intenso deterioro de las pastas asociado a un aumento significativo del volumen molar.
- Finalmente en las pastas de C₃A, la presencia de un 4% de Na₂SO₄ se considera de especial interés, ya que esta sal no solo regula la cinética de hidratación, sino que proporciona el nivel de alcalinidad necesario para que precipiten de forma conjunta especies carbonatadas y sulfoaluminatos cálcicos hidratados, contribuyendo ambos productos de reacción al desarrollo mecánico resistente del material.

***V. HIDRATACIÓN DEL C₃S Y C₂S
EN CONDICIONES ALCALINAS***

V. HIDRATACIÓN DEL C₃S Y C₂S EN CONDICIONES ALCALINAS

Resumen.....	123
Originalidad.....	123
Objetivos específicos.....	123
V.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SILICATO TRICÁLCICO (C₃S) Y DEL SILICATO BICÁLCICO (C₂S).....	125
V.2. HIDRATACIÓN DE LAS FASES SINTÉTICAS.....	127
V.2.1. Cinética de hidratación	128
V.2.2. Determinación del comportamiento mecánico-resistente.....	129
V.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN.....	130
V.3.1. Análisis mineralógico de las pastas: DRX.....	130
V.3.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (TG).....	134
V.3.3. Estudio microestructural: FTIR	141
V.3.4. Caracterización nanoestructural de las pastas. Estudio por ²⁹ Si RMN MAS.....	145
V.4. SEMEJANZAS Y CONTRASTES EN LA HIDRATACIÓN ALCALINA DEL C₃S Y DEL C₂S	152
V.4.1. Influencia de los álcalis en la cinética de las reacciones de hidratación de ambos compuestos y en el desarrollo microestructural de las matrices formadas	153
V.4.2. Influencia de los aniones SO ₄ ²⁻ y CO ₃ ²⁻ en el proceso de activación alcalina de ambos silicatos cálcicos (C ₃ S y C ₂ S)	160
V..5. CONCLUSIONES.....	163

RESUMEN

En este capítulo se estudia el comportamiento del silicato tricálcico (C₃S) y del silicato bicálcico (C₂S) tras su hidratación en distintos medios alcalinos. Los resultados obtenidos indican que en la hidratación del C₃S la presencia de álcalis no afecta de forma significativa al desarrollo mecánico resistente del material, mientras que en el caso del C₂S la presencia de álcalis acelera notablemente el proceso de hidratación, afectando significativamente al progreso del endurecimiento. Esto supone en la práctica un dato muy relevante, dada la baja reactividad inicial que presenta el C₂S en condiciones normales de hidratación.

Parte de la información que aparece en este capítulo ha sido publicada en la revista “Journal of American Ceramic Society”.

- M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Alkaline hydration of C₂S and C₃S”, *J.Am. Ceram. Soc.* 99(2), 604-611 (2016).
- M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “C₃S and C₂S hydration in the presence of Na₂CO₃ and Na₂SO₄”, *J.Am. Ceram. Soc.* DOI: 10.1111/, 1-11 (2017)

ORIGINALIDAD

La aportación más novedosa e importante de esta parte de la investigación se encuentra en el estudio pormenorizado de la hidratación de los silicatos cálcicos en medios con distintos niveles de alcalinidad. Los resultados generados en este capítulo ponen de manifiesto que la reactividad del C₂S se ve notablemente incrementada en presencia de álcalis. Esto abre nuevas posibilidades tecnológicas en lo que respecta al desarrollo de nuevos y eficaces cementos belíticos, así como, a la fabricación de cementos híbridos “belítico-alcalinos”.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Con la finalidad de profundizar en el conocimiento en torno al sistema ternario CaO-SiO₂-Na₂O, el objetivo general propuesto en esta parte del trabajo consistió en analizar el comportamiento de ambos silicatos cálcicos (C₃S y C₂S) cuando se hidratan en diferentes condiciones de alcalinidad.

Para alcanzar este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Analizar los mecanismos de hidratación del C₃S y C₂S en medios con distintos niveles de alcalinidad (Na₂CO₃, Na₂SO₄ y NaOH).
- Estudiar la influencia de los álcalis en la cinética de las reacciones de hidratación de ambos compuestos.
- Determinar los cambios microestructurales más notables inducidos en los principales productos de reacción como consecuencia de su formación en medios alcalinos.
- Establecer la influencia de los aniones SO₄²⁻ y CO₃²⁻ en el proceso de activación alcalina de ambos silicatos cálcicos (C₃S y C₂S).
- Analizar el comportamiento mecánico-resistente de ambos silicatos tras la hidratación con distintos activadores alcalinos.

V.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SILICATO TRICÁLCICO (C₃S) Y DEL SILICATO BICÁLCICO (C₂S)

En este capítulo de la Tesis (a diferencia del capítulo anterior), la descripción y presentación de los resultados obtenidos se hace de forma paralela y simultánea para los dos silicatos cálcicos estudiados (C₃S y C₂S).

El silicato tricálcico (C₃S) y el silicato bicálcico (C₂S) se sintetizaron en el laboratorio siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en el Apartado III.1 (ver Experimental). Una vez sintetizadas ambas fases se llevó a cabo una caracterización completa de las mismas, y se procedió a estudiar el comportamiento de cada una de ellas tras su hidratación en distintos medios alcalinos.

Los difractogramas de ambos silicatos cálcicos se muestran en la Figura V.1.1. Aplicando el método de Rietveld se observa que la pureza del C₃S triclinico sintético es de 96 %, siendo el resto atribuido a la forma polimórfica β del C₂S. En el caso del C₂S este se sintetizó con un grado de pureza del 100 %, aunque se obtuvieron dos fracciones con diferente polimorfismo: 91 % en forma de β-C₂S y el resto (9 %) atribuido al polimorfo γ-C₂S (ver Figura V.1.1B).

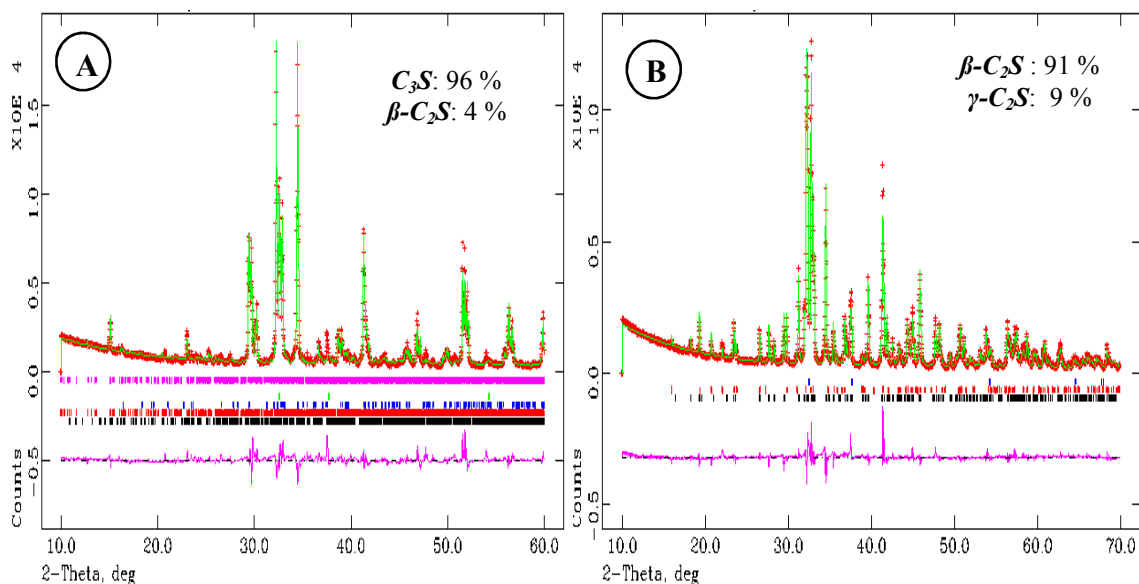


Figura V.1.1. A) Difractograma de la muestra sintética de C₃S. Ficha ICSD: 4331. B) Difractograma de la muestra sintética de C₂S. Fichas ICSD: 81096, 81095.

En la Figura V.1.2A se presenta el espectro FTIR del C₃S sintético donde se observan señales entre 930 cm⁻¹ y 890 cm⁻¹ correspondientes con la vibración de tensión asimétrica ν₃ de los enlaces Si-O, así como la presencia de una señal a 810 cm⁻¹ asignada a la vibración de tensión simétrica ν₁ de los enlaces Si-O. La banda situada a 520 cm⁻¹ corresponde con la vibración ν₄ de deformación en el plano O-Si-O [1]. En el caso del C₂S se distinguen un grupo de señales entre 992 cm⁻¹ y 880 cm⁻¹ asociadas a la vibración ν₃ de los enlaces Si-O, mientras que a 846 cm⁻¹ y 523 cm⁻¹ se detectan dos bandas de vibración ν₁ y ν₄, correspondientes a los enlaces Si-O y O-Si-O respectivamente (ver Figura V.1.2B). Las bandas de absorción y su asignación se muestran en la Tabla V.1.1.

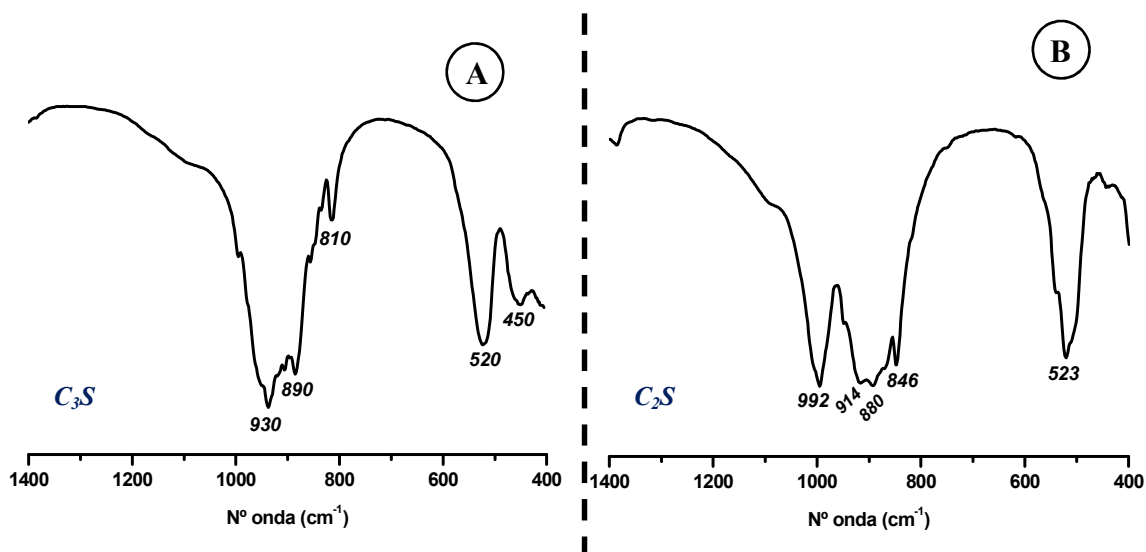


Figura V.1.2. Espectro FTIR de los silicatos cálcicos sintetizados en esta investigación. A) C₃S. B) C₂S.

Tabla V.1.1. Posición y asignación de las principales bandas que forman los espectros de C₃S y C₂S. F: muy fuerte; f: fuerte; m: media.

	C ₃ S			C ₂ S		
Nº onda (cm ⁻¹)	930 F 890 F	810 f	520 f 450 m	992 f 914 F, 880 F	846 f	523 F
Asignación	ν ₃ Si-O	ν ₁ Si-O	ν ₄ Si-O	ν ₃ Si-O	ν ₁ Si-O	ν ₄ Si-O

El espectro de resonancia magnética nuclear de ²⁹Si RMN MAS del C₃S triclinico sintetizado se muestra en la Figura V.1.3A. El C₃S presenta 3 formas polimórficas (monoclinico, triclinico y romboédrico) pero 9 posiciones cristalográficas [2,3]. En su espectro de ²⁹Si RMN MAS sólo se detectan 7 de estas posiciones ya que dos de ellas se solapan entre sí. Todas estas señales están en la zona comprendida entre -68 ppm y -75 ppm y se asocian a unidades Q⁰ [2,3].

El C₂S presenta 5 formas polimórficas pero una única posición cristalográfica. En la Figura V.1.3B se detecta claramente una señal aguda a -71,5 ppm.

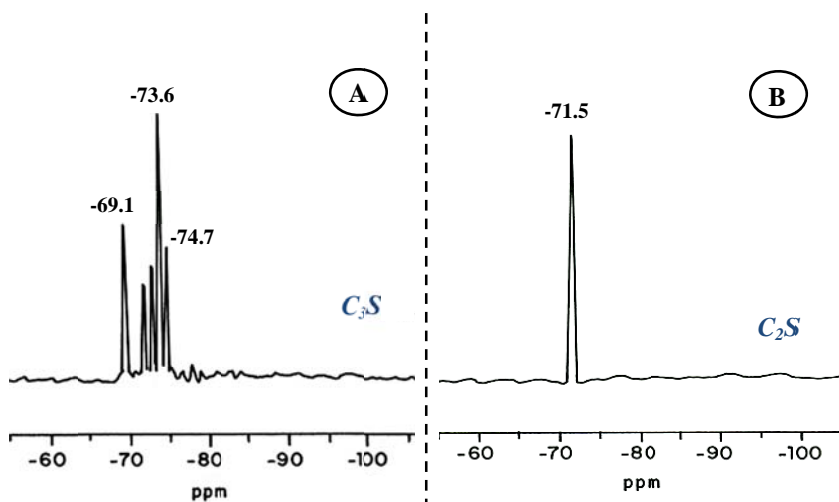


Figura V.1.3. Espectros de ²⁹Si RMN MAS. A) C₃S. B) C₂S.

V.2. HIDRATACIÓN DE LAS FASES SINTÉTICAS

Para investigar el avance de las reacciones de hidratación, así como, el desarrollo de las resistencias mecánicas se elaboraron probetas prismáticas (1x1x6 cm) de pasta. Se prepararon un total de 4 pastas con cada uno de los silicatos: una hidratada exclusivamente con agua [material de referencia (H)], otra hidratada con una disolución de NaOH 8M (N8), y finalmente dos pastas hidratadas con agua pero conteniendo un 4 % de Na₂CO₃ sólido en peso (4NC), o bien un 4 % de Na₂SO₄ sólido en peso (4NS). La relación líquido/sólido empleada fue 0.3 en las pastas H, 4NC y 4NS para el C₃S y C₂S, y 0.35 en las pastas N8 de ambos silicatos (ver Tabla V.2.1).

Tabla V.2.1. Nomenclatura y composición de las pastas.

Muestra analizada	Denominación de las muestras	Líquido (g líq. por 100 g de sólido)		Sólido (% peso)				Relación Líquido/sólido	% Na ₂ O pasta
		agua	NaOH	C ₃ S	C ₂ S	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄		
C ₃ S	H	30	-	100	-	-	-	0.3	-
	4NS	30	-	96	-	-	4	0.3	1.35
	4NC	30	-	96	-	4	-	0.3	1.80
	N8	-	35	100	-	-	-	0.35	5.10
C ₂ S	H	30	-	-	100	-	-	0.3	-
	4NS	30	-	-	96	-	4	0.3	1.35
	4NC	30	-	-	96	4	-	0.3	1.80
	N8	-	35	-	100	-	-	0.35	5.10

V.2.1. Cinética de hidratación

Del mismo modo que en el capítulo anterior, antes de proceder al estudio calorimétrico de las pastas estas se amasaron manualmente durante 3 minutos empleando la relación líquido/sólido descrita anteriormente. Una vez finalizado el tiempo de amasado, las muestras se introdujeron en el interior del calorímetro, donde permanecieron hasta el final del ensayo a la temperatura de 25 °C.

En las Figuras V.2.1 y V.2.2 se muestran las gráficas correspondientes a la velocidad de evolución de desprendimiento de calor de las pastas de C₃S y C₂S.

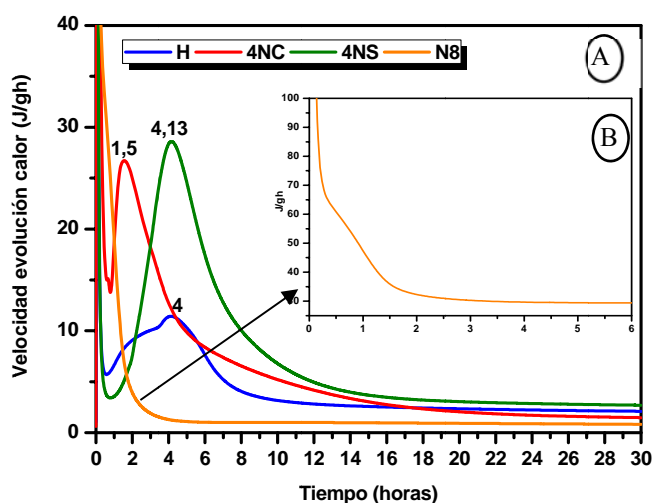


Figura V.2.1. Calorimetrías correspondientes a las pastas de C₃S. **A)** Velocidad de evolución del calor. **B)** Región ampliada correspondiente a la calorimetría N8. *Legenda:* **H** (C₃S+agua); **4NC** (4 %Na₂CO₃+C₃S+agua); **4NS** (4 %Na₂SO₄+C₃S+agua); **N8** (C₃S+NaOH 8M).

Respecto al comportamiento calorimétrico del C₃S (ver Figura V.2.1) se observa que, en general, la presencia de álcalis acelera el proceso de hidratación respecto al material de referencia (pastas H). En las pastas hidratadas con **agua** y sin álcalis se identifica una señal ancha cuyo máximo se sitúa una vez transcurridas 4 horas desde el inicio del ensayo calorimétrico. En presencia de álcalis existen notables diferencias según la hidratación se lleve a cabo con NaOH 8M, Na₂CO₃ o Na₂SO₄.

En las pastas hidratadas con **NaOH 8M** la cinética de hidratación del silicato tricálcico se acelera tanto que el periodo de inducción apenas se puede registrar con un mínimo de precisión. En este caso, la curva de velocidad de desprendimiento de calor refleja la presencia de una señal ancha y poco definida, cuyo máximo se sitúa durante la primera hora del ensayo (ver Figura V.2.1B). En las pastas **4NC** y **4NS** se distinguen sin embargo señales bien definidas y con intensidades superiores a la observada en la pasta H, así como tiempos de reacción distintos entre sí (1.5 horas para el máximo de la curva correspondiente a la pasta 4NC y 4.13 horas en el caso de la pasta 4NS).

Para el caso concreto de las pastas de C₂S, en la Figura V.2.2 se muestran las calorimetrías correspondientes a las pastas de C₂S. En las pastas de C₂S hidratadas con agua (H), el máximo de la señal calorimétrica se detecta una vez transcurridos 30 días desde el inicio del ensayo. La reacción del C₂S con agua, como bien se sabe, es muy lenta; sin embargo, del mismo modo que en el caso del C₃S, la hidratación del C₂S con NaOH 8M y en presencia de Na₂CO₃ se acelera. En las pastas C₂S-4NS, la señal calorimétrica no muestra una aceleración tan acusada (ver Figura VI.2.2B).

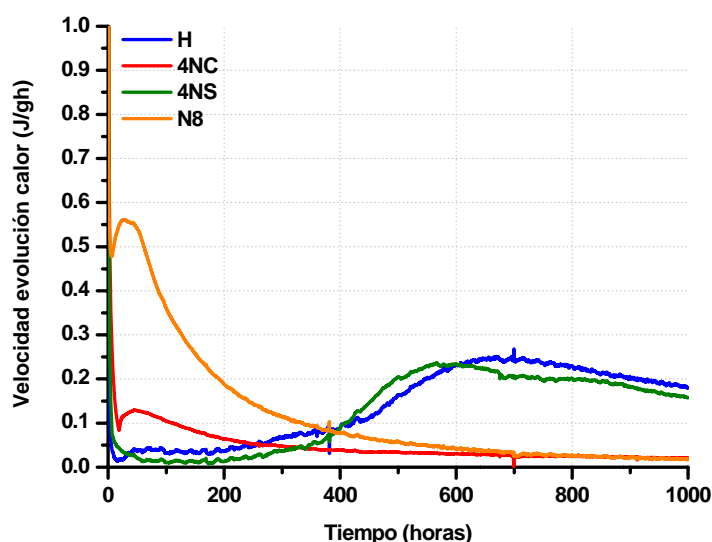


Figura V.2.2. Calorimetrías correspondientes con las pastas de C₂S. **A)** Velocidad de evolución del calor. **B)** Región ampliada. Leyenda: **H** (C₂S+agua); **4NC** (4 %Na₂CO₃+C₂S+agua); **4NS** (4 %Na₂SO₄+C₂S+agua); **N8** (C₂S+NaOH 8M).

V.2.2. Determinación del comportamiento mecánico-resistente

Una vez elaboradas las probetas (prismas de 1x1x6 cm) y tras 24 horas de curado inicial se procedió al desmoldeo de las mismas que se volvieron a guardar en la cámara hasta la edad de ensayo (2 y 28 días). En la Figura V.2.3 se presentan los resultados de resistencia a compresión obtenidos para las pastas de C₃S y C₂S en su normal hidratación con agua, y también cuando se hidratan en presencia de los activadores alcalinos.

A pesar de la aceleración cinética que experimenta el C₃S en su hidratación con NaOH 8M (ver Figura V.2.1A), este hecho no implica un comportamiento mecánico resistente “excepcional”, ya que tras 2 días de hidratación los mejores valores de resistencia mecánica se obtienen con las pastas hidratadas en presencia de Na₂CO₃ (4NC) y Na₂SO₄ (4NS), mientras que a 28 días todo indica que el mejor comportamiento mecánico resistente lo presentan las pastas 4NS.

En el caso del C₂S los resultados obtenidos ponen de manifiesto que tanto a 2 como a 28 días el mejor comportamiento mecánico resistente lo presentan las pastas hidratadas en presencia de álcalis, destacando el desarrollo mecánico de las pastas N8.

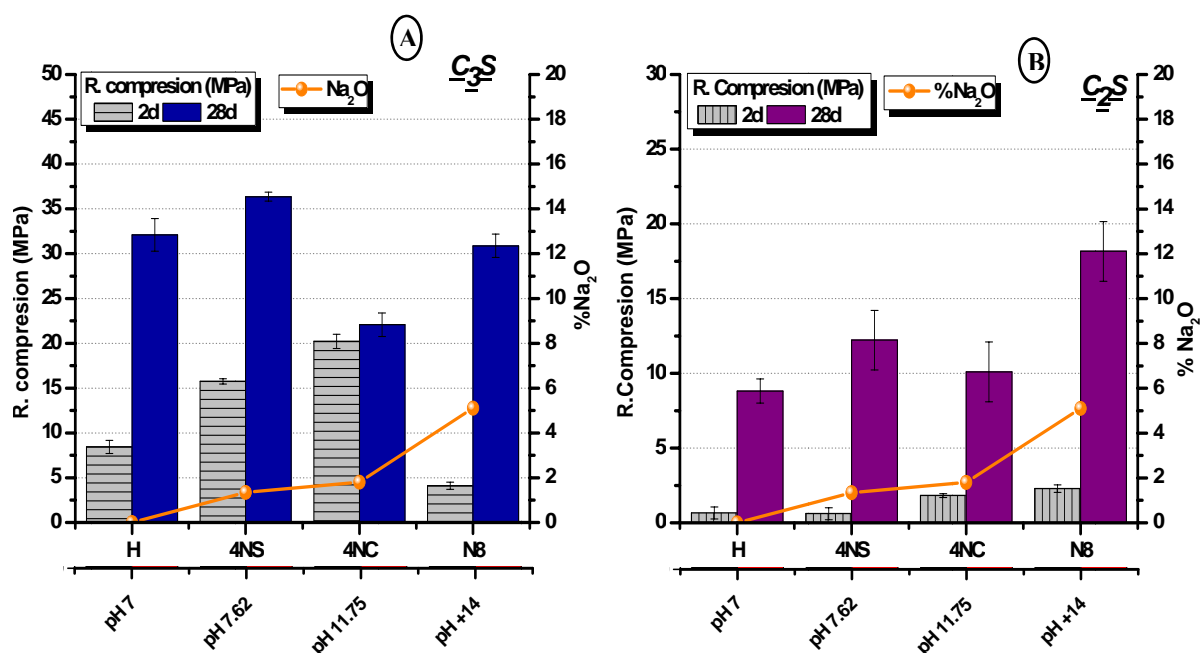


Figura V.2.3. Resistencias mecánicas a compresión tras 2 y 28 días de hidratación en diferentes condiciones de alcalinidad. **A)** Pastas de C₃S. **B)** Pastas de C₂S.

V.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN

Una vez analizado el comportamiento mecánico resistente de las pastas de C₃S y C₂S se estudió con detenimiento la naturaleza de los productos de hidratación formados.

V.3.1. Análisis mineralógico de las pastas: DRX

En las Figuras V.3.1 y V.3.2 se observan los difractogramas correspondientes al C₃S y C₂S anhidro y a las pastas hidratadas (2 y 28 días) en las condiciones experimentales descritas en el Apartado III.3.2 (ver Experimental). Para una mayor claridad en la interpretación de los resultados se representa exclusivamente la región 2θ del espectro comprendida entre 5-45.

En el caso del C₃S se observa que en todas las pastas permanece C₃S sin reaccionar tras 28 días, independientemente de si la hidratación se ha llevado a cabo en presencia o en ausencia de activadores alcalinos. Como productos cristalinos de reacción se detecta en todos los casos portlandita, y se observa la presencia de carbonatos: calcita en las pastas 4NC, thermonatrita (Na₂CO₃·H₂O) en las pastas N8 a 2 días y natrón (Na₂CO₃·10H₂O) en las pastas N8 tras 28 días de hidratación. El estudio comparativo del difractograma del C₃S anhidro con el de las pastas hidratadas revela en estas últimas un pequeño halo a valores de 2θ comprendidos entre 30-35°. Este halo se asocia con la formación y precipitación de un gel cementante obviamente no cristalino.

En la Figura V.3.2 se muestran los difractogramas correspondientes al C₂S anhidro y sus respectivas pastas hidratadas a 2 y 28 días. Del mismo modo que en el caso del C₃S se observa que en todas las pastas de C₂S sigue quedando silicato bicálcico sin reaccionar tras 28 días de hidratación. En las pastas H el grado de reacción es bajo, aunque se aprecia la precipitación de una pequeña cantidad de portlandita. En presencia de álcalis también se observa la existencia de Ca(OH)₂ tras 2 y 28 días de hidratación, destacando en las pastas N8 (a ambas edades) líneas de difracción asociadas posiblemente con la presencia de un gel C-S-H (I) pobremente cristalizado. Respecto a la existencia de carbonatos, en las pastas de C₂S es importante destacar la presencia de calcita en las muestras 4NC y N8 tras 2 y 28 días de hidratación. En ningún caso se observa la existencia de líneas de difracción asociadas con la Thermonatrita y/o Natrón.

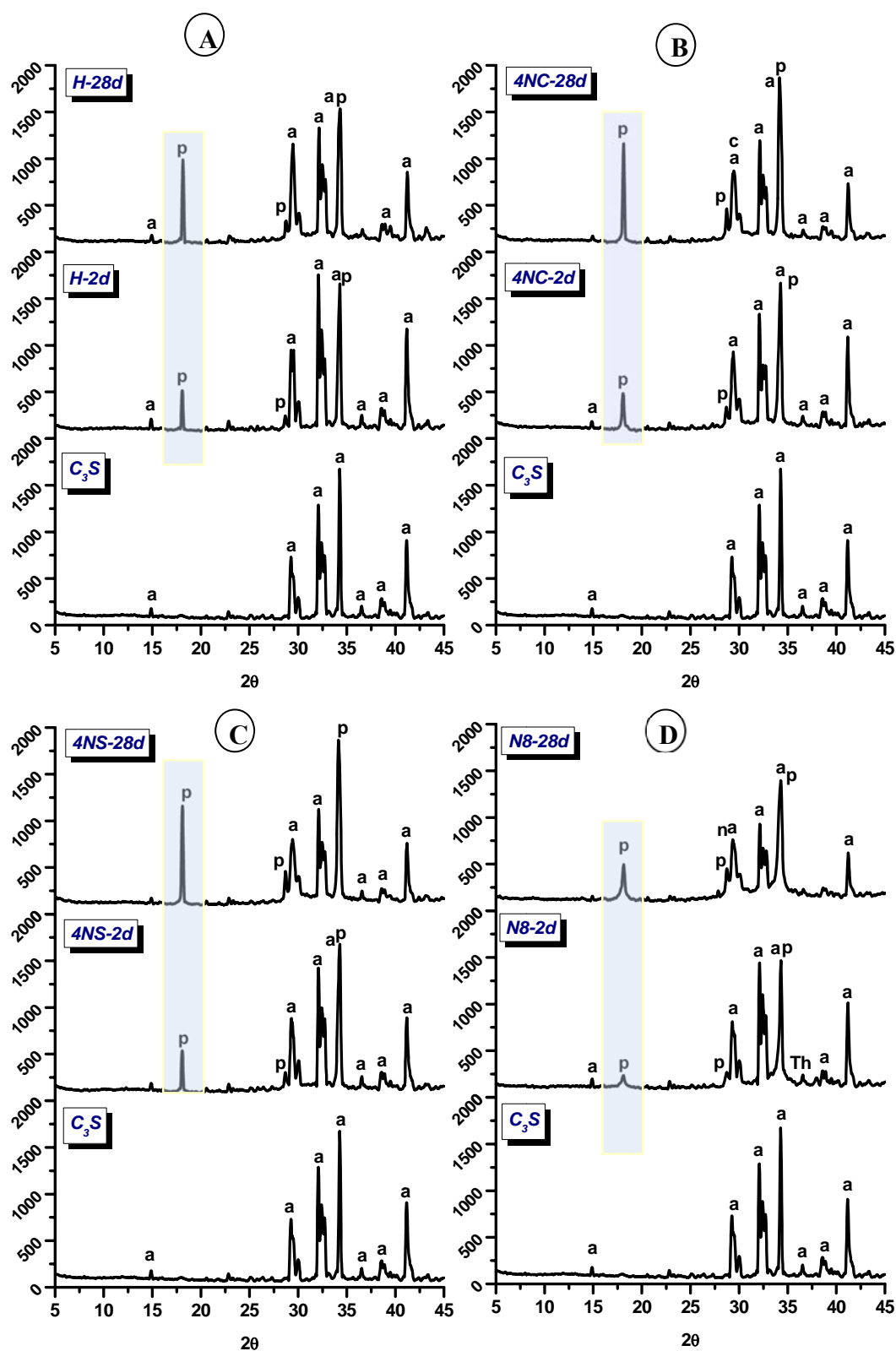


Figura V.3.1. Difractogramas del polvo sintético de C_3S y de las pastas hidratadas a 2 y 28 días. Región 5-45 2θ . **A)** Pastas H. **B)** Pastas 4NC. **C)** Pastas 4NS. **D)** Pastas N8. **Legenda:** a: C_3S (31-0301); p: $Ca(OH)_2$ (72-0156); Th: $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (08-0448); n: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (15-0800); c: $CaCO_3$ (86-0174). Entre paréntesis se indican las fichas ICDD PDF empleadas en la identificación de cada compuesto.

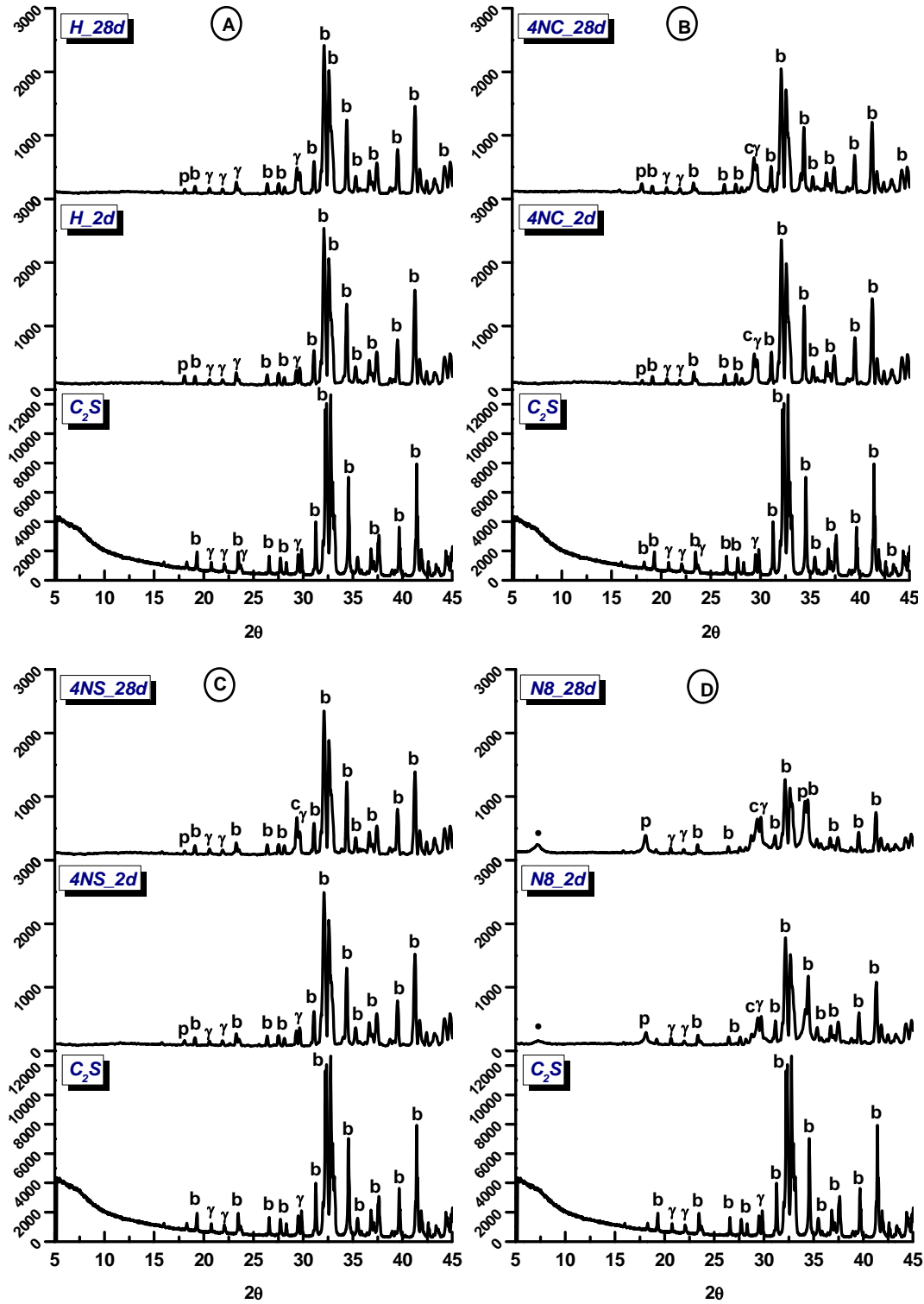


Figura V.3.2. Difractogramas del polvo sintético de C_2S y de las pastas hidratadas a 2 y 28 días. Región 5-45 2θ . **A)** Pastas H. **B)** Pastas 4NC. **C)** Pastas 4NS. **D)** Pastas N8. **Leyenda:** b: β - C_2S (83-0461); γ : γ - C_2S (86-0397); •: CSH (I) (34-0002); c: $CaCO_3$ (86-0174); p: $Ca(OH)_2$ (72-0156).

En la Figura V.3.3 se representa la intensidad (nº de cuentas) de las reflexiones principales del C₃S (32.07 2θ) y β-C₂S (32.16 2θ) en función de la concentración de álcalis presentes en cada sistema, y en función del activador alcalino empleado. Dicha representación permite observar el progreso de cada una de las reacciones de hidratación en el tiempo.

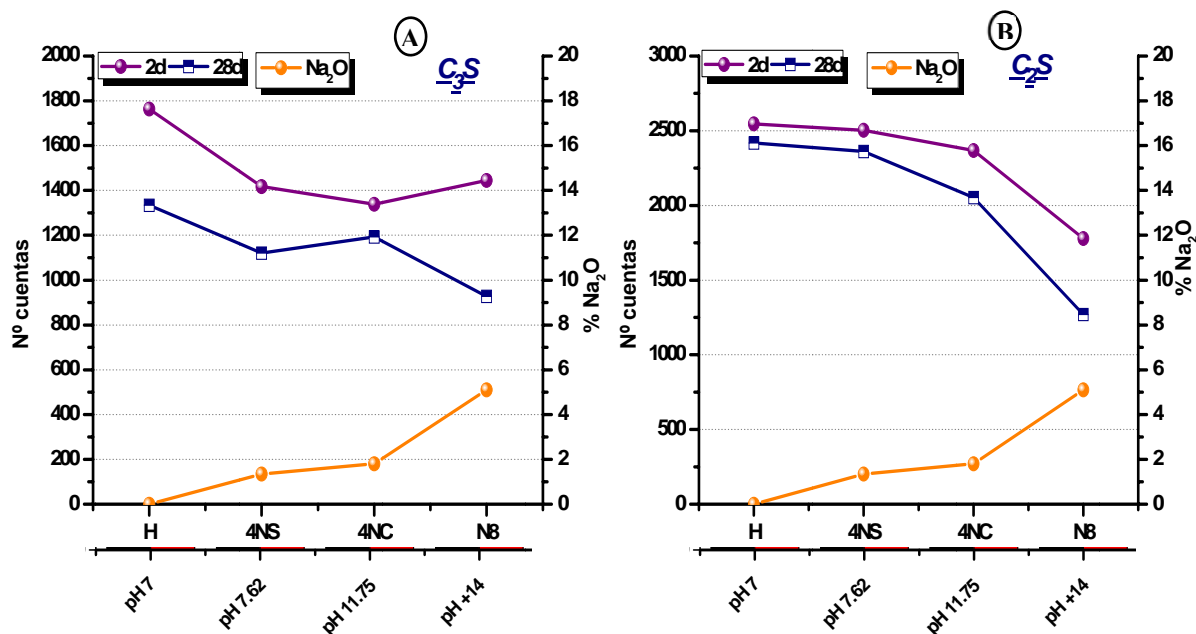


Figura V.3.3. Representación de las intensidades correspondientes con el C₃S y C₂S anhidro en las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.

Para el caso del C₃S se observa que tras 2 días de hidratación, las pastas 4NC son las que presentan un mayor descenso en la intensidad de la señal de difracción (nº de cuentas) del silicato tricálcico respecto a las pastas H. Tras 28 días de hidratación sin embargo, la menor intensidad de la señal de difracción se detecta en las pastas N8 (ver Figura V.3.3A). Respecto al C₂S se observa que, tanto a 2 como a 28 días, la intensidad de la señal de difracción del silicato bicálcico es inferior en las pastas N8 (ver Figura V.3.3B).

V.3.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (TG)

En las Figuras V.3.4 y V.3.5 se muestran los resultados obtenidos tras analizar el comportamiento térmico de las pastas de C₃S y C₂S después de 2 y 28 días de hidratación.

A temperaturas comprendidas entre 25 °C y 120 °C se observa en las pastas de C₃S una señal endotérmica de intensidad media y asimétrica debida a la pérdida de agua del gel C-S-H [4]. Tanto a 2 como a 28 días de hidratación esta señal es especialmente intensa en las pastas N8.

En estas mismas pastas se detecta a 2 días una señal endotérmica en forma de hombro en torno a 300 °C. Kriskova y col. [5] en su estudio sobre la hidratación de γ -C₂S en presencia de sodio ya observaron esta señal, y la asociaron a una posible interacción de la portlandita con el sodio presente en el medio. En las pastas N8 la cantidad de sodio es superior respecto al resto de las pastas analizadas, por lo que es muy probable que esta señal, tal y como avanzó Kriskova, se deba a la interacción de la portlandita con el sodio. La señal endotérmica de mayor intensidad aparece en torno a 388 °C-416 °C y se asocia con la deshidroxilación de la portlandita. Estas pequeñas diferencias en los rangos de temperatura se relacionan con los distintos grados de cristalinidad de la portlandita, de forma que el hidróxido cálcico amorfo no tiene la misma temperatura de descomposición que el cristalino.

Diversos autores sostienen que la presencia de álcalis, a pesar de que acelera la velocidad de hidratación de los silicatos cálcicos, dificulta la correcta cristalización de los productos de hidratación [6]. Esto justifica que todas las pastas de C₃S hidratadas en presencia de un activador alcalino presenten a 2 días de hidratación un ligero desplazamiento de la señal correspondiente con la deshidroxilación de la portlandita respecto a la normal hidratación con agua. A 28 días sin embargo, la cristalinidad de la portlandita es similar en todas las pastas de silicato tricálcico. Gabrovsek y col. [7] ya observaron que según avanza el tiempo de hidratación la estructura de la portlandita es más ordenada, aumentando así el grado de cristalinidad.

En el rango de temperaturas que oscila entre 560 °C -650 °C se observan una serie de señales, anchas de pequeña intensidad, asociadas con la pérdida de CO₂ debida a carbonatos, y con la eliminación de H₂O de los grupos silanoles del gel C-S-H [8]. De hecho, las señales endotérmicas en torno a 560 °C se relacionan con la pérdida de los grupos OH del gel C-S-H, mientras que las señales situadas alrededor de 650 °C se asocian con la presencia de carbonatos amorfos [7]. Estos carbonatos pueden proceder de la carbonatación de la portlandita o encontrarse unidos al gel C-S-H.

Gaztañaga y col. [9] consideraron que la carbonatación de la portlandita se lleva a cabo de manera simultánea con la carbonatación del gel C-S-H, motivo por el cual diversos autores sostienen que en este rango de temperatura (560 °C y 650 °C) la presencia de una señal endotérmica se asocia con la presencia de carbonatos amorfos procedentes del gel C-S-H y/o de la portlandita, ya que la cristalización imperfecta de estos carbonatos implica que la descomposición se lleve a cabo a temperaturas más bajas que la descomposición de la calcita [10,11]. Por tanto, en todas las pastas de C₃S, tanto a 2 como a 28 días, se observa la presencia de señales endotérmicas correspondientes con la descarbonatación de carbonatos amorfos, mientras que en torno a 800 °C se distinguen señales asociadas con la descarbonatación de carbonatos cristalinos (CaCO₃ y Na₂CO₃).

Finalmente, en todas las pastas de C₃S se observa a ambas edades de estudio una pequeña señal endotérmica a 915 °C. Esta señal corresponde con la transformación polimórfica del silicato tricálcico T₂↔ T₃ (ver zona sombreada en la Figura V.3.4), mientras que concretamente en las pastas H a 2 y 28 días se distingue otra señal endotérmica a 954 °C asociada con la transformación polimórfica T₃↔ M₁ [4]. La intensidad de la señal situada a 915 °C es inferior en las pastas N8, y en general, en todas las pastas hidratadas a 28 días, indicando esto una disminución en la cantidad de C₃S anhidro con el tiempo de hidratación.

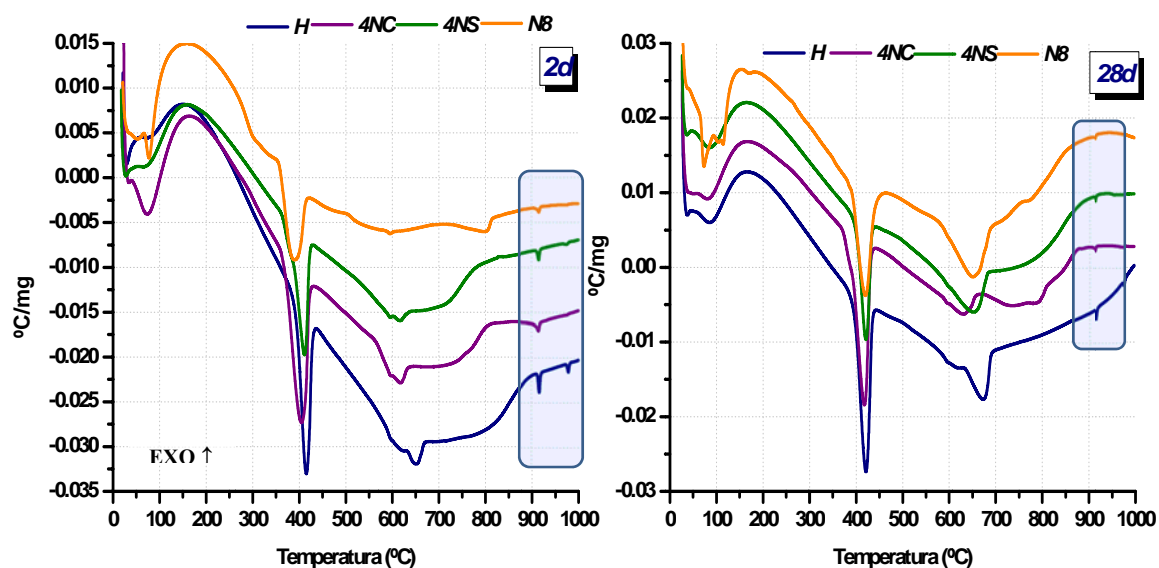


Figura V.3.4. Análisis Térmico Diferencial de las pastas de C₃S tras 2 y 28 días de hidratación.

El análisis Térmico Diferencial de las pastas de C₂S (ver Figura V.3.5) muestra, del mismo modo que en el caso del C₃S, una señal endotérmica a temperaturas comprendidas entre 25 °C y 120 °C. Esta señal se asocia con el proceso de descomposición térmica del gel C-S-H. La intensidad de la señal es superior en las pastas N8 respecto al resto de las pastas analizadas tras 2 días de hidratación. En las pastas N8 se detecta a 2 días una señal endotérmica situada en torno a 300 °C. Esta señal se asocia de nuevo con una interacción entre la portlandita y el sodio presente en el medio.

La señal endotérmica relacionada con la deshidroxilación de la portlandita se detecta claramente en las pastas H y N8 a 2 días de hidratación, donde de nuevo se distinguen diferentes grados de cristalinidad debido a la presencia de álcalis en el medio. Tras 28 días de hidratación, esta señal endotérmica es tan ancha en las pastas H y 4NS que no se puede determinar con exactitud la temperatura de deshidroxilación de la portlandita.

En todas las pastas de C₂S se observa que en el rango de temperaturas comprendido entre 560 °C y 800 °C aparecen una serie de señales endotérmicas a ambas edades de estudio. Estas señales se asocian con el proceso de descarbonatación de los carbonatos y con la eliminación de H₂O de los grupos silanoles del gel C-S-H [8].

Finalmente, a 700 °C aparece, prácticamente en todas las pastas, una señal endotérmica asociada al proceso de conversión de la forma polimórfica del silicato bicálcico $\gamma \rightarrow \alpha$ (ver zona sombreada) [4]. En las pastas N8 la ausencia de esta señal sugiere cierta reactividad de la forma polimórfica γ - C₂S. Diversos autores han observado que la forma polimórfica γ del silicato bicálcico puede activarse en presencia de álcalis, contribuyendo al desarrollo mecánico resistente del material [5].

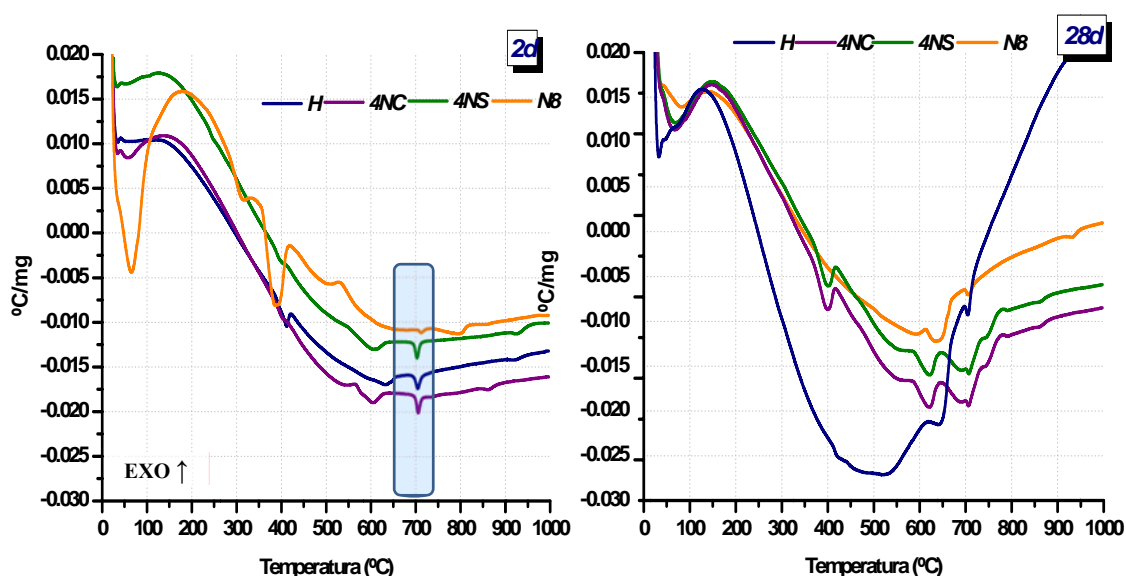


Figura V.3.5. Análisis Térmico Diferencial de las pastas de C₂S tras 2 y 28 días de hidratación.

A través del análisis Termogravimétrico se obtienen las pérdidas de peso asociadas con la descomposición térmica de cada uno de los componentes que conforman las pastas. En principio, se supone que aquellas pastas que experimenten una pérdida de peso superior poseen una cantidad inferior de silicato cálcico que permanece sin reaccionar.

En la Figura V.3.6 se muestran las gráficas correspondientes al análisis termogravimétrico de las pastas de C₃S y C₂S. En torno a 25 °C y 120 °C se observa una señal de perfil redondeado asociada con la pérdida de agua del gel C-S-H. La pérdida de peso que experimentan cada una de las pastas de C₃S y C₂S debido al proceso de deshidroxilación de la portlandita revela que las pastas N8 son las que han generado una mayor cantidad de Ca(OH)₂. Esto se asocia con un mayor grado de reacción de los silicatos cálcicos. Finalmente, entre 600-800 °C se observa una pérdida de peso asociada con el proceso de descarbonatación.

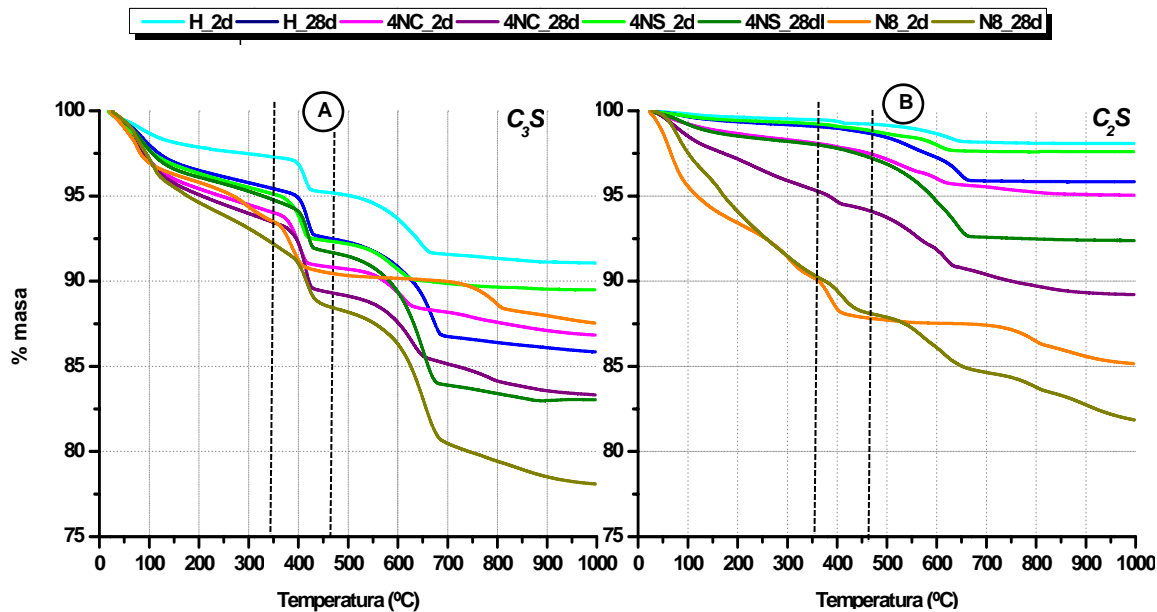


Figura V.3.6. Análisis termogravimétrico de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. **A)** C₃S. **B)** C₂S.

En las Figuras V.3.7 y V.3.8 se representan las gráficas correspondientes al análisis termogravimétrico y la termogravimetría diferencial de las pastas de C₃S y C₂S. A partir de estas gráficas se obtienen los datos necesarios para calcular la cantidad total de portlandita presente en las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.

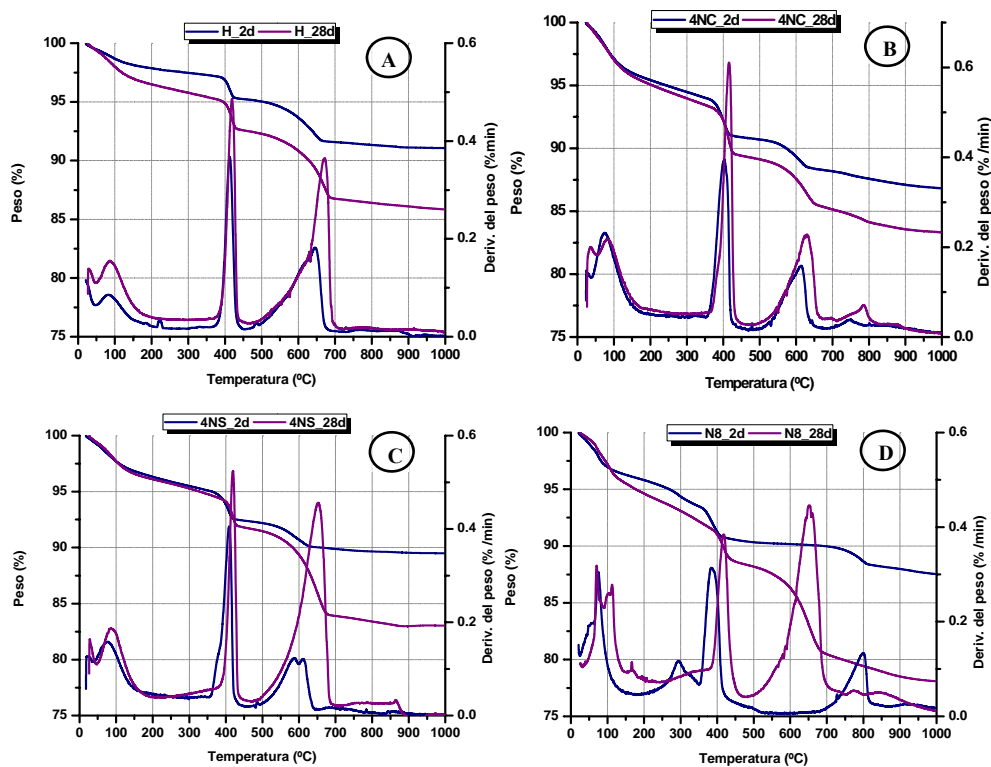


Figura V.3.7. Análisis Termogravimétrico (TG) y Termogravimetría Diferencial (DTG) de las pastas de C₃S. **A)** Pastas H. **B)** Pastas 4NC. **C)** Pastas 4NS. **D)** Pastas N8.

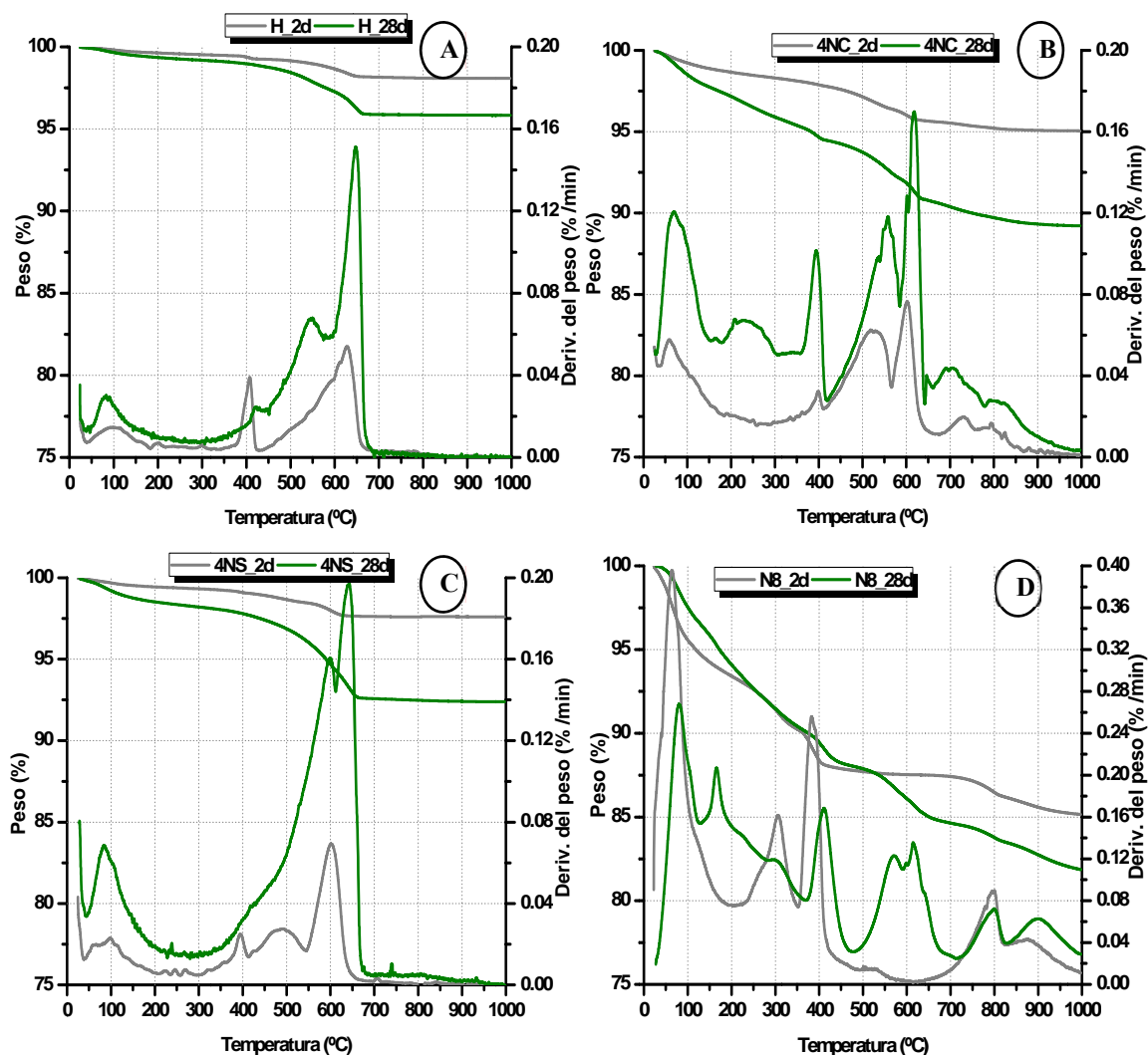
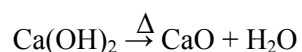


Figura V.3.8. Análisis Termogravimétrico (TG) y Termogravimetría Diferencial (DTG) de las pastas de C₂S. **A)** Pastas H. **B)** Pastas 4NC. **C)** Pastas 4NS. **D)** Pastas N8

La determinación de la cantidad de portlandita existente en cada una de las pastas se llevó a cabo en el rango de temperaturas que oscila entre 355 °C y 465 °C a través de la curva termogravimétrica [12]. Como ya se ha comentado anteriormente, a esta temperatura tiene lugar la deshidroxilación de la portlandita (ver Ecuación [V.1]).



Ec. [V.1]

Dado que en esta reacción se pierde un mol de H₂O por cada mol de portlandita, la cantidad de Ca(OH)₂ presente en el material se puede calcular a partir de la siguiente ecuación,

$$\text{WCH (\%)} = 74 \times \mathbf{a} / 18 \quad \text{Ec. [V.2]}$$

siendo **a** la pérdida de masa obtenida en ese rango de temperatura (ver Ecuación [V.2]).

Como la síntesis y manipulación de estas pastas no se ha realizado en atmósfera inerte, no se ha podido evitar que esta portlandita haya sufrido una pequeña carbonatación. Por lo tanto, fue necesario realizar una corrección en la cantidad de portlandita teniendo en cuenta una nueva pérdida de peso en la curva termogravimétrica. El rango de temperatura analizado osciló entre 475 °C y 800 °C. La cantidad de carbonato cálcico presente se calcula mediante la siguiente expresión (ver Ecuación [V.3]), siendo **b** la pérdida de masa obtenida en el rango de temperatura anteriormente descrito.

Del mismo modo, se puede calcular la cantidad de portlandita procedente de la carbonatación. Cada mol de CO₂ generado por la descarbonatación de un mol de CaCO₃ procede de la carbonatación de un mol de Ca(OH)₂ [Ca(OH)₂ + CO₂ → CaCO₃ + H₂O]. Por tanto, la pérdida de peso de un mol de CO₂ corresponde con un mol de portlandita (ver Ecuación [V.4]).

$$\text{WCaCO}_3 (\%) = 100 \times \mathbf{b} / 44 \quad \text{Ec. [V.3]}$$

$$\text{WCH (\%)} = 74 \times \mathbf{b} / 44 \quad \text{Ec. [V.4]}$$

Consecuentemente, la cantidad total de portlandita se puede determinar a través de la siguiente expresión (ver Ecuación [V.5]).

$$\text{WCHT (\%)} = (74 \times \mathbf{a} / 18) + (74 \times \mathbf{b} / 44) \quad \text{Ec. [V.5]}$$

Esta corrección de la cantidad de portlandita es una hipótesis de trabajo utilizada por otros autores [13], aunque no todos los carbonatos presentes tienen que proceder necesariamente de la carbonatación de la portlandita, ya que como se ha comentado anteriormente se pueden encontrar carbonatos dentro de la estructura del gel C-S-H.

En la Figura V.3.9 se representan los resultados obtenidos tras determinar la cantidad total de portlandita en las pastas de C₃S y C₂S tras 2 y 28 días de hidratación. Se observa que para el C₃S las pastas 4NC y N8 son las que presentan una mayor cantidad de Ca(OH)₂ a 2 días, mientras que a 28 días el mayor porcentaje de portlandita se detecta en las pastas 4NS.

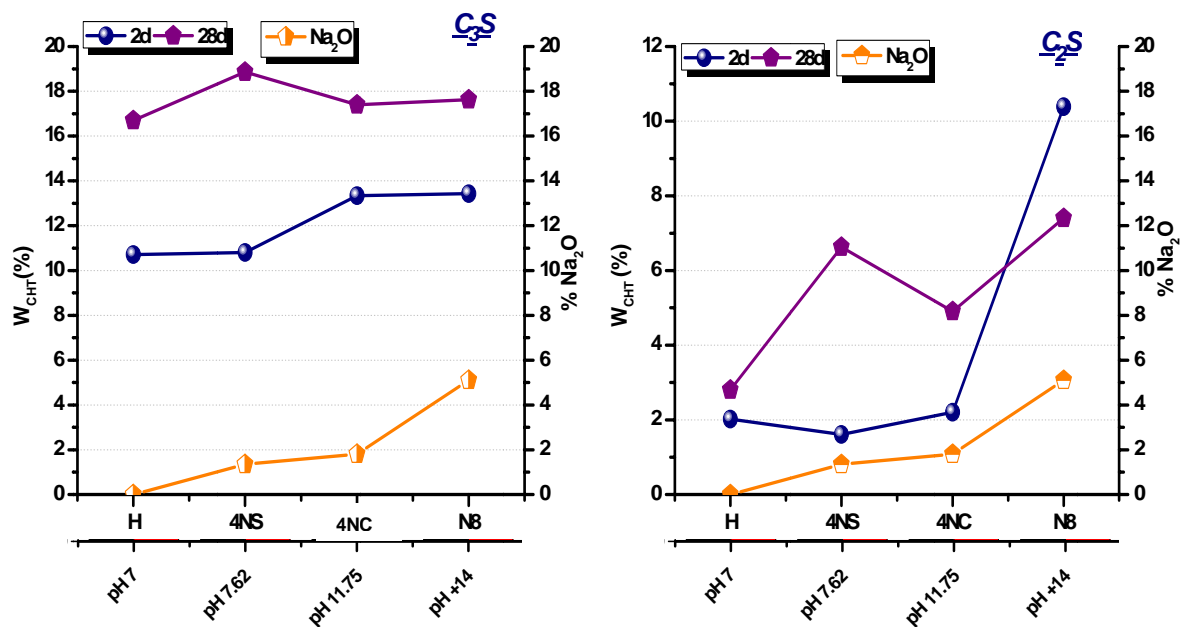


Figura V.3.9. Cantidad total (% peso) de portlandita en las pastas de C₃S y C₂S tras 2 y 28 días de hidratación.

V.3.3. Análisis microestructural de las pastas. FTIR

En la Figura V.3.10 se presentan los espectros FTIR de las pastas de C₃S hidratadas a 2 y 28 días. En la Tabla V.3.1 aparecen las frecuencias de vibración características de los principales productos de reacción.

En las pastas de C₃S hidratadas en ausencia de álcalis (**H**) se observa a 3640 cm⁻¹ la banda de vibración de tensión O-H del Ca(OH)₂. A 28 días la intensidad de esta señal es inferior, mientras que la intensidad de las bandas asociadas a la presencia de carbonatos aumenta. Esto indica que se ha llevado a cabo un fenómeno de carbonatación en la muestra (ver señales 5 y 11, Figura V.3.10A). A 3330 cm⁻¹ se distingue una banda ancha asociada a las tensiones O-H de las moléculas de agua fuertemente ligadas al gel C-S-H [14]. A 1633 cm⁻¹ se observa una señal aguda de intensidad media, asociada a la vibración de deformación H-O-H de las moléculas de agua.

Respecto a la presencia de carbonatos, mientras que a 2 días se observa la existencia de vaterita, a 28 días se detectan bandas de vibración de tensión asimétrica (v_3) correspondientes con la calcita. En el intervalo 1110 cm^{-1} - 800 cm^{-1} aparecen un conjunto de señales debidas a vibraciones de tensión asimétricas y simétricas de los enlaces Si-O (ver Figura V.3.10A, señales 6-10). La banda del gel C-S-H que aparece en este rango de frecuencia queda solapada con las del anhidro sin poder distinguirse. Hacia 810 cm^{-1} se observa una banda de vibración de tensión simétrica de los enlaces Si-O. Esta señal se asigna a los grupos Q¹ del gel C-S-H y se solapa con la banda v_1 del C₃S anhidro (ver señal 10). Finalmente, en el rango 600 cm^{-1} - 400 cm^{-1} se detectan bandas de deformación de los tetraedros SiO₄ tanto del C₃S anhidro como del C-S-H formado.

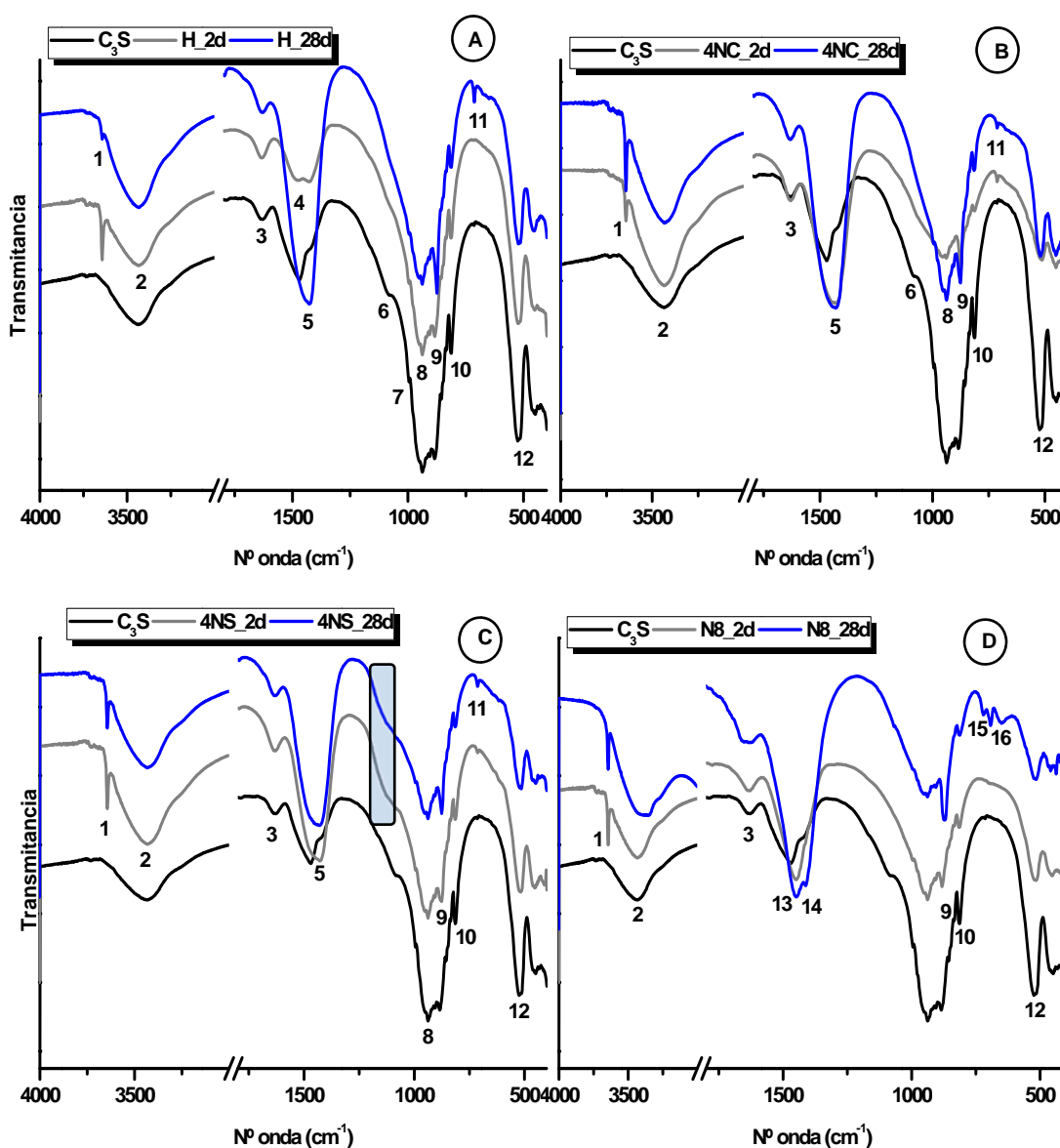


Figura V.3.10. Espectros FTIR del C₃S anhidro y de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. **A)** Pastas H. **B)** Pastas 4NC. **C)** Pastas 4NS. **D)** Pastas N8.

En las pastas de C₃S hidratadas en presencia de álcalis se observan las mismas bandas de vibración que las analizadas anteriormente en las pastas H, pero en estos casos se detectan algunas diferencias asociadas con la presencia del activador alcalino empleado en la hidratación. Así, mientras que en las pastas **4NC** y **4NS** se observa la existencia de calcita desde primeras edades, en las pastas **N8** se distinguen bandas de vibración ν_3 CO₃ correspondientes con la presencia de natrón. Es importante destacar en las pastas 4NS la presencia de una señal débil en forma de hombro en la región correspondiente con la zona de vibración de los sulfatos.

Tabla V.3.1. Frecuencias de vibración características del C₃S anhidro y de las pastas hidratadas.

Nº	Vibración	Nºonda (cm ⁻¹)	Compuesto
1	O-H	3640	Ca(OH) ₂
2	O-H	3330	C-S-H/H ₂ O
3	H-O-H	1633	H ₂ O
4	ν_3 C-O	1480	Vaterita
5	ν_3 C-O	1420	Calcita
6	ν_4 Si-O	1080	β -C ₂ S/C-S-H
7	ν_3 Si-O	997	β -C ₂ S
8	ν_3 Si-O	930	C ₃ S
9	ν_3 Si-O	890	C ₃ S
10	ν_1 Si-O	810	C ₃ S/C-S-H
11	ν_3 C-O	713	Calcita
12	ν_4 O-Si-O	520	C ₃ S
13	ν_3 C-O	1450	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
14	ν_3 C-O	1412	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
15	ν_3 C-O	720	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
16	ν_3 C-O	695	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O

En la Figura V.3.11 se presentan los espectros FTIR de las muestras de C₂S hidratadas a 2 y 28 días. En la Tabla V.3.2 aparecen las frecuencias de vibración características de los principales productos de hidratación.

En las pastas de C₂S hidratadas en ausencia de álcalis (H) se observa a 2 días la banda de vibración de tensión O-H del Ca(OH)₂. A 28 días no se distingue esta señal, esto puede deberse a que la portlandita se ha carbonatado. A 3330 cm⁻¹ se observa una señal ancha asociada a las tensiones O-H de las moléculas de agua fuertemente ligadas al gel C-S-H [14]. A 1633 cm⁻¹ aparece una banda aguda de intensidad media asociada a la vibración de deformación H-O-H de las moléculas de agua. Respecto a la presencia de carbonatos se observan las bandas de vibración de tensión asimétrica (ν_3) correspondientes con la calcita.

No se detecta desplazamiento de las bandas Si-O situadas en el rango 995 cm^{-1} - 850 cm^{-1} (ver Figura V.3.11A, señales 6-10), sin embargo, se observa la presencia de una banda de vibración situada a 441 cm^{-1} asociada con el polimorfo γ -C₂S (ver señal 12, Figura V.3.11). La existencia de esta señal en las pastas H respecto al C₂S anhidro sugiere reactividad por parte del β -C₂S.

En las pastas de silicato bicálcico hidratadas en presencia de álcalis se identifican prácticamente las mismas bandas de vibración que las analizadas en las pastas H, a excepción de la muestra 4NS, donde se observa a ambas edades bandas de vibración asociadas con la thenardita (Na₂SO₄). Mediante DRX no se ha detectado la presencia de este sulfato en las pastas, esto puede deberse a que este compuesto se encuentra en pequeña cantidad o que presenta un bajo grado de cristalinidad.

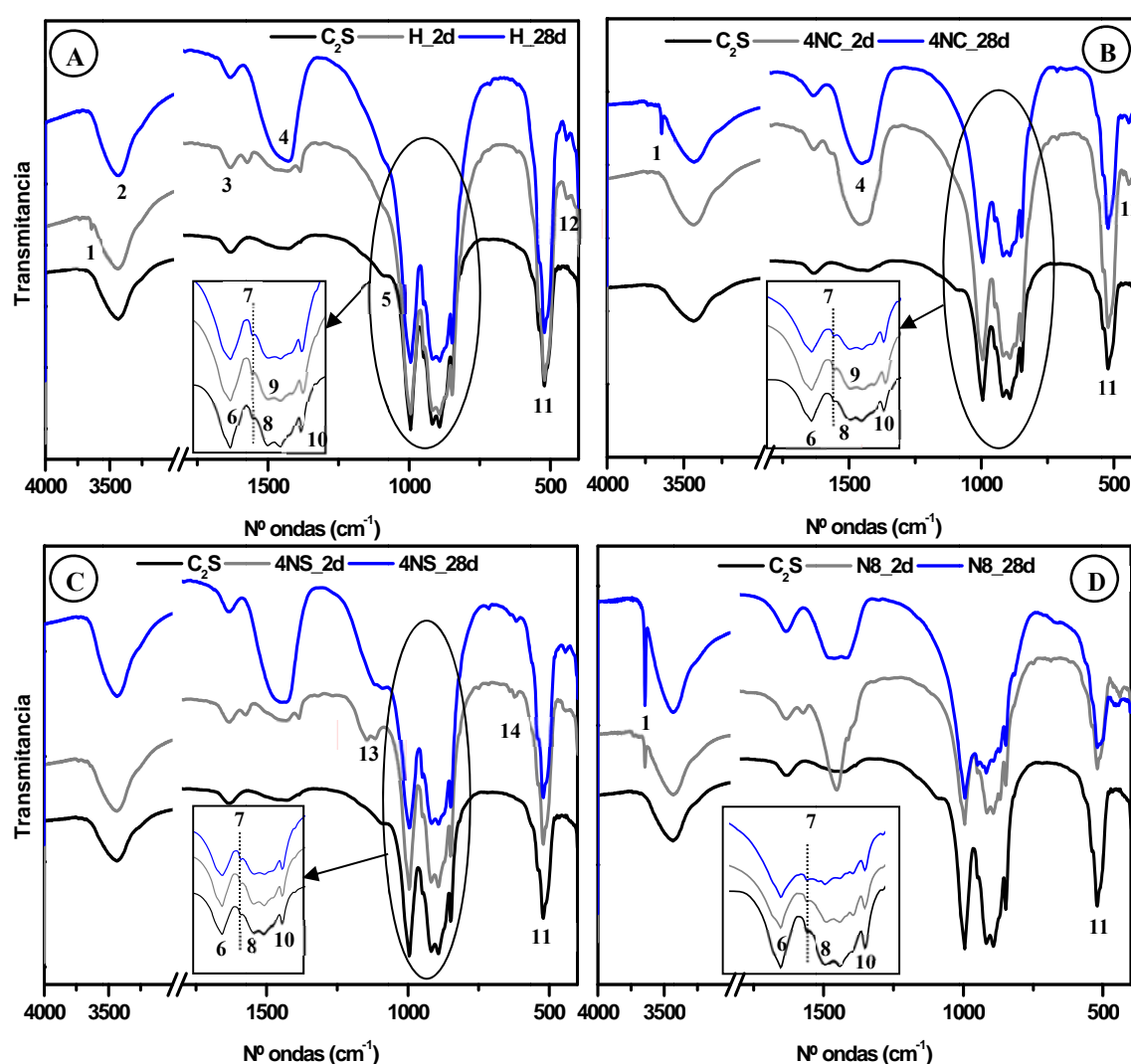


Figura V.3.11. Espectros FTIR del C₂S anhidro y de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación. **A)** Pastas H. **B)** Pastas 4NC. **C)** Pastas 4NS. **D)** Pastas N8.

Tabla V.3.2. Bandas de absorción correspondientes al C₂S anhidro y sus productos de hidratación.

Nº	Vibración	Nºonda (cm ⁻¹)	Compuesto
1	O-H	3640	Ca(OH) ₂
2	O-H	3330	C-S-H/H ₂ O
3	H-O-H	1633	H ₂ O
4	v ₃ C-O	1420	Calcita
5	v ₄ Si-O	1080	β-C ₂ S
6	v ₃ Si-O	995	β-C ₂ S/C-S-H
7	v ₃ Si-O	950	(γ,β)-C ₂ S
8	v ₃ Si-O	917	β-C ₂ S
9	v ₃ Si-O	894	β-C ₂ S
10	v ₁ Si-O	850	(γ,β)-C ₂ S
11	v ₄ O-Si-O	520	β-C ₂ S
12	v ₄ Si-O-Si	441	γ-C ₂ S
13	v ₃ S-O	1135,1116	Na ₂ SO ₄
14	v ₃ S-O	640,620	Na ₂ SO ₄

V.3.5. Caracterización nanoestructural de las pastas. Estudio por ²⁹Si RMN MAS

En las Figuras V.3.12 y V.3.13 se presentan los espectros ²⁹Si RMN MAS de las dos fases sintéticas objeto de estudio y también de sus correspondientes pastas tras 2 y 28 días de hidratación en presencia y ausencia de los activadores alcalinos.

En la Figura V.3.12 se observa que todas las pastas de C₃S (independientemente de si se han hidratado en presencia o ausencia de álcalis) presentan dos nuevas señales respecto al espectro del C₃S anhidro. Estas señales situadas en torno a -79 ppm y -85 ppm se deben a la formación de unidades Q¹ y Q² respectivamente. Las unidades Q¹ se asocian con la presencia de tetraedros de sílice en forma de dímeros y/o finales de cadena, mientras que las unidades Q² se asocian con grupos intermedios de cadenas [3].

En las pastas de C₂S hidratado con agua no se observa, a ninguna de las edades de estudio, la presencia de señales nuevas que pudieran asociarse a unidades Q¹ o Q² de un posible gel C-S-H (ver Figura V.3.13). Sin embargo, en los espectros 4NC y N8 a 2 días, y 4NC, 4NS y N8 a 28 días se observa claramente como la intensidad de la señal de -71.5 ppm disminuye significativamente a la vez que aparecen nuevas señales: una a -78.5 ppm (unidades Q¹), y otra señal en torno a -84 ppm (unidades Q²). En estos espectros también se detecta la presencia de una señal muy aguda de menor intensidad en -73.5 ppm. La asignación de esta señal es compleja; por un lado podríamos suponer que se deba a una impureza, como podría ser la presencia del polimórfico γ-C₂S [15], pero dicha señal no se ha detectado en los espectros de C₂S tras su hidratación con agua. Otra posibilidad es que la presencia de sodio favorezca la formación de un silicato cálcico sódico, CaNaHSiO₄, que según Magi y col. [16] origina una única señal en -73.5 ppm.

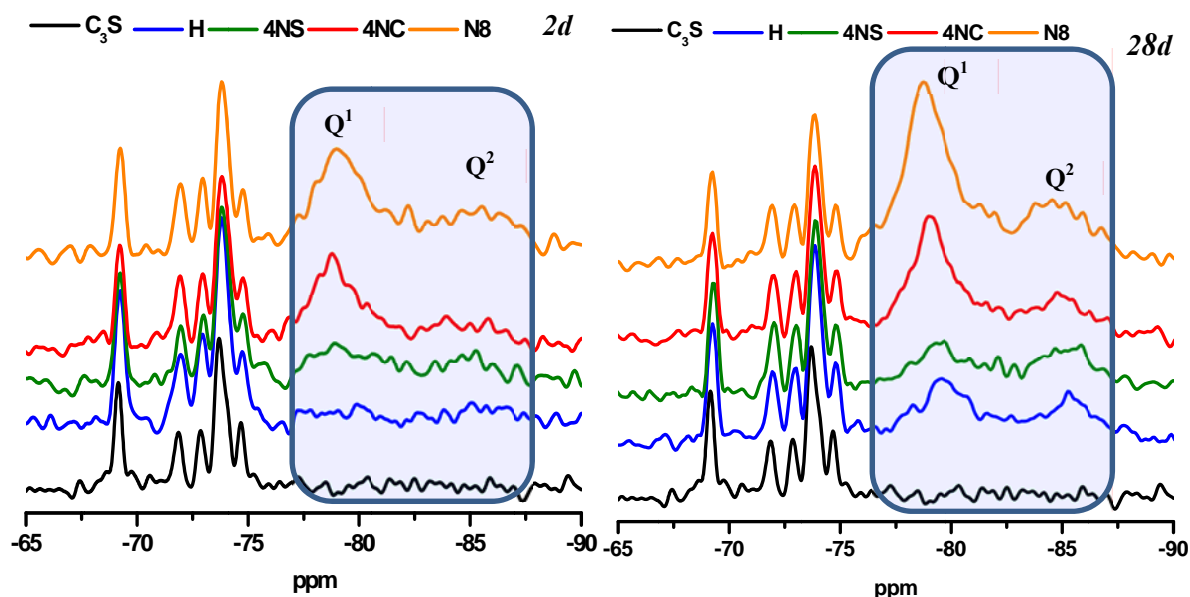


Figura V.3.12. Espectros de ²⁹Si RMN MAS correspondientes al C₃S anhidro y las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.

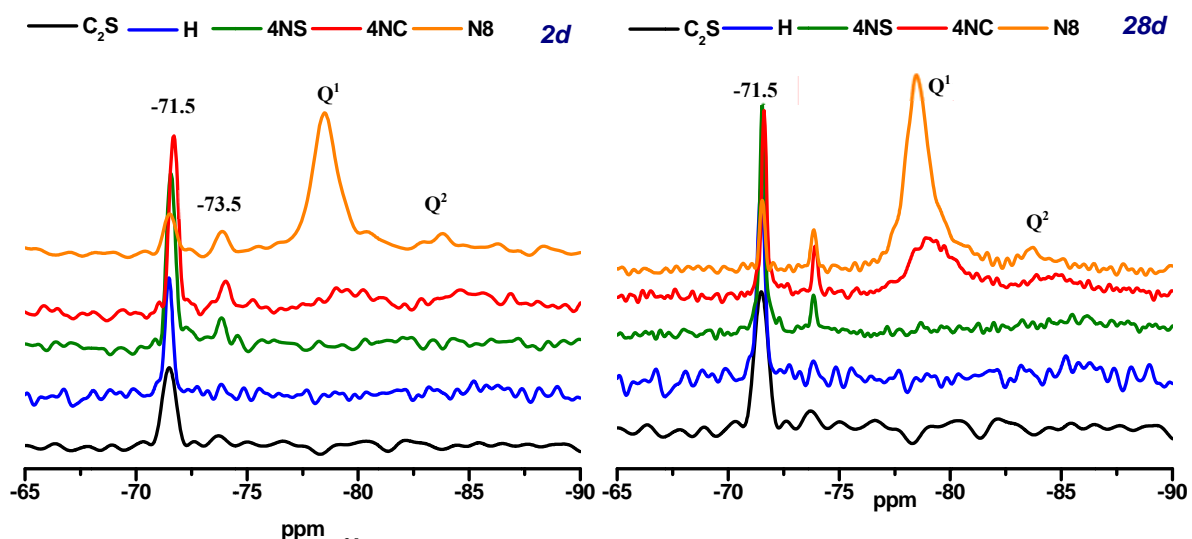


Figura V.3.13. Espectros de ²⁹Si RMN MAS correspondientes al C₂S anhidro y las pastas tras 2 y 28 días de hidratación.

A través de un proceso de deconvolución de los espectros de ²⁹Si RMN MAS correspondientes a las pastas de C₃S y C₂S se puede obtener información relativa a los siguientes aspectos: grado de reacción (α) de las pastas tras 2 y 28 días de hidratación, y longitud media de la cadena de silicatos (CL) del gel C-S-H formado durante la hidratación, (ver Ecuaciones [V.6] y [V.7]) [17].

En la Figura V.3.14 se presenta, a modo de ejemplo, el espectro ²⁹Si MAS NMR de la pasta C₂S-4NC tras 28 días de hidratación, así como las señales utilizadas para cada unidad Qⁿ identificada, y el espectro simulado. En las Figuras V.3.15 y V.3.16 se presentan exclusivamente los espectros de ²⁹Si MAS NMR obtenidos tras el proceso de deconvolución. La deconvolución se llevó a cabo empleando el software MestReNova. Los resultados obtenidos tras la deconvolución de los espectros se muestran en las Tablas V.3.3 y V.3.4.

$$\alpha (\%) = (1 - Q^{0*}) \times 100$$

Ec [V.6]

$$CL = [2 \times (Q^1 + Q^2)] / Q^1$$

Ec [V.7]

*porcentaje en tanto por uno

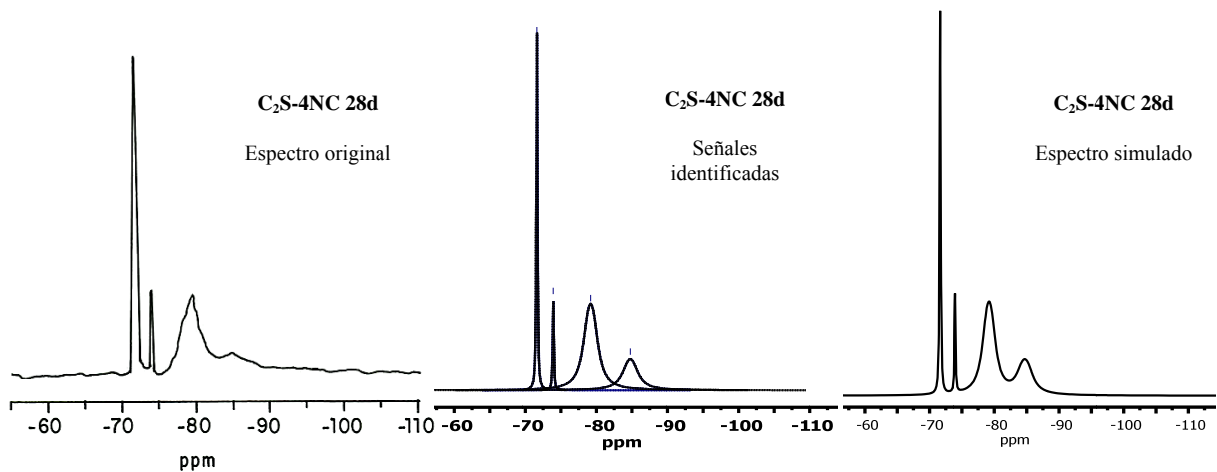


Figura V.3.14. Espectro original, señales de la deconvolución y espectro simulado de la pasta de C₂S hidratada en presencia de Na₂CO₃ durante 28 días.

Es importante destacar que dadas las características del espectro de las pastas C₂S-H (2 y 28 días) y C₂S-4NS (2 días) (ver Figura V.3.13), únicamente se llevó a cabo la deconvolución de los espectros ²⁹Si RMN MAS correspondientes a las pastas hidratadas en presencia de Na₂SO₄ a 28 días, y con Na₂CO₃ y NaOH 8M tras 2 y 28 días de hidratación (ver Figura V.3.16).

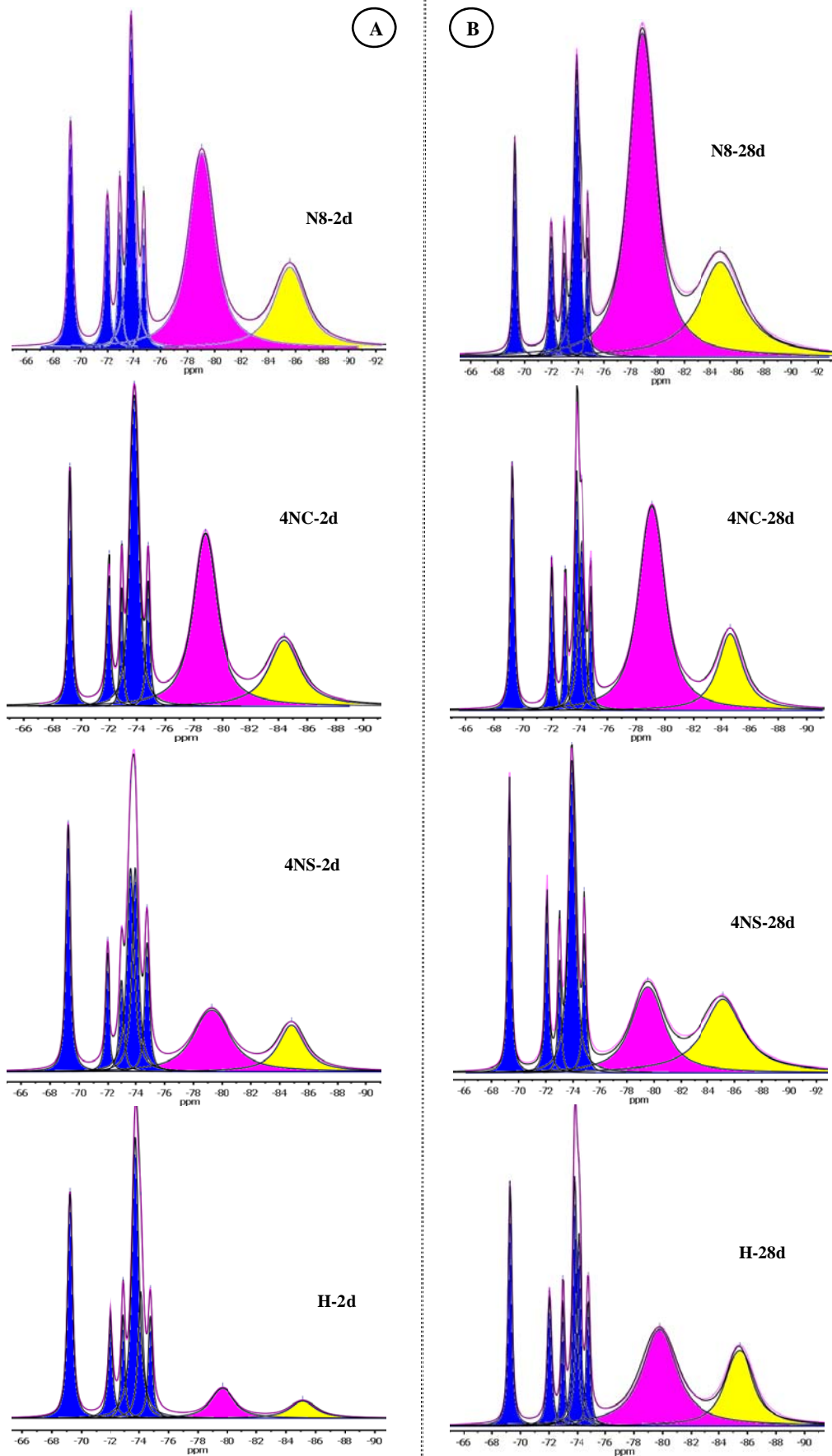


Figura V.3.14. Deconvolución de espectros de ²⁹Si RMN MAS del C₃S. A) 2 días. B) 28 días.

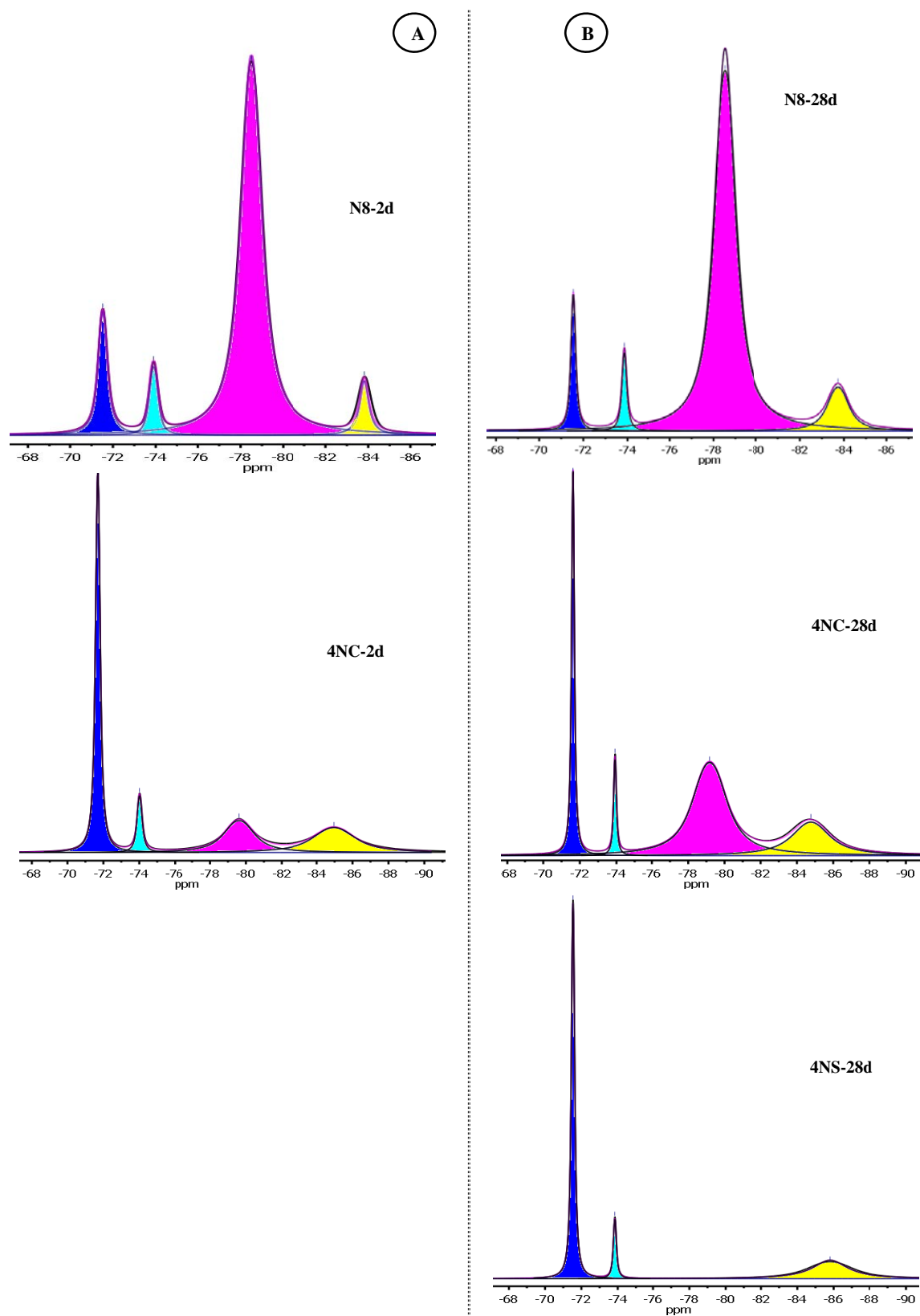


Figura V.3.15. Deconvolución de espectros de ^{29}Si RMN MAS del C_2S . A) 2 días. B) 28 días

Los resultados obtenidos tras el proceso de deconvolución muestran que la presencia de álcalis aumenta el grado de hidratación (α) de las pastas en ambos silicatos, destacando el valor obtenido en las pastas C₂S-N8, donde el grado de reacción tras 28 días de hidratación es del 93.7 %.

En este punto conviene recordar que Taylor y col. [18], en el análisis de una pasta de C₂S hidratada con agua y endurecida durante más de 4 años, indicaron la presencia de más de un 15 % de C₂S anhidro, mientras que en este trabajo la pasta C₂S-N8 solo tiene un 6 % de anhidro a 28 días (ver Tabla V.3.4).

Para el C₃S se observa que el valor de longitud de cadena (CL) más alto se obtiene en las pastas H y 4NS tras 2 días de hidratación y en las pastas 4NS a 28 días. Sin embargo, el grado de reacción (α) más alto lo presentan de nuevo las pastas N8 a ambas edades.

Tabla V.3.3. Datos obtenidos tras la deconvolución de los espectros ²⁹Si RMN MAS correspondientes a las pastas de C₃S hidratadas durante 2 y 28 días.

Pastas	δ anhidro(ppm)	δ hidratado (ppm)		Q^n (%)			CL	α (%)
	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ⁰	Q ¹	Q ²		
H_2d	-69.0 a -75.0	-79.6	-85.1	81.3	11.3	7.3	3.2	18.7
4NC_2d	-69.0 a -75.0	-78.8	-84.5	42.4	40.8	16.7	2.8	57.6
4NS_2d	-69.0 a -75.0	-79.3	-84.8	53.7	27.9	18.4	3.3	46.3
N8_2d	-69.0 a -75.0	-79.1	-84.9	33.6	44.3	22.1	3.0	66.4
H_28d	-69.0 a -75.0	-79.4	-85.2	44.0	32.7	23.2	3.4	55.9
4NC_28d	-69.0 a -75.0	-79.1	-84.7	36.9	45.2	17.9	2.8	63.1
4NS_28d	-69.0 a -75.0	-79.8	-85.1	41.0	28.5	30.4	4.1	58.9
N8_28d	-69.0 a -75.0	-78.7	-84.5	21.8	55.1	23.1	2.8	78.2

Tabla V.3.4 Datos obtenidos tras la deconvolución de los espectros ²⁹ Si RMN MAS correspondientes a las pastas de C₂S hidratadas durante 2 y 28 días.

Pastas	δ anhidro (ppm)	CaNaHSiO ₄	δ hidratado (ppm)		Q^n (%)			CL	α (%)
	Q ⁰		Q ¹	Q ²	Q ⁰	Q ¹	Q ²		
4NC_2d	-71.6	-73.9	-79.5	-84.9	45.7	25.7	28.5	4.2	54.2
N8_2d	-71.5	-74.0	-78.5	-83.8	11.8	76.9	11.2	2.3	88.0
4NC_28d	-71.6	-73.9	-79.2	-84.6	19.0	52.9	23.3	2.8	80.9
4NS_28d	-71.5	-73.8	-	-85.9	59.6	-	31.7	-	40.3
N8_28d	-71.4	-73.8	78.5	-83.7	6.3	79.1	11.7	2.3	93.7

CL: longitud de cadena; α : grado de hidratación de los silicatos cálcicos; Deconvolución: L/G = 0.5.

Si se representan de forma conjunta los resultados de resistencia mecánica a compresión de las pastas de C₃S tras 2 y 28 días, así como el grado de reacción y la longitud media de la cadena del gel se observa que un mayor grado de reacción no implica necesariamente un mejor comportamiento mecánico resistente (ver Figura V.3.17).

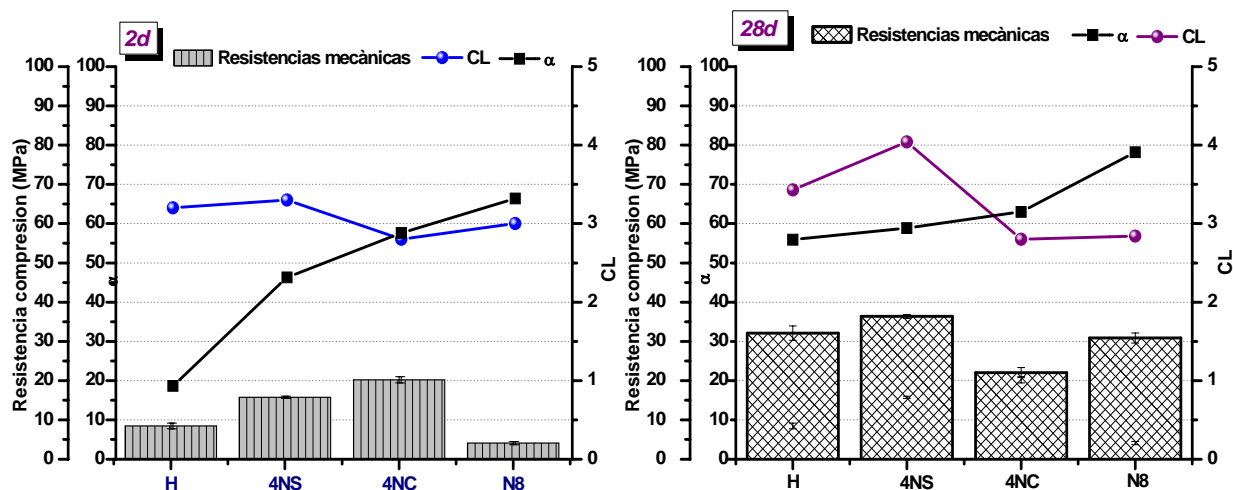


Figura V.3.17. Representación conjunta de las resistencias mecánicas de las pastas de C₃S frente al grado de reacción (α) y longitud media de la cadena de los geles (CL) tras 2 y 28 días de hidratación.

Para el caso del C₂S, las pastas N8 son las que presentan el mejor comportamiento mecánico y a su vez el mayor grado de reacción. Sin embargo, para el resto de las pastas analizadas, de nuevo se observa que no existe una relación de proporcionalidad directa entre el grado de reacción, la longitud media de la cadena del gel C-S-H, y las resistencias mecánicas desarrolladas por las pastas (ver Figura V.3.18).

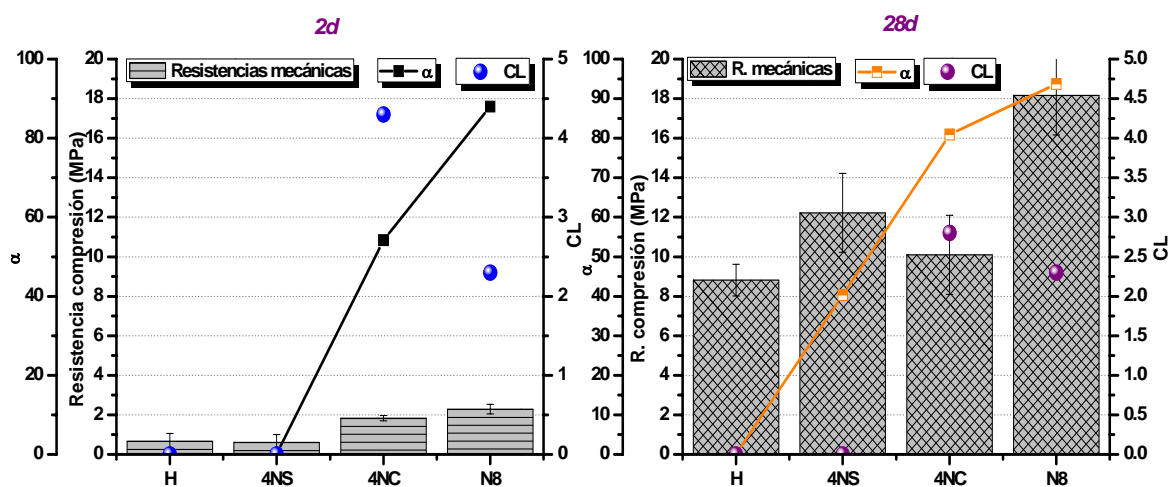


Figura V.3.18. Representación conjunta de las resistencias mecánicas de las pastas de C₂S frente al grado de reacción (α) y longitud media de la cadena de los geles (CL) tras 2 y 28 días de hidratación.

V.4. SEMEJANZAS Y CONTRASTES EN LA HIDRATACIÓN ALCALINA DEL C₃S Y DEL C₂S

Los resultados descritos a lo largo de este capítulo han puesto de manifiesto que el pH generado en el medio ejerce una enorme influencia sobre el proceso de hidratación de ambos silicatos cálcicos. Las sales sódicas empleadas en esta investigación presentan distintos niveles de pH inicial y diferentes contenidos de sodio, tal y como se muestra en la Tabla V.4.1.

Tabla V.4.1. Medios de hidratación, pH inicial y % Na₂O en la pastas de C₃S y C₂S.

Medio de hidratación	pH inicial	% Na₂O
Agua	7.0	-
4 % Na ₂ SO ₄	7.62	1.35
4 % Na ₂ CO ₃	11.75	1.8
NaOH 8M	>14	5.10

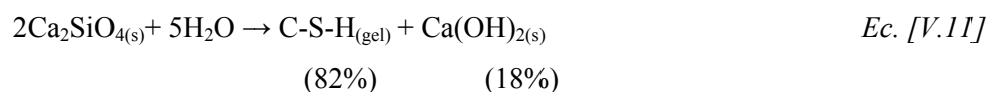
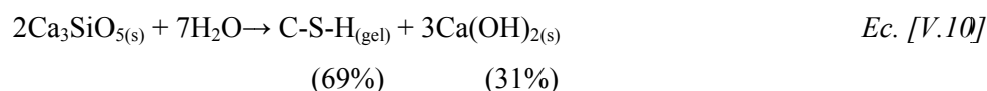
Teniendo en cuenta la sinergia entre las diferentes reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de hidratación de ambos silicatos, si se calcula de forma teórica el pH máximo alcanzado por las pastas de C₃S y C₂S tras su hidratación en presencia de Na₂CO₃ o Na₂SO₄ (4% en peso en ambos casos), y suponiendo que todo el sodio se transforma en NaOH según las ecuaciones [V.8] y [V.9], se observa que el pH del medio aumenta considerablemente (>14) respecto al pH inicial (ver Tabla V.4.2).



Tabla V.4.2. Resultados obtenidos tras calcular de forma teórica el pH alcanzado por las pastas 4NC y 4NS.

Sal sódica (4 % peso)	L/S	g. Na	g. NaOH	[OH]	pH inicial	pH umbral
Na ₂ CO ₃	0.3	1.73	3.02	2.52	11.75	14.40
Na ₂ SO ₄	0.3	1.30	2.25	1.875	7.62	14.27

Cuando la hidratación de ambos silicatos se lleva a cabo con NaOH 8M, el notable incremento de iones OH⁻ favorece la precipitación de portlandita, lo que provoca que el equilibrio químico de las ecuaciones [V.10] y [V.11] se desplace hacia la derecha, aumentando así el grado de reacción de ambos silicatos desde primeras edades (ver Ecuaciones [V.10-V.13]).



En resumen, a pesar de los distintos niveles de pH que presentan inicialmente los activadores alcalinos empleados, la reacción de hidratación de ambos silicatos pone en marcha un mecanismo químico que favorece el aumento en la alcalinidad de las pastas de forma considerable.

V.4.1. Influencia de los álcalis en la cinética de las reacciones de hidratación de ambos compuestos y en el desarrollo microestructural de las matrices formadas

El análisis de la cinética de hidratación de ambos silicatos (C₃S y C₂S) revela que la presencia de álcalis acelera de forma relevante la velocidad de hidratación, tanto en el C₃S como en el C₂S (ver Figuras V.2.1 y V.2.2).

En el caso de las sales sódicas (Na₂SO₄ y Na₂CO₃), el análisis de los resultados pone de manifiesto que las pastas 4NC presentan un aumento en la cinética del proceso de hidratación (en ambos silicatos) con respecto a las pastas 4NS. Esto se justifica por los distintos valores de la constante de solubilidad que presentan el CaSO₄ y el CaCO₃ (ver Tabla V.4.3). Ambos compuestos precipitan en el sistema como consecuencia de la hidrólisis de las sales en presencia de portlandita (ver Ecuaciones [V.8] y [V.9]).

Tabla V.4.3. Producto de solubilidad y concentración de calcio en equilibrio para sales de calcio de composición general Ca_xA₂ (A= anión) [19].

<i>x</i>	<i>A</i>	<i>K_{sp}</i>	[Ca ²⁺] (mM)
1	F ⁻	5.3x10 ⁻⁹	1.1
2	CO ₃ ²⁻	2.8x10 ⁻⁹	0.053
2	SO ₄ ²⁻	9.1x10 ⁻⁶	3.0
3	PO ₄ ³⁻	2.0x10 ⁻²⁹	0.019

En el caso concreto de la hidratación del C₂S en presencia de Na₂SO₄, parece que esta sal no altera significativamente la cinética de hidratación de este silicato durante las 60 horas en las que transcurre el ensayo. Esto podría justificarse en base a que la hidratación del C₂S es más lenta que la del C₃S, y por lo tanto la cantidad inicial de Ca(OH)₂ que precipita es sensiblemente inferior. De esta forma, si no hay suficiente hidróxido de calcio en el medio la reacción de hidrólisis del Na₂SO₄ en presencia de Ca(OH)₂ transcurre más lentamente (ver Ecuación [V.8]), afectando este hecho a la velocidad del aumento paulatino en el nivel de pH, y con ello a la cinética de hidratación del C₂S.

Por otra parte, cuando se centra la atención en la hidratación de cada uno de los silicatos analizados (C₃S y C₂S) con una disolución de NaOH 8M se observa que la elevada concentración de álcalis que contiene esta disolución, si bien es verdad que acelera la hidratación del C₃S, lo cierto es que su efecto es bastante más significativo en la hidratación del C₂S. Con bajos contenidos de álcalis (NaOH 0.5M) Peterson y col. [20] observaron que el periodo de inducción del C₃S hidratado se reducía más del 50 % respecto a su normal hidratación con agua, mientras que en el caso del C₂S no encontraron diferencias significativas entre hidratar con agua y NaOH 0.5M. Sin embargo, con NaOH 8M la hidratación del C₃S se sigue acelerando del orden de un 50 %, pero la reacción del C₂S se acelera prácticamente un 100 % (ver Figura V.2.2). De hecho, Nicoleau y col. [21] ya observaron que aquellos factores que reducen la solubilidad del calcio (como un aumento en el pH del medio) aceleran la cinética de hidratación de los silicatos, especialmente en el caso del C₂S. Las razones por las que la presencia de álcalis acelera de forma muy significativa la cinética de reacción del C₂S se pueden encontrar en la suma de varios factores.

a) *Fuerza iónica*: la presencia de álcalis en el medio disminuye el potencial zeta existente entre las capas iónicas que rodean a la partícula anhidra. El potencial zeta depende de la concentración de calcio en el medio; la presencia de NaOH disminuye la solubilidad del calcio y por lo tanto esto conlleva una reducción del potencial zeta [22,23]. Nachbaur y col. [23] observaron que la presencia de NaOH (en concentraciones variables que oscilan entre 0.01-0.1M) tiene dos efectos en el potencial zeta. Por una parte disminuye la solubilidad del hidróxido de calcio reduciendo la concentración de calcio en disolución, lo que implica una disminución en el potencial zeta. Por otra parte, esta reducción en el potencial zeta conlleva un aumento en la fuerza iónica. Cuando el potencial zeta disminuye, la fuerza iónica aumenta, lo que implica que las fuerzas repulsivas que se generan entre los iones sean menores, favoreciendo así la interacción entre las partículas, y con ello la precipitación de los productos de hidratación.

Dado que en la hidratación del C₂S la cantidad de calcio presente en el medio es inferior respecto al C₃S, para una concentración alcalina determinada, el aumento en la fuerza iónica será superior en las pastas de C₂S frente a las de C₃S. Esto justificaría el mayor incremento en la cinética de hidratación del C₂S respecto al C₃S hidratado en las mismas condiciones.

b) *Relación líquido/sólido*: en esta investigación ambos silicatos se han hidratado con las mismas relaciones líquido/sólido (0.35 pastas N8 y 0.3 pastas H, 4NC y 4NS), sin embargo, el C₂S necesita estequiométricamente por unidad de masa un 30 % menos de líquido en su hidratación que el C₃S (ver Ecuaciones [V.10] y [V.11]) [18]. En estudios previos ejecutados por Berliner y col. [24], los autores observaron que el grado de reacción del C₃S aumentaba cuando se empleaban altas relaciones líquido/sólido. Este hecho lo asociaron a que el mecanismo de hidratación está controlado por la difusión de los iones presentes en la disolución. Por tanto, es de suponer que el C₂S presente un comportamiento similar, y una mayor cantidad de líquido también acelere la reacción de este silicato.

c) *Proceso autocatalítico*: diversos autores sostienen la hipótesis de que la precipitación de gel C-S-H es un proceso autocatalítico, es decir, la formación inicial de gel C-S-H estimula su propia precipitación posterior [25,26]. Este efecto autocatalítico, si bien es verdad que se da en la hidratación de ambos silicatos, lo cierto es que tiene un mayor significado en el C₂S, donde la cantidad de gel que precipita por unidad de masa es superior respecto al C₃S (82 % y 69 % respectivamente), (ver Ecuaciones [V.10] y [V.11]).

Respecto a los productos de hidratación que precipitan en las pastas de C₃S y C₂S, las técnicas instrumentales empleadas han dejado claro que en todas las pastas existe portlandita, gel C-S-H y carbonatos, y solo en aquellas que incorporan álcalis se detecta además silicato sódico cálcico (CaNaHSiO₄). Este silicato fue observado en 1976 por Blakeman y col. [27] en su estudio sobre el sistema Na₂O-SiO₂-CaO-H₂O. El análisis de las pastas de C₃S y C₂S mediante SEM/EDX confirmó la presencia del silicato sódico (CaNaHSiO₄) en las pastas de C₂S, y reveló también la existencia de este silicato sódico cálcico en las pastas de C₃S (ver Figuras V.4.1 y V.4.2).

Diversos autores analizaron la descomposición de este silicato sódico cálcico y observaron que determinados factores, como la concentración de sodio y calcio en el medio, así como la temperatura y el tamaño de partícula, afectan de forma notable al proceso de conversión del CaNaHSiO₄, generando gel C-S-H como producto final (ver Ecuaciones [V.14] y [V.15]) [28,29].

Por tanto, todo parece indicar que la presencia de sodio en estos sistemas favorece la precipitación de este tipo de silicato en las pastas de C₃S y C₂S.

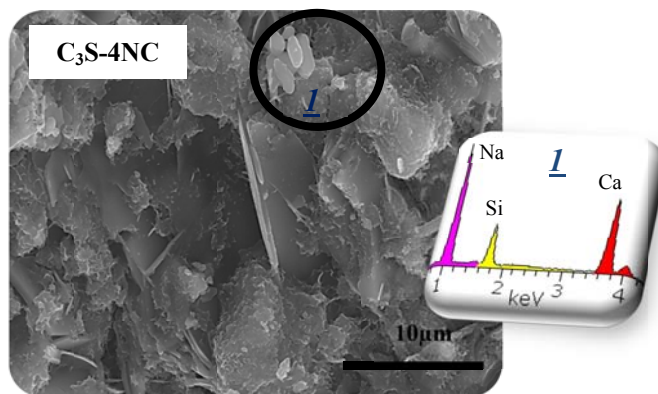
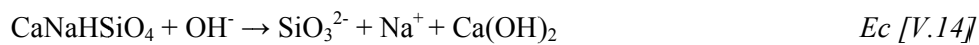


Figura V.4.1. Micrografía de la pasta de C₃S hidratada en presencia de 4 % de Na₂CO₃ tras 28 días de hidratación.

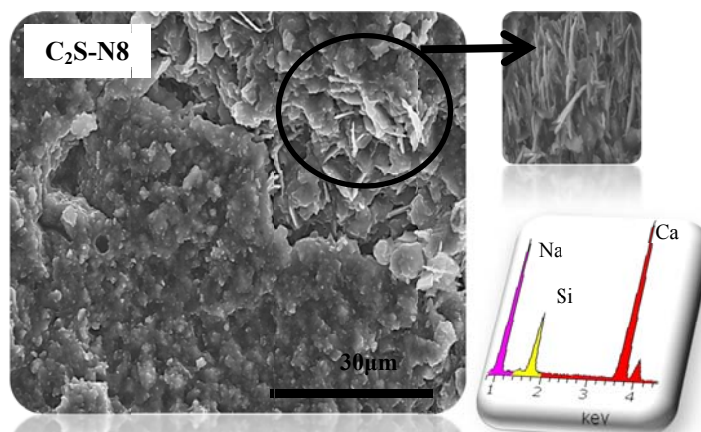


Figura V.4.2. Micrografía de la pasta de C₂S hidratada con una disolución de NaOH 8M tras 28 días de hidratación.

El análisis de la portlandita como producto de hidratación revela que la alcalinidad del medio y la edad de hidratación favorecen la precipitación de Ca(OH)₂ con distintos grados de cristalinidad. Esto se observa claramente a través del Análisis Térmico Diferencial de ambos silicatos, donde la temperatura de deshidroxilación de la portlandita presenta oscilaciones en función de la alcalinidad y del tiempo de hidratación (ver Figuras V.3.4 y V.3.5). Obviamente, según avanza el tiempo de hidratación la estructura de la portlandita se vuelve más ordenada, y por lo tanto más cristalina [6].

La determinación de la cantidad total de portlandita mediante ATD-TG muestra que tras 2 días de hidratación aquellas pastas que presentan un aumento en la cinética de hidratación (pastas N8 de ambos silicatos) son las que contienen una mayor cantidad de portlandita (ver Figura V.3.9). Estas mismas pastas son las que a su vez revelan haber alcanzado un mayor grado de reacción tras analizar los espectros de ²⁹Si RMN MAS a 2 días de hidratación (ver Tablas V.3.3 y V.3.4). Por tanto, se confirma que el aumento en la cinética del proceso de hidratación en ambos silicatos implica un mayor grado de reacción, y con ello un aumento en la cantidad de portlandita que precipita en las pastas analizadas.

Respecto a la existencia de carbonatos, la presencia de thermonatrita y natrón en las pastas de C₃S hidratadas con NaOH 8M se justifica porque la elevada alcalinidad del medio disminuye considerablemente la solubilidad del Ca(OH)₂. Como el sistema es muy alcalino, la presión parcial del CO₂ disminuye favoreciendo su solubilidad; esto unido al exceso de iones Na⁺ disponibles en el medio estimula la precipitación de Thermonatrita y/o Natrón en estas pastas. Sin embargo, en las pastas de C₂S en ningún caso se observa la existencia de líneas de difracción asociadas con la Thermonatrita y/o Natrón. Este hecho podría deberse, por un lado a que la cantidad de calcio disponible es relativamente baja (inferior respecto al C₃S), y por otro a que quizás se pueda dar una mayor incorporación de Na⁺ en el gel C-S-H, ya que las bajas relaciones molares Ca/Si favorecen la incorporación de Na⁺ en la estructura del gel C-S-H [30,31].

De hecho, son varios los trabajos publicados que hacen referencia al efecto de la inclusión de Na⁺ en la estructura del gel C-S-H [32-34]. Way y col. [35] observaron en 1989 que a partir de concentraciones de NaOH superiores a 2M el gel C-S-H incorpora sodio en su estructura. Trabajos más recientes [36-39] indican que esta sustitución es posible debido a la similitud de los radios iónicos y la electronegatividad de ambos elementos; $r(\text{Na}^+) = 0.95$, $r(\text{Ca}^{2+}) = 0.95$; $E^5(\text{Na}^+) = 119$, $E^5(\text{Ca}^{2+}) = 119$.

La inclusión de sodio en estos geles es un hecho confirmado en esta investigación mediante TEM. En la Figura V.4.3 se muestran las micrografías correspondientes a las pastas de C₃S y C₂S hidratadas con NaOH 8M tras 28 días. En ambos casos se observa, junto al Ca y Si, la presencia de Na del orden del 4 %-6 %.

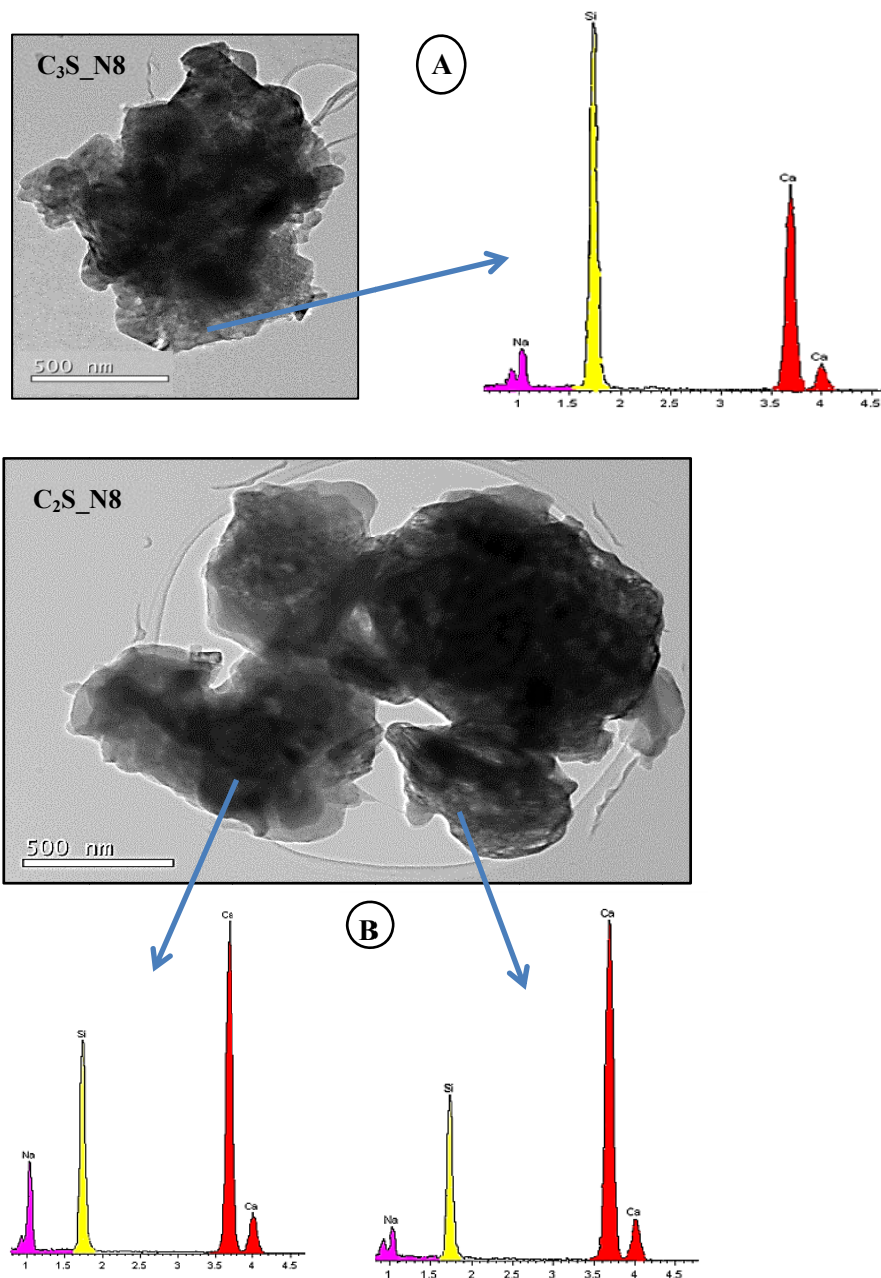


Figura V.4.3. Micrografías TEM de las pastas de C₃S y C₂S a 28 días. **A)** C₃S-N8. **B)** C₂S-N8.

A pesar de ello, y para confirmar la presencia de Na⁺ en los geles C-S-H, se seleccionaron las pastas 4NS y N8 tanto del C₃S como del C₂S tras 28 días de hidratación para realizar un estudio de las mismas mediante ²³Na RMN MAS (ver Figura V.4.4). La señal que aparece a valores positivos de desplazamiento químico (3.3 ppm) se asigna a la presencia de sales iónicas, mientras que la señal de -7 ppm se asocia con la presencia de sodio en la estructura del gel C-(N)-S-H [2]. Las diferencias encontradas en la anchura de las señales pueden asociarse a la distribución del sodio absorbido en la superficie [40]. Por lo tanto, se confirma que los geles que se forman en la hidratación de ambos silicatos en presencia de álcalis incorporan sodio en su estructura.

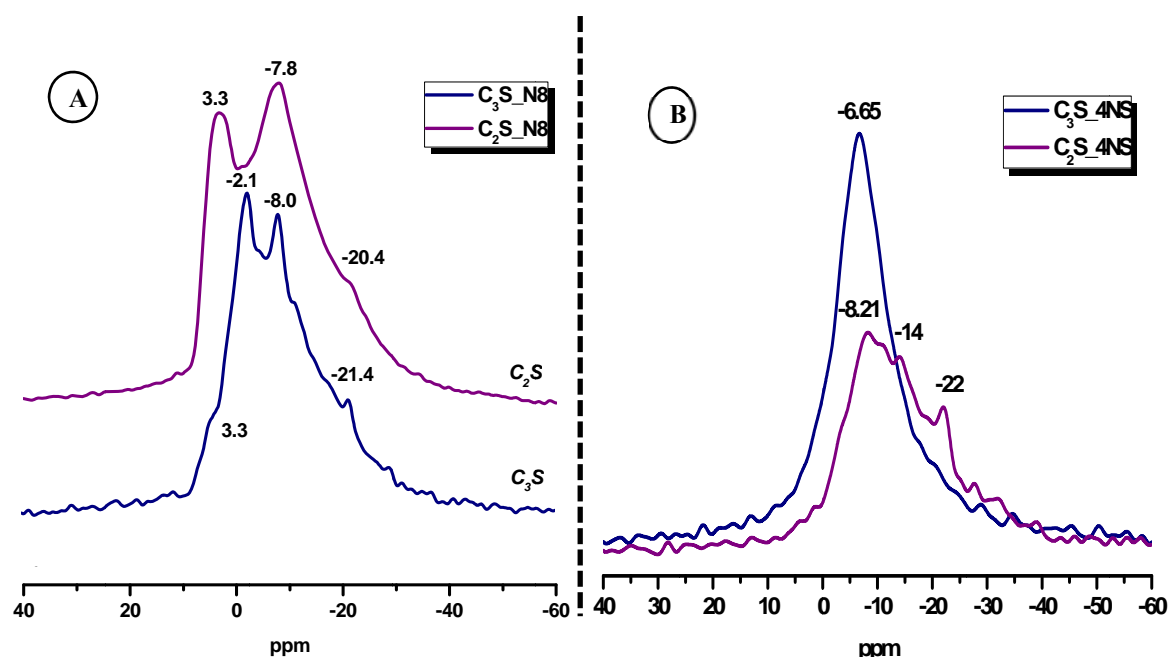


Figura V.4.4. Espectros de ²³Na RMN MAS de las pastas de C₃S y C₂S hidratadas durante 28 días. A) Pastas N8. B) Pastas 4NS.

Finalmente, merece una consideración el análisis del gel C-S-H (I) observado mediante DRX en las pastas de C₂S hidratadas con NaOH 8M (ver Figura V.3.2D). Chen y col. [30] establecieron que este gel es una fase metaestable que precipita cuando se altera el equilibrio del sistema CaO-SiO₂-H₂O. Por otra parte Lothenbach y col. [41] consideran que a pesar de que es difícil interpretar resultados globales de DRX procedentes de pastas de C₃S y C₂S completamente hidratadas, algunos datos de difracción se aproximan mucho a la estructura del gel C-S-H (I), y entonces se puede valorar que el gel C-S-H procedente de un silicato prácticamente hidratado deriva a gel C-S-H (I). Por lo tanto, teniendo en cuenta que el grado de hidratación de las pastas C₂S-N8 es muy superior respecto al resto de las pastas analizadas, es posible interpretar que la presencia de este gel C-S-H(I) se deba a la hidratación casi completa del C₂S.

V.4.2. Influencia de los aniones SO₄²⁻ y CO₃²⁻ en el proceso de activación alcalina de ambos silicatos cálcicos (C₃S y C₂S)

Janotka [42] en su estudio sobre la hidratación del cemento con Na₂CO₃ observó que la presencia de carbonato de sodio favorece la precipitación masiva de CaCO₃ durante las primeras 24 horas de hidratación. Este carbonato cálcico influye sobre el comportamiento mecánico del material porque modifica significativamente su microestructura y porosidad. Esto justificaría el desarrollo mecánico alcanzado por las pastas 4NC tras 2 días de hidratación. Sin embargo, este mismo autor observa que según avanza el tiempo de hidratación se produce una pérdida gradual de resistencias mecánicas debido a posteriores procesos de carbonatación. Esto mismo es lo que sucede en las pastas C₃S-4NC, donde tras 28 días de hidratación y a pesar de que aumenta el grado de reacción (desde 57 % hasta 63 %, ver Tabla V.3.3), el comportamiento mecánico resistente es prácticamente igual que el observado por estas mismas pastas tras 2 días de hidratación (ver Figura V.3.16). Del mismo modo, otros autores también observaron que si la carbonatación afecta al gel C-S-H este se decalcifica reduciendo así la longitud media de la cadena del gel C-S-H [43]. Es posible que esto suceda en las pastas C₂S-4NC, donde tras 28 días de hidratación la longitud media de la cadena del gel C-S-H desciende desde 4.2 a 2.8 (ver Tabla V.3.4).

Respecto al anión SO₄²⁻, existen numerosas investigaciones que analizan la influencia de este anión divalente sobre el gel C-S-H. Según diversos autores, el campo de estabilidad del gel C-S-H se ve modificado por la presencia de sulfatos, siendo estos adsorbidos como SO₄²⁻ y no enlazados químicamente, necesitando Ca²⁺ para equilibrar la carga negativa [44,45]. De hecho, la valencia del ion sulfato aumenta su capacidad para formar pares iónicos con el calcio adsorbido en la superficie del gel C-S-H [45]. Es precisamente la interacción del anión SO₄²⁻ con la superficie del gel C-S-H la que justifica el desarrollo mecánico resistente alcanzado por las pastas C₃S-4NS tras 28 días de hidratación, así como el aumento en la longitud de cadena que presentan estas mismas pastas (ver Figura V.3.16).

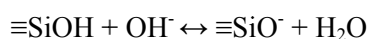
Según Brough y col. [46] la hidratación ocurre en dos etapas: dimerización y crecimiento de cadenas. En estas pastas la presencia del anión SO₄²⁻ favorece considerablemente el crecimiento de cadenas tras 28 días de hidratación.

En el caso del C₂S, y dado que el calcio disponible en el medio es menor respecto al C₃S, la cantidad de iones SO₄²⁻ adsorbidos en la superficie del gel C-S-H es inferior. Esto justifica la precipitación de thenardita (Na₂SO₄) en las pastas de C₂S, tal y como se determinó mediante FTIR (ver Figura V.3.11).

Sin embargo, es importante destacar en estas pastas el grado de reacción alcanzado tras 28 días de hidratación (40 %) respecto a la mínima reactividad observada tras 2 días de hidratación (ver Figura V.3.17). Teniendo en cuenta esta evolución es de suponer que a largas edades el comportamiento del C₂S en presencia de Na₂SO₄ mejoraría considerablemente. Obviamente estudios futuros a edades avanzadas servirían para determinar la forma en la que evolucionan estos geles con el tiempo.

En otro orden, es importante resaltar que las propiedades cementantes están íntimamente ligadas con las fuerzas existentes en la superficie del gel C-S-H. Así, la cohesión entre las partículas de cemento tiene lugar a través de la formación de una red o entramado de nanopartículas de C-S-H. Durante el proceso de hidratación se lleva a cabo la precipitación del gel C-S-H y simultáneamente la formación de portlandita, esto conlleva un aumento del pH en el medio, lo que implica la ionización de los grupos silanoles del gel (ver Ecuación [V.16]). Las partículas del gel C-S-H se encuentran cargadas negativamente y para compensar esta carga los iones de calcio se unen contrarrestando las cargas, aumentando así la densidad de carga superficial, lo que implica una fuerte atracción entre las nanopartículas de C-S-H en un rango de 3 nm; de esta forma aumenta el entramado y la cohesión de la pasta de cemento [47].

Es sabido que los iones sodio y calcio compiten por la superficie cargada del gel C-S-H, dominando la afinidad del calcio sobre el sodio, ya que los cationes bivalentes (Ca²⁺) interaccionan fuertemente con la superficie cargada del gel C-S-H respecto a los cationes monovalentes (Na⁺). De hecho, las fuerzas de atracción son menores cuando parte del calcio se sustituye por sodio [48].



Ec. [V.16]

La presencia de sodio en el gel C-S-H no cambia significativamente su estructura, pero elevadas concentraciones de álcalis reducen la lámina central de CaO disminuyendo así el espacio interlaminar, y con ello la longitud media de las cadenas de gel [41].

Los resultados obtenidos en esta investigación parecen indicar que en las pastas de C₃S y C₂S la presencia de sodio conlleva, efectivamente, la formación de geles con longitudes de cadena más cortas. De hecho, parte del calcio es sustituido por el sodio retrasando así el proceso de polimerización de los silicatos. Esto justifica unas cadenas más cortas y la formación de estructuras tipo jenita por formación de geles tipo C-(N)-S-H.

Como ya se ha comentado anteriormente, los geles C-S-H con relaciones bajas molares Ca/Si presentan mayor afinidad ante la incorporación de sodio en su estructura, por lo que es de suponer que el C₂S incorpore una mayor cantidad de sodio en el gel respecto al C₃S. Además, elevadas concentraciones de calcio pueden llegar a inhibir la absorción de los álcalis, por lo que geles C-S-H con altas relaciones molares Ca/Si incorporaran peor los álcalis en su estructura que los geles C-S-H con relaciones molares Ca/Si bajas [41].

En definitiva, todo parece indicar que la presencia de álcalis tiene un efecto mucho más significativo en la hidratación del C₂S que en la del C₃S. En el C₃S, si bien la presencia de una elevada concentración de álcalis en el medio acelera la cinética de hidratación, (efecto que inicialmente podría ser considerado como beneficioso), este efecto se ve amortiguado por la formación de un gel menos polimerizado que cuando el C₃S se hidrata con agua. Sin embargo, en el caso del C₂S, el efecto acelerador de las reacciones de hidratación es tan importante, con respecto a la normal hidratación con agua, que hace que aunque el gel que se forme presente bajos grados de polimerización (cadenas cortas) la cantidad del mismo sea suficiente como para multiplicar por dos los valores de resistencia mecánica obtenidos. No obstante, tal y como se indicó anteriormente, estudios a largas edades servirían para determinar la forma en la que evolucionan estos geles con el tiempo.

A continuación se presenta una Tabla-resumen de los productos de hidratación correspondientes con las pastas de C₃S y C₂S tras 2 y 28 días de hidratación (ver Tabla V.4.4).

Tabla V.4.4. Tabla-resumen de los productos de hidratación de las pastas de C₃S y C₂S. Leyenda: **p**:portlandita; **c**:calcita; **th**:thermonatrita; **n**:natrón; **g**:gel C-S-H; **s**: thenardita; **ss**: CaNaHSiO₄; **t**:gel C-S-H(I).**v**:vaterita.

Fase sintética	Edad	Pastas	Productos de hidratación				
			DRX	ATD/TG	FTIR	RMN	SEM/TEM
C ₃ S	2d	H	p	p/c/g	p/v	g	-
		4NC	p/c	p/c/g	p/c	g	-
		4NS	p	p/c/g	p/c	g	-
		N8	p/th	p/c/g	p/th	g	-
	28d	H	p	p/c/g	p/c	g	p/g
		4NC	p/c	p/c/g	p/c	g	g/ss
		4NS	p	p/c/g	p/c	g	g
		N8	p/n	p/c/g	p/n	g	g
C ₂ S	2d	H	p	p/c/g	p	-	-
		4NC	p/c	p/c/g	c	g/ss	-
		4NS	p	p/c/g	c	ss	-
		N8	p/c/t	p/c/g	p/c	g/ss	-
	28d	H	p	p/c/g	c	-	-
		4NC	p/c	p/c/g	p/c	g/ss	-
		4NS	p/c	p/c/g	c	g/ss	s
		N8	p/c/t	p/c/g	p/c	g/ss	ss

V. 5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que pueden extraerse de este capítulo de la investigación son:

- La hidratación de ambos silicatos, C₃S y C₂S, en presencia de álcalis favorece la precipitación de portlandita, lo que se traduce en un aumento en la cinética del proceso de hidratación y un mayor grado de reacción, tanto del C₃S como del C₂S, respecto a su normal hidratación con agua.
- La hidratación del C₃S y C₂S en presencia de álcalis conlleva la precipitación de geles tipo C-(N)-S-H, donde el Na⁺ aparece compensando las cargas de los grupos OH⁻ y también sustituye al calcio en la estructura. Este efecto es más notable en el caso del C₂S debido a la baja relación molar Ca/Si.
- En la hidratación de ambos silicatos en presencia de Na₂CO₃ (4 % en peso), los resultados obtenidos ponen de manifiesto que a pesar de que esta sal acelera la cinética y estimula el desarrollo mecánico a primeras edades, el anión CO₃²⁻ favorece los procesos generales de carbonatación, afectando este hecho de forma negativa en la evolución mecánico resistente de las pastas.

- En la hidratación del C₃S y C₂S en presencia de Na₂SO₄ (4 % en peso), el anión SO₄²⁻ ejerce su efecto más significativo tras 28 días de hidratación. La adsorción de este anión sobre la superficie del gel precipitado, y su interacción con los iones Ca²⁺ presentes, estimula la precipitación de geles con un alto porcentaje de unidades Q², lo que se traduce en un incremento en el desarrollo mecánico resistente del material.

- En las pastas de C₂S, la presencia de álcalis tiene un efecto mucho más significativo que en las de C₃S, ya que los álcalis estimulan el desarrollo mecánico resistente de la belita frente a su normal hidratación con agua. Esto supone un dato relevante, dada la baja reactividad inicial que presenta el C₂S en condiciones normales de hidratación, y plantea una nueva orientación respecto al desarrollo tecnológico de nuevos cementos belíticos.

***VI. FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO
“BELÍTICO ALCALINO”***

VI. FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO ALCALINO”

Resumen	165
Originalidad.....	165
Objetivos específicos.....	165
Consideraciones generales	166

PARTE A: SÍNTESIS DE CLÍNKERES BELÍTICOS EN EL LABORATORIO

VI.A.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	168
VI.A.1.1. Análisis químico: FRX.....	168
VI.A.1.2. Caracterización mineralógica: DRX.....	169
VI.A.1.3. Caracterización microestructural: FTIR	170
VI.A.2. CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA VOLANTE	172
VI.A.3. ELABORACIÓN DE CRUDOS Y CLINKERIZACIÓN.....	176
VI.A.4. ELABORACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO ALCALINO” A PARTIR DE LOS CLÍNKERES SINTETIZADOS EN EL LABORATORIO. ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN.....	178

PARTE B: FABRICACIÓN A ESCALA INDUSTRIAL DE UN CLÍNKER BELÍTICO MINERALIZADO

VI.B.1. ELABORACIÓN DEL CRUDO Y PROCESO DE CLINKERIZACIÓN	184
VI.B.2. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CLÍNKER BELÍTICO MINERALIZADO INDUSTRIAL.....	190
VI.B.2.1. Análisis químico y mineralógico del clíinker belítico mineralizado	190
VI.B.2.2. Caracterización microestructural del clíinker belítico industrial. Estudio por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	194
VI.B.2.3. Caracterización morfológica del clíinker belítico industrial. Análisis mediante microscopía óptica de luz reflejada y BSEM/EDX	196

PARTE C: FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO-ALCALINO”.

VI.C.1. ELABORACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO ALCALINO” A PARTIR DEL CLÍNKER BELÍTICO INDUSTRIAL.....	200
VI.C.1.1. Cementos belíticos mineralizados a partir del clínker belítico industrial	200
VI.C.1.2. Análisis de la mezcla clínker belítico + ceniza volante + sulfato	203
VI.C.2. CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO-ALCALINO”.....	206
VI.C.2.1. Caracterización física. Determinación del tamaño de partícula.....	206
VI.C.2.2. Caracterización mineralógica	207
VI.C.2.3. Fraguado y resistencias mecánicas	208
VI.C.3. PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO-ALCALINO”	210
VI.C.3.1. Caracterización mineralógica	210
VI.C.3.2. Estudio por Resonancia Magnética Nuclear	211
VI.C.3.3. Análisis del cemento híbrido mediante Microscopía Electrónica y espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	221
VI. CONCLUSIONES.....	223

RESUMEN

En este capítulo se ponen de manifiesto los resultados obtenidos en cada una de las etapas necesarias para la elaboración del cemento híbrido “belítico alcalino”. Antes de proceder a la clinkerización y molienda industrial se llevaron a cabo una serie de estudios previos en el laboratorio. Durante ambos procesos industriales no se observó ningún tipo de incidencia que impidiera la fabricación del clínker belítico mineralizado, así como la elaboración del cemento híbrido “belítico alcalino”. Los resultados obtenidos muestran que este nuevo cemento híbrido “belítico-alcalino”, no solo cumple con los requisitos técnicos y normativos exigidos, sino que además es un ejemplo de sostenibilidad con el medioambiente.

ORIGINALIDAD

La originalidad de este capítulo reside en que a partir de estudios previos llevados a cabo en el laboratorio se han podido generar una serie de conocimientos, que posteriormente se han transformado en desarrollo tecnológico, culminando con la fabricación industrial de un cemento híbrido “belítico-alcalino” de bajo impacto medioambiental. No se tiene constancia de que alguna vez se haya fabricado en una instalación industrial un cemento como el desarrollado en esta Tesis Doctoral.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El objetivo general es establecer una base tecnológica que permita producir un cemento belítico que incorpore cenizas volantes, y que se comporte de acuerdo a los requisitos técnicos exigidos hoy día a los conglomerantes de uso habitual en la construcción.

Para alcanzar el objetivo general se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Diseñar una dosificación de clínker belítico adecuada para que una vez fabricado industrialmente pueda ser utilizado como uno de los componentes fundamentales de un nuevo conglomerante, cuyo fraguado y endurecimiento se producirá, esencialmente, a través de los mecanismos de la activación alcalina.
- Llevar a cabo la síntesis industrial de un clínker belítico.

- Proceder a la caracterización físico-química y mineralógica del clínker belítico industrial.
- Determinar la dosificación más adecuada (clínker belítico+ ceniza volante + activador alcalino) que permita elaborar un cemento tecnológicamente viable con el mayor contenido posible de ceniza volante.
- Realizar la caracterización físico-mecánica, mineralógica y microestructural del cemento híbrido "belítico-alcalino".

CONSIDERACIONES GENERALES

Los cementos híbridos precisan de una elevada alcalinidad inicial para que su desarrollo mecánico sea efectivo. Sin embargo, la presencia de álcalis no solo afecta a la reactividad de los aluminosilicatos; también influye sobre la reactividad de las fases del clínker, tal y como se ha puesto de manifiesto en los capítulos IV y V de esta memoria de Tesis. Debido a que el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral era desarrollar un nuevo cemento híbrido "belítico-alcalino", antes de proceder a su elaboración, se llevó a cabo un estudio exhaustivo sobre la influencia que ejercen distintos tipos de activadores alcalinos sobre algunas de las fases mineralógicas presentes en un clínker de cemento (capítulos IV y V). De esta forma se perseguía, no solo conocer el comportamiento de las diferentes fases en medios alcalinos, sino poder establecer un criterio de selección respecto a la elección del activador alcalino más adecuado para trabajar a escala industrial, teniendo en cuenta aspectos técnicos, económicos y ambientales.

Los resultados obtenidos tras el análisis de los aluminatos cálcicos, C_3A y $C_4A_3\hat{S}$ (capítulo IV), ponen de manifiesto que la hidratación del C_3A se ve favorecida en presencia de álcalis, destacando la influencia del activador Na_2SO_4 , ya que esta sal de sodio no solo regula la cinética de hidratación del C_3A , sino que proporciona el nivel de alcalinidad necesario para que precipiten de forma conjunta especies carbonatadas y sulfoaluminatos cálcicos hidratados, contribuyendo ambos productos de reacción en el desarrollo mecánico resistente del material.

Para el caso concreto de los silicatos cálcicos analizados, C_3S y C_2S (capítulo V), todo parece indicar que la presencia de álcalis tiene un efecto más significativo en la hidratación del C_2S que en la del C_3S . Esto supone un dato muy relevante, ya que favorece el objetivo principal de este trabajo de investigación, que es el desarrollo de nuevos cementos belíticos.

Respecto al activador alcalino, los resultados obtenidos sugieren de nuevo que el Na_2SO_4 es de especial interés, ya que el anión SO_4^{2-} estimula la precipitación de geles cementantes con un alto porcentaje de unidades Q^2 , lo que se traduce en un incremento significativo en el desarrollo mecánico resistente del material a 28 días de hidratación.

Por tanto, una vez concluido el análisis llevado a cabo sobre el efecto de los álcalis en las diferentes fases mineralógicas presentes en el clínker de cemento, se procedió a establecer un acuerdo de colaboración científico-técnico entre el Instituto Eduardo Torroja y la cementera Portuguesa CIMPOR. De esta forma se avanzó considerablemente para cumplir con el objetivo inicialmente propuesto, fabricando así el cemento híbrido “belítico alcalino” a partir de un clínker belítico industrial diseñado específicamente para este trabajo.

Sin embargo, antes de efectuar el ensayo industrial se realizaron una serie de investigaciones previas en el laboratorio. Así, para alcanzar el objetivo inicialmente propuesto se dosificaron una serie de crudos belíticos en el laboratorio. El análisis de los clínkeres obtenidos permitió seleccionar el más adecuado para su reproducción a escala industrial. Para llevar a cabo la clinkerización a escala industrial se emplearon las instalaciones que el Grupo CIMPOR tiene en Souselas (Portugal). Posteriormente, el clínker industrial se caracterizó en el laboratorio del IETcc, donde además se llevaron a cabo ensayos de hidratación a partir de mezclas cementantes basadas en clínker belítico, ceniza volante y Na_2SO_4 . Una vez analizado el comportamiento de este cemento híbrido “belítico-alcalino” en el laboratorio, el trabajo finalizó con la molienda industrial del cemento en las instalaciones de CIMPOR en Alhandra (Portugal).

Con el objetivo de conseguir la mayor reproducibilidad posible, todos los materiales empleados en la elaboración del clínker y del cemento fueron proporcionados por la cementera portuguesa. De esta forma se utilizaron los mismos materiales a nivel de laboratorio y a escala industrial. La elección de Na_2SO_4 como activador alcalino se llevó a cabo atendiendo no solo al buen comportamiento observado en el análisis de las fases mineralógicas sintéticas, sino también en función de un conjunto de factores económicos, técnicos y ambientales. Como se ha comentado anteriormente (ver sección I.5 de la Introducción), el Na_2SO_4 es un producto natural, por tanto sostenible, de fácil manejo, y cuyo precio en el mercado es inferior si se compara con el resto de activadores alcalinos comúnmente empleados en activación alcalina.

A continuación se describe y detalla toda la información referente a la fabricación de este tipo de conglomerante alternativo al cemento Pórtland tradicional.

VI. PARTE A

SÍNTESIS DE CLÍNKERES BELÍTCOS EN EL
LABORATORIO

VI.A.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

Antes de proceder con la elaboración del clínker belítico en el laboratorio se llevó a cabo la caracterización de los materiales de partida: caliza, pizarra, yeso, fluorita y ceniza volante. Estos materiales, empleados habitualmente en las fábricas del Grupo CIMPOR, fueron proporcionados por dicha empresa. La caliza, la pizarra, el yeso y la fluorita se emplearon durante la dosificación de los crudos, mientras que la ceniza volante se utilizó en la elaboración del cemento híbrido belítico. Por tanto, el análisis de los materiales de partida se ha dividido en dos apartados: caracterización de las materias primas empleadas en la dosificación del crudo, y caracterización de la ceniza volante utilizada en la preparación del cemento.

Los materiales caliza, pizarra y fluorita se secaron en una estufa a 100 °C durante 24 horas y posteriormente se molieron en un molino de bolas de laboratorio (capacidad óptima de molienda en torno a 10 kg-15 kg). El tiempo establecido osciló entre cuatro y seis horas. El proceso de molienda se dio por concluido cuando aproximadamente el 100 % de las partículas presentaron un diámetro medio inferior a 45µm. La molienda del yeso se llevó a cabo en un molino de anillos a 700 rpm durante 30 segundos evitando así la deshidratación del mismo. Una vez molido se tamizó hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 45 µm. Finalizado el proceso de molienda, y con el objetivo de conocer la composición química de los materiales, se llevó a cabo el análisis mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX).

VI.A.1.1. Análisis químico: FRX

En la Tabla VI.A.1.1 se presenta la composición química (% en peso) de los materiales analizados. El análisis de la caliza revela que el contenido de CaO se encuentra próximo al 45 %. Se observa que la pizarra está constituida fundamentalmente por silicio y aluminio, mientras que el contenido en SO₃ del yeso supera el 25 %, y en la fluorita el porcentaje de fluor está próximo al 30 %.

Tabla VI.A.1.1. Composición química de los materiales (% en peso de los óxidos).

Materiales	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	K₂O	F	P.F.⁽¹⁾	Otros	Total
Caliza	13.1	3.5	1.4	43.2	1.4	0.8	0.9	-	35.3	0.4	100
Pizarra	65.3	21.3	2.8	0.1	0.7	0.1	3.9	-	4.7	1.1	100
Yeso	19.1	7.6	2.7	20.5	2.8	25.5	1.5	-	19.7 ⁽²⁾	0.6	100
Fluorita	9.2	0.5	0.4	50.4	0.4	0.5	0.1	27.5	9.7	1.3	100

⁽¹⁾ P. F. Pérdida por calcinación (100-1000 °C). ⁽²⁾ P. F. Pérdida por calcinación (0-100 °C)

VI. A.1.2. Caracterización mineralógica: DRX

En la Figura VI.A.1.1 se muestran los difractogramas correspondientes a las materias primas. En la Tabla VI.A.1.2 se presentan las fichas ICDD PDF e ICSD empleadas en la identificación de los componentes mineralógicos presentes en los materiales analizados.

El análisis de la caliza revela que la calcita es el constituyente mineralógico principal, mientras que en la pizarra destaca la presencia mayoritaria de líneas de difracción asociadas al cuarzo. Respecto al análisis mineralógico del yeso y la fluorita, en ambos casos se aplicó el Método de Rietveld [1,2]. Se observa que la pureza de la fluorita es del 69 %, mientras que la del yeso es del 84 % (ver Figura VI.A.1.1).

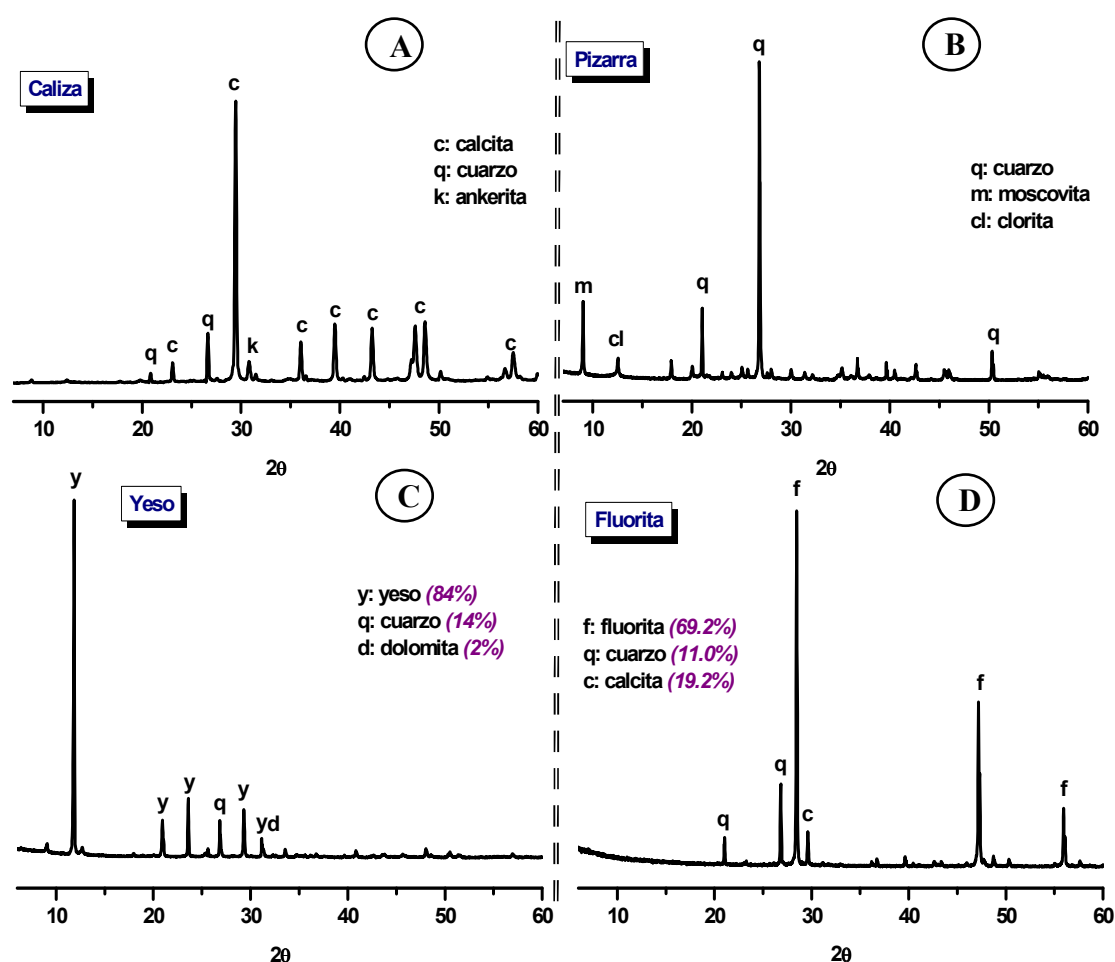


Figura VI.A.1.1 Difractogramas de los materiales de partida. **A)** Caliza. **B)** Pizarra. **C)** Yeso. **D)** Fluorita. Leyenda: c: calcita (CaCO_3); q: cuarzo (SiO_2); k: ankerita [$\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$]; m: moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$); cl: clorita ($(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$); y: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); d: dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); f: fluorita (CaF_2).

Tabla VI.A.1.2. Fichas ICDD PDF e ICSD empleadas en la identificación de los compuestos mediante DRX.

Compuesto	PDF	ICSD
Calcita	72-1652	018166
Cuarzo	87-2096	083849
Ankerita	41-0586	203099
Fluorita	35-0816	41413
Clorita	83-1381	100246
Moscovita	84-1305	202263
Dolomita	84-2065	203097
Yeso	70-0982	002057

VI.A. 1.3. Caracterización micro estructural: FTIR

En la Figura VI.A.1.2 se presentan los espectros FTIR correspondientes a los materiales analizados. En la caliza se observa a 1429 cm^{-1} (tensión asimétrica ν_3), 874 cm^{-1} (deformación fuera del plano, ν_2) y 712 cm^{-1} (deformación en el plano, ν_4), las bandas de vibración de los grupos CO_3^{2-} de la calcita. Las bandas cuyas frecuencias se encuentran a 1080 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión asimétrica Si-O, mientras que a 798 cm^{-1} y 779 cm^{-1} las vibraciones de los enlaces Si-O son de tensión simétrica. A 515 cm^{-1} y 468 cm^{-1} aparecen bandas correspondientes a vibraciones de deformación de los enlaces Si-O, mientras que la frecuencia asociada a 1616 cm^{-1} es característica de las vibraciones de deformación H-O-H del agua [3].

Respecto al espectro de la pizarra se observan las bandas de vibración de los enlaces Si-O correspondientes al cuarzo (469 cm^{-1} , 697 cm^{-1} y el doblete $802\text{-}778\text{ cm}^{-1}$). A 3708 cm^{-1} y 3625 cm^{-1} aparecen bandas de vibración asociadas a los grupos OH^- de la moscovita ($\text{KAl}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), mientras que a 1034 cm^{-1} y 1086 cm^{-1} se observan bandas relacionadas con los enlaces Si-O de la moscovita y del cuarzo (ver Figura VI.A.1.2.B).

En el yeso se observan a 3550 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} las señales propias de este material en forma de dobletes y características de los enlaces O-H y H-O-H del agua, así como a 1150 cm^{-1} y 1113 cm^{-1} las señales asociadas con las vibraciones de tensión ν_3 de los sulfatos (ver Figura VI.A.1.2C). Del mismo modo se identifican una serie de bandas de vibración asociadas con la presencia de dolomita (1440 cm^{-1}), cuarzo (466 cm^{-1}) y anhidrita (668 cm^{-1} , 594 cm^{-1}).

Finalmente, en el espectro FTIR de la fluorita aparecen bandas de vibración características del cuarzo (1090 cm^{-1} y 1050 cm^{-1}) y la calcita (1430 cm^{-1} y 870 cm^{-1}), ya que ambos compuestos forman parte de este material (ver Figura VI.A.1.2D). Debido a que la fluorita es transparente en la región media del infrarrojo no se detectan las bandas de vibración propias de este material.

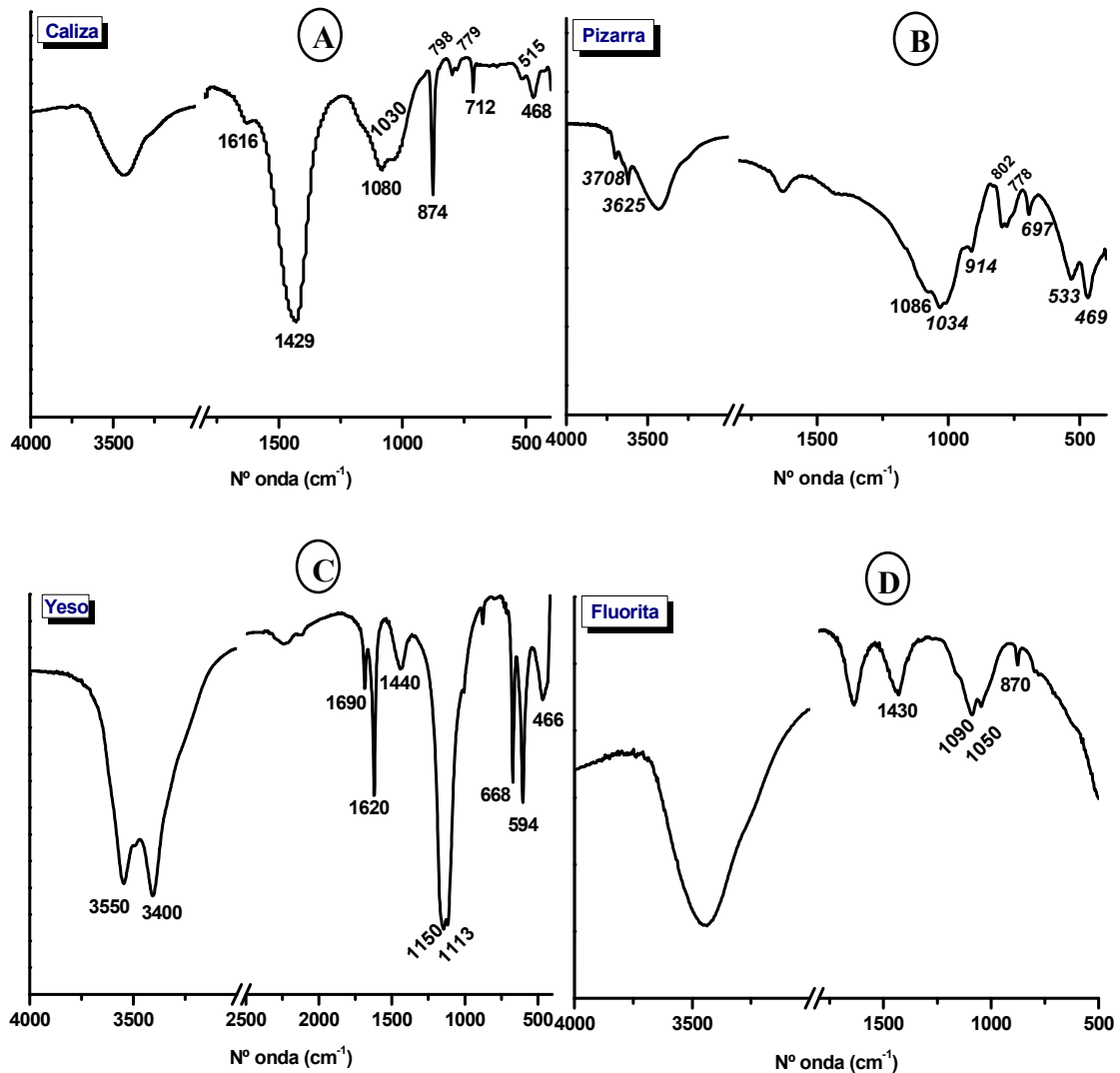


Figura VI.A.1.2. Espectros FTIR de las materias primas A) Caliza. B) Pizarra. C) Yeso. D) Fluorita.

VI.A. 2. CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA VOLANTE

En la Figura VI.A.2.1 se presenta el análisis granulométrico de la ceniza volante. Debido a que el 83 % de las partículas presentaban un diámetro medio inferior a 45 μm la ceniza volante no fue sometida a ningún proceso de molienda.

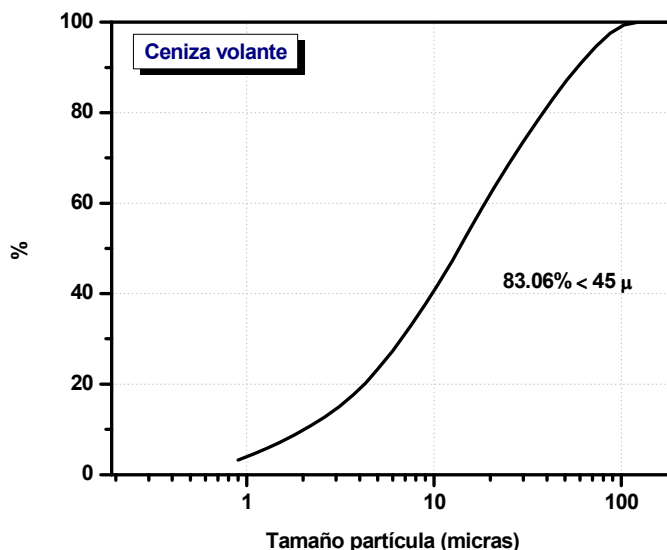


Figura VI.A.2.1. Tamaño de partícula de la ceniza volante.

En la Tabla VI.A.2.1 se muestra la composición química de la ceniza donde se observa que aproximadamente el 77 % del material está compuesto por sílice y alúmina. La ceniza volante se clasificaría como ceniza tipo F según la norma española [4], ya que su contenido en CaO es inferior al 10 %, y el porcentaje de óxidos principales ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) es superior al 70 %.

Tabla VI.A.2.1. Composición química de la ceniza volante (% en peso de los óxidos).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	P.F. ⁽¹⁾	Otros	Total
51.4	25.8	5.7	4.6	1.5	0.8	1.7	6.2	2.3	100

⁽¹⁾ P. F. Pérdida por calcinación (100-1000°C)

En la Figura VI.A.2.2 se presenta el difractograma de la ceniza volante y el espectro FTIR de la misma. En el difractograma se observa la presencia de un halo entre 20-30 2θ asociado a la componente vítrea de la ceniza, pero además se distinguen una serie de compuestos cristalinos minoritarios como el cuarzo (SiO_2), la mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) y la magnetita (Fe_3O_4).

Para cuantificar las distintas fases minerales presentes en la ceniza, incluyendo la fracción vítrea, se aplicó el Método de Rietveld. Para poder determinar el porcentaje amorfo de la ceniza se adicionó un 30 % de corindón sobre el peso total de la muestra analizada. Los resultados obtenidos indican que la ceniza volante está compuesta por un 17.6 % de cuarzo, 12.6 % de mullita, 1.2 % de magnetita y un 68.6 % de fase vítrea (ver Figura VI.A.2.2A).

En el espectro FTIR de la ceniza se observan dos bandas anchas e intensas (bandas 1 y 6 de la Figura VI.A.2.2B) características de las vibraciones de los tetraedros TO_4 ($T=Al, Si$). Una de las bandas presenta el máximo en torno a los 1078 cm^{-1} , y se asocia a las vibraciones ν_3 de tensión asimétrica de los enlaces T-O. La otra, centrada hacia 460 cm^{-1} , corresponde con las vibraciones internas ν_4 de deformación de los enlaces T-O-T. La presencia de cuarzo genera en el espectro FTIR de la ceniza volante una serie de bandas situadas a 1078 cm^{-1} (n° 1), $796\text{-}778\text{ cm}^{-1}$ (n° 2), 697 cm^{-1} (n° 3) y 668 cm^{-1} (n° 4).

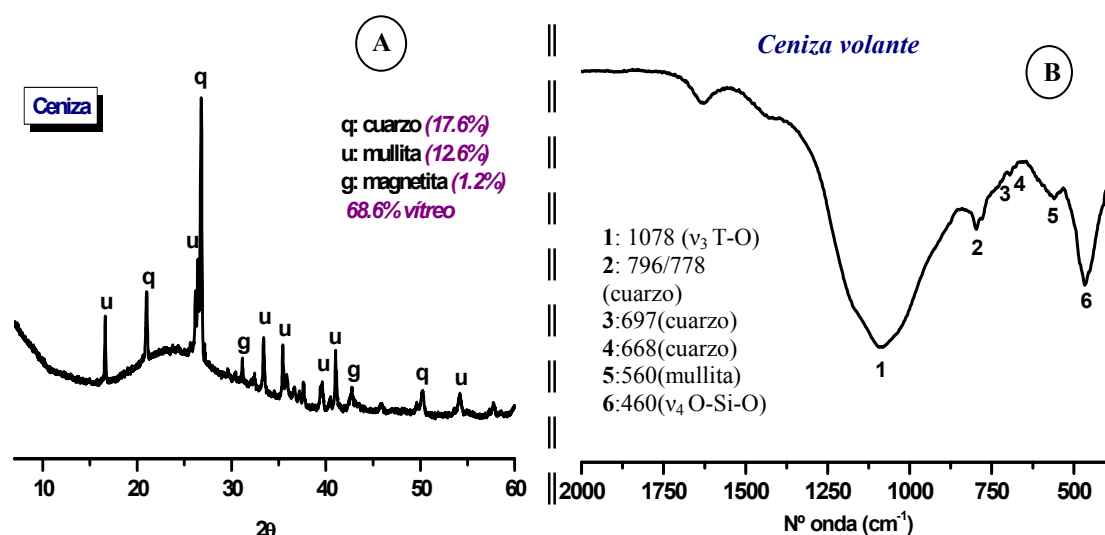


Figura VI.A.2.2.A) Difractograma de la ceniza volante. B) Espectro FTIR de la ceniza.

En la Figura VI.A.2.3A se presenta el espectro ^{29}Si RMN MAS correspondiente con la ceniza volante. Dicho espectro se caracteriza por poseer un perfil muy ancho, indicativo de la distribución heterogénea de los átomos de silicio en este tipo de material (ver Figura VI.A.2.3.A). La deconvolución de este espectro se llevó a cabo empleando el software Origin 9, considerando gaussiana cada una de las señales identificadas. El número y la posición de las distintas componentes que forman parte de la ceniza volante se ha estimado mediante el análisis de la segunda derivada del espectro de ^{29}Si RMN (ver Figura VI.A.2.3B).

Como ya se ha comentado anteriormente (ver Capítulo IV), el análisis de la derivada permite resolver bandas próximas entre sí y determinar la posición exacta de la banda. De esta forma la primera derivada permite revelar la existencia de picos que aparecen como hombros o señales débiles en el espectro original, mientras que la segunda derivada ofrece información más precisa, ya que se obtienen mínimos cuyo valor coincide con el máximo de la banda de vibración principal [5-7].

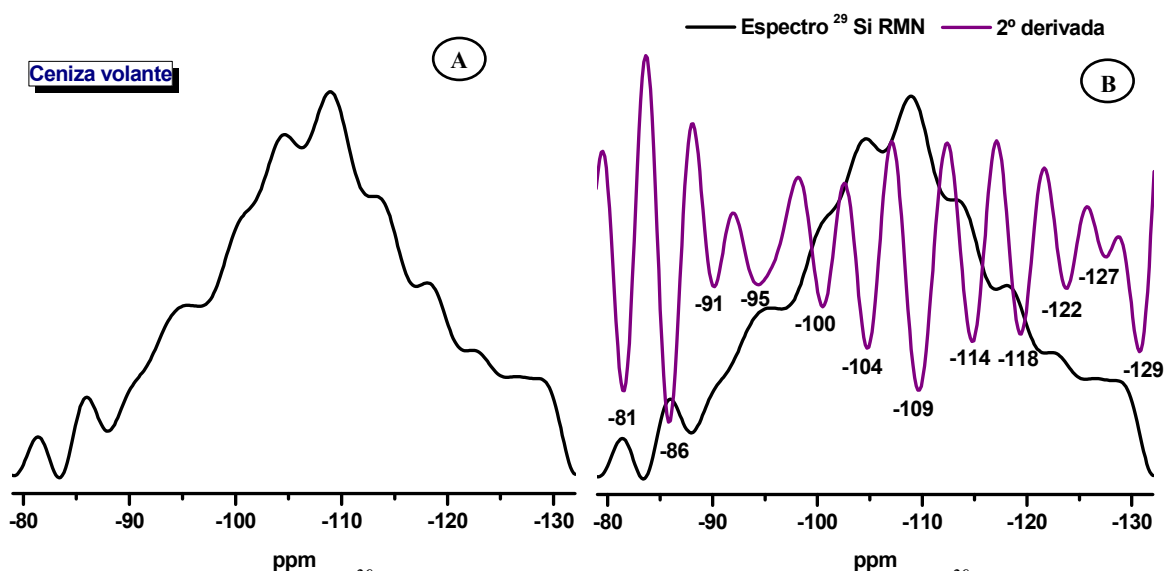


Figura VI.A.2.3. A) Espectro ^{29}Si RMN MAS de la ceniza volante. B) Espectro ^{29}Si RMN MAS de la ceniza volante y segunda derivada del espectro.

En la Figura VI.A.2.4A se presentan de forma conjunta la segunda derivada del espectro original y la segunda derivada del espectro generado tras la deconvolución de las señales anteriormente descritas. El solapamiento de ambas derivadas proporciona información sobre la exactitud del proceso de deconvolución.

El análisis de la ceniza volante revela por tanto la presencia de doce componentes fundamentales. Las señales detectadas a -81 ppm, -100 ppm, -104 ppm, -109 ± 1 ppm se asocian mayoritariamente a la fase vítrea que forma parte del material [8,9]. La mullita, fase cristalina detectada previamente en este material mediante DRX muestra tres señales de resonancia situadas a -86 ppm, -91 ppm y -95 ppm [10]. Finalmente las señales que aparecen a valores de -114 ppm, -118 ppm -122 ppm, 127 ppm y -129 ppm se atribuyen a la presencia de diferentes formas cristalinas de la sílice [11] (ver Figura VI.A.2.4B).

El espectro de ^{27}Al RMN MAS de la ceniza volante (ver Figura VI.A.2.5) consta de dos componentes anchas, una centrada en torno a 51.0 ppm asociada a los aluminios tetraédricos (Al_T), y otra señal a 0 ppm adscrita al aluminio octaédrico (Al_O).

La deconvolución del espectro, empleando el criterio de la segunda derivada, revela la presencia de cinco señales asociadas con el aluminio tetraédrico (76.2 ppm, 66 ppm, 54.6 ppm, 44.7 ppm y 36.6 ppm), tres señales adscritas al aluminio octaédrico (4.2 ppm, -2.7 ppm y -13.8 ppm) y dos asociadas al aluminio pentaédrico (17.5 ppm y 23.5 ppm) (ver Figura VI.A.2.5). La componente octaédrica se asocia al aluminio de la mullita que forma parte de la ceniza volante [8-11].

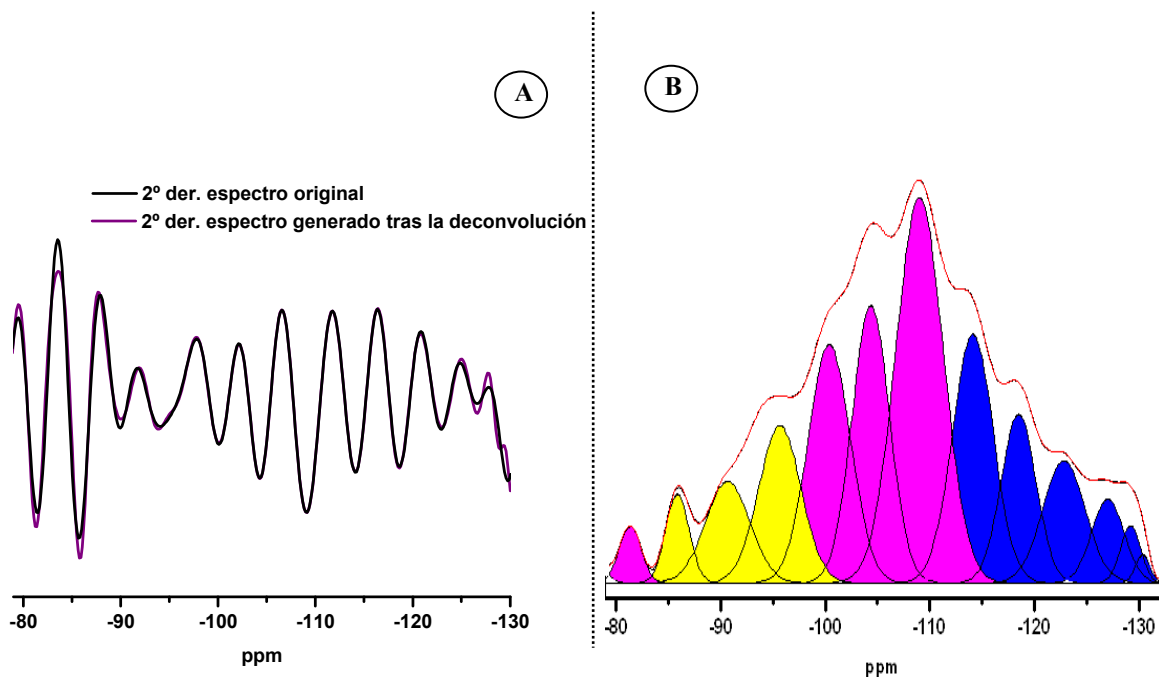


Figura VI.A.2.4. A) Segunda derivada del espectro ^{29}Si RMN MAS original de la ceniza volante y de la envolvente originada tras la deconvolución. B) Deconvolución del espectro ^{29}Si MAS RMN de la ceniza volante.

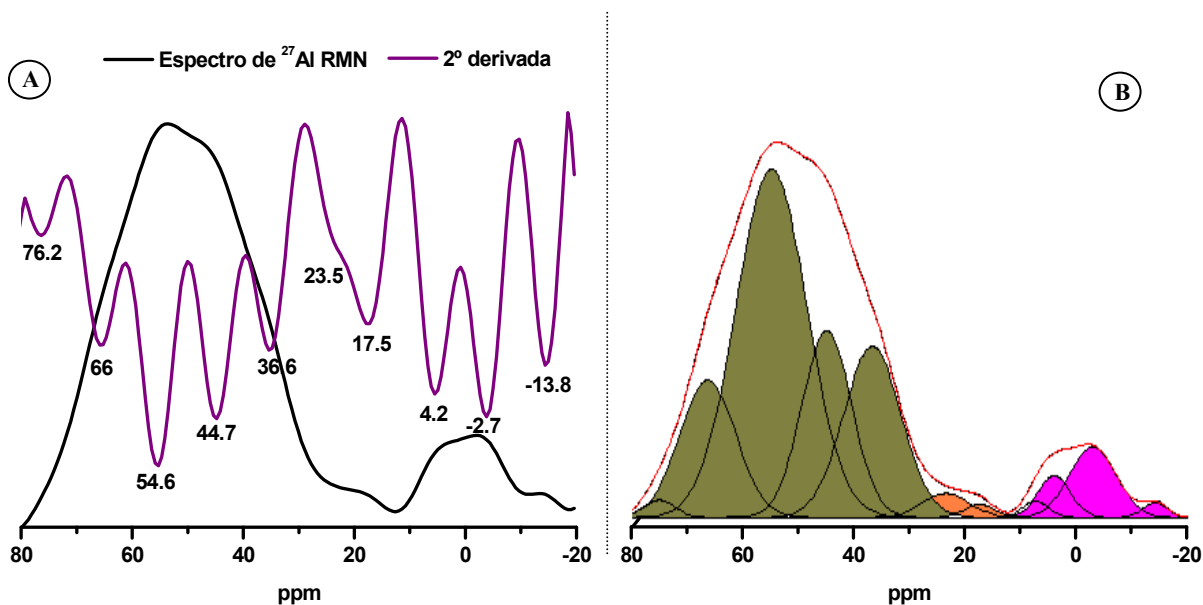


Figura VI.A.2.5. A) Espectro ^{27}Al RMN MAS de la ceniza volante. B) Deconvolución del espectro.

Continuando con el análisis de la ceniza volante se determinó el porcentaje de sílice reactiva siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 80-225-93 (ver Apartado III.4.2; Experimental). El valor obtenido fue **41.24 %** en masa. También se halló el contenido en fase vítrea. Para ello se realizó un ataque con HF al 1 % en frío durante 6 horas (ver Apartado III.4.1). Este tipo de tratamiento disuelve la fase vítrea de la ceniza pero no las fases cristalinas (cuarzo, mullita, magnetita). El valor obtenido fue de **67.20 %**. Ambos valores (contenido de sílice reactiva y fase vítrea) proporcionan una idea de la capacidad de la ceniza para ser activada alcalinamente. Normalmente cuanto mayor sean estos valores mayor es la reactividad de la ceniza volante [8]. En este punto conviene recordar que el porcentaje de fase vítrea obtenido mediante el ataque químico con HF al 1 % es bastante similar al valor de fase vítrea obtenido mediante DRX aplicando el Método de Rietveld (67.2 % y 68.6 %).

Finalmente, para estudiar el potencial reactivo de la ceniza volante frente a la activación alcalina se elaboraron probetas prismáticas de pasta de 1x1x6 cm. La ceniza se mezcló con NaOH 8M como activador alcalino, y la pasta se curó durante 20 horas a 85 °C [8,12]. Transcurrido este tiempo se determinaron las resistencias mecánicas (ver Tabla VI.A.2.2). El valor de resistencia a compresión de la ceniza activada pone de manifiesto un potencial reactivo de este material muy interesante para formar parte de las formulaciones objetivo de esta investigación.

Tabla VI.A.2.2. Resistencias mecánicas de la ceniza volante.

<i>Activador</i>	<i>Ratio L/S</i>	<i>R. Mecánicas 1 día (MPa)</i>	
		<i>Flexión</i>	<i>Compresión</i>
NaOH 8M	0.35	4.3±0.6	19.8±0.7

VI. A.3. ELABORACIÓN DE CRUDOS Y CLINKERIZACIÓN

A partir de las materias primas anteriormente caracterizadas se prepararon un total de 20 crudos: 14 crudos belíticos y 6 crudos belíticos mineralizados. La temperatura de clinkerización osciló entre 1250 °C y 1350 °C con un periodo de permanencia en el interior del horno de 1 hora. Todos los clínkeres fueron caracterizados y a partir de los mismos se llevaron a cabo estudios de hidratación. Con los resultados obtenidos, y con el objetivo de avanzar en la investigación, se seleccionaron 2 crudos, uno mineralizado (*CruBm*) y otro sin mineralizar (*CruB*). Ambos crudos son los que se presentan en esta Tesis Doctoral, y fueron seleccionados por considerarlos los más adecuados al objeto de fabricar un cemento híbrido “belítico-alcalino”.

En la Tabla VI.A.3.1 se muestra la dosificación empleada en los dos crudos y se especifican los módulos silíceo y de fundentes, y el grado de saturación de la cal de cada crudo. En el crudo mineralizado se incorporó en su dosificación un 5 % en peso del par mineralizador $\text{CaSO}_4/\text{CaF}_2$ con una relación molar 3:1. Los crudos se dosificaron empleando el complemento Solver y según el procedimiento descrito en el Apartado III.2 (ver Experimental).

Tabla VI.A.3.1. Dosificación de los crudos.

Crudos	Materias primas (% en peso)			Módulos		
	Caliza	Pizarra	$\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4$	MF ¹	MS ²	LSC ³
CruB	95.9	4.1	-	2.82	2.69	86.75
CruBm	91.1	3.9	5.0	2.82	2.69	86.75

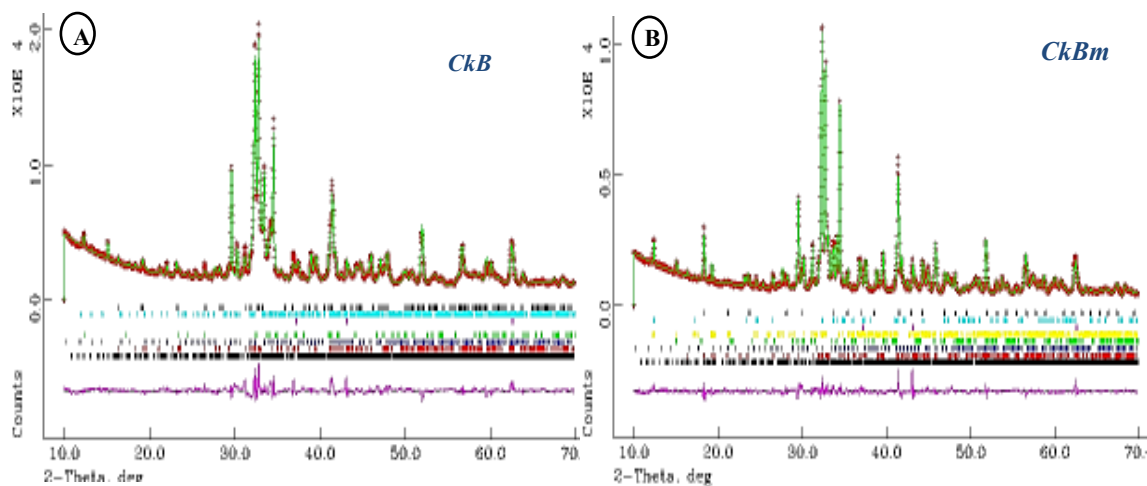
¹⁾ Módulo de fundentes; ²⁾ Módulo silíceo; ³⁾ Grado de saturación de la cal (ver Apartado I; Introducción).

Ambos crudos se clinkerizaron en un horno eléctrico a la temperatura de 1350 °C para el crudo CruB, y 1250 °C para el caso del crudo mineralizado CruBm. Una vez finalizado el proceso de clinkerización los clínkeres se molieron y tamizaron hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 45 µm. El contenido en CaO libre se determinó a través del método del etilenglicol [13], y la cuantificación de las fases mineralógicas presentes se llevó a cabo mediante DRX aplicando el Método de Rietveld (ver Figura VI.A.3.1). En la Tabla VI.A.3.2 se muestran los resultados obtenidos tras el análisis de los clínkeres CkB y CkBm obtenidos a partir de los crudos belíticos.

La incorporación del par mineralizador permite disminuir la temperatura de clinkerización 100 °C respecto al clínker sin mineralizar. Se observa que en presencia de fluorita y yeso el C_3A tiende a desaparecer estabilizándose $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$; además en este mismo clínker, es importante destacar que a pesar de la presencia del par mineralizador, no se detecta la existencia de fluorellestadita. Diversos autores ya observaron que en el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ en presencia de C_3A se forma preferentemente $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ antes que fluorellestadita [14,15]. Como ya se comentó en la Introducción de este Trabajo de Investigación, la fluormayenita o $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ es un mineral isoestructural que pertenece al supergrupo de la mayenita (C_{12}A_7). Para el caso de la mayenita es más correcto escribir $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que el OH puede ser sustituido por cloruros, fluoruros o incluso oxígeno [16,17]. En esta memoria de Tesis la presencia de CaF_2 en el crudo favorece la precipitación de fluormayenita.

Tabla VI.A.3.2. Temperatura de clinkerización, fases mineralógicas y CaO libre.

Clinker	T(°C)	(%) Fases mineralógicas principales					CaO Libre
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₁ A ₇ .CaF ₂ ¹	C ₄ AF ¹	
<i>CkB</i>	1350	32.7	53.1	7.4	-	5.7	0.6
<i>CkBm</i>	1250	30.2	50.3	0.5	6.3	7.6	0.4

**Figura VI.A.3.1.** Difractogramas de los clínteres belíticos. **A)** Clinker belítico (*CkB*). **B)** Clinker belítico mineralizado (*CkBm*).

VI.A.4. ELABORACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO ALCALINO” A PARTIR DE LOS CLÍNTERES SINTETIZADOS EN EL LABORATORIO. ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN.

Para conocer el comportamiento mecánico resistente de ambos clínteres (*CkB* y *CkBm*) se elaboraron probetas prismáticas de pasta (1x1x6 cm). Teniendo en cuenta que el objetivo fundamental, correspondiente a este apartado de la Tesis Doctoral, era elaborar un cemento híbrido belítico que incluyera en su dosificación un elevado porcentaje de cenizas volantes activadas alcalinamente, se prepararon mezclas constituidas por un 48 % de clínter belítico + 48 % de ceniza volante + 4 % de Na₂SO₄. La relación líquido/sólido empleada para hidratar los materiales fue de 0.45 en ambos cementos (*CemB* y *CemBm*).

¹. En esta tabla se presentan de forma conjunta dos tipos de nomenclaturas. Por tanto F: Fe₂O₃ en el compuesto C₄AF de acuerdo con la nomenclatura específica para la química del cemento. Mientras que en la fase mineralógica C₁₁A₇.CaF₂, F: Flúor según la nomenclatura empleada en la química general.

Una vez elaboradas las probetas, y tras 24 horas de curado inicial (en cámara a 21 °C y humedad relativa del 95 %), se procedió al desmoldeo de las mismas que se volvieron a guardar en la cámara hasta la edad de ensayo (2, 7 y 28 días). Los resultados de resistencia mecánica a compresión se representan en la Figura VI.A.4.1. Se observa que, a todas las edades de estudio analizadas, el mejor comportamiento lo presenta el cemento híbrido elaborado a partir del clínker belítico mineralizado (CemBm). Por tanto, la presencia del par mineralizador mejora considerablemente el desarrollo mecánico resistente de estas pastas.

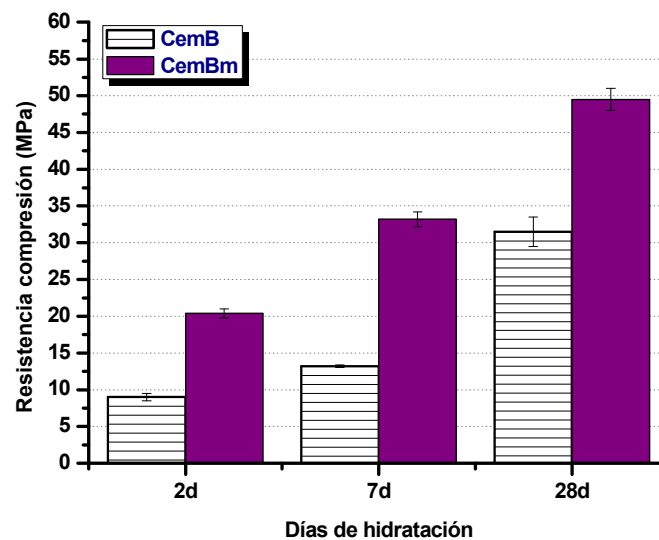


Figura VI.A.4.1. Resistencias mecánicas a compresión de las pastas de cemento tras 2, 7 y 28 días de hidratación.

Moir y Glasser [18] consideraron que existen tres mecanismos que influyen de manera notable en la actividad hidráulica de los cementos mineralizados.

- Estabilización, a bajas temperaturas, de formas polimórficas únicamente estables a temperaturas elevadas.
- Introducción de defectos cristalográficos en las estructuras de las fases del clínker debido a sustituciones iónicas.
- Formación de compuestos insolubles que conforman una capa protectora sobre las partículas anhidras.

De acuerdo con el primer mecanismo, y tal y como se comentó en la Introducción de esta memoria de Tesis, la alita presenta tres polimorfos: monoclinico, triclinico y romboédrico. Estudios previos revelan que la forma polimórfica triclinica presenta, mediante DRX, una señal característica en forma de triplete a 51° - 53° 2θ [19]. En el mismo rango de difracción la forma monoclinica del C_3S presenta una doble señal, mientras que el polimorfo romboédrico (estable a altas temperaturas) muestra una única señal [20,21]. En condiciones normales, y después del enfriamiento del clínker, la forma polimórfica comúnmente encontrada es la monoclinica, pero diversos autores han observado que en presencia de mineralizadores se estabiliza a temperatura ambiente la forma romboédrica [22,23]. Sin embargo, otros autores detectan la presencia de una única señal en los clínkeres mineralizados, y lo asocian a la fusión de las dos señales presentes en la forma polimórfica monoclinica. Esta fusión podría deberse a sustituciones iónicas en la estructura del polimorfo. Estas sustituciones cambiarían los parámetros estructurales ocasionando así la aparición de una sola señal [20,24]. Además, la presencia de MgO favorece la estabilidad de la forma monoclinica de la alita, por lo que es de esperar que en un clínker mineralizado y en presencia de MgO se forme alita monoclinica, y que la presencia de una sola señal se deba a la fusión de ambas señales [25].

En la Figura VI.A.4.2 se presenta la región (50 - 55° 2θ) del espectro de difracción correspondiente al clínker belítico mineralizado (CkBm). Este espectro se muestra de forma comparativa con el espectro del C_3S sintético empleado en la presente Tesis Doctoral. Se observa la presencia de la señal triple en el C_3S , lo que indica que se trata de la forma polimórfica triclinica, mientras que en el caso del clínker aparece una única señal, asociada posiblemente a la presencia de la forma monoclinica, ya que el análisis químico del clínker belítico mineralizado muestra un contenido en MgO del 2.0 % (ver Tabla VI.A.4.1).

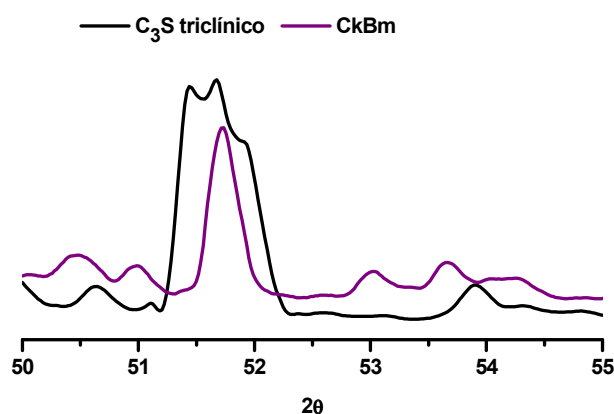


Figura VI.A.4.2. Diffractograma (50 - 55° 2θ) del C_3S sintético y del clínker belítico mineralizado (CkBm).

Tabla VI.A.4.1. Composición química (% en peso de los óxidos) del clínker belítico mineralizado (CkBm).

CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	SO₃	K₂O	Na₂O	CaF₂
60.0	22.0	6.0	2.1	2.0	1.8	1.0	0.20	0.5

Para el caso del C₂S, es comúnmente aceptado que las formas polimórficas α y α' son estables a elevadas temperaturas, siendo por tanto el polimorfo β la forma habitualmente presente en el clínker de cemento Pórtland. La presencia de mineralizadores y fundentes permite estabilizar a temperatura ambiente las formas polimórficas α y α' [26]. Ambos polimorfos son considerados hidráulicamente más activos que la forma β , sin embargo, estudios recientes han demostrado que la actividad hidráulica del C₂S es más dependiente del ambiente químico que del polimorfismo [27,28]. Álvarez-Pinazo y col. [28] observaron que en presencia de hidróxido de aluminio la forma polimórfica β del silicato bicálcico es más reactiva que α' -C₂S.

Respecto al segundo mecanismo descrito por Moir y Glasser [18], Herfort y col. [29] sugieren que en clínkeres mineralizados se lleva a cabo una sustitución en la alita de Si⁴⁺ por S⁶⁺ y Al³⁺ en sitios tetraédricos: $3\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{S}^{6+} + 2\text{Al}^{3+}$. Diversos autores [30,31] observaron que la cantidad de SO₃ que se incorpora en los silicatos depende del porcentaje de SO₃ presente en el medio, así como de la relación molar SO₃/óxido alcalino (R). Si R es menor que 0.8, la mayoría del sulfato se combinará con los óxidos alcalinos, de forma que apenas quedará sulfato libre para incorporarse a los silicatos. Emanuelson y col. [32] observaron que para R>2, la incorporación de SO₃ en el clínker aumenta considerablemente, siendo superior en la belita respecto a la alita. Para el caso de la fluorita se ha observado que la incorporación de aluminio en la estructura de los silicatos puede llevarse a cabo de forma conjunta con la incorporación de CaF₂ de acuerdo con el siguiente mecanismo: $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{F}^-$.

En el clínker belítico mineralizado (CkBm) la relación molar SO₃/óxido alcalino (R) es 1.6, por lo que es de esperar que parte del SO₃ se incorpore en la estructura de la belita afectando este hecho a la actividad hidráulica del cemento elaborado a partir del este clínker (CemBm).

Finalmente, el tercer mecanismo propuesto por Moir y Glasser [18] sugiere la formación de una capa protectora compuesta por CaF₂ insoluble sobre la partícula anhidra. Esta capa influye negativamente en la actividad hidráulica del clínker, ya que dificulta su hidratación normal.

En este caso, es de suponer que no se forma ninguna capa protectora, ya que desde primeras edades el desarrollo mecánico resistente observado en el cemento híbrido elaborado a partir del clínker belítico mineralizado, CemBm (ver Figura VI.A.4.1), es considerablemente superior respecto al observado en el cemento CemB.

Por tanto, teniendo en cuenta los tres criterios expuestos con anterioridad, el desarrollo mecánico resistente que presenta el cemento híbrido diseñado a partir del clínker belítico mineralizado podría justificarse principalmente en base al mecanismo de sustitución iónica.

Para conocer la naturaleza de los productos de hidratación de las pastas elaboradas a partir de ambos cementos híbridos belíticos se llevó a cabo un estudio mediante DRX de las pastas tras 7 días de hidratación. En la Figura VI.A.4.3 se muestran los difractogramas y en la Tabla VI.A.4.2 aparecen las fichas ICDD PDF e ICSD empleadas en la identificación de cada uno de los componentes mineralógicos.

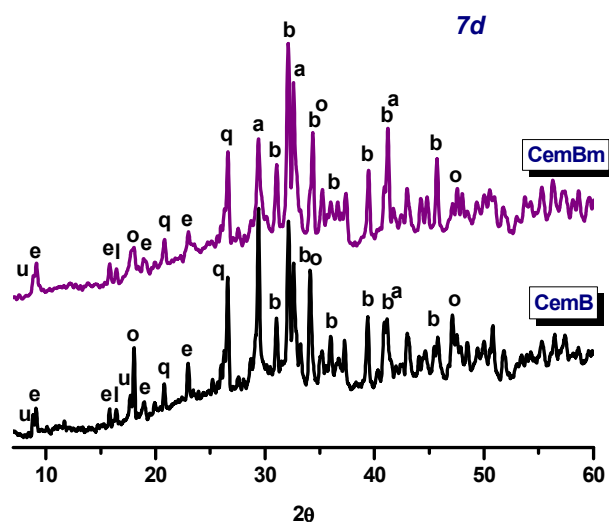


Figura VI.A.4.3. Difractogramas de las pastas de cemento híbrido CemB y CemBm tras 7 días de hidratación. Legenda: a: C₃S; b: C₂S; o: portlandita; e: etringita; q: cuarzo; l: mullita; u: fase U.

Tabla VI.A.4.2. Fichas ICDD PDF e ICSD empleadas en la identificación de los compuestos mediante DRX.

Compuesto	PDF	ICSD
C ₃ S	49-0442	94742
Portlandita	72-0156	15471
Cuarzo	46-1045	41414
Fase U	44-0272	-
C ₂ S	86-0398	81096
Etringita	41-1451	155395
Mullita	73-1389	23867

En los difractogramas de ambas pastas se observa la presencia de C_2S como componente mineralógico principal, así como las fases cristalinas (cuarzo y mullita) presentes en la ceniza volante. Como productos de reacción se detecta en ambas pastas portlandita, etringita y fase U, así como la existencia de un halo asociado a la fase vítrea de la ceniza que aún no ha reaccionado, y que se solapa con la señal asociada a la presencia de un gel cementante.

El estudio pormenorizado de la región del espectro de difracción correspondiente a la fase U (8-20 2θ) revela la presencia de dicho sulfoaluminato sódico hidratado ($C_4A\hat{S}NaH_{16}$) en ambas pastas, siendo las líneas de difracción más intensas en las pastas de cemento belítico sin mineralizar (ver Figura VI.A.3.4). En estas mismas pastas se detecta también la existencia de monosulfoaluminato de calcio. La presencia de fase U indica que durante la hidratación se ha alcanzado un nivel de pH suficientemente elevado como para que se establezca dicho compuesto. La importancia de detectar fase U en estos sistemas ha sido comentada con anterioridad en el Apartado IV (ver Hidratación del C_3A y $C_4A_3\hat{S}$ en condiciones alcalinas).

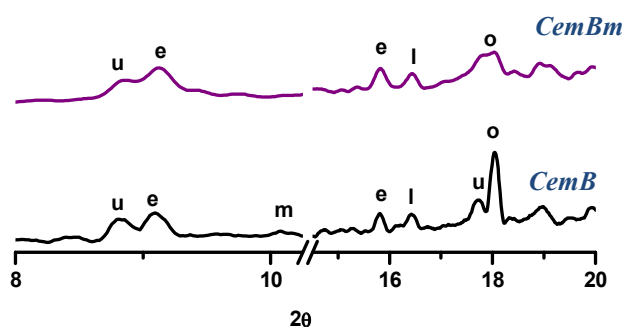


Figura VI.A.4.4. Región ampliada del espectro de difracción correspondiente a las pastas elaboradas a partir de los cementos belíticos, CemB y CemBm. *Leyenda:* o:portlandita; e:etringita; q: cuarzo; l: mullita; u: fase U; m: monosulfoaluminato de calcio.

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos se concluye que el clinker belítico mineralizado (CkBm) sintetizado a 1250 °C presenta una composición mineralógica adecuada (ver Tabla VI.A.3.2), así como un buen comportamiento mecánico resistente. Las pastas constituidas por la mezcla 48 % de clinker mineralizado + 48 % de ceniza volante + 4 % de Na_2SO_4 e hidratadas con agua proporcionan a 28 días resistencias mecánicas próximas a 50 MPa (ver Figura VI.A.4.1). Por este motivo se recomendó a CIMPOR reproducir a escala industrial la dosificación de las materias primas necesarias para la elaboración del crudo, y su transformación posterior en el clinker belítico mineralizado, CkBm.

VI. PARTE B

FABRICACIÓN A ESCALA INDUSTRIAL DE UN
CLÍNKER BELÍTICO MINERALIZADO

A continuación se presenta, de forma resumida, la información relativa al proceso de clinkerización industrial que tuvo lugar en la fábrica de CIMPOR en Souselas (Portugal). Del mismo modo se incluyen los resultados obtenidos tras analizar en el laboratorio el clínker belítico mineralizado industrial.

VI.B.1. ELABORACIÓN DEL CRUDO Y PROCESO DE CLIKERIZACIÓN

En la Tabla VI.B.1.1 se muestra la caracterización, mediante FRX, de las materias primas empleadas en la reproducción del crudo a escala industrial. Con el objetivo de ajustar al máximo la composición química de la caliza a partir de las materias primas presentes en la fábrica se llevó a cabo la prehomogeneización de la caliza en el parque de prehomogeneización (ver Figura VI.B.1.1); de esta forma se ajustaron las distintas calidades de caliza disponible en la cantera (caliza + ATB).

Tabla VI.B.1.1. Análisis químico de las materias primas empleadas para la síntesis del clínker.

<i>Composición (% en peso de los óxidos)</i>					
	Caliza	Pizarra	Yeso	ATB*	Fluorita
P.F.	35.9	0.0	5.7	42.1	9.7
SiO₂	12.3	62.8	15.9	2.4	14.4
Al₂O₃	3.1	23.4	7.2	1.5	0.6
Fe₂O₃	1.3	6.9	1.8	1.3	0.4
CaO	43.2	0.2	31.2	53.6	48.3
MgO	1.8	1.8	2.2	0.1	0.7
SO₃	0.8	0.03	34.5	-	-
F	-	-	-	-	22.9

*Caliza empleada como corrector durante la dosificación del crudo

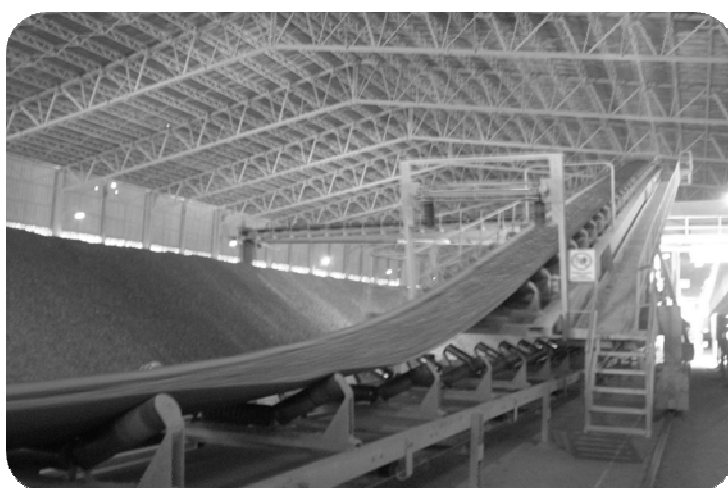


Figura VI.B.1.1. Parque de prehomogeneización de las materias primas.

A partir de un 92.5 % de la mezcla de caliza (92 % de caliza y 8 % de ATB), un 4.5 % de pizarra y un 3 % de yeso se llevó a cabo la prehomogeneización. Posteriormente se dosificó el crudo empleando un 96 % de la mezcla homogeneizada, 2.8 % de pizarra y un 1.2 % de fluorita (ver Figura VI.B.1.2).



Figura VI.B.1.2. Dosificación del crudo.

El objetivo inicial era incorporar la misma cantidad de CaF_2 en el crudo industrial que la empleada en el crudo de laboratorio (0.6 %). Sin embargo, debido a que el combustible empleado para la síntesis del clínker (coque de petróleo) deja un residuo de SO_3 en el horno de 2.55 % aproximadamente, durante el proceso de dosificación del crudo se aumentó el contenido de fluorita desde 0.6 % hasta 1.2 %, manteniendo en todo caso la relación molar $\text{CaSO}_4/\text{CaF}_2$ 3:1. De este modo, se asegura que todo el sulfato presente en el horno reacciona con el CaF_2 evitando así la formación de sulfatos alcalinos que pueden dañar al horno, y cuya presencia es indeseable en el clínker.

Durante la dosificación del crudo se realizaron análisis continuos mediante FRX para controlar el porcentaje de óxidos. En la Tabla VI.B.1.2 se presenta la media estadística de todos los resultados obtenidos durante los días que duró la elaboración del crudo. A modo de referencia se incluye el análisis químico del crudo belítico mineralizado sintetizado en el laboratorio (CruBm).

En la Figura VI.B.1.3 se observa que hay una gran similitud entre la cantidad de óxidos presentes en ambos crudos (el fabricado a escala industrial y el sintetizado en el laboratorio). Hay que mencionar que el contenido de CaO es ligeramente superior en el crudo belítico industrial, pero en general, en la fábrica se elaboró un crudo de características prácticamente idénticas al sintetizado en el laboratorio.

Tabla VI.B.1.2. Módulos químicos y porcentaje de óxidos presentes en el crudo belítico industrial y en el de referencia (CruBm).

	Composición (%)								Módulos químicos		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	CaF ₂	LFS	MS	MF
Media	14.8	4.1	1.8	41.2	1.9	1.7	1.1	0.9	86.63	2.53	2.29
Máximo	15.2	4.25	1.9	41.8	1.9	2.2	1.1	5.8			
Mínimo	14.0	3.8	1.7	40.2	1.9	1.6	1.0	0.2			
Desviación	0.3	0.1	0.03	0.2	0.01	0.1	0.02	0.9	2.12	0.04	0.03
CruBm	14.7	4.0	1.4	40.1	1.3	1.5	-	-	86.75	2.69	2.82

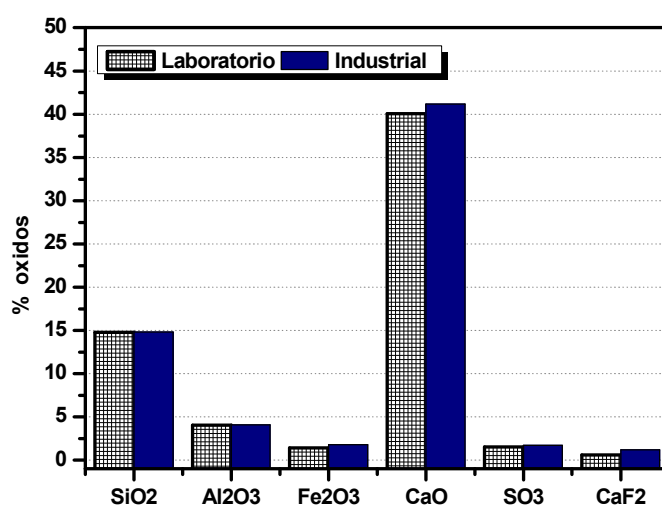


Figura VI.B.1.3. Comparación entre los óxidos presentes en el crudo belítico mineralizado sintetizado en el laboratorio y el industrial.

Una vez finalizada la dosificación del crudo se llevó a cabo el proceso de clinkerización (ver Figura VI.B.1.4). En este proceso se cambió el régimen de alimentación del horno con respecto al empleado en la fabricación de clinker Pórtland tradicional, reduciendo la cantidad de combustible desde 5.4 toneladas/hora hasta 4.3 tn/h. Una disminución del 20 % en combustible equivale a un descenso en la temperatura de clinkerización de 130 °C-150 °C aproximadamente.

Es importante recordar que el clinker belítico sintetizado en el laboratorio se clinkerizó en un horno eléctrico a la temperatura de 1250 °C, sin embargo, a nivel industrial el control sobre la temperatura del horno se lleva a cabo a través del flujo de combustible. Teniendo en cuenta la reducción del 20 % de combustible, se estima que la temperatura aproximada de clinkerización a escala industrial fue de 1300 °C-1350 °C (~150 °C superior a la temperatura inicialmente propuesta).



Figura VI.B.1.4. Aspecto físico del clinker belítico mineralizado industrial.

El proceso de clinkerización estuvo monitorizado continuamente, de esta forma se pudo controlar el flujo de combustible, la emisión de gases y de partículas, el proceso de enfriamiento, etc (ver Figura VI.B.1.5).

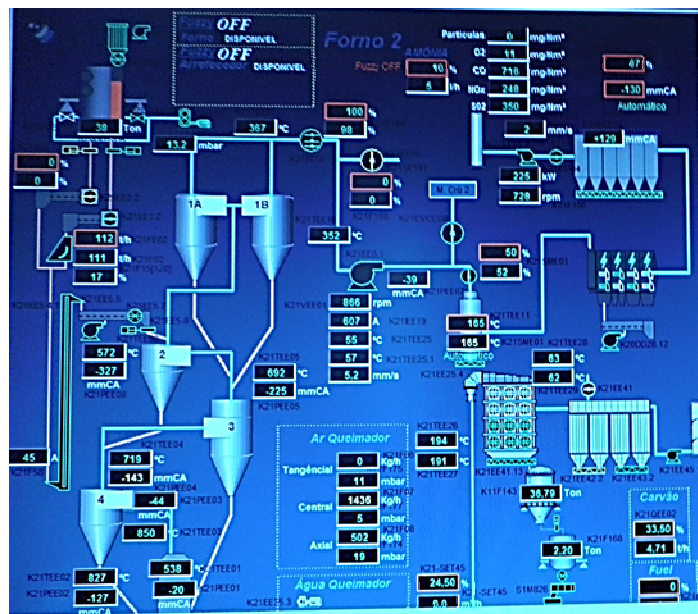


Figura VI.B.1.5. Panel de control del proceso de clinkerización del clinker belítico mineralizado.

La producción total de clinker durante los cuatro días que duró la prueba industrial fue de 3000 toneladas. Aproximadamente cada hora se analizó el contenido en cal libre del clinker y el peso específico del mismo. La media estadística de los resultados obtenidos se presenta a continuación (ver Figura VI.B.1.6).

La masa volumétrica aparente o peso del litro del clínker permite ejercer un control sobre el grado de cocción. Los valores de peso/litro de un clínker suficientemente cocido oscilan entre 1200-1600 mg/L [33]. En este caso se observa que la media estadística de los datos obtenidos se encuentra dentro del límite establecido. Respecto a la cal libre, en la Figura VI.B.1.6.B se puede observar que los resultados obtenidos se encuentran por debajo del 0.5 %.

De nuevo cada hora durante los cuatro días que duró la clinkerización se midieron los óxidos presentes en el clínker mediante FRX (ver Figura VI.B.1.7). Aunque no se observan diferencias significativas en los óxidos del clínker se distinguen ligeras variaciones en el contenido de CaO durante las primeras horas en los días 1 y 2. Esto se asocia al proceso de estabilización del horno.

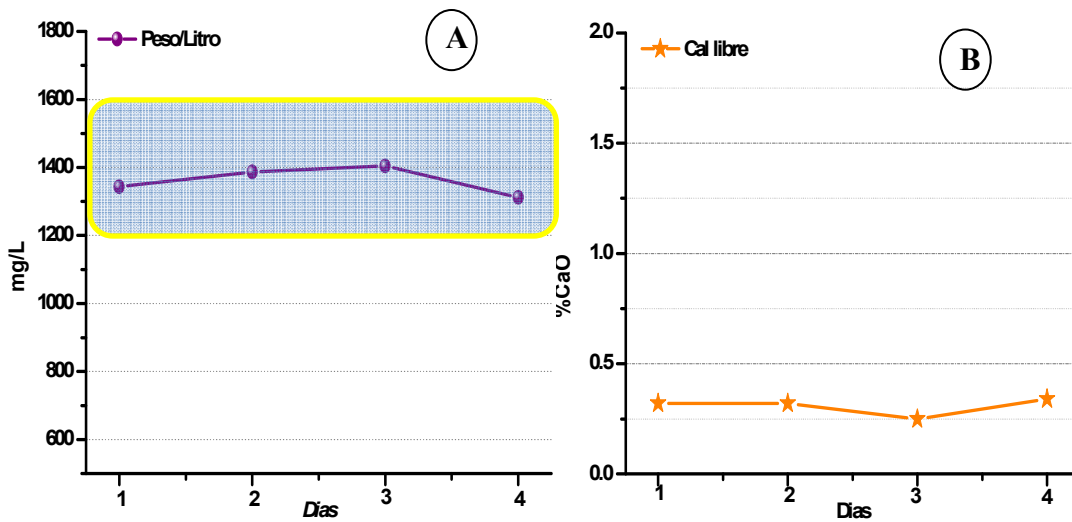


Figura VI.B.1.6. A) Media estadística de los resultados obtenidos de peso litro (mg/L). **B)** Media estadística de los resultados de Cal libre obtenidos durante los días que duró el proceso de clinkerización.

Para controlar las emisiones de SO_2 es importante destacar que en la fábrica fue necesario incorporar pequeñas cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al crudo durante el proceso de clinkerización. Una de las tecnologías empleadas en la industria cementera para reducir las emisiones de SO_2 consiste en la absorción de dióxido de azufre a través de reacciones ácido-base sobre diferentes materiales, secos o húmedos. El uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumenta la eficacia del proceso debido a la menor acidez generada en el medio. La adición se lleva a cabo manteniendo una relación molar $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SO}_2$ 3:1 ó 6:1, consiguiendo así una eficacia en la reducción de las emisiones de SO_2 del 80-90 % [34,35].

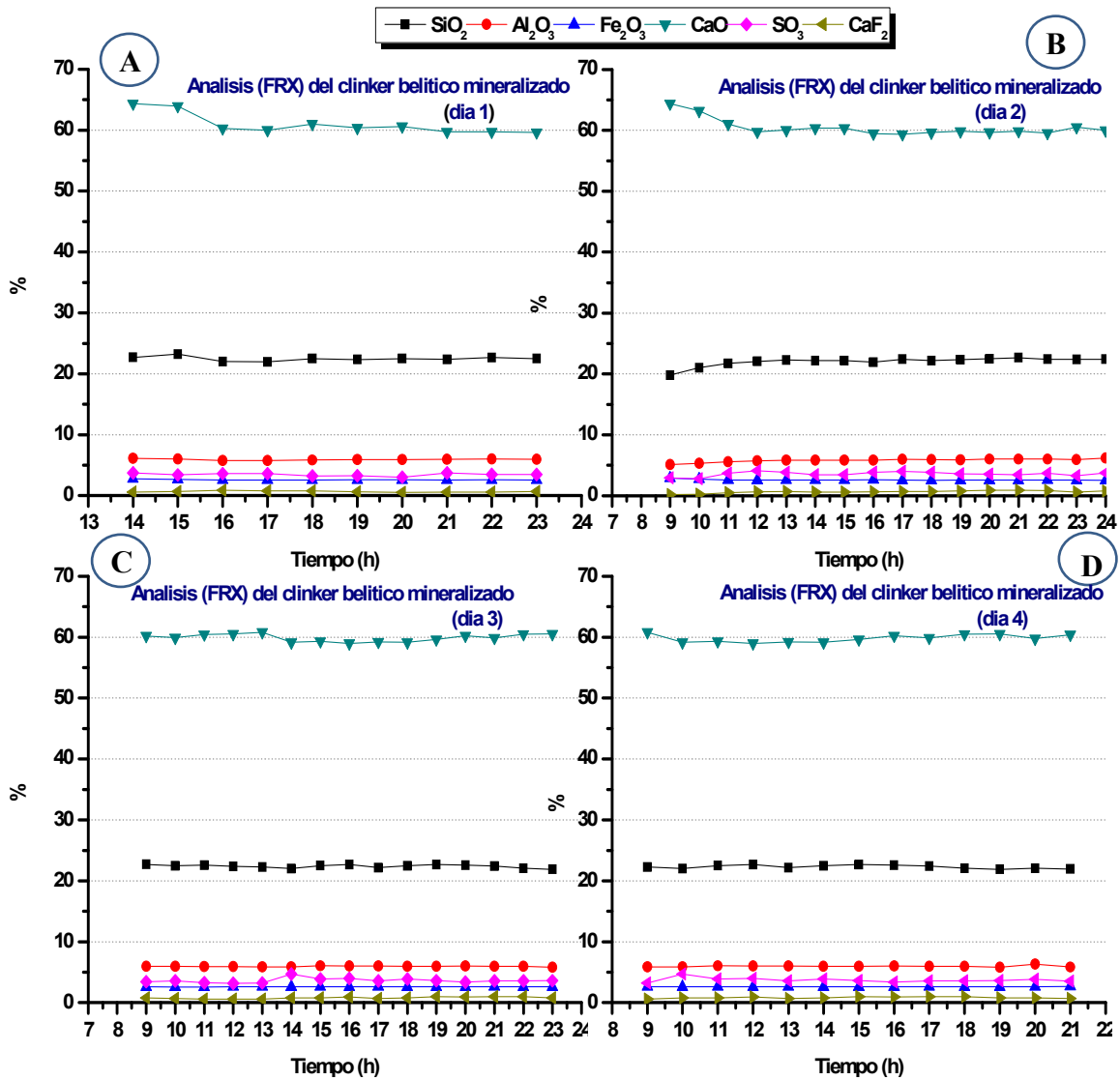


Figura VI.B.1.7. Datos de FRX de los óxidos presentes en el clinker belítico mineralizado industrial. A) Día 1. B) Día 2. C) Día 3. D) Día 4.

Finalmente, una vez concluido el proceso de clinkerización se llevó a cabo el análisis del clinker belítico mineralizado industrial (CkBI). Los resultados obtenidos se muestran a continuación y en algunos casos se presentan de forma comparativa frente al clinker belítico mineralizado sintetizado en el laboratorio (CkBm).

VI.B.2. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CLÍNKER BELÍTICO MINERALIZADO INDUSTRIAL

Antes de proceder con la caracterización del clínker belítico mineralizado industrial, este se molió en un molino de bolas de laboratorio durante un periodo de tiempo establecido entre 5-7 horas. De esta forma se consiguió que el 80 % de las partículas tuviera un diámetro medio inferior a 45 μm .

VI.B.2.1. Análisis químico y mineralógico del clínker belítico mineralizado

Con el objetivo de conocer la composición química del clínker belítico industrial (CkBI) se llevó a cabo un análisis mediante FRX. Los resultados obtenidos se muestran de forma comparativa frente al clínker belítico mineralizado sintetizado en el laboratorio (ver Tabla VI.B.2.1). En general, se observa que el análisis de ambos clínteres presenta bastante similitud en cuanto a la composición química se refiere, a excepción del contenido en SO_3 .

El empleo de coque de petróleo como combustible durante el proceso industrial favorece la incorporación de SO_3 en el clínker belítico CkBI, mientras que para el clínker belítico CkBm el horno eléctrico empleado en el laboratorio carece de combustible, por lo que el contenido en SO_3 que presenta es inferior, ya que únicamente incorpora el sulfato proveniente de las materias primas.

Tabla VI.B.2.1. Composición química (% en peso) del clínker belítico mineralizado industrial (CkBI) y el clínker belítico sintetizado en el laboratorio (CkBm).

Clínker	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaF ₂
CkBI	60.5	21.8	5.9	2.6	2.7	3.8	1.7	0.2	0.8
CkBm	60.0	22.0	6.0	2.1	2.0	1.8	1.0	0.2	0.5

La determinación de las fases mineralógicas presentes en el clínker belítico industrial se llevó a cabo mediante DRX aplicando el Método de Rietveld (ver Figura VI.B.2.1). En la Tabla VI.B.2.2 se muestran los resultados obtenidos.

Se observan una serie de discrepancias en la cuantificación de las fases mineralógicas de ambos clínteres, seguramente asociadas a diferencias en la temperatura de clinkerización. Es importante destacar la presencia de langbeinita ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$) en el clínker industrial. La presencia de este sulfato cálcico-potásico puede provocar problemas de falsos fraguados, ya que la langbeinita reacciona con la humedad del ambiente transformándose en singenita ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y CaSO_4 (ver Ecuación [VI.1]).

Esta molécula de sulfato cálcico anhidro se transforma rápidamente en hemihidrato y finalmente en yeso (ver Ecuación [VI.2]). Sin embargo, el falso fraguado puede evitarse sometiendo al cemento a una aireación prolongada, lo que favorece la formación de $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en el cemento anhidro, evitándose así su precipitación durante el amasado [36].

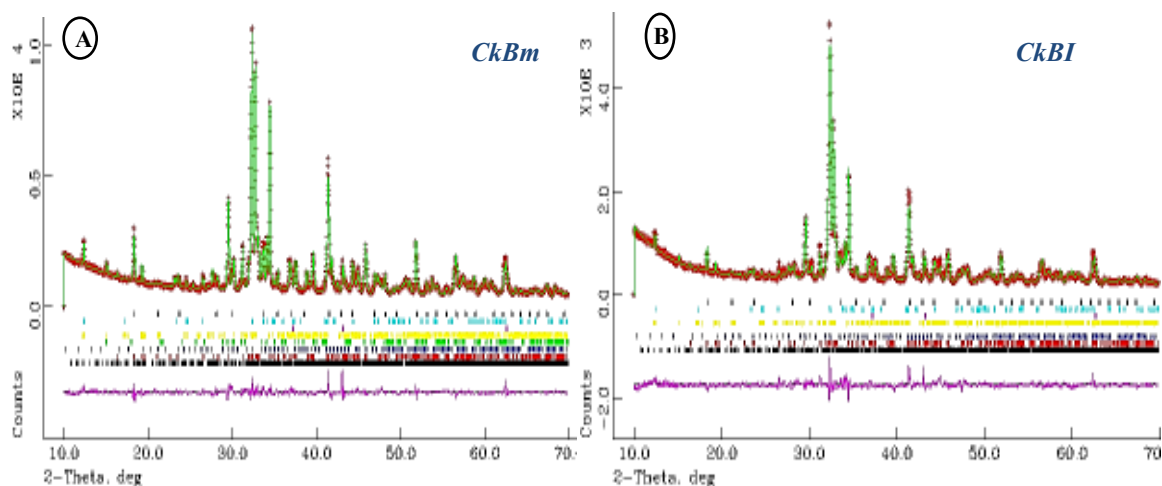
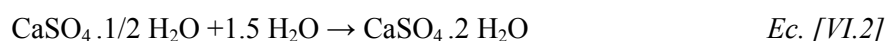


Figura VI.B.2.1. Difractogramas de los clínteres belíticos mineralizados. **A)** Clínter sintetizado en el laboratorio (CkBm). **B)** Clínter industrial (CkBI).

Tabla VI.B.2.2. Fases mineralógicas presentes en el clínter belítico mineralizado industrial y de laboratorio.

Clínter	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF^1	$C_{11}A_7.CaF_2^1$	$K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$	MgO
CkBI	27.1	56.5	2.3	7.3	3.4	1.8	1.5
CkBm	30.2	50.4	0.5	7.6	6.3	-	1.0

La langbeinita se forma como consecuencia del ciclo de los álcalis en el interior del horno, y su presencia proporciona una idea de la temperatura a la cual se ha llevado a cabo el proceso de clinkerización. Un aumento en la temperatura favorece la evaporación de los sulfatos, de forma que no se estabiliza la fluorellestadita ($3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$), compuesto generalmente identificado en los clínteres mineralizados, sino langbeinita ($K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$). Por tanto, la presencia de langbeinita sugiere que la temperatura de clinkerización del clínter belítico mineralizado industrial fue superior a la recomendada.



¹. En esta tabla se presentan de forma conjunta dos tipos de nomenclaturas. Por tanto F: Fe_2O_3 en el compuesto C_4AF de acuerdo con la nomenclatura específica para la química del cemento. Mientras que en la fase mineralógica $C_{11}A_7.CaF_2$, F: Flúor según la nomenclatura empleada en la química general.

Posteriormente, se llevó a cabo el método de separación química sobre el clinker belítico industrial empleando metanol y ácido salicílico (ver Apartado III.4.4 Experimental). Este método permite separar las fases aluminoferríticas del clinker de las fases silícicas, disolviendo estas últimas y dejando como residuo las fases aluminocálcicas. El porcentaje de residuo sólido corresponde teóricamente a los contenidos de C_3A y C_4AF presentes en el clinker, suponiendo que ha tenido lugar la completa disolución de las fases silicato del clinker (C_3S+C_2S).

El porcentaje de residuo sólido obtenido en el clinker belítico mineralizado industrial tras el ataque con metanol y ácido salicílico fue de 27.3 %. Este residuo se analizó mediante DRX para conocer la composición mineralógica de la fracción que permanece tras el ataque (ver Figura VI.B.2.2). Se observa que al tratarse de un clinker mineralizado, además de las fases aluminocálcicas C_3A , C_4AF y $C_{12}A_7$ aparecen otros componentes mineralógicos como yeso, fluorita y langbeinita.

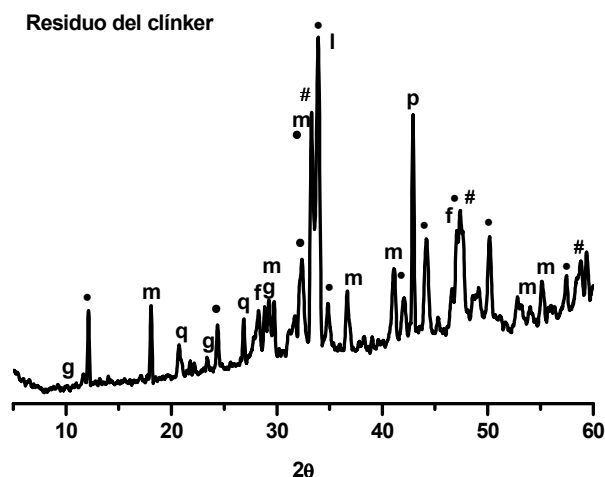
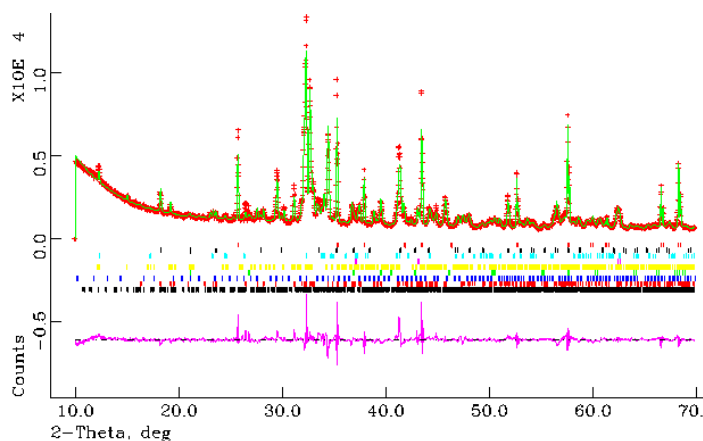


Figura VI.B.2.2. Difractogramas del residuo obtenido tras ataque con metanol-ácido salicílico del clinker belítico industrial. Leyenda: **g**: yeso; **p**: MgO; **l**: langbeinita; **•**: C_4AF ; **m**: $C_{12}A_7$; **#**: C_3A ; **f**: CaF_2 ; **q**: cuarzo.

Según el método de Rietveld el contenido en silicatos presente en el clinker belítico mineralizado industrial es aproximadamente un 80 % (ver Tabla VI.B.2.2). Teniendo en cuenta el resultado obtenido tras el ataque con metanol y ácido salicílico ($100-27.3 = 72.7$ % silicatos) se observa una discrepancia en el contenido de silicatos presentes en el clinker. Esta diferencia puede justificarse en base a dos posibles mecanismos:

- La presencia de una fracción de carácter amorfo (no cuantificada mediante DRX) implica una sobreestimación del contenido de C_3S y C_2S en el clinker belítico industrial.
- El factor R (relación molar SO_3 /óxido alcalino) en el clinker belítico mineralizado industrial es 2.1. Cuando R es superior a 2 la incorporación de SO_3 en los silicatos del clinker aumenta considerablemente [32]. Como se ha comentado al inicio de este Capítulo, en clinker mineralizados se puede llevar a cabo una sustitución iónica de Si^{4+} por S^{6+} y Al^{3+} en sitios tetraédricos según la siguiente expresión: $3Si^{4+} \rightarrow S^{6+} + 2Al^{3+}$ [29]. Como el ataque con metanol y ácido salicílico solo disuelve la fracción silícica no tiene en cuenta el grado de sustitución iónica, lo que implica una subestimación del contenido en silicatos presentes en el clinker.

En el clinker belítico industrial es posible que las discrepancias en el contenido de silicatos se asocien a los dos mecanismos citados con anterioridad. Por tanto, con el objetivo de conocer la fracción amorfa presente en el clinker belítico industrial, se incorporó un porcentaje de corindón (Al_2O_3) como patrón interno. La mezcla así obtenida se analizó mediante DRX aplicando el Método de Rietveld (ver Figura VI.B.2.3). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el porcentaje de amorfo presente en el clinker belítico industrial es del 22.5 %. Por consiguiente, teniendo en cuenta el amorfo, el contenido de silicatos presente en el clinker sería en realidad del 65 %, siendo el 21 % correspondiente al C_3S , y un 44 % asociado al C_2S .



<i>Fase mineralógica</i>	<i>% peso</i>
C_3S	21.0
C_2S	44.0
C_3A	1.8
C_4AF	5.6
$C_{12}A_7$	2.6
$K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$	1.4
MgO	1.1
<i>Amorfo</i>	22.5

Figura VI.B.2.3. Diffractograma del clinker belítico industrial incluyendo corindón como patrón interno. Porcentaje de las fases minerales presentes en el clinker teniendo en cuenta el contenido de amorfo.

VI.B.2.2. Caracterización microestructural del clínker belítico industrial. Estudio por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En la Figura VI.B.2.4A se muestra el espectro de ^{29}Si RMN MAS correspondiente al clínker belítico mineralizado industrial. A diferencia de los espectros de C_3S y C_2S de las fases sintéticas puras, en este caso no se observan señales estrechas bien definidas. Esto se debe a que en el clínker ambos silicatos no se encuentran puros, ya que es habitual encontrar sustituciones iónicas, y por tanto estructuras cristalinas más desordenadas. Este espectro se puede deconvolucionar en una señal estrecha alrededor de -71 ppm debida a la belita, y un conjunto de señales más anchas asociadas con la alita (ver Figura VI.B.2.4.B) [37,38].

La deconvolución de este espectro se llevó a cabo empleando el software MestReNova. Los resultados obtenidos tras el proceso de deconvolución muestran un contenido en C_3S del 27 % y un 73 % de C_2S . Si se transforman estos porcentajes molares en porcentaje en peso, y teniendo en cuenta el contenido de SiO_2 presente en el clínker belítico industrial mediante FRX (Ver Tabla VI.B.2.1), se obtienen los porcentajes en peso para el C_3S y C_2S respectivamente: 22.2 % y 45.6 % (ver Tabla VI.B.2.3). Ambos porcentajes, obtenidos por combinación de FRX y RMN, se aproximan bastante a los observados mediante DRX (C_3S : 21 % y C_2S : 44 %).

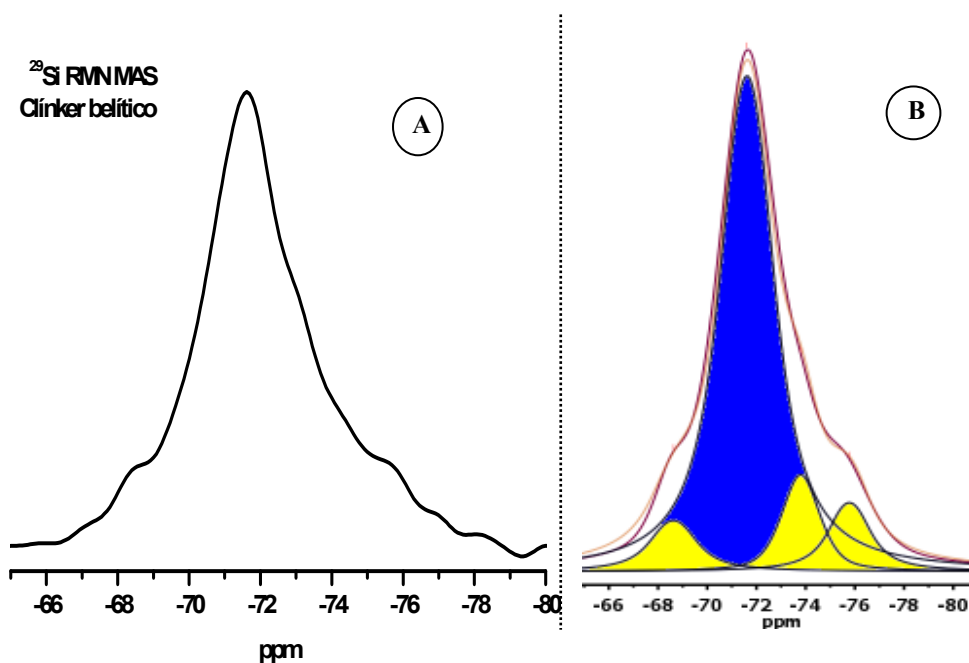


Figura VI.B.2.4. A) Espectro de ^{29}Si RMN MAS correspondiente al clínker belítico mineralizado industrial. B) Deconvolución del espectro, L/G :0.5.

Tabla VI.B.2.3. Porcentaje en peso de C_3S y C_2S mediante la combinación de los resultados obtenidos a través de FRX y ^{29}Si RMN MAS.

	% SiO_2			% CaO		% peso
	FRX	^{29}Si RMN	A	FRX	B	
C_3S	21.8	27	$[(27 \times 21.8)/100] = 5.9$	60.5	$[\frac{(3 \times 56) \times 5.9}{60.5}] = 16.4$	22.2
C_2S		73	$[(73 \times 21.8)/100] = 16.0$		$[\frac{(2 \times 56) \times 16}{60.5}] = 29.6$	45.6

En la Figura VI.B.2.5A se muestra el espectro de ^{27}Al RMN MAS correspondiente al clínker belítico industrial. La deconvolución de este espectro se llevó a cabo siguiendo el criterio de la segunda derivada. Se distinguen una serie de señales asociadas a la presencia de C_3A , $C_{12}A_7$ y C_4AF en el clínker. De esta forma, las señales situadas a 89.1 ppm y 78.5 ppm se relacionan con el C_3A [39,40], mientras que las señales de 83.7 ppm y 58.2 ppm se asocian con la presencia de $C_{12}A_7$ y C_4AF respectivamente [40,41]. Finalmente, las señales identificadas a 71.7 ppm y 66 ppm pueden deberse tanto al C_3A como al C_4AF presentes en el clínker belítico industrial [41,42].

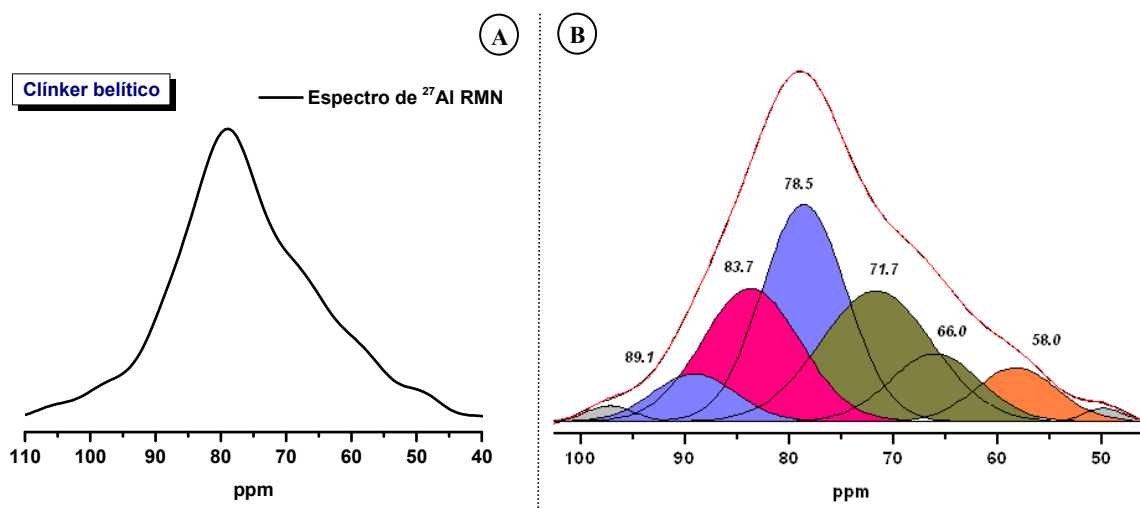


Figura VI.B.2.5. A) Espectro ^{27}Al RMN MAS correspondiente al clínker belítico mineralizado industrial. B) Deconvolución del espectro.

VI.B.2.3. Caracterización morfológica del clinker belítico industrial. Análisis mediante microscopía óptica de luz reflejada y BSEM/EDX

Para llevar a cabo el análisis morfológico del clinker mediante microscopía se siguió el procedimiento descrito en el Apartado III (ver Experimental). En la Figura VI.B.2.6 se muestra el aspecto morfológico general del clinker belítico industrial observado mediante microscopía óptica de luz reflejada. Para distinguir las diferentes fases la superficie del clinker fue atacada con una disolución de Nital (HNO_3 +etanol al 10 % en volumen).

En la micrografía se observan cristales angulares que corresponden al C_3S , así como cristales estriados e irregulares que corresponden al C_2S , siendo esta la fase mayoritaria. Entre los cristales de ambas fases se observa la fase intersticial de color blanco que corresponde al C_3A , C_{12}A_7 y C_4AF .

El contenido en belita es abundante respecto al de alita, y no se observa cal libre, lo que confirma que se trata de un clinker belítico con un grado de saturación de la cal bajo. La morfología de la belita (comúnmente conocida como dedo de guante) indica que el enfriamiento del clinker desde la forma polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$ del C_2S ha sido lento [43].

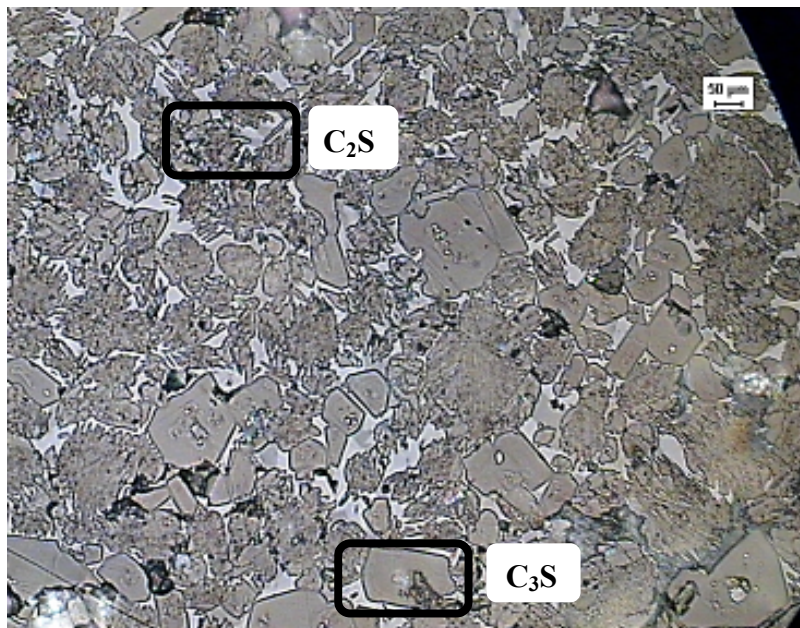


Figura VI.B.2.6. Micrografía realizada mediante microscopía óptica de luz polarizada del clinker belítico mineralizado industrial.

En la Figura VI.B.2.7 se observa una micrografía obtenida mediante BSEM del clínker belítico mineralizado industrial. En esta micrografía se distinguen de nuevo una gran cantidad de cristales belíticos estriados, así como alitas poliédricas y una proporción de fase intersticial que se puede clasificar como normal.

Según las estrías de los cristales se establecen tres clasificaciones para el C_2S [43,44].

- Belita I: se caracteriza por la aparición en su superficie de estrías en series dobles. El tono de las estrías es más oscuro que el resto de la masa, y se asocia a la segregación durante el enfriamiento del óxido de hierro que contiene en disolución la forma α del C_2S . Por tanto, la presencia de estas estrías es un indicativo de la transformación polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$ del C_2S .
- Belita II: presenta un solo tipo de estrías y se asocia con la transformación polimórfica $\alpha' \rightarrow \beta$ del C_2S .
- Belita III: se caracteriza por la ausencia de estrías, típico de belitas formadas a muy baja temperatura.

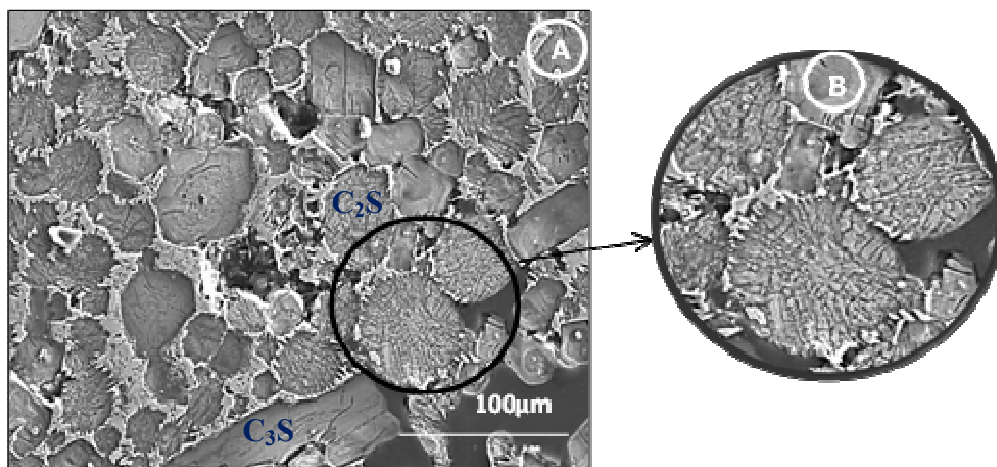


Figura VI.B.2.7. A) Micrografía realizada mediante BSEM del clínker belítico industrial. B) Región ampliada

En la Figura VI.B.2.7 se distinguen series dobles de estrías, más oscuras que el resto de la masa, por lo que la belita presente en el clínker belítico industrial se entiende que es de tipo I. Teniendo en cuenta que la forma polimórfica α del C_2S se forma a altas temperaturas (1420 °C), todo parece indicar que el par mineralizador ha estabilizado este polimorfo a temperaturas inferiores a 1420 °C.

Posteriormente, se llevó a cabo un “mapping” sobre la imagen de la Figura VI.B.2.8, de forma que esta sirvió como referencia composicional sobre la que se seleccionaron los elementos principales. Aunque los resultados obtenidos son solo aproximados pueden aportar una idea orientativa en torno a la distribución de cada uno de los elementos presentes en el clínker. En general, la identificación de cada uno de los elementos resultó ser la esperada, observándose en la fase intersticial la presencia de Al, Fe, F y S. Es importante destacar que en la misma región de la micrografía se detecta la existencia conjunta de azufre y potasio, lo que evidencia la presencia de langbeinita en el clínker.

Antes de finalizar este apartado, y una vez concluido el análisis del clínker belítico mineralizado industrial, es importante destacar que en la prueba industrial no hubo que destacar ningún tipo de incidencia que impidiera la correcta elaboración del clínker, comprobando de esta forma que los análisis realizados en el laboratorio, correspondientes al Apartado A de este capítulo, son reproducibles a escala industrial. Una vez caracterizado el clínker belítico industrial se procedió a la elaboración del cemento híbrido “belítico-alcálico”. Los análisis realizados y los resultados obtenidos se indican a continuación.

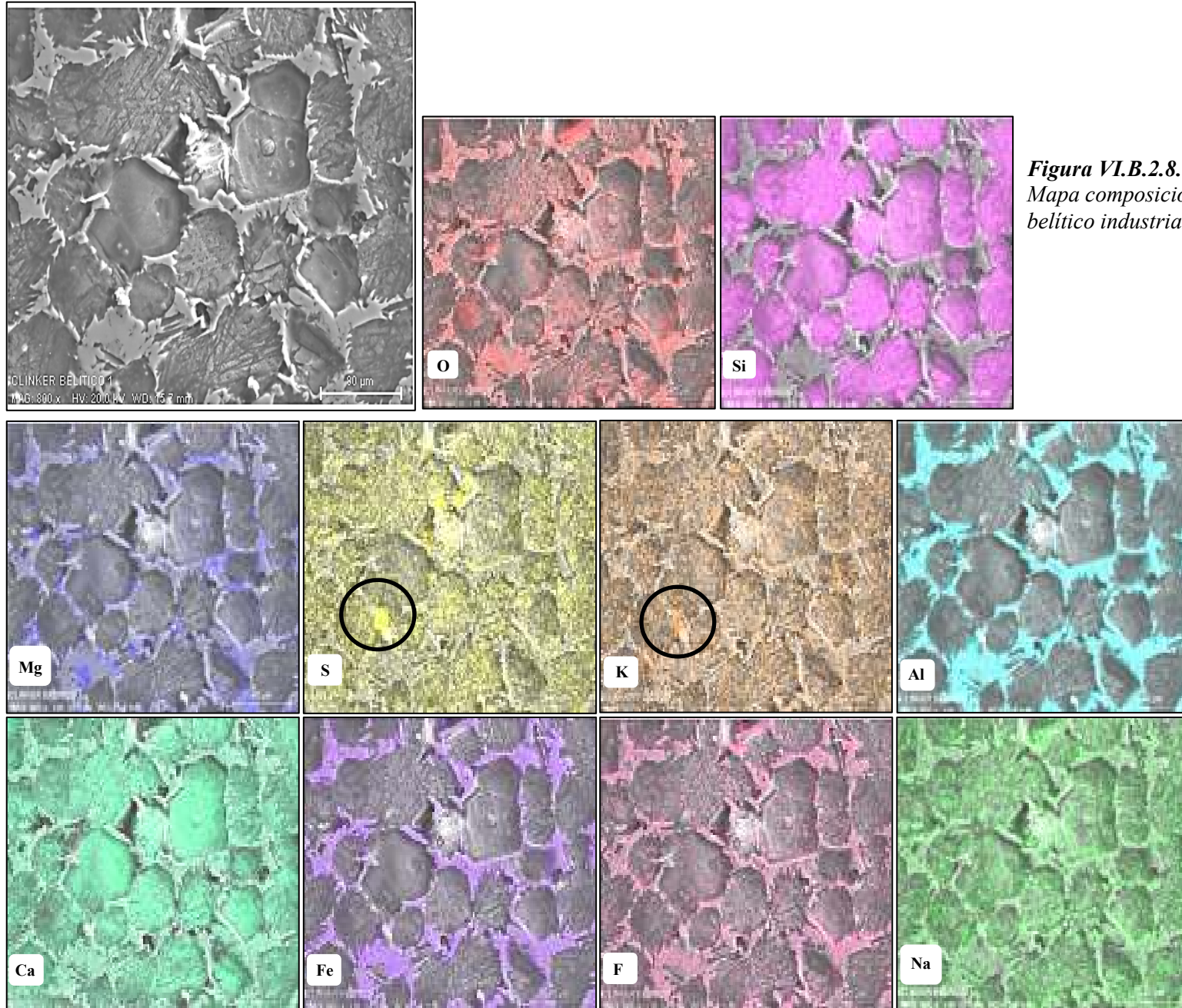


Figura VI.B.2.8.
Mapa composicional del clinker belítico industrial

VI. PARTE C

FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO
“BELÍTICO ALCALINO”

VI.C.1. ELABORACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO-ALCALINO” A PARTIR DEL CLÍNKER BELÍTICO INDUSTRIAL

Antes de proceder con la fabricación a escala industrial de un cemento híbrido “belítico-alkalino”, y con el objetivo de analizar el comportamiento mecánico resistente del clinker belítico industrial, se dosificaron en el laboratorio una serie de cementos belíticos a partir del clinker, empleando yeso como regulador del fraguado. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

VI.C.1.1. Cementos belíticos mineralizados a partir del clinker belítico industrial

En la Tabla VI.C.1.1 se muestra la composición y la nomenclatura empleada en el diseño de los tres cementos belíticos sometidos a estudio en este apartado. El porcentaje de yeso incorporado a las mezclas fue de 2 %, 3 % y 4 % para los cementos B2, B3 y B4 respectivamente.

Tabla VI.C.1.1. Nomenclatura y composición de las mezclas analizadas.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Clinker (% en peso)</i>	<i>Yeso (% peso)</i>
B2	98.0	2.0
B3	97.0	3.0
B4	96.0	4.0

Una vez dosificadas cada una de las mezclas, estas se homogeneizaron durante una hora en una homogeneizadora para sólidos. Posteriormente, se molieron en un molino de bolas de laboratorio (capacidad óptima de molienda en torno a 10 kg-15 kg). El proceso de molienda se dio por concluido cuando aproximadamente el 100 % de las partículas presentaron un diámetro medio inferior a 45µm.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento calorimétrico de estos cementos belíticos mineralizados se llevó a cabo un estudio de hidratación mediante calorimetría de conducción isoterma. La relación agua / cemento empleada (0.27 en las tres mezclas) fue calculada mediante el ensayo de consistencia. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.C.1.1. En las curvas de velocidad de evolución de calor se distinguen diferencias calorimétricas en función del porcentaje de yeso que contiene el cemento. Así, las muestras que incorporan más cantidad de yeso en su composición presentan un mayor retraso en la cinética de hidratación (ver Figura VI.C.1.1A).

En los tres cementos belíticos analizados se observa que, después de un breve periodo de inducción, aparecen dos señales calorimétricas, una de mayor intensidad asociada a la precipitación de los productos de hidratación, gel C-S-H y portlandita; y otra menos intensa debida a la formación de fases AFm. En el cemento B2 la primera señal aparece en torno a 1.5 horas desde el inicio del ensayo, y es más intensa respecto al resto de las mezclas cementantes analizadas. En cuanto al calor total liberado se detecta que un aumento en la cantidad de yeso no implica necesariamente una menor liberación de calor (ver Figura VI.C.1.1B). Así, la muestra B4 (96 % clínter + 4 % yeso) libera 198 J/g tras 40 horas de hidratación.

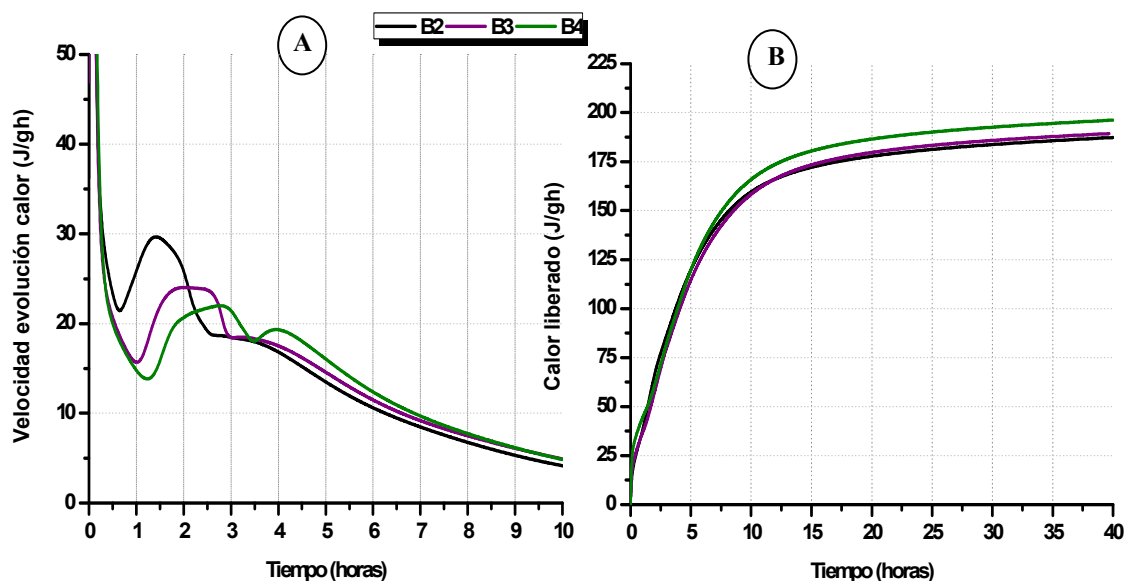


Figura VI.C.1.1. Calorimetrías de las mezclas cementantes (clínter + yeso) hidratadas con agua. **A)** Flujo de calor. **B)** Calor total liberado a 40 horas.

El estudio del comportamiento mecánico resistente de los cementos belíticos B2, B3 y B4 se llevó a cabo mediante la elaboración de probetas prismáticas (1x1x6 cm) de pasta. La relación agua / cemento fue la misma que la empleada en el estudio calorimétrico, es decir, 0.27 en los tres cementos analizados. En la Figura VI.C.1.2 se representan los resultados de resistencia mecánica a compresión obtenidos tras la hidratación de las pastas durante 2 y 28 días. A pesar de que el comportamiento mecánico de las pastas es prácticamente el mismo en los tres cementos belíticos analizados, la pasta B3 constituida por un 97 % de clínter belítico y un 3 % de yeso es la que presenta unos resultados mecánicos ligeramente superiores respecto al resto de las pastas analizadas. Por este motivo, se seleccionó esta dosificación para determinar las resistencias mecánicas en probetas de mortero de 4x4x16 cm.

Los morteros B3 se elaboraron empleando una relación arena / cemento 3:1 y una relación agua/cemento de 0.45. A pesar de que la normativa Europea establece que en la elaboración de morteros la relación agua/cemento debe ser 0.5 [45], en esta Tesis Doctoral, el criterio empleado en la preparación de morteros fue el de utilizar la relación agua/cemento necesaria según el ensayo de escurrimiento [46].

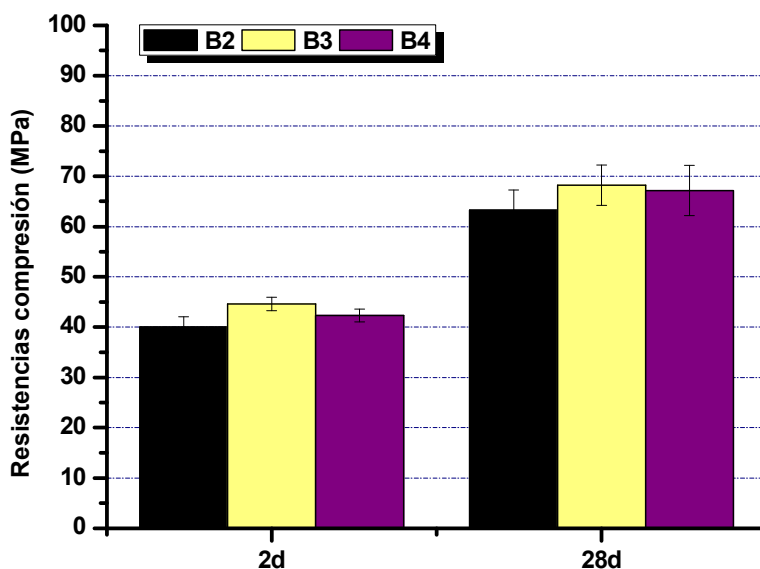


Figura VI.C.1.2. Resistencias mecánicas a compresión de pastas tras 2 y 28 días de hidratación.

El resultado de resistencia mecánica a compresión de los morteros obtenidos a 2 días de hidratación fue: 20.2 ± 0.58 MPa. Por tanto con esta mezcla cementante (97 % clinker + 3 % yeso) estaríamos hablando de un cemento belítico mineralizado que supera los 10MPa tras 2 días de hidratación, y que por lo tanto puede identificarse con diversas tipologías de cementos incluidos en la norma EN 197-1 [45] (ver Tabla VI.C.1.2).

Tabla VI.C.1.2. Resistencia a la compresión según la normativa EN 197-1.

	Resistencia inicial (MPa)		Resistencia normal (MPa)	
	2 días	7 días	28 días	
32.5 L ¹	-	≥12.0		
32.5 N ²	-	≥16.0	≥32.5	≤52.5
32.5 R ³	≥10.0	-		
42.5 L	-	≥16.0		
42.5 N	≥10.0	-	≥42.5	≤62.5
42.5 R	≥20.0	-		
52.5 L	≥10.0	-		
52.5 N	≥20.0	-	≥52.5	-
52.5 R	≥30.0	-		

¹⁾ Cemento de bajas resistencias. ²⁾ Cemento normal. ³⁾ Cemento resistente

Teniendo en cuenta que el objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral, y por lo tanto de este capítulo, era elaborar un cemento híbrido "belítico-alcálico" conteniendo cenizas volantes activadas alcalinamente, a continuación se presentan los resultados obtenidos tras la elaboración de mezclas cementantes en el laboratorio basadas en el clínter belítico mineralizado / cenizas volantes / yeso / activador alcalino.

VI.C.1.2. Análisis de la mezcla clínter belítico + ceniza + sulfato

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tras la incorporación de distintos porcentajes de yeso y Na_2SO_4 a la mezcla constituida por un 50 % de clínter belítico mineralizado y un 50 % de ceniza volante. La incorporación de yeso a la mezcla se llevó a cabo con el objetivo de que este sulfato pudiera actuar como regulador del fraguado. Así, mientras que el yeso regula el fraguado del cemento híbrido el Na_2SO_4 activa la fracción aluminosilicea de este material. La nomenclatura empleada y la dosificación de estos cementos híbridos se muestran en la Tabla VI.C.1.3.

Tabla VI.C.1.3. Nomenclatura empleada y dosificación de las mezclas clínter / ceniza / yeso / Na_2SO_4 .

<i>Mezcla</i>	<i>Materiales (% peso)</i>			
	Nomenclatura	Clínter	Ceniza	Yeso Na_2SO_4
4G	48	48	4.0	-
3G-1N	48	48	3.0	1.0
1.5G-2.5N	48	48	1.5	2.5
1G-3N	48	48	1.0	3.0
4N	48	48	-	4.0

Una vez dosificadas cada una de las mezclas, estas se homogeneizaron durante una hora en una homogeneizadora para sólidos. Posteriormente, se molieron en un molino de bolas de laboratorio hasta que aproximadamente el 100 % de las partículas presentaron un tamaño de partícula inferior a $45\mu\text{m}$.

La relación agua / cemento empleada durante el amasado de las pastas para proceder al estudio calorimétrico fue 0.3 en todas las mezclas. Los resultados calorimétricos obtenidos revelan que el periodo de inducción disminuye considerablemente según aumenta el contenido de sulfato de sodio en las mezclas.

La muestra que contiene un 4 % de Na_2SO_4 presenta el máximo de la señal calorimétrica asociada con el periodo de aceleración una vez transcurrida 1 hora desde el inicio del ensayo, sin embargo, en la mezcla cementante que contiene únicamente yeso, esta señal aparece tras 10 horas de hidratación (ver Figura VI.C.1.3). Por tanto todo parece indicar que la presencia de Na_2SO_4 en las mezclas acelera el proceso de hidratación. En todas las curvas calorimétricas aparecen dos señales, una asociada a la precipitación de los principales productos de hidratación (portlandita y gel C-S-H), y otra debida a la formación de fases AFm. La intensidad de ambas señales difiere en cada una de las mezclas cementantes analizadas, siendo la primera señal más intensa en las pastas con un mayor contenido en Na_2SO_4 .

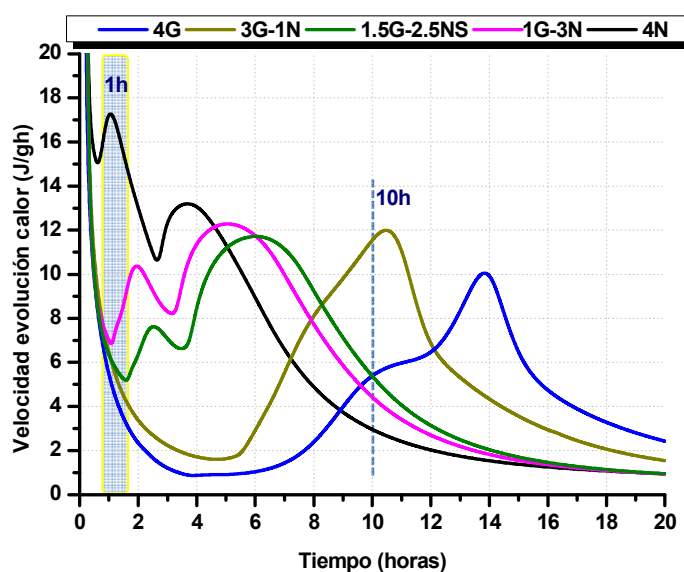


Figura VI.C.1.3. Velocidad de evolución de calor de los cementos híbridos.

En la Tabla VI.C.1.4 se muestran los resultados obtenidos tras determinar los tiempos de fraguado según la normativa EN 196-3 [47] en estos cementos híbridos. La relación agua / cemento empleada fue calculada mediante el ensayo de consistencia; 0.25 para las mezclas 4G, 3G-1N, y 0.27 para las muestras 1.5G-2.5N, 1G-3N y 4G. Se observa que los tiempos de fraguado son más cortos según aumenta el contenido de Na_2SO_4 en las mezclas cementantes. Sin embargo, es importante destacar que todos los cementos analizados cumplen con la normativa en cuanto a tiempos de fraguado se refiere.

Tabla VI.C.1.4. Tiempos de fraguado (min) de los cementos híbridos.

Fraguado (min)	Normativa EN 197-1	4G	3G-1N	1.5G-2.5N	1G-3N	4N
Inicio	>45	>360	360	150	96	46
Final	-	>360	>360	360	330	106

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras analizar el comportamiento mecánico resistente de los cementos híbridos. Para ello se elaboraron probetas prismáticas de mortero de 4x4x16 cm manteniendo una relación arena / cemento 3:1 y agua / cemento 0.45. Esta relación agua / cemento fue calculada mediante el ensayo de escurrimiento. En la Tabla VI.C.1.5 se presentan los resultados de resistencia mecánica obtenidos tras 2 y 28 días de hidratación, mientras que en la Figura VI.C.1.4 se representan las resistencias mecánicas a compresión de estos cementos híbridos.

Tabla VI.C.1.5. Resistencias mecánicas (MPa) correspondientes a los morteros elaborados a partir de los cementos híbridos.

Mezclas	2d		28d	
	Flexión	Compresión	Flexión	Compresión
4N	1.8±0.9	9.3±0.3	4.5±0.3	34.8±0.6
1G-3N	2.8±0.3	8.9±0.2	5.4±0.2	35.1±1.3
1.5G-2.5N	3.4±0.1	10.8±0.2	7.9±0.2	39.9±1.1
3G-1N	2.4±0.1	6.8±0.3	6.9±1.3	33.3±1.6
4G	1.9±0.2	5.5±0.2	6.3±0.7	23.0±2.3

Se observa que la mezcla **1.5G-2.5N** (48 % de clínker + 48 % de ceniza + 1.5 % de yeso + 2.5 % de Na_2SO_4), es la que mejor comportamiento mecánico resistente presenta ya que supera los 10 MPa tras 2 días de hidratación, y los 32.5 MPa a los 28 días. Por tanto según la normativa UNE-EN 197-1 el cemento híbrido “belítico-alcálico” podría clasificarse como un cemento 32.5N (ver Tabla VI.C.1.2).

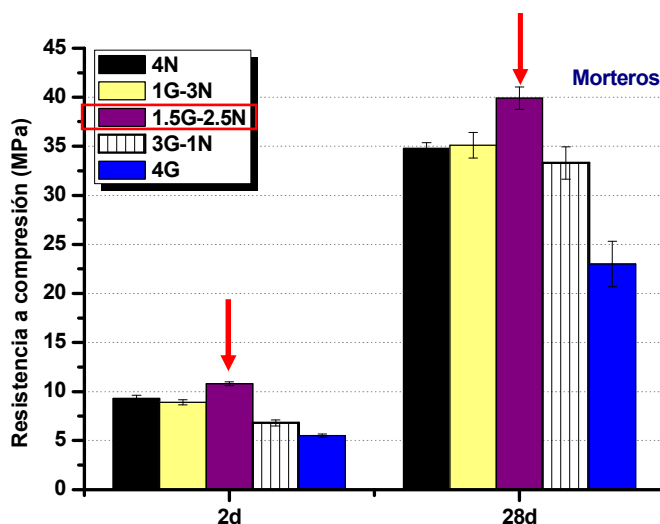


Figura VI.C.1.4. Resistencias mecánicas a compresión de morteros tras 2 y 28 días de hidratación.

Finalmente, se determinó el contenido total en sulfatos (en forma de SO_3) presentes en el cemento híbrido 1.5G-2.5N para saber si cumple con la normativa UNE-EN 196-2 [48]. El resultado obtenido (SO_3 : 3 %) indica que el cemento híbrido “belítico-alkalino” que contiene un 2.5 % de Na_2SO_4 y 1.5 % de yeso está dentro de la norma, ya que no supera el 4 % permitido, lo que aún deja margen de operación para incrementar el porcentaje de yeso o de Na_2SO_4 en caso de que se considere de interés.

Por tanto, el análisis de los resultados obtenidos en la mezcla cementante constituida por un 48 % de clínter belítico y un 48 % de ceniza volante indica que el mejor comportamiento mecánico resistente lo presenta la muestra compuesta por un **48 % de clínter belítico + 48 % de ceniza volante + 2.5 % de Na_2SO_4 + 1.5 % de yeso**. Debido a que cumple con la normativa en cuanto a tiempos de fraguado y contenido en SO_3 , esta mezcla cementante denominada “**Cemento híbrido belítico-alkalino**” fue la elegida para llevar a cabo los ensayos de laboratorio necesarios antes de proceder a la molienda a escala industrial.

El estudio del cemento híbrido “belítico alkalino” se realizó de forma comparativa con un cemento Pórtland comercial 32.5N/II BL proporcionado por CIMPOR. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

VI.C. 2. CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO HÍBRIDO “BELÍTICO-ALCALINO”

Tal y como se ha comentado anteriormente, en este Apartado se muestran los resultados obtenidos tras llevar a cabo la caracterización físico-química del cemento híbrido y su comportamiento mecánico. Antes de comenzar los ensayos se pesó la cantidad necesaria de los cuatro constituyentes del cemento híbrido (ceniza, clínter, yeso y Na_2SO_4) para obtener 50 Kg de cemento. Posteriormente, la mezcla cementante se molió en un molino de laboratorio hasta que aproximadamente el 100% de las partículas presentaron un tamaño inferior a 45 μm .

VI.C.2.1. Caracterización física. Determinación del tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula y análisis de la distribución granulométrica se llevó a cabo mediante granulometría de difracción por rayos láser. Los resultados obtenidos indican que en el cemento híbrido el 99 % de las partículas presentan un diámetro medio inferior a 45 μm , frente al 93 % en el caso del cemento de referencia 32.5N/II BL.

En este punto conviene tener en cuenta que en el cemento híbrido, a pesar de que el 99 % de las partículas presentan un diámetro medio inferior a 45 μm , esto no implica necesariamente que la energía de molienda sea superior respecto a la empleada durante la molienda del cemento de referencia. Esto se debe al menor contenido en clínker que presenta este cemento híbrido, y a que las cenizas volantes que lo componen presentan una buena molturabilidad.

En la Figura VI.C.2.1 se representa la distribución del tamaño de partícula de ambos cementos. Se observa que el cemento híbrido presenta un mayor porcentaje de partículas cuyo tamaño oscila entre 1-5 μm y 5-15 μm . Es decir, el cemento híbrido es más fino que el cemento comercial.

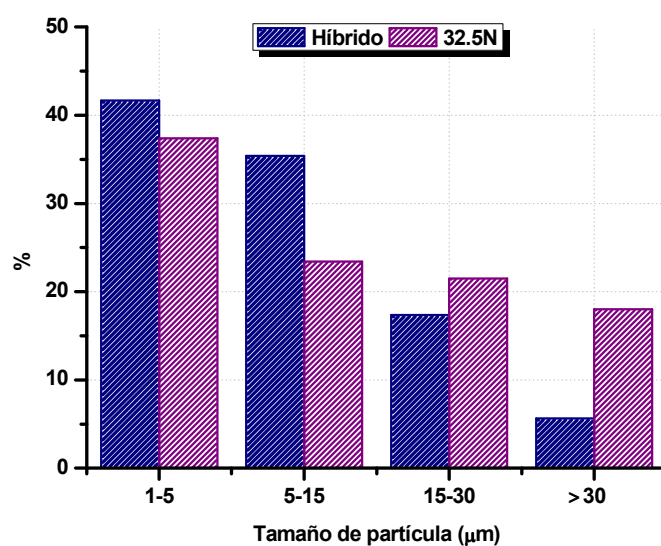


Figura VI.C.2.1. Distribución del tamaño de partícula del cemento híbrido y el cemento de referencia 32.5N/IIBL.

VI.C.2.2. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de ambos cementos se llevó a cabo mediante DRX aplicando el método de Rietveld. En la Tabla VI.C.2.1 se muestra el porcentaje de las fases mineralógicas presentes. Se observa que el cemento 32.5N/IIBL contiene un 31 % de calcita como adición, mientras que el cemento híbrido presenta un 48 % de fase amorfa debido a la presencia de ceniza volante y a la fracción amorfa del clínker. Respecto a los silicatos, el porcentaje de C_3S y C_2S varía considerablemente en ambos cementos siendo 4 veces superior el contenido de C_3S en el cemento 32.5N/IIBL.

Tabla VI.C.2.1. Porcentaje (% en peso) de fases mineralógicas presentes en ambos cementos.

Composición Mineralógica	Cem. híbrido	Cem. 32.5N/IIBL
C₃S	11.4	47.4
C₂S	19.7	10.4
C₃A	1.3	1.4
C₄AF	3.8	6.2
C₁₂A₇	1.1	--
Calcita	--	31
Cuarzo	6.3	0.9
Yeso	1.2	1.2
Basanita	--	1.4
Na₂SO₄	2.2	--
Mullita	4.8	--
Vidrio	48	--

VI.C.2.3. Fraguado y resistencias mecánicas

En la Tabla VI.C.2.2 se muestran los resultados obtenidos tras analizar los tiempos de fraguado correspondientes al cemento 32.5N y al cemento híbrido. La relación agua/cemento empleada en la determinación del tiempo de fraguado fue calculada mediante el ensayo de consistencia [47]. Por tanto la relación agua / cemento fue de 0.27 para el cemento 32.5N, y 0.29 para el cemento híbrido. Los resultados de tiempo de fraguado obtenidos indican que ambos cementos cumplen con la normativa.

Tabla VI.C.2.2. Tiempos de fraguado (min) correspondientes al cemento híbrido y el cemento 32.5N/IIBL.

Fraguado (min)	Normativa EN 197-1	32.5N	Híbrido
Inicio	>75	145	83
Final	-	185	193

Es importante destacar que los tiempos de fraguado del cemento híbrido son más cortos que los obtenidos anteriormente en el análisis de la mezcla denominada 1.5G-2.5N (ver VI.C1.4 Apartado VI.C.1.2). Esto puede deberse a que a pesar de ambas mezclas presentan la misma composición, la dosificación de cada una de ellas se llevó a cabo de forma independiente y en cantidades diferentes (6 Kg frente a 50 Kg), afectando este hecho al proceso de molienda, y por consiguiente al tamaño de partícula.

Para conocer el comportamiento mecánico resistente de ambos cementos se elaboraron probetas prismáticas de mortero (4x4x16 cm) empleando una relación arena / cemento 3:1, y una relación agua/cemento de 0.5 para el caso del cemento 32.5N/IIBL y 0.45 para el cemento híbrido. En ambos cementos, la relación agua / cemento empleada fue calculada previamente mediante el ensayo de escurrimiento. Las resistencias mecánicas se determinaron tras 2, 7, 28, 90 y 180 días de hidratación. En la Figura VI.C.2.3 se representan los datos de resistencia mecánica a compresión. Se observa que a pesar de que el cemento híbrido presenta unas resistencias mecánicas iniciales más bajas que el cemento 32.5N/IIBL, ambos cementos superan los 32.5 MPa a 28 días de hidratación. Es importante destacar que tras 90 y 180 días de hidratación el comportamiento mecánico del cemento híbrido “belítico alcalino” mejora considerablemente. El cemento de referencia sin embargo, muestra a 90 días valores de resistencia mecánica similares a los observados tras 28 días de hidratación.

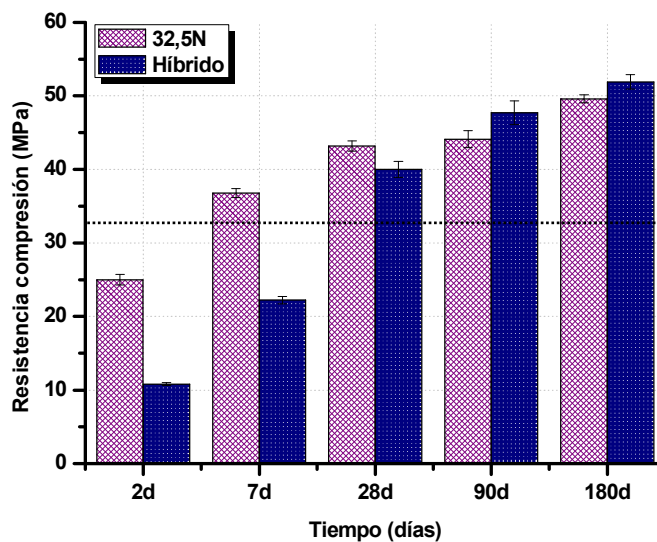


Figura VI.C.2.3. Resistencias a compresión de ambos cementos en mortero.

Con el objetivo de profundizar en el análisis de los mecanismos y los productos de hidratación que precipitan en este nuevo sistema cementante, se llevó a cabo la caracterización mineralógica, morfológica y micro estructural de las pastas de cemento híbrido “belítico-alcalino”. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

VI.C.3. PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO HÍBRIDO "BELÍTICO-ALCALINO"

VI.C.3.1. Caracterización mineralógica

En la Figura VI.C.3.1 se muestran los resultados obtenidos tras analizar mediante DRX las pastas de cemento híbrido a 2, 7, 28 y 180 días de hidratación. En todas las pastas se detecta la presencia de un halo asociado a la fracción vítrea de la ceniza volante y a la existencia de un gel cementante. Del mismo modo se observa que las líneas de difracción relacionadas con la belita disminuyen considerablemente según avanza el tiempo de hidratación. En todas las pastas se observan líneas de difracción asociadas al cuarzo y la calcita. A 2 y 7 días destaca la presencia de etringita como producto cristalino de hidratación. Mientras que a 28 y 180 días se observan líneas de difracción relacionadas con la vaterita.

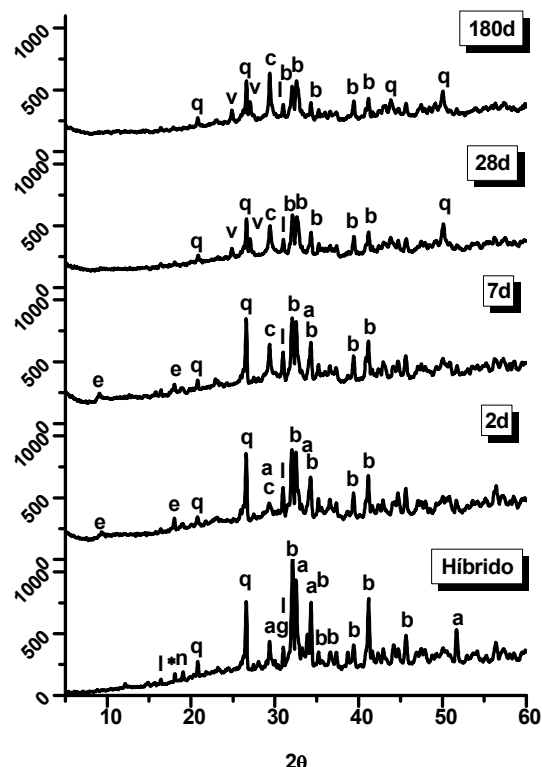


Figura VI.C.3.1. Difractogramas del cemento híbrido anhidro y las pastas tras 2, 7, 28 y 180 días de hidratación. Leyenda: b: C_2S ; a: C_3S ; q: cuarzo; g: yeso; l: mullita; n: Na_2SO_4 ; e: etringita; c: calcita; *: $C_{12}A_7$; v: vaterita.

VI.C.3.2. Estudio por Resonancia Magnética Nuclear

Es conocido que durante el proceso de hidratación del cemento se originan cambios importantes en los espectros de ^{29}Si RMN MAS y ^{27}Al RMN MAS. Estas modificaciones son consecuencia del progreso de la hidratación, y se manifiestan con una disminución de la señal asociada al material anhidro y la aparición de señales nuevas.

En la Figura VI.C.3.2 se presentan los espectros de ^{29}Si RMN MAS y ^{27}Al RMN MAS correspondientes al cemento anhidro y a las pastas tras 28 días y 180 días de hidratación. Se observa que, efectivamente, en las pastas de cemento, la señal correspondiente al anhidro es menos intensa y además aparecen nuevas señales. Estas señales, anchas y poco definidas, sugieren la posibilidad de estar constituidas por la mezcla de distintos componentes.

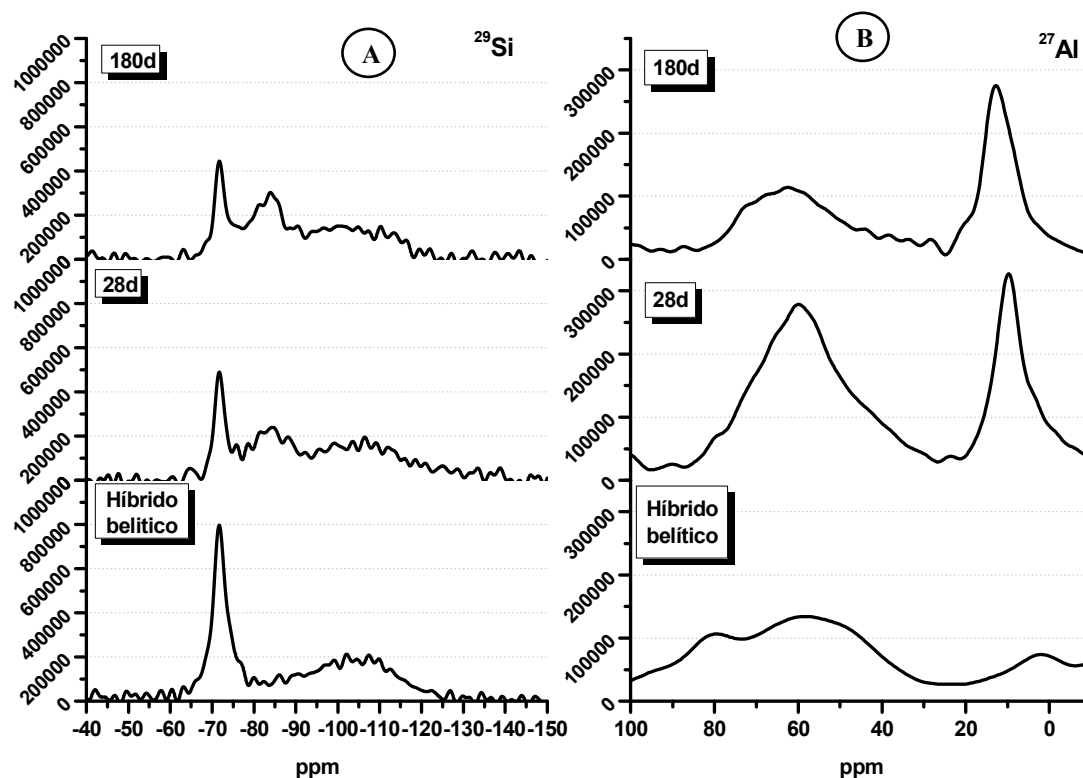


Figura VI.C.3.2. Espectros de RMN del cemento híbrido belítico anhidro y las pastas tras 28 y 180 días de hidratación. **A)** Espectros ^{29}Si RMN MAS. **B)** Espectros ^{27}Al RMN MAS.

Por tanto, con el objetivo de estudiar en profundidad los espectros de ^{29}Si RMN MAS y ^{27}Al RMN MAS se llevó a cabo la deconvolución de los mismos a través de los softwares OriginPro 9 y MestReNova, considerando gaussiana las señales identificadas en los espectros de ^{27}Al RMN MAS, y manteniendo una relación L/G de 0.5 en los espectros de ^{29}Si RMN MAS.

En la Figura VI.C.3.3 se presenta la deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN MAS correspondientes al cemento híbrido y las pastas, mientras que en la Tabla VI.C.3.1 se muestran los desplazamientos químicos y el área correspondiente a cada una de las señales identificadas en los espectros analizados. Es importante destacar que la identificación de las señales es un proceso complejo, ya que las posiciones de las distintas unidades $Q^n(\text{mAl})$ pueden solaparse entre sí.

Respecto al cemento anhidro, en la fracción del clínker se observa una señal estrecha alrededor de -71 ppm debida a la belita, y un conjunto de señales más anchas relacionadas con la alita. Estas señales se asocian con las unidades Q^0 del C_2S y C_3S respectivamente [49]. La zona del espectro comprendida entre -85 ppm y -120/-130 ppm se asocia con la fracción del cemento correspondiente a la ceniza volante. La deconvolución de esta área del espectro revela la presencia de once componentes [8-11]. El número y la posición de estas señales se ha estimado mediante el análisis de la segunda derivada del espectro de ^{29}Si RMN correspondiente a la ceniza, tal y como aparece en el Apartado A del presente capítulo. Las señales situadas entre -85 ppm y -108 ppm de la ceniza se asocian a unidades $Q^4(\text{mAl})$ (ver Figura VI.C.3.3 y Tabla VI.C.3.1). Estas señales tienden a desaparecer en los espectros de las pastas a 28 y 180 días de hidratación, y por tanto se asocian a la fase vítrea de la ceniza volante. Sin embargo, las señales que aparecen a valores superiores a -109 ppm prácticamente no cambian durante la hidratación del cemento, por tanto se asocian a unidades $Q^4(0\text{Al})$ de diferentes formas cristalinas de la sílice (ver Figura VI.C.3.3).

En los espectros de las pastas tras 28 y 180 días de hidratación se observa como disminuye la intensidad de las unidades Q^0 y $Q^4(\text{mAl})$, asociadas respectivamente, a la fracción del clínker y de la ceniza volante que permanece sin reaccionar. Este hecho es más evidente en las pastas hidratadas tras 28 días. Sin embargo, entre 28 y 180 días de hidratación, a pesar de que el porcentaje de las señales asociadas a las fases anhidras también disminuye, este hecho no es tan significativo como en el caso anterior.

En lo que respecta a la asignación de las señales nuevas que aparecen en las pastas tras 28 y 180 días de hidratación, es importante tener en cuenta que este proceso es complicado, ya que puede haber solapamiento entre las distintas unidades del gel. En estos sistemas tan complejos una señal puede ser asignada a distintas unidades del gel, como ocurre con la señal situada a -85 ppm. Esta señal puede corresponder a un Q^2 en un gel C-S-H, un $Q^3(3Al)$ de un C-A-S-H o un $Q^4(4Al)$ de un gel N-A-S-H [50-57]. No obstante, en la asignación realizada en este trabajo se han tenido en cuenta diferentes referencias bibliográficas, así como los resultados obtenidos por otras técnicas complementarias (^{27}Al RMN MAS y BSEM/EDX).

Siguiendo estos criterios, las señales que aparecen en las pastas a -78.8/-79.0 ppm se asocian a unidades Q^1 del gel C-S-H. Del mismo modo, las señales situadas a -81.6/-81.3 ppm y entre -84.6/-83.8 ppm se asocian a unidades $Q^2(1Al)$ y $Q^2(0Al)$ de geles tipo C-(A)-S-H. En este punto conviene recordar que el gel C-S-H es el principal producto de reacción que precipita tras la hidratación de un cemento Pórtland ordinario, (unidades Q^1 y Q^2 , ver Figura VI.C.3.3, gel C-S-H). La incorporación de aluminio, en posiciones de puente tetraédrico en la estructura del gel C-S-H, da lugar a unidades $Q^2(1Al)$, y por consiguiente la formación de geles C-(A)-S-H. Ambos geles precipitan como consecuencia de la hidratación de la fracción del cemento correspondiente al clínker belítico mineralizado.

En sistemas cementantes donde el contenido de calcio es muy bajo (como es el caso de la activación alcalina de cenizas volantes) se forman geles de aluminosilicato alcalino hidratado (geles N-A-S-H y/o K-N-S-H en función del álcali presente). Estos geles presentan una estructura tridimensional formada por unidades $Q^4(mAl)$, y constituyen el principal producto de hidratación en la activación alcalina de cenizas volantes. Según este criterio, las señales situadas en torno a -88.5 ppm, -92.2 ppm, -95.7 ppm, -101.0 ppm y -106.4 ppm en los espectros del cemento híbrido a 28 y 180 días podrían asociarse con las unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ y $Q^4(0Al)$ respectivamente de un gel N-A-S-H [58]. Este gel cementante, de características tridimensionales, precipita como consecuencia de la activación alcalina de la ceniza volante que forma parte del cemento híbrido "belítico-alcalino" (ver estructura del gel en la Figura VI.C.3.3). No obstante en estos sistemas tan complejos, es importante tener en cuenta que a menudo la presencia de calcio en los geles N-A-S-H conlleva un reemplazo parcial del sodio por calcio, provocando a su vez la formación de geles tipo N-(C)-A-S-H [59-62], lo que ocasiona ligeros desplazamientos en las posiciones de las señales. De esta forma, la incorporación de calcio a estos geles justificaría las fluctuaciones observadas en las posiciones de las señales de los espectros obtenidos a 28 y 180 días, además de la propia evolución de los geles hacia la precipitación de un gel tipo C-(N)-A-S-H como se comenta a continuación.

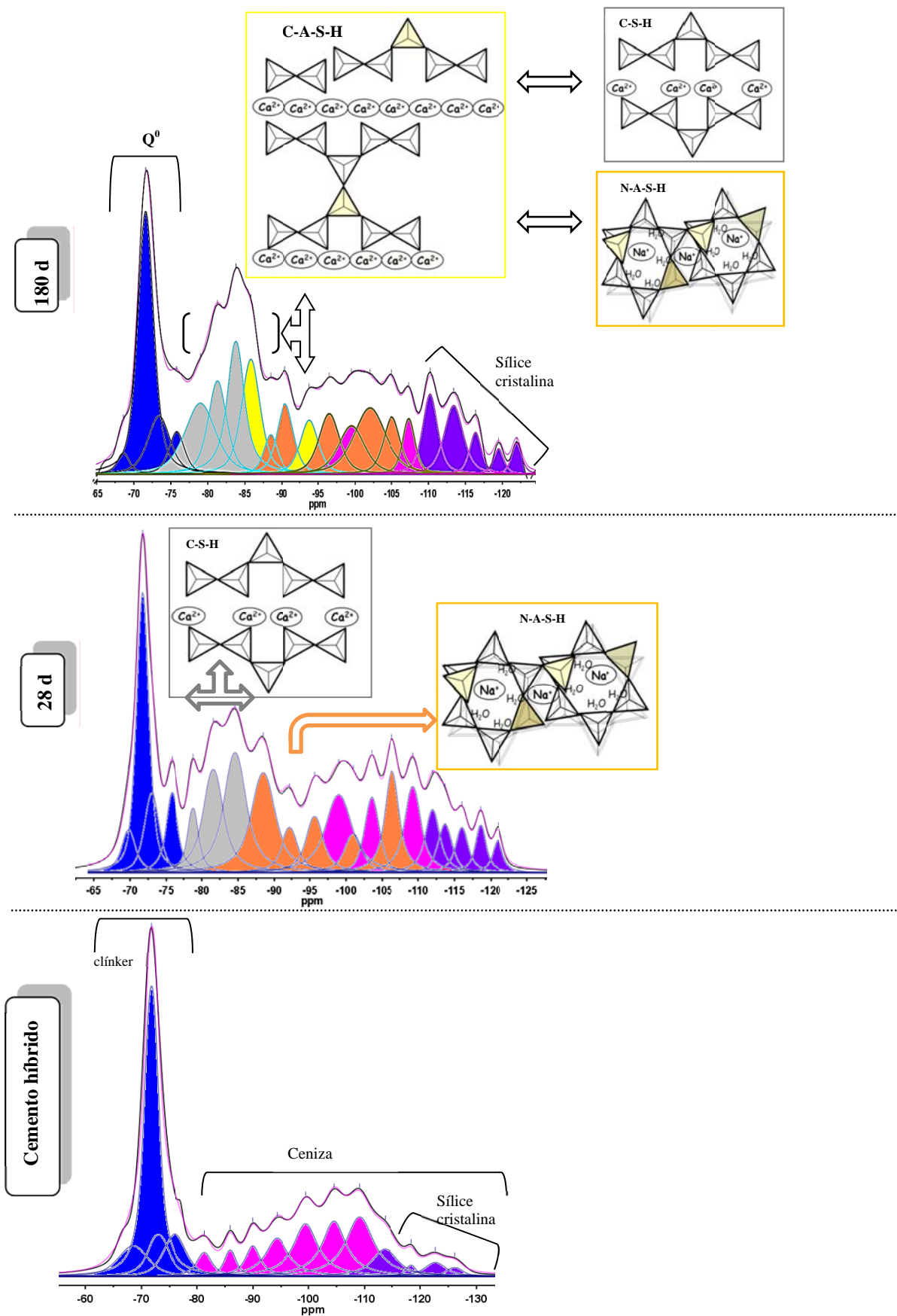


Figura VI.C.3.3. Espectros ^{29}Si RMN MAS del cemento híbrido y las pastas a 28 días y 180 días.

Tabla VI.C3.1. Desplazamientos químicos (ppm) registrados en el cemento híbrido y las pastas a 28 días y 180 días de hidratación.

Asignación	anhidro		28d		180d	
	δ (ppm)	% Área	δ (ppm)	% Área	δ (ppm)	% Área
Q ⁰ C ₃ S	-68.5	5.6	-69.8	2.2	-68.6	1.04
Q ⁰ C ₂ S	-71.7	27.5	-71.4	14.0	-71.6	15.0
Q ⁰ C ₃ S	-73.0	5.6	-73.0	5.1	-73.0	4.7
Q ⁰ C ₃ S	-76.0	6.0	-75.8	3.0	-75.8	2.4
Q¹ C-S-H	-	-	-78.8	3.0	-79.0	8.0
ceniza / Q ² (1Al)	-81.3	2.5	-81.6	8.0	-81.3	6.2
Q²(0Al)	-	-	-84.6	10.0	-83.8	9.0
ceniza / Q ³ (3Al)	-85.9	2.2	-	-	-85.8	7.7
ceniza / Q ⁴ (4Al)	-89.9	3.3	-88.5	8.7	-88.5	2.0
Q⁴(3Al)	-	-	-92.2	3.2	-90.5	4.3
ceniza / Q ³ (1Al)	-94.3	6.6	-	-	-93.8	3.5
Q⁴(2Al)	-	-	-95.7	4.4	-96.5	4.5
ceniza / Q ⁴ (mAl)	-99.4	9.6	-99.0	8.3	-99.5	4.5
Q⁴(1Al)	-	-	-101.0	1.4	-102.0	7.1
ceniza / Q ⁴ (mAl)	-104.5	9.9	-103.6	5.0	-	-
Q⁴(0Al)	-	-	-106.4	5.3	-105.0	3.5
ceniza / Q ⁴ (mAl)	-109.1	12.1	-109.3	5.4	-107.3	2.4
	-	-	-112.0	3.7	-110.2	4.3
S. cristalina	-113.6	5.1	-113.7	2.8	-113.0	4.7
	-	-	-116.0	1.8	-116.3	1.8
S. cristalina	-118.4	0.7	-118.6	2.1	-119.5	1.0
S. cristalina	-122.7	2.1	-121.0	1.85	-121.5	1.1
S. cristalina	-126.1	0.9	-	-	-	-

En las pastas hidratadas tras 180 días de hidratación se detectan dos nuevas señales en torno a -93.8 ppm y -85.8 ppm. Estas señales se asocian a la presencia de unidades Q³ (mAl). La presencia de estas señales se puede justificar en base a dos tipos de mecanismos que se describen a continuación.

- La incorporación de aluminio en el gel C-(A)-S-H observado a 28 días de hidratación. Es bien sabido que la presencia de aluminio en el gel, en posición de puente tetraédrico, puede favorecer las uniones puntuales entre cadenas lineales. Esto estimula la formación de estructuras planas (2D) de silicatos laminares que dan lugar a la presencia de unidades Q³(1Al), en torno a -92/-94 ppm, correspondientes a un gel tipo C-A-S-H. Sin embargo, debido a que la sustitución de silicio por aluminio genera un déficit de carga en la estructura del gel, la incorporación de cationes Na⁺ se encuentra favorecida, compensado así el balance de carga producido por dicha sustitución [63-65]. De hecho, es posible que el sodio reemplace al calcio en la estructura del gel C-A-S-H, favoreciendo así la precipitación de geles tipo C-(N)-A-S-H [59-62].

- La depolimerización del gel N-A-S-H detectado anteriormente en las pastas a 28 días de hidratación. La presencia de calcio en el medio tiende a desestabilizar el gel N-A-S-H, ya que los enlaces Si-O-Al se rompen por la influencia polarizante de Ca^{2+} para formar enlaces Si-O-Ca. Esto implica una disminución en el porcentaje de unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$ y $\text{Q}^4(3\text{Al})$, lo cual puede dar lugar a la presencia de unidades $\text{Q}^3(4\text{Al})$. Este aluminio que se pierde de la estructura 3D del gel N-A-S-H, si bien puede incorporarse al gel C-S-H, también tiende a reaccionar con el calcio para formar productos secundarios de hidratación, tipo AFm o AFt. Los espectros de ^{27}Al RMN MAS que se muestran a continuación sostienen esta teoría, ya que se observa la presencia de fases tipo AFt y AFm poco cristalinas, y por consiguientes no detectadas anteriormente a través de DRX.

Por tanto en esta memoria de investigación, los resultados obtenidos tras analizar los espectros de ^{29}Si RMN MAS tras 28 días y 180 días de hidratación indican la posibilidad de que coexistan, como productos de hidratación, una mezcla de geles cementantes de diversa índole, C-(A)-S-H, N-(C)-A-S-H y C-(N)-A-S-H (ver Figura VI.C.3.3). Esto es posible debido a las características del sistema, ya que está constituido por un 48 % de clínker, un 48 % de ceniza volante, 1.5 % de yeso y 2.5 % de Na_2SO_4 . Por consiguiente, el gel cementante que precipita durante la hidratación del cemento híbrido "belítico-alcalino" es en realidad una mezcla de geles que interactúan entre sí, y evolucionan con el tiempo hacia la precipitación de un gel de características similares al gel C-(N)-A-S-H.

En la Figura VI.C.3.4 se representa el sumatorio de las áreas correspondientes a las distintas unidades Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 obtenidas tras el proceso de deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN MAS. Se observa que el sumatorio de las unidades Q^1+Q^2 (asociadas a un gel C-(A)-S-H) aumenta tras 180 días de hidratación. Sin embargo, el sumatorio de las unidades Q^4 correspondientes a un gel N-A-S-H disminuye a esta misma edad de ensayo. Es importante destacar que la presencia de unidades Q^3 en las pastas de 180 días supone un incremento en la suma total de unidades $\text{Q}^1+\text{Q}^2+\text{Q}^3$ asociadas con la precipitación de un gel C-A-S-H. Esto sugiere de nuevo una evolución en el tiempo de los geles cementantes que precipitan como consecuencia de la hidratación del cemento híbrido "belítico-alcalino". Es importante destacar que las modificaciones observadas en la composición química de los geles cementantes no comprometen en ningún momento el desarrollo mecánico resistente en pastas (ver Figura VI.C.3.4), ni en morteros (ver Figura VI.C.2.3).

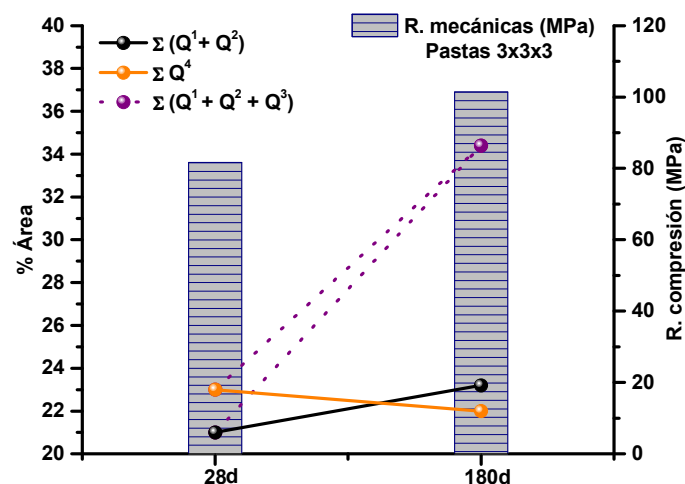


Figura VI.C.3.4. Representación conjunta del sumatorio de las áreas correspondientes a las unidades Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 de los espectros de ^{29}Si RMN MAS de las pastas a 28 días y 180 días de hidratación, y resistencias a compresión de pastas de 3x3x3 cm.

Si ahora se centra la atención sobre los espectros de ^{27}Al RMN MAS del cemento híbrido belítico alcalino y las pastas a 28 y 180 días de hidratación (ver Figura VI.C.3.5), el análisis de la componente tetraédrica de aluminio revela que, en las pastas hidratadas a 28 días, la intensidad de la señal de +80.4 ppm asociada con los aluminatos cálcicos del clínker apenas se detecta, desapareciendo casi por completo tras 180 días de hidratación. En las pastas de cemento, la señal asociada con la componente tetraédrica de la ceniza volante (+59.4 ppm) disminuye en intensidad y se encuentra desplazada, observando así la presencia de distintas señales en torno a + 57/ +68 ppm, lo que sugiere que parte del aluminio ha pasado a formar parte de un gel o mezcla de geles, estando así rodeado por dos, tres y cuatro átomos de silicio, lo cual de nuevo evidencia la presencia de estructuras complejas constituidas por una mezcla de geles cementantes de características muy diversas.

Respecto al estudio del aluminio octaédrico, en las pastas hidratadas a 28 días se detectan una serie de señales en torno a 12.1 ppm, 9.4 ppm y 3.8 ppm asociadas a la presencia de etringita ($\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), monosulfoaluminato de calcio ($\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{12}$) y tercer aluminato respectivamente [41,66,67]. Tras 180 días de hidratación de nuevo se identifican las señales asociadas con la etringita y el tercer aluminato, y además aparece una nueva señal a 8.4 ppm relacionada con la presencia de monocarboaluminato de calcio ($\text{C}_4\text{A}\hat{\text{C}}\text{H}_{11}$) en estas pastas (ver Figura VI.C.3.5). Estos productos de hidratación no se detectaron anteriormente mediante DRX. Por tanto, es importante destacar que la técnica de RMN-MAS presenta una elevada sensibilidad para los núcleos de ^{27}Al , lo que permite identificar compuestos que por su pequeña cantidad o bajo grado de cristalinidad son difíciles de identificar mediante otras técnicas, como DRX.

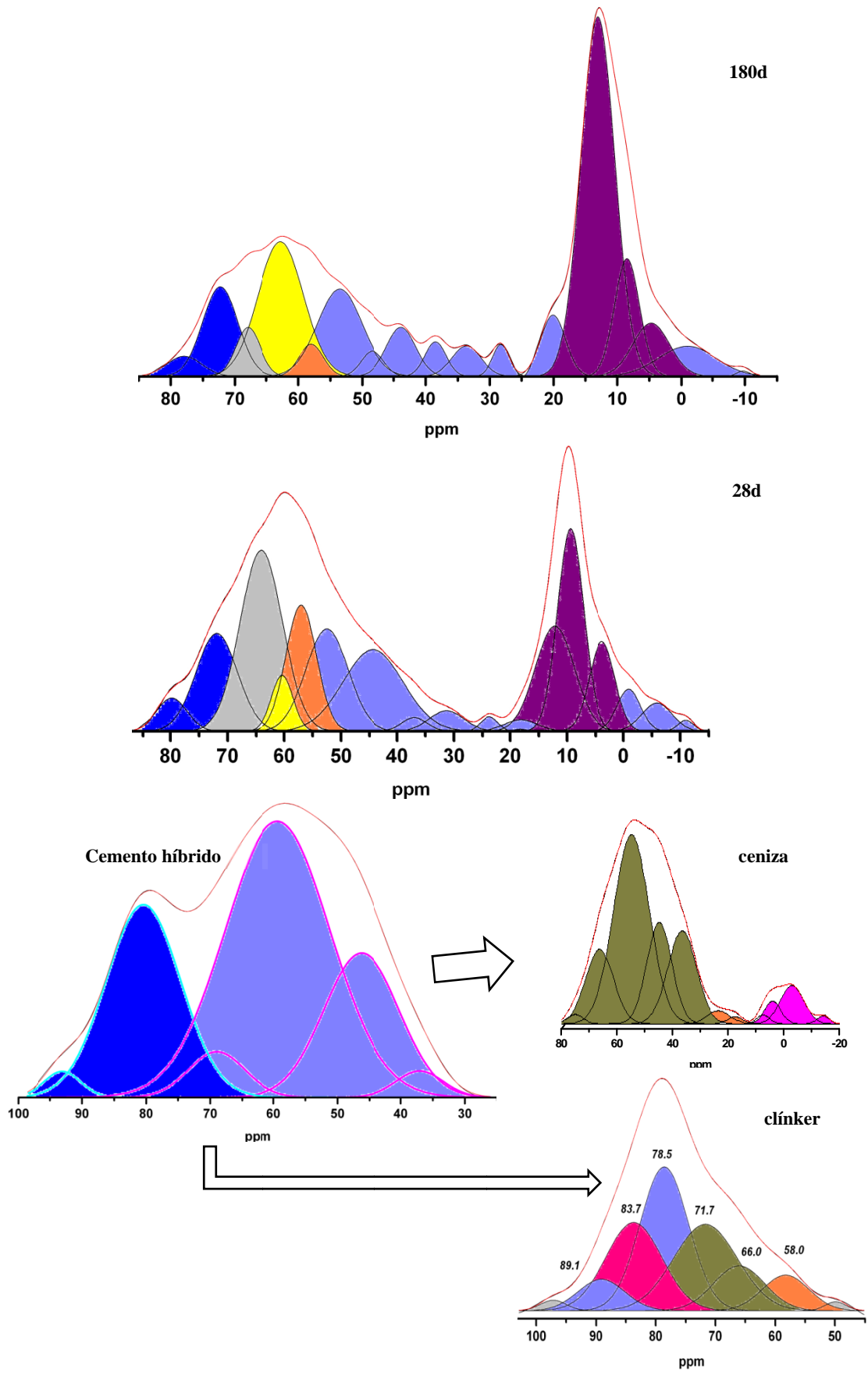


Figura VI.C.3.5. Espectros ^{27}Al RMN MAS del cemento híbrido anhidro y las pastas tras 28 días y 180 días de hidratación.

En la Tabla VI.C.3.2 se muestran los desplazamientos químicos y el área correspondiente a cada una de las señales identificadas tras la deconvolución de los espectros de ^{27}Al RMN MAS. A 180 días de hidratación se observa que el área de las señales asociadas con la presencia de un gel C-(A)-S-H (+ 64 / + 68 ppm) y un gel N-A-S-H (+ 57/ + 58 ppm) disminuye respecto a los datos obtenidos tras 28 días de hidratación. Sin embargo, el área correspondiente a la señal situada en torno a + 60/ +62 ppm, asociada a un gel C-A-S-H, aumenta considerablemente tras 180 días de hidratación (ver Figura VI.C.3.6). Estos resultados corroboran los datos obtenidos tras el análisis de los espectros de ^{29}Si RMN MAS, de forma que el gel cementante que precipita durante la hidratación del cemento híbrido “belítico-alcálico” es en realidad una mezcla de geles que interactúan entre sí, y evolucionan con el tiempo hacia la precipitación de un gel de características similares al gel C-(N)-A-S-H.

Tabla VI.C3.2. Desplazamientos químicos (ppm) registrados en el cemento híbrido y las pastas a 28 días y 180 días de hidratación.

Asignación	anhidro		28d		180d	
	δ (ppm)	% Área	δ (ppm)	% Área	δ (ppm)	% Área
Clínker	93.0	1.6	-	-	-	-
Clínker	80.4	24.3	79.8	2.4	77.9	1.7
Clínker	-	-	72.0	9.5	72.2	7.8
Clínker/ C-(A)-S-H	68.9	4.3	-	-	67.9	3.0
C-(A)-S-H	-	-	64.0	18.0	-	-
C-A-S-H	-	-	60.4	2.8	62.8	15.2
Ceniza	59.4	49.1	-	-	-	-
N-A-S-H	-	-	57.0	9.0	58.0	2.0
Ceniza	-	-	52.4	10.1	53.5	9.6
Ceniza	-	-	-	-	48.4	1.4
Ceniza	46.2	18.5	-	-	-	-
Ceniza	-	-	44.3	11.7	43.9	3.5
Ceniza	37.0	2.1	37	0.8	38.5	1.8
Ceniza	-	-	31.3	1.7	33.6	2.1
Ceniza	-	-	23.7	0.6	28.2	1.3
Ceniza	-	-	-	-	20.0	3.7
Ceniza	-	-	18.13	0.9	-	-
$\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	-	-	12.1	9.6	13.0	30.2
$\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{12}$	-	-	9.4	12.5	-	-
$\text{C}_4\text{A}\hat{\text{C}}\text{H}_{11}$	-	-	-	-	8.4	7.2
TAH	-	-	3.8	5.4	4.7	7.2
Ceniza	-	-	-0.9	2.3	-0.9	4.2
Ceniza	-	-	-5.9	2.0	-	-
Ceniza	-	-	-10.9	0.4	-9.7	0.2

En la Figura VI.C.3.6B se representa el sumatorio del aluminio tetraédrico asociado a cada uno de los geles identificados (C-(A)-S-H, C-(N)-A-S-H y N-(C)-A-S-H), así como el sumatorio del aluminio octaédrico correspondiente a los productos secundarios de hidratación ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$, $C_4A\hat{S}H_{12}$, $C_4A\hat{C}H_{11}$, TAH). La evolución de los geles cementantes hacia un único gel implica que parte del aluminio tetraédrico liberado al medio pase a formar parte de los productos secundarios de hidratación en forma de aluminio octaédrico.

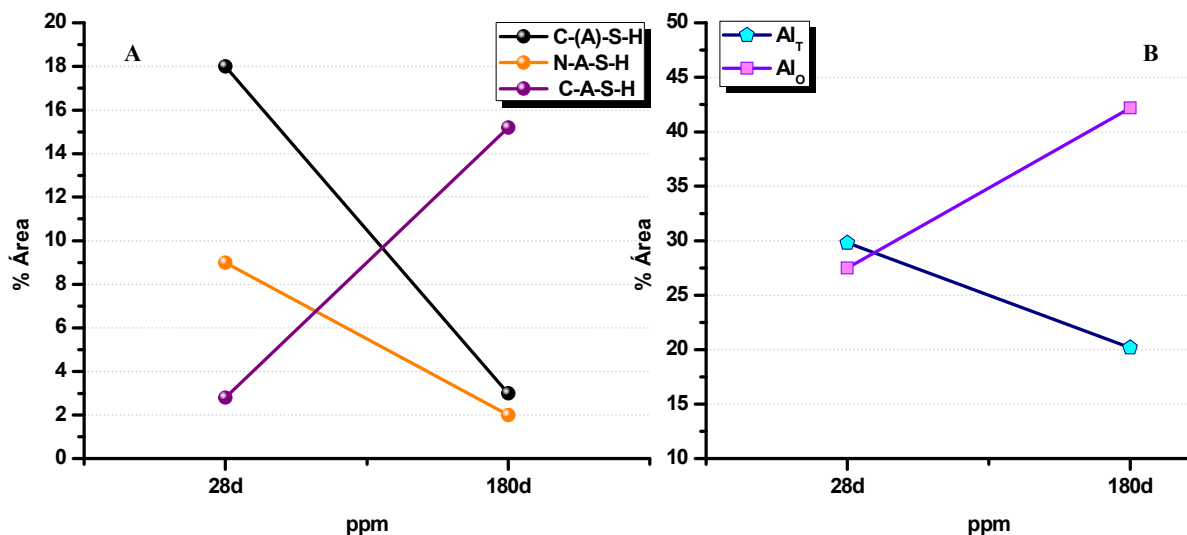


Figura VI.C.3.6. A) Representación del área asociada a los diferentes tipos de geles en función del tiempo de hidratación. B) Sumatorio del aluminio tetraédrico correspondiente a los geles cementantes y el aluminio octaédrico de los principales productos de hidratación.

En base a lo expuesto anteriormente, el análisis de los resultados obtenidos mediante ^{29}Si RMN MAS y ^{27}Al RMN MAS indica que durante el proceso de hidratación del cemento híbrido precipitan diferentes tipos de geles cementantes, C-(A)-S-H, C-(N)-A-S-H y N-(C)-A-S-H. Estos geles interaccionan entre sí y evolucionan con el tiempo hacia la precipitación de un gel, de características similares al gel C-A-S-H.

VI.C.3.3. Análisis del cemento híbrido mediante Microscopía Electrónica y espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

En la Figura VI.C.3.7 se muestran dos micrografías obtenidas mediante SEM correspondientes con la pasta de cemento híbrido tras 28 días y 180 días de hidratación. Se observa la presencia de una matriz cementante densa, así como cenizas volantes que aún permanecen sin reaccionar.

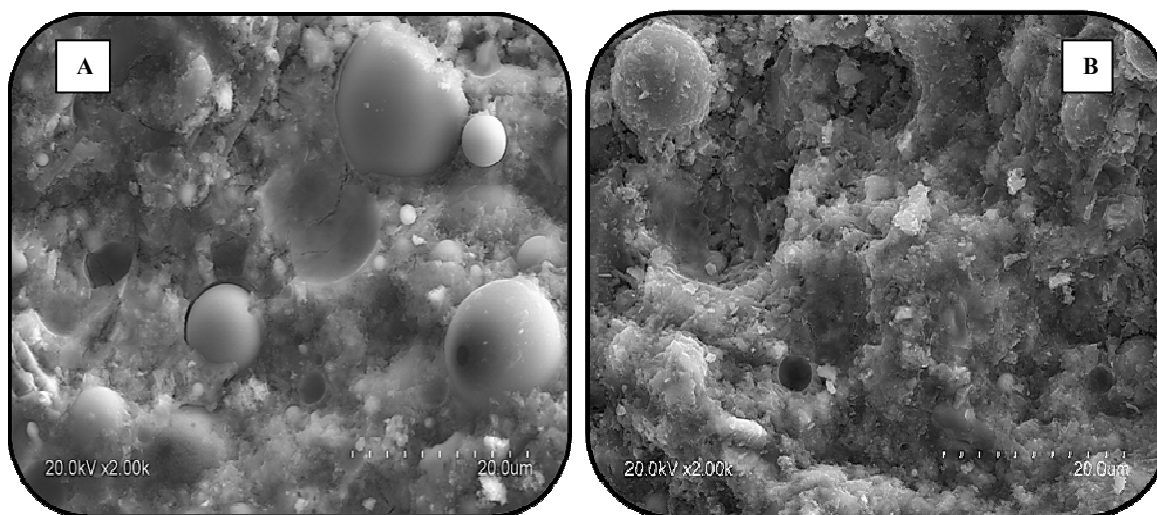


Figura VI.C.3.7. Micrografías (SEM) correspondientes a la pastas de cemento híbrido. **A)** 28 días de **B)** 180 días hidratación.

Los microanálisis EDX realizados sobre las distintas micrografías obtenidas a través de BSEM muestran una composición química basada fundamentalmente en calcio, silicio y aluminio. Es importante destacar que la mayoría de los microanálisis presentan además distintas cantidades de azufre (ver Figura VI.C.3.8). El microanálisis realizado sobre el punto 1 de la micrografía se asocia con la presencia de un gel cementante tipo C-S-H que incorpora pequeñas cantidades de aluminio en su composición (gel C-(A)-S-H). Mientras que el microanálisis obtenido en el punto 2 de la micrografía es indicativo de un gel tipo C-A-S-H (ver Figura VI.C.3.8).

En la Figura VI.C.3.9 se representa la relación molar CaO/SiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de ambas pastas. Estas relaciones molares se calcularon a partir de los resultados obtenidos tras llevar a cabo los distintos microanálisis sobre las micrografías BSEM. A 28 días de hidratación se observa que los geles cementantes precipitan mayoritariamente en dos zonas cuyos rangos composicionales son muy distintos. Así, se distingue una región en la que precipitan geles pobres en calcio que podrían considerarse tipo N-A-S-H, y otra zona en la que se situarían geles similares al C-(A)-S-H.

Tras 180 días de hidratación se observa que, efectivamente, se ha producido una evolución en la composición química de ambos tipos de geles, hacia la precipitación mayoritaria de un único tipo de gel de características similares al gel C-A-S-H.

En resumen, los resultados obtenidos tras analizar mediante BSEM/EDX las pastas de cemento híbrido a 28 días y 180 días de hidratación confirman la precipitación de distintos tipos de geles cementantes o mezcla de geles. Como se ha comentado anteriormente, esto es posible debido a las características del sistema, ya que está constituido por un 48 % de clínker, un 48 % de ceniza volante, 1.5 % de yeso y 2.5 % de Na_2SO_4 . Según avanza el tiempo de hidratación, y debido a la interacción que presentan estos tipos de geles, esta mezcla cementante evoluciona hacia la precipitación de un gel de características similares al gel C-A-S-H.

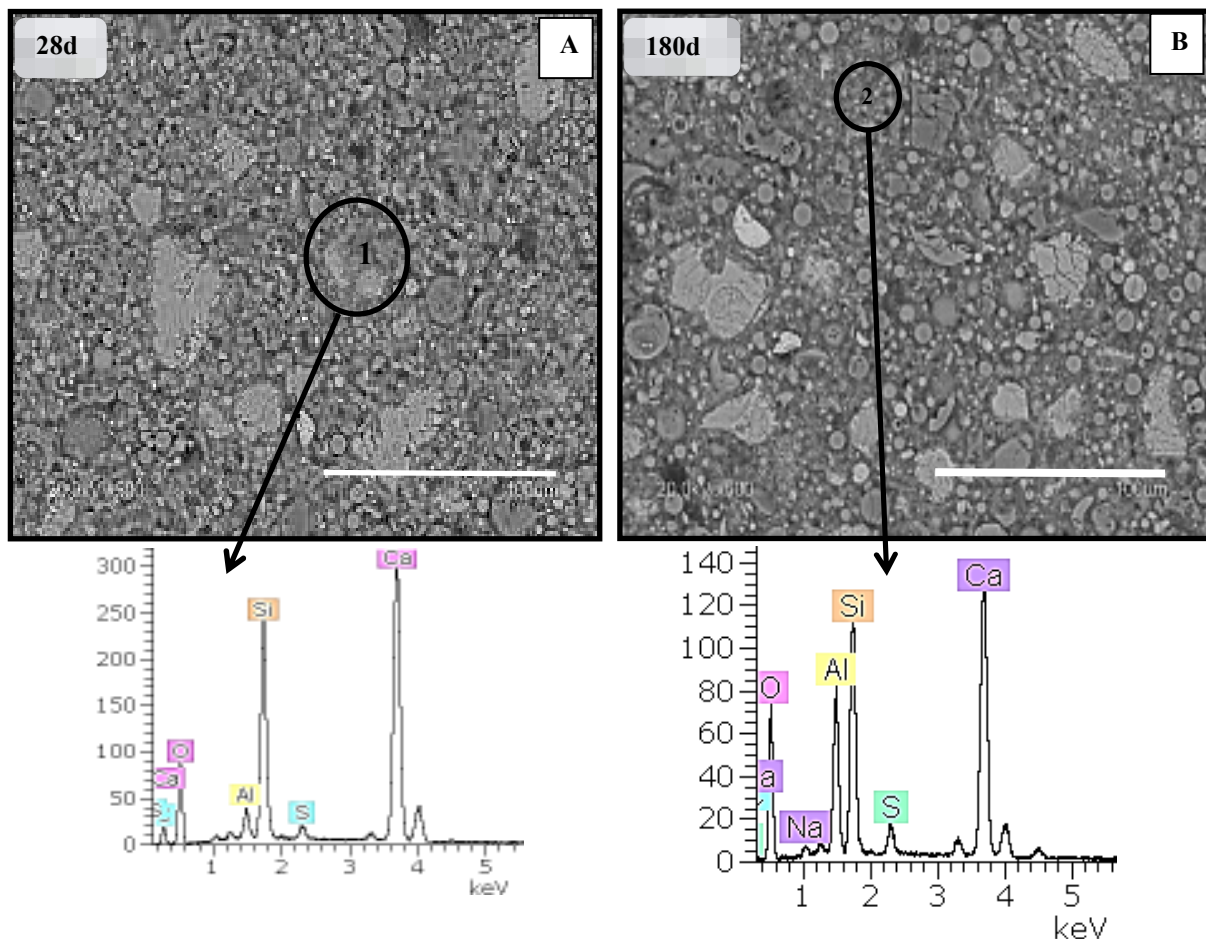


Figura VI.C.3.8. Micrografías (BSEM) y microanálisis correspondientes a la pastas de cemento híbrido. **A)** 28 días de hidratación. **B)** 180 días de hidratación.

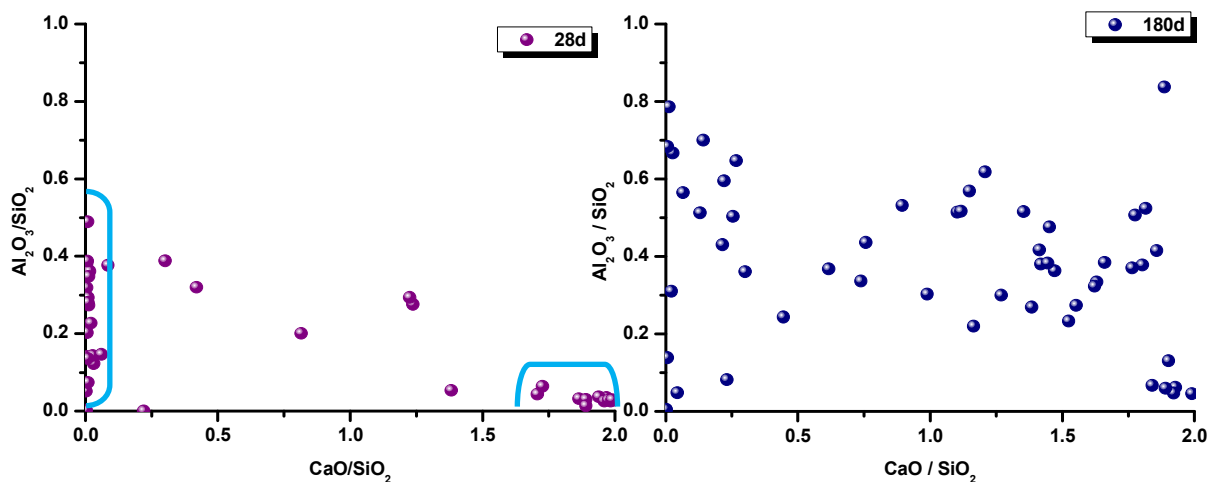


Figura VI.C.3.9. Relaciones $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ obtenidas a partir de los microanálisis correspondientes a la pastas de cemento híbrido tras 28 días y 180 días de hidratación.

Por tanto, con los resultados obtenidos, y dado el buen comportamiento que presenta el cemento híbrido “belítico-alkalino”, se recomendó a CIMPOR reproducir a escala industrial la molienda conjunta del clínker belítico industrial, la ceniza volante, el yeso y el sulfato de sodio. Este proceso se llevó a cabo en la cementera de Alhandra (Portugal) con una producción de 1000 toneladas. Finalmente, el análisis de este cemento híbrido industrial se llevó a cabo en los laboratorios del grupo CIMPOR.

VI. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que pudieron extraerse tras el análisis de los resultados generados en esta etapa de la investigación son:

- La reproducción industrial del clínker belítico mineralizado no presentó ningún tipo de incidencia que pusiera de manifiesto dificultades de tipo técnico que impidieran la producción en fábrica del clínker belítico mineralizado desarrollado en el laboratorio. Por tanto, se comprobó que los ensayos realizados en el laboratorio, correspondientes a la dosificación del crudo y al proceso de clinkerización, son reproducibles a escala industrial.
- El clínker belítico mineralizado industrial contiene un 56.5% de C_2S y el análisis mediante microscopía óptica revela la presencia de belita tipo I. En este silicato la presencia de estrías (observadas bajo el microscopio) es un indicativo de la transformación polimórfica $\alpha \rightarrow \beta$, lo que a su vez nos proporciona una idea de la historia térmica del clínker en el proceso industrial.

- La hidratación del cemento belítico elaborado a partir de un 97 % de clínker belítico mineralizado y un 3 % de yeso implicó un endurecimiento de la pasta, de forma que se superaron los 10 MPa tras 2 días de hidratación. Este cemento belítico puede identificarse con diversas tipologías de cementos incluidos en la norma EN 197-1.
- Es posible elaborar un cemento híbrido “belítico-alcálido” que incorpore un 48 % de cenizas volantes en su composición y cuyo desarrollo mecánico y tiempos de fraguado se ajusten a lo establecido en la Normativa Europea (EN 197-1).
- Según la composición que presenta, este cemento híbrido constituido por un 48% de cenizas volantes, 48% de clínker belítico y un 4% de Na_2SO_4 podría clasificarse como un cemento IVB según la definición establecida en la norma EN 197-1.
- El cemento híbrido “belítico-alcálido” es comparable con un cemento normalizado 32.5N en cuanto a desarrollo mecánico y tiempos de fraguado se refiere.
- La hidratación del cemento híbrido “belítico-alcálido” favorece la precipitación simultánea de una mezcla de geles cementantes de distinta naturaleza, C-(A)-S-H y N-(C)-A-S-H. Estos geles interaccionan entre sí, y evolucionan con el tiempo hacia la precipitación de un gel tipo N,C-A-S-H sin que esto suponga que las resistencias mecánicas desarrolladas por el cemento se vean comprometidas en el tiempo.

VII. CONCLUSIONES GENERALES

VII. CONCLUSIONES GENERALES

Las conclusiones generales que se pueden extraer de esta Tesis Doctoral se clasifican en función del tipo de objetivo planteado al comienzo de la investigación (ver página 46).

Conclusiones relacionadas con el estudio del comportamiento de fases sintéticas en medios alcalinos

- La metodología de trabajo empleada en esta primera etapa de la investigación resultó ser fundamental, en tanto en cuanto que ha permitido conocer en detalle el efecto de distintos tipos de activadores alcalinos en la hidratación de las diferentes fases mineralógicas que conforman la fracción del clinker en el tipo de cemento desarrollado en esta investigación.
- La investigación desarrollada sobre el estudio y el análisis de las fases sintéticas ha contribuido a ampliar el conocimiento existente en torno a la química del cemento Portland y los cementos alcalinos.
- Los resultados obtenidos tras el análisis de los aluminatos cálcicos, C_3A y $C_4A_3\hat{S}$, ponen de manifiesto que la hidratación del C_3A se ve favorecida en presencia de álcalis, destacando la influencia del activador Na_2SO_4 , ya que esta sal de sodio no solo regula la cinética de hidratación del C_3A , sino que proporciona el nivel de alcalinidad necesario para que precipiten de forma conjunta especies carbonatadas y sulfoaluminatos cálcicos hidratados, contribuyendo ambos productos de reacción en el desarrollo mecánico resistente del material.
- En cuanto al estudio de los silicatos cálcicos, C_3S y C_2S , la presencia de álcalis tiene un efecto más significativo en la hidratación del C_2S que en la del C_3S , destacando de nuevo la influencia positiva de la sal Na_2SO_4 en la hidratación de ambos silicatos. La sinergia entre las diferentes reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de hidratación de ambos silicatos pone en marcha un mecanismo químico que favorece el aumento en la alcalinidad de las pastas de forma considerable. Además, el anión SO_4^{2-} estimula la precipitación de geles cementantes con un alto porcentaje de unidades Q^2 , lo que se traduce en un incremento significativo en el desarrollo mecánico resistente del material a 28 días de hidratación.

- Respecto al activador alcalino, los resultados obtenidos sugieren que de las dos sales alcalinas analizadas en esta tesis, el Na_2SO_4 es de especial interés. Su abundancia natural y fácil manejo, unido al buen comportamiento observado durante el análisis de las fases mineralógicas sintéticas, hacen que esta sal de sodio sea un componente fundamental en el cemento híbrido diseñado en esta Tesis Doctoral.

Conclusiones relacionadas con el desarrollo tecnológico del cemento híbrido “belítico-alcalino”.

-Es posible elaborar un cemento híbrido “belítico-alcalino” que incorpore un 48 % de cenizas volantes en su composición y cuyo desarrollo mecánico y tiempos de fraguado se ajusten a lo establecido en la Normativa Europea. Según la composición que presenta, este cemento híbrido podría clasificarse como un cemento IVB según se establece en la norma EN 197-1. Además, este cemento híbrido es comparable con un cemento normalizado 32.5N en cuanto a comportamiento mecánico y tiempos de fraguado se refiere.

- La hidratación del cemento híbrido “belítico-alcalino” favorece la precipitación simultánea de una mezcla de geles cementantes de distinta naturaleza (C-(A)-S-H y N-(C)-A-S-H). Estos geles interactúan entre sí, y evolucionan con el tiempo hacia la precipitación de un gel tipo N,C-A-S-H, sin que ello implique que las resistencias mecánicas desarrolladas por el cemento se vean comprometidas en el tiempo.

Conclusiones relacionadas con el diseño de materiales cementantes sostenibles.

- El cemento híbrido “belítico-alcalino”, diseñado en esta Tesis Doctoral, no sólo cumple con los requerimientos técnicos exigidos hoy día a los cementos de uso en la construcción, sino que además constituye un ejemplo de sostenibilidad con el medio ambiente, ya que permite reducir las emisiones de gases a la atmósfera y disminuir el consumo energético mediante el empleo de la tecnología combinada de la activación alcalina con los mineralizadores y fundentes.

- Los resultados obtenidos dejan una puerta abierta para la ampliación del conocimiento y del desarrollo tecnológico en el ámbito del cemento, en lo que se refiere a la aplicación conjunta de diferentes técnicas de trabajo: mineralización del clinker, activación alcalina, fases belíticas, etc. Todo ello íntimamente relacionado con la necesidad de incorporar al sector cementero en la senda de la sostenibilidad y de la economía circular.

VIII. FUTURAS INVESTIGACIONES

VIII. FUTURAS INVESTIGACIONES

A lo largo de esta memoria de Tesis se han puesto de manifiesto, de forma paralela, otras líneas de investigación futura, relacionadas tanto con el análisis de las fases del clínker en condiciones alcalinas, como con aspectos de optimización en la elaboración de un cemento híbrido. A continuación se exponen estas propuestas.

- Analizar el comportamiento de γ -C₂S tras la hidratación en diferentes condiciones de alcalinidad. La forma polimórfica γ -C₂S es hidráulicamente inerte; sin embargo, algunos autores consideran que su hidratación en condiciones alcalinas podría favorecer su reactividad.
- Profundizar en el estudio del C₁₂A₇ tras su hidratación en diferentes medios alcalinos. El empleo de mineralizadores y fundentes favorece la precipitación de la fase mineralógica C₁₂A₇, considerada como un acelerador del fraguado. En algunos trabajos se han obtenido buenos resultados tras emplear este compuesto como acelerador de las reacciones de activación alcalina de cenizas volantes.
- Estudiar la hidratación de mezclas binarias del tipo C₂S-C₃A y C₃S-C₃A en distintos porcentajes y diferentes medios alcalinos. El estudio en profundidad de estas mezclas permitiría establecer los cambios microestructurales más notables inducidos sobre los productos de hidratación, principalmente sobre el gel, en función del activador alcalino y de la relación calcio/silicio y calcio/aluminio.
- Profundizar en el estudio de los espectros de FTIR expuestos en la presente Tesis Doctoral, correspondientes con la hidratación de las fases mineralógicas sintéticas en diferentes condiciones alcalinas, mediante el análisis de la segunda derivada.
- Realizar investigaciones sobre el proceso de molienda en un cemento híbrido y la influencia del tamaño de partícula en la reactividad del mismo.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

IX. BIBLIOGRAFÍA

I. INTRODUCCIÓN

- [1] H. F. W. Taylor “Cement chemistry”, Thomas Telford. 2nd Edition. ISBN: 0 7277 25920 (1997).
- [2] A. Choisy, “El arte de construir en Egipto”, Instituto Juan de Herrera. Ministerio de Fomento. CEDEX-CEHOPU. ISBN: 84 9728 221 3 (2006).
- [3] G.C. Bye, “Portland Cement: Composition, production and properties”, Thomas Telford. 2nd Edition. ISBN: 0-7277-2766-4 (1999).
- [4] Officement: <http://www.officement.com>
- [5] N. H. Christensen “Burnability of cement raw mixes at 1400°C. The effect of the chemical composition”, Cement and Concrete Research, 9 [2], 219-228 (1979).
- [6] A. Kural, and C. Özsoy, “Identification and control of the raw material blending process in cement industry”, International Journal of Adaptive Control and Signal Processing, 18 [5], 427-442 (2004).
- [7] R. Buchi, “Influence de la nature et de la préparation des matières premières sur la réactivité des crus”, VII ICCG, París, Francia, I, I-1/3-I-1/43 (1980).
- [8] F. Sorrentino, “Lime saturation factor, new insight”, Cement Wapno Beton, 2, 82-88 (2008).
- [9] H. Humpola, “Practical control of the reactivity of cement raw meal”, Zement-Kalk-Gips, 42, 360-364 (1998).
- [10] G. Kakali, E. Chaniotakis, S. Tsivilis, and E. Danassis, “Differential scanning calorimetry a useful tool for prediction of the reactivity of cement raw meal”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 52 [3], 871-879 (1998).
- [11] V. V. Timashev, “Cinétique de la clinkérisation structure et composition du clinker et ses phases” VII ICCG, París, Francia, I, I-3/1-I/3-19 (1980).
- [12] Y. Ono, “Microscopy estimation of burning condition and quality of clinker” VII ICCG, París, Francia, II, I-206-I-211 (1980).
- [13] L. Opoczky, and V. Gavel, “Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes”, International Journal of Mineral Processing, 74S, S129-S136 (2004).
- [14] EN 197-1 “Cement-Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements” (2011).
- [15] M. Regourd. “Crystal chemistry of Portland cement phases”; Structure and Performance of Cements; J. Bensted and P. Barnes, Spon Press. Taylor and Francis Group. 2nd Edition. ISBN: 0 203 78602 5 (2002).
- [16] I. Maki “Microscopic study on the polymorphism of Ca_3SiO_4 ”, Cement and Concrete Research, 8 [4], 407-414 (1978).

- [17] I. Maki, and K. Kato, "Phase identification of alite in Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, 12 [1], 93-100 (1982).
- [18] I. Maki, "Relationship of processing parameters to clinker properties, influence of minor components", VIII ICCE, Río Janeiro, Brasil, I, 35-47 (1986).
- [19] A. Diouri, and A. Boukhari, "Stable Ca_3SiO_4 solid solution containing manganese and phosphorus", *Cement and Concrete Research*, 27 [8], 1203-1212 (1997).
- [20] R. W. Nurse, H. G. Midgley, W. Gutt, and V. E. Fletcher, "Effect of polymorphism of tricalcium silicate on its reactivity" Symposium on structure of Portland Cement paste and Concrete. Special report 90, 258-262 (1966).
- [21] A.G. de la Torre, S. Bruque, J. Campo, and M. A. G. Aranda, "The superstructure of C_3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses", *Cement and Concrete Research*, 39 [9], 1347-1356 (2002).
- [22] T. Hahn, W. Eysel, and E. Woermann, "Crystal chemistry of tricalcium silicate solid solutions", V ICCE, Tokyo, Japan, I, 61-66 (1968)
- [23] Peter C. Hewett, "Lea's Chemistry of cement and concrete" Elsevier Science and Technology Books. 4^a Edition. ISBN: 0750662565 (2004).
- [24] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. W. Bushnell, and E. R. Segnit, "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases", *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie – Abhandlungen*, 169 [1], 35-68 (1995).
- [25] F. Koichiro, I. Shinji, and Y. Hideto, "Cationic substitution tricalcium aluminate", *Cement and Concrete Research*, 33 [11], 1771-1775 (2003).
- [26] P. Mondal, and J.W. Jeffery, "The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ", *Acta Crystallographica B*, 31, 689-697 (1975).
- [27] M. Moranville-Regourd, and A. I. Boikova, "Chemistry, structure, properties and quality of clinker", IX ICCE, New Delhi, India, I, 3-49 (1992).
- [28] A.A. Colville, and S. Geller, "The crystal structure of Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ", *Acta Crystallographica B*, 27, 2311-2315 (1971).
- [29] D. K. Smith, "Crystallographic changes with the substitution of aluminium for iron in dicalcium ferrite", *Acta Crystallographica*, 15, 1146-1152 (1962).
- [30] J. Neubauer, H. J. Kuzel, and R. Sieber, "Rietveld quantitative XRD analysis of Portland Cement: II. Quantification of synthetic and technical Portland cement clinkers" Proc. of the 18th International Conference on Cement Microscopy. Houston, Estados Unidos, 100-111 (1996).
- [31] I. Cruz, T. Vázquez, and O. Fernández-Peña, "Sulfatos en el cemento Portland y su incidencia sobre el falso fraguado: Estado actual del conocimiento", *Materiales de la Construcción*, 192, 43-56 (1983).

- [32] J. Jawed, J. Skalny, and F. Young, "Hydration of Portland Cement"; Structure and performance of cements; J. Bensted and P. Barnes, Spon Press. Taylor and Francis Group. 2nd Edition. ISBN: 0 203 78602 5 (2002).
- [33] H. N. Stein, and J. M. Stevels, "Influence of silica on the hydration of 3CaO , SiO_2 ", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 14 [8], 338-346 (1964).
- [34] D. L. Kantro, S. Brunauer, and C. H. Weise, "Development of Surface in the hydration of calcium silicates"; Solid Surfaces and the Gas-Solid Interface; L. E. Copeland, R. A. Beebe, D. P. Graham, A. C. Zettlemoyer, W. A. Zisman. American Chemical Society. ISBN: 9780841200340 (1961).
- [35] D.D. Double, A. Hellowell, and S. J. Perry, "The hydration of Portland cement", Proceedings of the Royal Society A, 359, 435-451 (1978).
- [36] E. M. Gartner, and H. M. Jennings, "Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions", Journal of the American Ceramic Society, 70 [10], 743-749 (1987).
- [37] E. M. Gartner, J. M. Gaidis, "Hydration mechanisms I"; Materials Science of Concrete; J. P. Skalny, S. Mindess. American Ceramic Society. ISBN: 0944904017 (1989).
- [38] M. E. Tadros, J. Skalny, and R. S. Kalyoncu, "Early hydration of tricalcium silicate", Journal of the American Ceramic Society, 59 [7-8], 344-347 (1976).
- [39] P. Fierens, and J. P. Verhaegen, "Hydration of tricalcium silicate in paste-kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase", Cement and Concrete Research 6 [3], 337-342 (1976).
- [40] I. Odler, and H. Dörr, "Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period", Cement and Concrete Research 9 [3], 277-284 (1979).
- [41] S. Garrault, and A. Nonat, "Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation", Journal of Crystal Growth, 200 [3,4], 565-574 (1999).
- [42] J. J. Thomas, "A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration", Journal of the American Ceramic Society, 90 [10], 3282-3288 (2007).
- [43] J. J. Thomas, H. M. Jennings, and J. J. Chen, "Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement", The Journal of Physical Chemistry C, 113 [11], 4327-4334 (2009).
- [44] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flat, and K. Scrivener, "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration", Cement and Concrete Research 40 [6], 831-844 (2010).
- [45] A. C. Lasaga, and A. Lüttge, "Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model", Science, 291 [5512], 2400-2404 (2001).
- [46] V.S. Ramachandran, "Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science and Technology". Noyes Publications. 2nd Edition. ISBN: 0815513739 (1995)
- [47] A. P. Kirchheim, V. Fernández-Altable, P. J. M. Monteiro, D. C. C. Dal Molin, I. Casanova, "Analysis of cubic and orthorhombic C_3A hydration in presence of gypsum and lime", Journal of Materials Science, 44 [8], 2038-2045 (2009).

- [48] M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, and M. Corradi, "Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate", *Cement and Concrete Research*, 8 [5], 571-580 (1978).
- [49] P. W. Brown, L. O. Liberman, and G. Frohnsdorff, "Kinetics of the early hydration of tricalcium aluminate in solution containing calcium sulfate", *Journal of the American Ceramic Society* 67 [12], 793-795 (1984)
- [50] W. A. Corstanje, H. N. Stein, and J. M. Stevels, "Hydration reactions in pastes $C_3S+C_3A+CaSO_4.2aq+H_2O$ at 25°C. I. *Cement and Concrete Research*, 3 [6], 791-806 (1973).
- [51] W. A. Corstanje, H. N. Stein, and J. M. Stevels, "Hydration reactions in pastes $C_3S+C_3A+CaSO_4.2aq+H_2O$ at 25°C. II. *Cement and Concrete Research*, 4 [2], 193-202 (1974).
- [52] W. A. Corstanje, H. N. Stein, and J. M. Stevels, "Hydration reactions in pastes $C_3S+C_3A+CaSO_4.2aq+H_2O$ at 25°C. III. *Cement and Concrete Research*, 4 [3], 417-431 (1974).
- [53] P. S. Gupta, S. Chatterji, and W. Jeffrey, "Studies of the effect of different additives on the hydration of tricalcium aluminate: part 5-a mechanism of retardation of C_3A hydration", *Chemical Technology*, 4, 146-149 (1973).
- [54] K. L. Scrivener, and P. L. Pratt, "Microstructural studies of the hydration of C_3A and C_4AF independently and in cement pastes", *British Ceramic Proceedings*, 35, 207-219 (1984).
- [55] R.F. Feldman, and V.S. Ramachandran, "The influence of $CaSO_4.2H_2O$ upon the hydration character of $3CaO.Al_2O_3$ " *Magazine Concrete Research*, 18 [57], 185-196 (1966).
- [56] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, and A. Nonat, "Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum", *Cement and Concrete Research*, 37 [10], 1418-1426 (2007).
- [57] J. Skalny, M.E. Tadros, "Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates", *Journal of the American Ceramic Society*, 60 [3,4], 174-175(1977).
- [58] S. Pouchet, L. Regnaud, J.P. Perez, and A. Nonat, "Early C_3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate" *Cement and Concrete Research*, 39 [11], 989-996 (2009).
- [59] A. Quennoz, K. L. Scrivener, "Hydration of C_3A -gypsum systems", *Cement and Concrete Research*, 42 [7], 1032-1041 (2012).
- [60] M. Collepardi, S. Monosi, and G. Moriconi, "Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum", *Cement and Concrete Research*, 9[4], 431-437 (1979).
- [61] J. Rose, A. Bénard, S. El Mrabet, A. Masion, I. Moulin, V. Briois, L. Olivi, and J.-Y. Bottero, "Evolution of iron speciation during hydration of C_4AF ", *Waste Management*, 26 [7], 720-724 (2006).
- [62] J. Skibsted, and C. Hall, "Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale", *Cement and Concrete Research*, 38[2], 205-225 (2008).
- [63] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Renaudin, A. Mesbah, Y. Filinchuk, A. Wichser, and E. Wieland, "Iron in carbonate containing AFm phases", *Cement and Concrete Research*, 41[3], 311-323 (2011).

- [64] B.Z. Dilnesa, E. Wieland, B. Lothenbach, R. Dähn, and K.L. Scrivener, “Fe-containing phases in hydrated cements”, *Cement and Concrete Research*, 58, 45-55 (2014).
- [65] H. F. W. Taylor, “Tobermorite, jennite, and cement gel”, *Zeitschrift für Kristallographie*, 202, 41-50 (1992).
- [66] G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves, and C. M. Dobson, “Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS”, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 [9], 2285-2288 (1993).
- [67] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, “Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy”, *Cement and Concrete Research*, 34 [5], 857-868 (2004).
- [68] H. M Jennings, “A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste”, *Cement and Concrete Research*, 30 [1], 101-116 (2000).
- [69] P. D. Tennis, and H.M. Jennings, “A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement paste”, *Cement and Concrete Research*, 30 [6], 855-863 (2000).
- [70] J. J. Thomas, and H.M. Jennings, “A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste”, *Cement and Concrete Research*, 36 [1], 30-38 (2006).
- [71] S. Diamond, “Hydraulic cement pastes: Their Structure and properties”, *Cement and Concrete Association*, 55-70 (1976).
- [72] H. M Jennings, B. J. Dalgleish, and P. L. Pratt, “Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques”, *Journal of the American Ceramic Society*, 64 [10], 567-572 (1981).
- [73] <http://www.cembureau.eu>
- [74] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, A. Bahadori “Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry”, *Journal of Cleaner Production*, 51, 142-161 (2013).
- [75] “Empleo de combustibles alternativos. Utilización de neumáticos fuera de uso y otros residuos”, XV curso de Estudios Mayores de la Construcción (CEMCO 2001), Seminario nº1, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, IETcc-CSIC (2001).
- [76] ASTM C150/C150m-09, “Historical Standard: Especificación Normalizada para Cemento Portland“ (2009)
- [77] M. T. Blanco-Varela, A. Palomo, F. Puertas, and T. Vázquez, “CaF₂ and CaSO₄ in white cement clinker production”, *Advances in Cement Research*, 9[35], 105-113 (1997).
- [78] S. Giménez Molina, M. T. Blanco-Varela, J. Marr, and F. P. Glasser, “Phase relations in the system Ca₂SiO₄-CaO-CaSO₄-CaF₂ relevant to cement clinkering”, *Advances in Cement Research*, 4 [14], 81-86 (1992).

- [79] E. G. Shame, and F. P. Glasser, "Stable C_3S solid solutions containing fluorine and aluminium made between 1050°C and 1250°C", *British Ceramic Transactions and Journal*, 86 [1], 13-17 (1987).
- [80] W. A. Kleem, and I. Jawed, "Mineralizers and fluxes in the clinkering process III. Burnability of synthetic and industrial raw mixes" VII ICCG, París, Francia, II, I-150-I-155 (1980).
- [81] N. H. Christensen, and V. Johansen, "Mineralizers and fluxes in clinkering process II. Kinetics effects on Alite Formation" VII ICCG, París, Francia, II, I-1-I-5 (1980).
- [82] M. T. Blanco-Varela, A. Palomo, F. Puertas, and T. Vázquez, "Fluxes and mineralizers: Fluorosulfate Cements", *Materials Science of Concrete*, Edited by Jon Skalny Sidney Minden (1998).
- [83] U. Ludwig, and R. Pöhlmann, "Investigations on the production of low lime Portland cements", *Ciments, betons, platres et Chaux*, 773, 257-262 (1988).
- [84] I. Older, and S. Abdul-Maula, "Structure and properties of Portland cement clinker doped with CaF_2 ", *Journal of the American Ceramic Society*, 63 [11-12], 654-659 (1980).
- [85] W. A. Klemm, I. Jawed, and K. J. Holub, "Effects of calcium fluoride mineralization on silicates and melt formation in Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, 9 [4], 489-496 (1979).
- [86] V. Johansen, and N. H. Christensen, "Rate of formation of C_3S in the system $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO$ with addition of CaF_2 ", *Cement and Concrete Research*, 9 [1], 1-5 (1979).
- [87] S. Wang, and Z. Zhou, "Influence of having F on crystalline structure of C_3S ", IX ICCG, New Delhi, India, II, 358-364 (1992).
- [88] S. Uda, E. Asakura, and M. Nagashima, "Influence of SO_3 on the Phase Relationship in the System $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [3], 725-729 (1998).
- [89] W. Gutt, and G. J. Osborne, "The system $CaO-2CaO.SiO_2-CaF_2$ ", *Transactions of Journal of the British Ceramic Society*, 69 [3] 125 (1979).
- [90] M. T. Blanco Varela, A. Palomo, F. Puertas, and T. Vázquez, "Influence of the joint incorporation of CaF_2 and of $CaSO_4$ in the clinkerization process. Obtainment of new cements", *Materiales de Construcción*, 45 [239], 21-39(1995).
- [91] Khadija Morsil, "Preparación y caracterización de nuevos cementos Portland belíticos", Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias (2007).
- [92] Susana Giménez Molina "Fundamentos termodinámicos del desarrollo de un nuevo cemento empleando yeso y fluorita como mineralizadores", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (1993).
- [93] J. Jeevaratnam, F. P. Glasser, and L. S. Glasser, "Anion substitution and structure of $12CaO.7Al_2O_3$ ", *Journal of American Ceramic Society*, 47 [2], 105-106 (1964).
- [94] E. V. Galuskin, F. Gfeller, I. O. Galuskina, T. Armbruster, R. Bailau, and V. V. Sharygin, "Mayenite supergroup, part I: Recommended nomenclature", *European Journal of Mineralogy*, 27, [1] 99-111(2015).

- [95] H. Boysen, M. Lerch, A. Stys, and A. Senyshyn, "Structure and oxygen mobility in mayenite ($C_{12}A_{14}O_{33}$): a high-temperature neutron powder diffraction study", *Acta Crystallographica, Section B*, 63, 675-682 (2007).
- [96] U. Costa, and P. Ballirano, "Improved powder X-ray data for the cement phase $Ca_{12}Al_{14}O_{32}F_2$ ($C_{11}A_7F$)", *Powder diffraction*, 15 [1], 56-61(2000).
- [97] T. Vázquez, and M. T. Blanco-Varela, Patente año 1983, nº 522.397 del CSIC (España).
- [98] T. Vázquez, and M. T. Blanco-Varela, A. Palomo, Patente año 1985, nº 542.691 del CSIC (España).
- [99] M. T. Blanco-Varela, T. Vázquez, A. Palomo, F. Puertas, and S. Giménez, "Mejoras introducidas a la patente 542.691, año 1990, nº 90001906 (España).
- [100] S. Nagaoka, M. Mizukoshi, and T. Kuroda, "Property of Concrete Using Belite-Rich Cement and Ternary Blended Cement", *Journal of the Society Materials Science*, 43 [491], 936-942 (1994).
- [101] Takuma, Yasuhisa, Shirasaka, Tokuhiko, Kanaya, Muneki, Kobayashi, Kumiko, Uchida, and Shun-ichiro "Effect of reducing the emissions of CO_2 and the characters of clinker in the system $C_2S-C_4A_3S-C_4AF-CS$ " *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102 [1192], 1115-112 (1994).
- [102] I. Maki, K. Fukuda, T. Imura, H. Yoshida, and S. Ito, "Formation of belite clusters from quartz grains in portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, 25 [4], 835-840 (1995).
- [103] A. K. Chatterjee, "High belite cements - present status and future technological options: Part I", *Cement and Concrete Research*, 26 [8], 1213-1225 (1996).
- [104] T. Takahashi, M. Yamamoto, K. Ioku, and S. Goto, "Relationship between compressive strength and pore structure of hardened cement pastes", *Advances in Cement Research*, 9[33], 25-30 (1997).
- [105] K. Fukuda, S. Ito, and H. Taguchi, "Thermoelasticity of belite in Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, 28 [8], 1141-1145 (1998).
- [106] F. Puertas, "Innovación y desarrollo en cementos", Cemco, Seminario 10, Estudios avanzados sobre cementos, morteros y hormigones, 1-17(2007). ISBN: 978 94 690 5493 2.
- [107] C. D. Popescu, M. Muntean, and J. H. Sharp, "Industrial trial production of low energy belite cement", *Cement and Concrete Composite*, 25 [7], 689-693(2003).
- [108] J. Stark, A. Müller, R. Schrader, and K. Rümpler, "Existence conditions of hydraulically active belite cement", *Zement Kalk Gips*, 34, 476 (1981).
- [109] S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul, and K. Raiana, "The chemistry of dicalcium silicate mineral", *Journal of Materials Science*, 14 [7], 1554-1556 (1979).
- [110] F. Xiuji, and L. Shizong, "Investigation of the effect of minor ions on the stability of $\beta-C_2S$ and the mechanism of stabilization" *Cement and Concrete Research*, 16 [4], 587-601(1986).
- [111] K. Young-Min, and H. Seong-Hyeon, "Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of β -Dicalcium Silicate", *Journal of the American Ceramic Society*, 87 [5], 900-905 (2004).

- [112] G. S. Li, and E. M. Gartner, "High belite sulfoaluminate clinker: fabrication process and binder preparation" French patent application 04-51586 (publication 2873366), (2006).
- [113] K. Quillin, "Performance of belite-sulfoaluminate cements", *Cement and Concrete Research*, 31 [9], 1341-1349 (2001).
- [114] F. P. Glasser, and L. Zhang, "High performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions", *Cement and Concrete Research*, 31 [12], 1881-1886 (2001).
- [115] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, and M.C. Naranjo, "Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration", *Journal of Materials Science*, 42 [9], 2958-2966 (2007).
- [116] A. O. Purdon, "The action of alkalis on blast-furnace slag", *Journal of the Society of the Chemical Industry* 59, 191-202 (1940).
- [117] V. D. Glukhovskiy, "High strength slag-alkaline cements", VII ICCO, Paris, Francia, III, V-164-V-168 (1980).
- [118] A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, and J. Sanz, "Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator", *Journal of the American Ceramic Society*, 86 [8], 1389-1394 (2003).
- [119] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, J. Rodríguez, "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements", *Journal of the European Ceramic Society*, 31 [12], 2043-2056 (2001)
- [120] A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo. "Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements". *Fuel* 82 [18], 2259-2265 (2003).
- [121] A. Palomo, M.W. Grutzeck, and M.T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes. A cement for the future". *Cement and Concrete Research* 29 [8], 1323-1329 (1999).
- [122] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, and J.S.J. van Deventer. "Geopolymer technology: The current state of art", *Journal of Materials Science*, 42[9], 2917-2933 (2007).
- [123] J.L. Provis, G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer. "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results", *Chemistry of Materials*, 17 [12], 3075-3085 (2005).
- [124] A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, and A. Palomo. "Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of zeoceramics and zeocements", *Microporous and Mesoporous Materials*, 108 [1-3], 41-49 (2008).
- [125] A. Palomo, and F.P. Glasser. "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin", *British Ceramic Transactions and Journal*, 91 [4], 107-112 (1992).
- [126] Tesis Doctoral, V.D. Glukovsky. "Soil Silicates" (in russian). Kiev, Ukrain (1959).

- [127] T.W. Swaddle, "Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems", *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, 665-686 (2001).
- [128] A. Madani, A. Aznar, J. Sanz, and J.M. Serratosa, " ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation", *Journal of Physical Chemistry* 94 [2], 760-765 (1990).
- [129] D. Khale, and R. Chaudhary, "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review", *Journal of Materials Science* 42 [3], 729-746 (2007).
- [130] J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson and G. C. Lukey, "Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products", *Journal of Hazardous Materials*, 139 [3], 506-513 (2007).
- [131] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Microstructure development of alkali activated fly ash cement: a descriptive model", *Cement and Concrete Research* 35 [6], 1204-1209 (2005).
- [132] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. M. Alonso, "Alkali Activation of fly ashes: Mechanisms of reaction", 2nd International Conference NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno, Czech Republic, (2005).
- [133] A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, M. Criado, and M. M. Alonso "The alkali activation of fly ashes: from macro to nanoscale", 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain, (2005).
- [134] M. Vicent, M. Monzó, A. Barba, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Polímeros inorgánicos alcalinos. Influencia de las condiciones de síntesis", IX Congreso Nacional de Materiales, Vigo, España, II, 905-908 (2006).
- [135] V. V. Chirkova, "Materials based on glass-like calcium-free aluminosilicates and sodium compounds". Phd Thesis, Kiev, Russian (1974).
- [136] P. V. Krivenko, and J. V. Skurchinskaya, "Fly ash containing geocements. Proceed. International Conference on the utilization of fly ash and other coal combustion by-products", Shanghai, 64, 1-7 (1991).
- [137] C. Shi, P. V. Krivenko, and D. Roy, "Alkali-activated cements and concretes", Ed. Taylor & Francis. ISBN: 0415700043 (2006).
- [138] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 [1-3], 111-119 (2006).
- [139] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Alkali-activated fly ash: Effect of termal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II", *Fuel*, 86 [3], 315-322 (2007).

- [140] A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro, and A. Palomo, "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials", *Journal of Materials Science*, 42 [9], 3055-3065 (2007).
- [141] I. García Lodeiro, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends", *Cement and Concrete Research*, 52, 112-122 (2013).
- [142] I. García Lodeiro, O. Maltseva, A. Palomo and A. Fernández-Jiménez, "Hybrid alkaline cements: Part I. Fundamentals", *Romanian Journal of Materials*, 42 [4], 330-335 (2012).
- [143] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso", Tesis Doctoral. Universidad Autónoma. Madrid (2000).
- [144] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, and M. T. Blanco-Varela, "Pore solution in alkali activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research*, 34 [1], 139-148 (2004).
- [145] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags", *Cement and Concrete Research*, 41 [3], 301-310 (2011).
- [146] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D.E. Macphee, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ", *Cement and Concrete Research*, 41 [9], 923-931 (2011).
- [147] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Cements with low Clinker Content", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 96 [1] (2015).
- [148] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages", *Cement and Concrete Composites*, 39, 82-92 (2013).
- [149] H. Xu, and J.S.J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals". *International Journal of Mineral Processing*, 59 [3], 247-266 (2000).
- [150] F. Ullman, W. Gerhartz, Y. Stephen, F. Thomas, R. Pfefferkorn, and J. F. Rounsaville, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". 5^a Ed. John Wiley and Sons. ISBN: 9783527306732 (1997).
- [151] S. Alonso, and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio", *Materials Letter*, 47 [1-2], 55-62 (2001).
- [152] M. A. Hernández Casas, and E. Papiol Vera, "Obtención del carbonato de sodio (Na_2CO_3)" Proyecto Fin de Carrera. Escuela Politécnica de Villanueva y Geltrú, Barcelona, (2001).
- [153] A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator", *Cement and Concrete Research*, 35 [10], 1984-1992 (2005).
- [154] M. Criado, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products", *Fuel*, 84 [16], 2048-2054 (2005).

- [155] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash", *Cement and Concrete Composites*, 32 [8], 589-594 (2010).
- [156] S. Donatello, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Very high volumen fly ash cements. Early age hydration study using Na_2SO_4 as an activator", *Journal of the American Ceramic Society*, 96 [3], 900-906 (2013).
- [157] R. Chang, and W. College "Química", 7^o Edición, Mc Graw-Hill. ISBN: 9701038940 (2010).
- [158] H. Justnes, "A review of chloride binding in cementitious systems", *Cement and Concrete*, N-7034 Trondheim, Norway (1996).
- [159] H. Justnes, and T. A. Ostnor, "Designing alternative binders utilizing synergic reactions", 5th International Conference NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno, Czech Republic, 101-104, (2014).

III. EXPERIMENTAL

- [1] A. Wesselsky, and O. M. Jensen, "Synthesis of pure Portland cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 39 [11], 973-980 (2009).
- [2] J. T. Song, and J. F. Young, "Direct synthesis and hydration of calcium aluminosulfate ($\text{CA}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$)", *Journal of the American Ceramic Society*, 85 [3], 535-539 (2002).
- [3] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetics structures", *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71 (1969).
- [4] A.C. Larson, and R.B.Von Dreele, "General Structure Analysis System. GSAS", Los Álamos National Laboratory Report. LAUR-86-748 (2004).
- [5] G. Engelhardt, and D. Michael, "High resolution solid state NMR of silicates and zeolite", John Wiley & Sons, Australia. ISBN: 0471915971 (1987).
- [6] UNE 80-225:2012. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio reactivo (SiO_2) en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes. AENOR. Madrid (2012).
- [7] UNE 80-243:2002. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol. AENOR. Madrid (2002).
- [8] F. Triviño Vázquez, "Aplicaciones del método de Takashima al estudio y separación de las fases aluminoferríticas del clínker", *Materiales de Construcción*, 143, 21-24 (1971).
- [9] UNE 80-116: 1986. Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la resistencia mecánica de los cementos naturales rápidos. AENOR. Madrid (1986).
- [10] UNE EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas. AENOR. Madrid (1996).

[11] EN 196-3. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. AENOR. Madrid (1993).

IV. HIDRATACIÓN DEL C_3A Y $C_4A_3\hat{S}$ EN CONDICIONES ALCALINAS

[1] T. Vázquez, and M. T. Blanco-Varela, “Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento”, *Materiales de Construcción*, 182 [31], 31-48 (1981).

[2] J. Skibsted, H. Bidsøe, and H. J. Jakobsen, “High-speed spinning versus high magnetic field in MAS NMR of quadrupolar nuclei ^{27}Al MAS NMR of $3CaO \cdot Al_2O_3$ ”, *Journal of Magnetic Resonance*, 92 [3], 669-676 (1991).

[3] H. F. W. Taylor “Cement chemistry”, Thomas Telford. 2nd Edition. ISBN: 0 7277 25920 (1997).

[4] Peter C. Hewett, “Lea’s Chemistry of cement and concrete” Elsevier Science and Technology Books. 4^a Edition. ISBN: 0750662565 (2004).

[5] P. Meredith, A. M. Donald, N. Meller, C. Hall, “ Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy”, *Journal of Materials Science*, 39 [3], 997-1005 (2004).

[6] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, C. S. Deng, J. Phipps, and G. Maitland, “Hydration of tricalcium aluminate (C_3A) in the presence and absence of gypsum- studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction”, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1263-1272 (2006).

[7] A.C. Jupe, X. Turrillas, P. Barnes, and S.L. Colston, “Fast in situ x-ray-diffraction studies of chemical reactions: A synchrotron view of the hydration of tricalcium aluminate”, *Physical Review B* 53 [22], 14697-14700 (1996).

[8] E. Breval, “ C_3A Hydration” *Cement and Concrete Research*, 6 [1], 129-137 (1976).

[9] D. Damidot, S. Stronach, A. Kindness, M. Atkins, and F P. Glasser, “Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaCO_3-H_2O$ closed system at 25°C and the influence of Na_2O ”, *Cement and Concrete Research*, 24 [3], 563-572 (1994).

[10] T. Vázquez, F. Triviño, and A. Ruiz de Gauna, “Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo” Monografía 334, Ed. Patronato de Investigación Científica y Técnica “Juan de la Cierva del Consejo Superior de Investigaciones Científicas IETCC. ISBN: 8472922537 (1976).

[11] K. Kobayashi, and Y. Uno “Influence of alkali on carbonation of concrete, Part I: Preliminary test with mortars specimens”, *Cement and Concrete Research* 19 [5], 821-826 (1989).

[12] K. Kobayashi, and Y. Uno, “Influence of alkali on carbonation of concrete, Part II: Influence of alkali in cement on rate of carbonation of concrete”, *Cement and Concrete Research*, 20 [4], 619-622 (1990).

- [13] L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M. T. Blanco-Varela, and T. Vázquez "Microstructural development in hydrated and carbonated calcium aluminate cement: influence of alkalis and strength behaviour", XI ICCI, Durban, South Africa, 4, 1951-1959 (2003).
- [14] W. Dosch, H. Zur Strassen, "An Alkali-Containing Calcium Aluminate Sulfate Hydrate", *Zement-Kalk-Gips*, 20, 392-401 (1967).
- [15] G. Li, P. Le Bescop, and M. Moranville-Regourd, "The U phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na_2SO_4 ", *Cement and Concrete Research*, 26 [1], 27-33 (1996).
- [16] G. Li, P. Le Bescop, and M. Moranville-Regourd, "Synthesis of the U phase ($4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)", *Cement and Concrete Research*, 27 [1], 7-13 (1997).
- [17] L. Fernández-Carrasco, and T. Vázquez, "Aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de cemento aluminoso", *Materiales de Construcción*, 46, 53-65 (1996).
- [18] J. Skibsted, E. Henderson, and H. J. Jakobsen, "Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy", *Inorganic Chemistry*, 32, 1013-1027 (1992).
- [19] A. P. Kucherov, S. M. Kochubei, "Method for decomposition of a complex profile into elementary components using a preliminary analysis of its structure", *Journal of Applied Spectroscopy*, 38 [1], 124-128 (1983).
- [20] G. Pérez, A. Guerrero, J. J. Gaitero, and S. Goñi, "Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra", *Journal of Materials Science*, 49 [1], 142-152 (2014).
- [21] H. Mark, and J. Workman, "Chemometrics in Spectroscopy", Elsevier A.P, 526 ISBN: 9780123740243 (2007).
- [22] Isabel Fuencisla Sáez del Bosque, "Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (2012).
- [23] P. Faucon, T. Charpentier, D. Bertrandie, A. Nonat, J. Virlet, and J. C. Petit, "Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and related hydrates of Cement Pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR", *Inorganic Chemistry*, 37 [15], 3726-3733 (1998).
- [24] T. Isobe, T. Watanabe, J. B. dEspinose de la Caillerie, A. P. Legrand, and D. Massiot, "Solid-state ^1H and ^{27}Al NMR studies of amorphous aluminium hydroxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 [2], 320-324 (2003).
- [25] P. Pena, J. M. Rivas Mercury, A. H. de Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, and J. Sanz, "Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures", *Journal of Solid State Chemistry*, 181 [8], 1744-1752 (2008).
- [26] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy", *Cement and Concrete Research*, 36 [1], 3-17 (2006).

- [27] M D. Andersen, H J. Jakobsen, and J. Skibsted, "Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation", *Inorganic Chemistry*, 42 [7], 2280-2287 (2003).
- [28] N. J. Calos, C. H. L. Kennard, A. K. Whittaker, and R. L. Davis, "Structure of Calcium Aluminate Sulfate $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 119 [1], 1-7 (1995).
- [29] I. Janotka, and L. Kraji, "An experimental study on the up grade of sulfoaluminate belite cement systems by blending with Portland cement", *Advanced Cement Research*, 11 [1], 35-41 (1999).
- [30] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J.H. Ideker, "Advances in alternative cementitious binders", *Cement and Concrete Research*, 41[12], 1232-1243 (2011)
- [31] J.H. Sharp, C.D. Lawrence, and R. Yang, "Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements, special cements or what?", *Advances in Cement Research*, 11 [1], 3-13 (1999).
- [32] Y. Shen, J. Qian, J. Chai, and Y. Fan, "Calcium sulfoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties", *Cements and Concrete Composites*, 48, 67-74 (2014).
- [33] M. García-Maté, A. G. De la Torre, L. León Reina, M. A. G. Aranda, and I. Santacruz, "Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash", *Cement and Concrete Research*, 54, 12-20 (2013).
- [34] P. K. Metha, "Investigation on Energy-Saving Cements", *World Cement Technology*, 11, 167-177 (1980).
- [35] J. T. Song and J. F. Young, "Direct Synthesis and Hydration of Calcium Aluminosulfate ($\text{C}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$)", *Journal of American Ceramic Society*, 85 [3], 535-539 (2002).
- [36] I. Kaprálic, and F. Hanic, "Phase relation in the subsystem $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}-\text{CsH}_2-\text{CH}-\text{H}_2\text{O}$ of the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cs}-\text{H}_2\text{O}$ referred to hydration of calcium sulfoaluminate cement", *Cement and Concrete Research*, 19 [1], 89-102 (1989).
- [37] F. Hanic, I. Kaprálic, and A. Gabrisová, "Mechanism of hydration reactions in the system $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}-\text{Cs}-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ referred to hydration of sulfoaluminate cement", *Cement and Concrete Research*, 19 [5], 671-682 (1989).
- [38] F. Winnefeld, and S. Barlag, "Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of yeelimite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101 [3], 949-957 (2010).
- [39] A. Cuesta, G. Álvarez-Pinazo, S.G.Sanfélix, I. Peral, M.A.G Aranda, A.G De la Torre, "Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic yeelimite", *Cement and Concrete Research*, 63, 127-136 (2014)
- [40] J. Chang, X. Yun, X. Shang, and J. Zhao, "Hydration of calcium sulfoaluminate at different water /solid ratios", *Materials Science and Technology*, 24, 75-79(2016).

- [41] W. Lan, F. P. Glasser, "Hydration of calcium sulphoaluminate cements", *Advances in Cement Research*, 8 [31], 127-134 (1996).
- [42] S. Berger, C. Cau Dit Coumes, P. Le Bescop, and D. Damidot, "Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulphoaluminate cements with variable gypsum contents", *Cement and Concrete Research*, 41[2], 149-160(2011).
- [43] M. Palou, and J. Majling, "Hydraulic activity of C_4A_3Cr in presence of $C_4A_3\hat{S}$ ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 367-373 (2003).
- [44] D. Torr ns-Martín, L. Fernández-Carrasco, and S. Martínez-Ramírez, "Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy", *Cement and Concrete Research*, 47, 43-50 (2013).
- [45] A. Gabrisová, J. Havlica, and S. Sahu, "Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values" *Cement and Concrete Research*, 21 [6], 1023-1027 (1991).
- [46] J. Havlica, and S. Sahu, "Mechanism of ettringite and monosulphate formation", *Cement and Concrete Research*, 22 [4], 671-677 (1992).
- [47] M.T Palou, and J. Majling, "The Chemistry and Micro-structure of Cements and Concrete", *Book of abstracts*, 7-9, Ed. University of Sheffield (1996).
- [48] M. Doval, M. Palou, and V. Kovar, "Heat evolution and mechanism of hydration in $CaO-Al_2O_3-SO_3$ system", *Ceramics-Silikáty*, 49 (2), 104-108 (2005).
- [49] F. Song, Z. Yu, F. Yang, Y. Lu, and Y. Liu, "Microstructure of amorphous aluminum hydroxide in belite-calcium sulfoaluminate cement", *Cement and Concrete Research*, 71, 1-6 (2015).
- [50] K. Ogawa, and D. M. Roy, " $C_4A_3\hat{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: III. Effect of CaO, NaOH and NaCl; conclusions" *Cement and Concrete Research*, 12, 247-256 (1982).
- [51] M. T. Palou, and J. Majling, "Effects of sulphate, calcium and aluminum ions upon the hydration of sulphoaluminate belite cement", *Journal of Thermal analysis*, 46, 549-556 (1996).
- [52] L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M. T. Blanco-Varela, and T. Vázquez, "Carbonatación de pastas de cemento de aluminato de calcio", *Materiales de Construcción*, 51, 263-264 (2001).
- [53] L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M. T. Blanco-Varela, and T. Vázquez, "Nuevos avances en la carbonatación del cemento aluminoso", *Materiales de Construcción*, 49, 47-55 (1998).
- [54] P. H. Hsu, and T. F. Bates, "Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides", *Mineralogical Magazine*, 33, 749-768 (1964).
- [55] P. K. holt, G. W. Barton, M. Wark, c. A. Mitchell, "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation", *Colloids and Surfaces A*, 211, 233-248 (2002).
- [56] M. A. Trezza, and A. E. Lavat, "Analysis of the system $3CaO.Al_2O_3-CaSO_4.2H_2O-CaCO_3-H_2O$ by FT-IR spectroscopy", *Cement and Concrete Research*, 31, 869-872 (2001).

- [57] S. R. Dickinson, G. E. Henderson, and K. M. McGrath, "Controlling the kinetics versus thermodynamic crystallisation of calcium carbonate", *Journal of Crystal Growth*, 244, 369-378 (2002).
- [58] R. Dron, and F. Brivot, "Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 1: concepts", *Cement and Concrete Research*, 22, 941-948 (1992).
- [59] R. I. Barnhisel, C. I. Rich, "Gibbsite, Bayerite, and Nordstrandite Formation as Affected by Anions, pH, and Mineral Surfaces", *Soil Science Society of America*, 29, 531-534 (1965).
- [60] R. Schoen, and E. Roberson, "Structures of aluminium hydroxide and geochemical implications" *Journal of The American Mineral*, 55, 43-77 (1970).
- [61] M. Richardson, "Carbonation of Reinforced Concrete. It causes and management", *Cornel University, Dublin* (1988).
- [62] V. A. Lipin, "A new Technique for Synthesis of Nordstrandite", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 184-187(2001)
- [63] Y. Shimada, and J. Francis Young, "Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80°C", *Cement and Concrete Research*, 34, 2261-2268 (2004).
- [64] C. Lobo, and M. D. Cohen, "Hydration of type K expansive cement paste and the effect of silica fume: II. Pore solution analysis and proposed hydration mechanism" *Cement and Concrete Research*, 23, 104-114 (1993).
- [65] S. Wang, S. Ji, Y. Liu, and K. Hu, " The effect of alkali (NaOH) on expansive properties of sulfoaluminate cement pastes was studied by measurement of expansion value, XRD as well as liquid phase analysis" *VIII ICCC, Brazil*, 4, 301-305 (1986).
- [66] N. Tsui, R. J. Flatt, and G. W. Scherer, "Crystallization damage by sodium sulphate", *Journal of Cultural Heritaje*, 4 [2], 109-115 (2003).
- [67] P. Lovera, P. Le Bescop, F. Adenot, G. Li, Y. Tanaka, and E. Owaki, "Physico-chemical transformations of sulphated compounds during the leaching of highly sulphated cemented wastes", *Cement and Concrete Research*, 27 1523-1532 (1997).
- [68] N. Thaulow, and S. Sahu, "Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization", *Materials Characterization*, 53, 123-127 (2004).
- [69] C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian, "How does sodium sulphate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials", *Cement and Concrete Research*, 30, 1527-1534 (2000).
- [70] S. Chinchón Yepes, M.A. Sanjuán Barbudo, "El cemento de aluminato de calcio y sus aplicaciones", *Monografía, Publicaciones de la Universidad de Alicante*. ISBN: 9788479089689 (2008)
- [71] E. García Alcocel, P. Garcés, and S. Chinchón, "General study of alkaline hydrolysis in calcium aluminate cement mortars under a broad range of experimental conditions", *Cement and Concrete Research*, 30, 1523-1532 (2000).

- [72] H. Fryda, E. Charpentier, and J. M. Bertino, "Accelerated test for conversión of calcium aluminate cement concrete", *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference*, HIS BRE Press, Avignon, France, 159-169 (2008).
- [73] I. Odler, R. Wonnemann, "Effect of alkalies on Portland cement hydration II. Alkalies present in form of sulphates", *Cement and Concrete Research*, 13 [6], 771-777 (1983).
- [74] T. Matschei, B. Lothenbach, and F P. Glasser, "The AFm phase in Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 37 [2], 118-130 (2007).

V. HIDRATACIÓN DEL C₃S Y C₂S EN CONDICIONES ALCALINAS

- [1] J. Bensted, and S. Prakash Varma, "Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. Part 2: Portland cement and its constituents", *Cement Technology*, 4, 378-383 (1974).
- [2] H. Zanni, L. Fernández, R. Couty, P. Barret, A. Nonat, and D. Bertrandie, "NMR study of concrete alkali-aggregates reaction" *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*. Ed. P. Colombet, and A. R. Grimmer, Gordon and Breach, Amsterdam. ISBN: 9783642804342 (1994).
- [3] A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Caracterización del cemento por ²⁹Si y ²⁷Al RMN-MAS- Estado del arte", *Cemento y hormigón*, 936, 12-20 (2010).
- [4] V.S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, and A. H. Delgado "Handbook of thermal analysis of Constructions Materials" Noyes Publications, Norwich, New York, U.S.A. ISBN: 0815514875 (2002).
- [5] L. Kriskova, Y. Pontikes, F. Zhang, O. Cizer, P. T. Jones, K. Van Balen, and B. Blanpain, "Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate", *Cement and Concrete Research*, 55, 59-68 (2014).
- [6] W. Nocun-Wczelik, "Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates", *Cement and Concrete Research*, 29, 1759-1767 (1999).
- [7] R. Grabrovsek, T. Vuk, and V. Kaucic, "Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis", *Acta Chimica Slovenica*, 53, 159-165 (2006).
- [8] M. T. Blanco-Varela, J. Aguilera, L. Trusilewicz, and S. Martínez-Ramírez, "Thaumasite formation in hydrated and carbonated C₃S pastes" XII ICCO, Montreal, Canada, IV,06.3 (2007).
- [9] T. Gaztanaga, S. Goñi, A. M. Guerrero, and M. S. Hernandez, "Carbonation of Hydrated Aluminate Cement and Ordinary Portland Cements Varying in Alkali Contents", X ICCO, Gothenburg, Sweden, IV,4iv003, 8pp (1997).
- [10] G. Villain, M. Tiery, and G. Platret, "Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemicals analysis and gammadensimetry", *Cement and Concrete Research*, 37, 1182-1192 (2007).

- [11] Z. Sauman, "Carbonization of porous concrete and its main binding components" *Cement and Concrete Research*, 1, 645-662 (1971).
- [12] M. Moukwa, S. Farrington, and D. Youn, "Determination of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in hydrated cement paste by differential scanning calorimetry", *Thermochimica Acta*, 195, 231-237 (1992).
- [13] B. El-Jaziri, and B. Illston, "A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry and its application to cement paste", *Cement and Concrete Research*, 7, 247-258 (1977).
- [14] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, and X. Cong, "Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy", *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 742-748 (1999).
- [15] A. R. Grimmer, F. von Lampe, M. Mägi, and E. Lippmaa, "High-Resolution solid-state ^{29}Si NMR of polymorphs of Ca_2SiO_4 ", *Cement and Concrete Research*, 15, 467-473 (1985).
- [16] M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, and A.R. Grimmer, "Solid-state High-Resolution Silicon-29 Chemical Shifts in Silicates" *Journal of Physical Chemistry*, 88, 1518-1522 (1984).
- [17] I. G. Richardson, "The nature of C-S-H in hardened cements", *Cement and Concrete Research*, 29, 1031-1047 (1999).
- [18] H. F. W. Taylor "Cement chemistry", Thomas Telford. 2nd Edition. ISBN: 0 7277 25920 (1997).
- [19] H. Justnes, and T. A. Ostnor, "Designing alternative binders utilizing synergic reactions", *Proceedings of the 5th International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete*, Brno (Czech Republic) 101-104 (2014)
- [20] V. K. Peterson, D. A. Neumann, and R. A. Livingston, "Effect of NaOH on the kinetics of tricalcium silicate hydration: A quasielastic neutron scattering study", *Chemical Physics Letters*, 419 16-20 (2006).
- [21] L. Nicoleau, A. Nonat, and D. Perrey, "The di- and tricalcium dissolutions", *Cement and Concrete Research*, 57, 14-30 (2013).
- [22] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, and J. C. Petit, "Zeta-Potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations", *Journal of Colloid and Interface Science*, 244, 58-65 (2001).
- [23] L. Nachbaur, P. C. Nkinamubanzi, A. Nonat, and J. C. Mutin, "Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspension during early age hydration", *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 261-268 (1998).
- [24] R. Berliner, M. Popovici, K. W. Herwig, M. Berliner, H. M. Jennings, and J. J. Thomas, "Quasielastic neutron scattering study of the effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate", *Cement and Concrete Research*, 28, 231-243 (1998).

- [25] H. M. Jennings, B. J. Dalgleish, and P. L. Pratt, "Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques", *Journal of American Ceramic Society*, 64, 567-572 (2010).
- [26] J. J. Thomas, H. M. Jennings, and J. J. Chen, "Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement", *Journal of Physical Chemistry*, 113, 4327-4334 (2009).
- [27] E. A. Blakeman, J. A. Gard, C. G. Ramsay, and H. F. W. Taylor, "Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water", *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 24, 239-245 (1974).
- [28] S. W. Bi, and H. Y. Yu, "Alumina production process", 1^oed. Chemical Industry Press of China, Beijing (2006).
- [29] R. Zhang, S. Ma, Q. Yang, S. Zheng, Y. Zhang, N. Kim, and S. Hong, "Research on NaCaHSiO₄ decomposition in sodium hydroxide solution", *Hydrometallurgy*, 108, 205-213 (2011).
- [30] W. Chen, and H. J. H. Browsers, "Alkali binding in hydrated Portland cement paste", *Cement and Concrete Research*, 40, 716-722 (2010).
- [31] S. Y. Hong, and F. P. Glasser, "Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase", *Cement and Concrete Research*, 29, 1893-1903 (1999).
- [32] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials", *Cement and Concrete Research*, 41, 1244-1256 (2011).
- [33] I. García Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. Macphee, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O", *Cement and Concrete Research*, 41, 923-931 (2011).
- [34] H. Mori, G. Sudoh, K. Minegishi, and T. Ohta, "Some Properties of C-S-H Gel Formed by C₃S Hydration in the Presence of Alkali," VI ICCO, Moscow, Rusia, I-1, 441-451(1974).
- [35] S. J. Way, and A. Shayan, "Early hydration of a Portland cement in water and sodium hydroxide solutions composition of solutions and nature of solid phases", *Cement and Concrete Research*, 19, 759-769 (1989).
- [36] I. García-Lodeiro, "Compatibilidad de geles cementantes C-S-H y N-A-S-H. Estudios en muestras reales y polvos sintéticos", Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, (2008).
- [37] I. V. Belitsky, "The role and behaviour of alkaline activators in the slag-alkaline cement based on soluble silicate glass", *Proceedings of the 3rd Beijing International Symposium on Cement and Concrete*, Beijing, China (1993)
- [38] H. F. W. Taylor, "Nanostructure of C-S-H: current status", *Advanced Cement Based Materials*, 1 [1], 38-46(1993).

- [39] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco, and A. Palomo, "FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 45 [1] 63-72 (2008).
- [40] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, and F. Frizon, "Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-part II: local environment investigated by spectroscopy analyses", *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 3320-3329 (2009).
- [41] B. Lothenbach, and A. Nonat, "Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition", *Cement and Concrete Research*, 78, 57-70 (2015).
- [42] I. Janotka, "Hydration of the cement paste with Na_2CO_3 addition" *Ceramics-Silikáty*, 45 [1] 16-23 (2001).
- [43] G. W. Groves, A. R. Brough, and I. G. Richardson, "Progressive changes in the structure of hardened C_3S cement pastes due to carbonation", *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 2891-2896 (1991).
- [44] J. Aguilera, "Efectos provocados por el ataque conjunto de los agentes atmosféricos CO_2 y SO_3 . Condiciones termodinámicas que permiten la formación de taumasita y sus efectos destructivos en los morteros de cemento" Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. (2003).
- [45] L. Nicoleau, E. Schreiner, and A. Nonat, "Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate", *Cement and Concrete Research*, 59, 118-138 (2014).
- [46] A. R. Brough, C. M. Dobson, I. G. Richardson, and G. W. Groves, "In situ solid-state NMR studies of Ca_3SiO_5 : hydration at room temperature and at elevated temperatures using ^{29}Si enrichment", *Journal of Materials Science*, 29, 3926-3940 (1994).
- [47] B. Jonson, H. Wennerstrom, A. Nonat, and B. Cabne, "Onset of cohesion in cement paste", *Langmuir*, 20, 6702-6709 (2004).
- [48] C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, and A. Nonat, "Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement", *Langmuir*, 21, 7263-7270 (2005).

VI. FABRICACIÓN DE UN CEMENTO HÍBRIDO" BELÍTICO ALCALINO"

- [1] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71(1969).
- [2] A. C. Larson, and R. B. Von Dreele, GSAS - General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805. Los Alamos National Laboratory. EUA. 223 pp. (2000).
- [3] J. A. Gadsden, "Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds", Ed. Butterworth, Londres. ISBN: 0408706651(1975).
- [4] Norma ASTM C618-12a. Standard specification for coal fly ash and raw of calcined natural pozzolans for use in Concrete.

- [5] A. P. Kucherov, S. M. Kochubei, "Method for decomposition of a complex profile into elementary components using a preliminary analysis of its structure. *Journal of Applied Spectroscopy*, 38 [1], 124-128 (1983).
- [6] G. Pérez, A. Guerrero, J. J. Gaitero, and S. Goñi, "Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra", *Journal of Materials Science*, 49 [1], 142-152 (2014).
- [7] H. Mark, and J. Workman, "Chemometrics in Spectroscopy", Elsevier A.P, 526 ISBN: 9780123740243 (2007).
- [8] A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cement", *Fuel*, 82, 2259-2265 (2003).
- [9] A. Palomo, S. Alonso, and A. Fernández-Jiménez, "Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products", *Journal of the American Ceramic Society*, 87 [6], 1141-1145 (2004).
- [10] L. H. Merwin, A. Sebald, H. Rager, and H. Schneider, "²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy of mullite", *Physics and Chemistry of Minerals*, 18 [1], 47-52 (1991).
- [11] G. Engelhardt, and D. Michael, "High resolution solid state NMR of silicates and zeolite", Ed. Wiley, London, England. ISBN: 9780471915973 (1987).
- [12] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos", *Materiales de Construcción*, 56, 51-65 (2006).
- [13] UNE 80-243:2002. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol. AENOR. Madrid (2002).
- [14] M. T. Blanco Varela, A. Palomo, F. Puertas, and T. Vázquez, "Influence of the joint incorporation of CaF₂ and of CaSO₄ in the clinkerization process. Obtainment of new cements", *Materiales de Construcción*, 45, 21-39 (1995).
- [15] Susana Giménez Molina "Fundamentos termodinámicos del desarrollo de un nuevo cemento empleando yeso y fluorita como mineralizadores", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (1993).
- [16] J. Jeevaratnam, F. P. Glasser, and L. S. Glasser, "Anion substitution and structure of 12CaO.7Al₂O₃", *Journal of American Ceramic Society*, 47 [2], 105-106 (1964).
- [17] E. V. Galuskin, F. Gfeller, I. O. Galuskina, T. Armbruster, R. Bailau, and V. V. Sharygin, "Mayenite supergroup, part I: Recommended nomenclature", *European Journal of Mineralogy*, 27 [1], 99-111(2015).
- [18] G. K. Moir, and F. P. Glasser, "Mineralisers, modifiers and activators in the clinkerign process", IX ICCG, New Delhi, India, I, 125-152 (1992).
- [19] M. Regourd, "Polymorphic transformation of tricalcium silicate", *Materiales de Construcción*, 620, 167-176 (1967).

- [20] I. Maki, and K. Kato, "Phase identification of alite in Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, 12, 93-100 (1982).
- [21] M. Regourd, "Détermination des réseaux de cristaux microscopiques. Application aux différents forms du silicate tricalcique", *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 87, 241-272 (1964).
- [22] H. E. Borgholm, D. Herfort, and S. Rasmusen, "A new blended cement based on mineralised clinker", *World cement*, 8, 27-33 (1995).
- [23] E. G. Shame, and F. P. Glasser, "Stable Ca•SiO₅ solid solutions containing fluorine and aluminium made between 1050° and 1250°", *British Ceramic. Transaction and Journal*, 86 [1], 13-17 (1987).
- [24] W. Sinclair, and G. W. Groves, "Transmission electron microscopy and X-ray diffraction of doped tricalcium silicate", *Journal of American Ceramic Society*, 67, 325-330 (1984).
- [25] R. T. H. Aldous, "The hydraulic behaviour of rhombohedral alite", *Cement and Concrete Research*, 13, 89-96 (1983).
- [26] I. García-Díaz, J. G. Palomo, and F. Puertas, "Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair CaF₂/CaSO₄", *Cement and Concrete Composite*, 33, 1063-1070 (2011).
- [27] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, and A. G. de la Torre, "Hydration reactions and Mechanical Strength Developments of Iron-rich Sulfo-belite Eco-cements", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 [47], 16606-16614 (2013).
- [28] Gema Álvarez Pinazo, "Active sulpho-belite cements. Hydration mechanisms and mechanical properties", Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias (2015).
- [29] D. Herfort, J. Sorensen, and E. Coulthard, "Mineralogy of sulfate rich clinker and the potencial for internal sulfate attack", *World Cement*, 28 [5], 77-85 (1997).
- [30] H. F. W. Taylor, "Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers", *Cement and Concrete Research*, 29, 1173-1179 (1999).
- [31] H. W. W. Pollit, and A. W. Brown, "The distribution of alkalis in Portland cement clinker", *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, vol, 1, Cement Association of Japan, Tokyo, 322-333 (1969).
- [32] A. Emanuelson, A. R. Landa-Cánovas, and S. Hansen, "A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units. Part II: Characteristics of the calcium silicates" *Cement and Concrete Research*, 33, 1623-1630 (2003).
- [33] O. Labhar, "Prontuario del cemento", Ed. Técnicos Asociados, S.A. Barcelona, ISBN: 8471462486 (1985)
- [34] A. E. Hoyos Barreto, M. M. Jiménez Correa, A. Ortiz Muñoz, and C. Montes Correa, "Tecnologías para la reducción de emisiones de gases contaminantes en plantas cementeras", *Revista Ingeniería e Investigación*, 28, 41-46 (2008).

- [35] M. B. Berkenpas, H. C. Frey, J. J. Fry, J. Kalagnanam, and E. S. Rubin, "Integrated Environmental Control Model: Technical Documentation", Pittsburg, Carnegie Mellon University. March (1999).
- [36] T. Vázquez, "Falso fraguado en cementos meteorizados" *Materiales de Construcción*, 36, 11-30 (1986).
- [37] J. Skibsted, and H. J. Jakobsen, "Quantification of calcium silicate phases in Portland Cements by ^{29}Si MAS MNR Spectroscopy", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 91, 4423-4430 (1995).
- [38] S. L. Poulsen, V. Kocaba, G. Le Saout, H. J. Jakobsen, K. Scrivener, and J. Skibsted, "Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ^{29}Si MAS NMR: Effects of paramagnetic ions", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 36, 32-44 (2009).
- [39] P. Pena, J. M. Rivas Mercury, A. H. de Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, and J. Sanz, "Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures", *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 1744-1752 (2008).
- [40] J. Skibsted, E. Henderson, and H. J. Jakobsen, "Characterization of calcium aluminate phases in cements by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy", *Inorganic Chemistry*, 32, 1013-1027 (1993).
- [41] J. Skibsted, H. J. Jakobsen, and C. Hall, "Quantitative Aspects of ^{27}Al MAS NMR of calcium aluminoferrites", *Advances in Cement Based Materials*, 7, 57-59 (1998).
- [42] A. Rawal, B. J. Smith, G. L. Athens, C. L. Edwards, L. Roberts, V. Gupta, and B. F. Chmelka, "Molecular silicate and aluminate species in anhydrous and hydrated cements", *Journal of the American Chemical Society*, 132, 7321-7337 (2010).
- [43] D. H. Campbell, "Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clinker", Portland Cement Association, Skokie, USA. ISBN: 0893120847 (1986).
- [44] A. K. Chatterjee, "High belite cements present status and future technological options: Part I", *Cement and Concrete Research*, 26 [8], 1213-1225 (1996).
- [45] UNE EN 197-1:2011, Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. AENOR. Madrid (2011)
- [46] UNE 80-116: 1986. Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la resistencia mecánica de los cementos naturales rápidos. AENOR. Madrid (1986).
- [47] EN 196-3. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. AENOR. Madrid (1993).
- [48] UNE EN 196-2. Método de ensayo de Cementos. Parte 2: Análisis Químico de Cementos. AENOR. Madrid. (2006)
- [49] A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Caracterización del cemento por ^{29}Si y ^{27}Al RMN-MAS. Estado del arte", *Cemento y Hormigón*, 936, 12-20 (2010).

- [50] A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro, S. Donatello, O. Maltseva, and A. Palomo, “Specific examples of hybrid alkaline cement”, *MATEC Web of Conferences*, 11, 01001 (2014).
- [51] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. rico, J. Rodríguez, “A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements”, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2043-2056 (2011).
- [52] J. Skibsted, and M. D. Andersen, “The effect of alkali ions on the incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase resulting from Portland cement hydration studied by ^{29}Si MAS NMR”, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 [2], 651-656 (2013).
- [53] Z. Dai, T. Tran, and J. Skibsted, “Aluminium Incorporation in the C-S-H phase of white Portland Cement Metakaolin Blends Studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy”, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 [8], 2662-2671 (2014).
- [54] H. Manzano, J. S. Dolado, and A. Ayuela, “Aluminium Incorporation to Dreierketten Silicate Chains”, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 [9], 2832-2839 (2009).
- [55] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, and A. Nonat, “ ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium Aluminosilicate-Hydrate”, *Inorganic Chemistry*, 51, 1827-1836 (2012).
- [56] P. Rejmak, J. S. Dolado, M. J. Stott, and A. Ayuela, “ ^{29}Si NMR in Cement: A Theoretical Study on Calcium Silicate Hydrates”, *Journal of the Physical Chemistry C*, 116, 9755-9761 (2012).
- [57] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, “Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy”, *Cement and Concrete Research*, 34, 857-868 (2004).
- [58] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, and M. C. Naranjo, “Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration” *Journal of Materials Science*, 42 [9], 2958-2966 (2007).
- [59] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and D. E. MacPhee, “Effect of calcium additions on N-A-S-H cementitious gels”, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 [7], 1934-1940 (2010).
- [60] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends”, *Cement and Concrete Research*, 52, 112-122 (2013)
- [61] I. García-Lodeiro, S. Donatello, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: a descriptive model”, *Materials*, 9[8] 605 (2016).
- [62] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo and D. E. Macphee, “Caompatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ”, *Cement and Concrete Research*, 41, 923-931 (2011).

- [63] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, “Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso”, Tesis Doctoral. Madrid (2000).
- [64] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, “Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator”, *Journal of the American Ceramic Society*, 86 [8], 1389-1394 (2003).
- [65] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, and M. T. Blanco-Varela, “Pore solution in alkali activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate”, *Cement and Concrete Research*, 34 [1], 139-148 (2004)
- [66] M D. Andersen, H J. Jakobsen, and J. Skibsted, “Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation”, *Inorganic Chemistry*, 42, 2280-2287 (2003).
- [67] Y. Shimada, and J. Francis Young, “Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80°C”, *Cement and Concrete Research*, 34, 2261-2268 (2004).

X. ABSTRACT, OBJECTIVES AND CONCLUSIONS

X. ABSTRACT, OBJECTIVES AND CONCLUSIONS

X.1. ABSTRACT

Industrial processes, cement manufacture among them, emit considerable amounts of CO₂ into the atmosphere. Hence cement industry's substantial efforts in recent years to improve kiln efficiency by burning alternative fuels and reduce the clinker factor by using mineral additions (supplementary cementitious materials, SCM). While high replacement ratios of these additions may have an adverse effect on the mechanical strength of traditional cements, large amounts can be accommodated by so-called alkaline cements. As a rule, the reactivity of the aluminosilicates present in such cements must be enhanced by activators in the form of highly concentrated alkaline solutions, the handling of which on an industrial scale is not problem-free. So-called hybrid or blended cements are the outcome of research conducted in recent years to obtain a more sustainable and higher performing binder than ordinary Portland cement (OPC). Based on a combination of OPC and alkaline cement technology, these new materials constitute a promising alternative not only in light of their good performance, but also of the wide variety of components that can be used in their manufacture.

The research conducted for this doctoral thesis aimed to design hybrid cement, first on a laboratory and subsequently on an industrial scale, from mineralised belite clinker, fly ash and a solid alkaline activator. In light of the alkalinity of the proposed system, a study of the behaviour of the mineralogical phases comprising cement clinker under different alkaline conditions was deemed an important preliminary to preparing the new hybrid. The first part of this dissertation consequently focuses on the analysis of the clinker phases after hydration in different alkaline media. The second part addresses the in-laboratory design of a mineralised belite clinker and an 'alkaline-belite' hybrid and subsequent industrial scale production of the new product.

The analysis of the clinker phases yielded not only a basic understanding of hybrid systems, but provided the opportunity for a parallel assessment of the behaviour of a number of alkaline activators. Analysis of these activators, an essential component of hybrid cement, was imperative and the selection of the right compound a key to the successful transition from laboratory to industrial scale production. The clinker and cement design resulting from the laboratory analyses proved to be reproducible on an industrial scale. The combined application of alkaline activation with mineraliser and flux technology produced code-compliant 'alkaline-belite' cement able to contribute to environmental sustainability by lowering greenhouse gas emissions and energy consumption.

X.2. OBJECTIVES

The primary objective of the research was to develop an ‘alkaline-belite’ hybrid cement that could be manufactured industrially as an alternative to the ordinary Portland material.

The experimental procedure adopted to reach that objective was structured around three working stages, each with its own specific aims in pursuit of the aforementioned primary objective. These working stages are briefly described below.

Stage 1. Study of the behaviour of synthetic phases in alkaline media

The specific objective was to conduct an in-depth analysis of the hydration of clinker phases in media with different degrees of alkalinity.

Stage 2. Technological development of an ‘alkaline-belite’ cement

The specific objective in this second stage was to establish a technological basis for producing a fly ash-bearing belite cement able to meet the technical requirements presently demanded of binders routinely used in construction.

Stage 3. Design of sustainable cementitious materials

The overarching nature of the objective pursued in this stage required the adoption of a holistic approach in its description, threaded throughout this thesis, and to the future production of cementitious materials from a position of sustainability. The environmental thrust of this stage involved the use of mineralisers and fluxes to produce clinkers with low energy demands, industrial by-products to generate ‘green’ cements and natural salts as activators with a minimal environmental and economic impact and a nil effect on human health.

The underlying premise was that by meeting the primary and complementary specific objectives, the research could contribute to the generation of new knowledge which, transferred into technological development, could enhance the sustainability of the cement industry.

X.3. CONCLUSIONS

The general conclusions that can be drawn in connection with the objectives pursued in this research (see page 46) are discussed below.

Behaviour of synthetic phases in alkaline media

- The working methodology used afforded a detailed understanding of the effect of different types of alkaline activators on the hydration of the mineralogical phases comprising the clinker fraction in the new cements.
- The analysis of synthetic phases expanded the existing knowledge of Portland and alkaline cement chemistry.
- Analysis of the aluminosilicates, C_3A and $C_4A_3\hat{S}$, revealed that hydration of the former was favoured in the presence of alkalis, in particular Na_2SO_4 . This salt governed hydration kinetics while providing the alkalinity required to induce the joint precipitation of carbonated and calcium sulfoaluminate hydrate reaction product, both observed to contribute to the mechanical strength of the resulting material.
- The presence of alkalis had a more significant effect on C_2S than on C_3S , while the salt Na_2SO_4 was the activator that contributed most effectively to the hydration of both silicates. The synergies among the chemical reactions taking place during the hydration of these silicates favoured a substantial rise in the alkalinity of the pastes formed. In addition, the anion SO_4^{2-} induced the precipitation of cementitious gels with a high percentage of Q^2 units, which translated into a significant increase in the mechanical strength of the 28 day materials.
- Further to the findings of the present research, Na_2SO_4 was the alkaline salt that showed the greatest promise for these applications. Its natural abundance, ease of handling and good performance observed in the analysis of the synthetic mineralogical phases determined the use of this sodium salt as an essential component in the hybrid cement designed.

Technological development of hybrid 'alkaline-belite' cement

-The 'alkaline-belite' cement formulated with 48 % fly ash met the mechanical strength and setting time requirements laid down in European legislation. From the standpoint of composition, this binder would be classified as European standard EN 197-1 type IVB cement, with mechanical strength and setting times comparable to those of a standard 32.5 N cement.

- Hybrid 'alkaline-belite' cement hydration entailed the simultaneous precipitation of a mix of (C-(A)-S-H and N-(C)-A-S-H cementitious gels. Over time, the interaction of these gels induced N,C-A-S-H-like gel precipitation without compromising the mechanical strength of the cement.

Design of sustainable cementitious materials

- The combined application of alkaline activation technology with mineralizers and fluxes produced a code-compliant 'alkaline-belite' cement able to contribute to environmental sustainability by lowering greenhouse gas emissions and energy consumption.

- The findings laid the ground for the further expansion of knowledge and technological development in connection with cement through the joint application of working techniques such as clinker mineralisation, alkaline activation and belite phase analysis. This new knowledge is applicable to the effort to consolidate the cement industry's course toward sustainability and full integration into the circular economy.

ANEXO

Alkaline Hydration of Tricalcium Aluminate

Maria Jose Sánchez-Herrero,^{*,†} Ana Fernández-Jiménez, and Angel Palomo

Cements and Materials Recycling Department, Eduardo Torroja Institute (C.S.I.C), Madrid 28033, Spain

This study explored the behavior of laboratory-synthesized tricalcium aluminate (C_3A) in alkaline media. In all the trials, the C_3A was hydrated with water containing a certain percentage of alkali activators (4% Na_2CO_3 , 4% Na_2SO_4 , or 8% Na_2SO_4 by weight of C_3A). Two- and 28-day mechanical strength values were determined and the products were characterized with XRD, DTA, and NMR. The compressive strength of the C_3A pastes rose in the presence of the alkaline activators used in this study. The alkalis induced the formation of calcium monocarboaluminate (C_4ACH_{11}) as the main hydration product in all cases. In addition, when Na_2SO_4 was added, a sodium calcium sulfoaluminate, phase U (C_4ASNH_{16}), formed. The presence of this mineral, whose formation is associated with high pH values, furnished indirect information on the alkalinity in the medium.

I. Introduction

THE alkaline activation of silicoaluminous materials is a chemical process that converts a wholly or partially amorphous or vitreous powder into a compact cementitious skeleton.^{1,2}

A number of studies has shown that the alkaline activation of silica- and alumina-rich materials such as fly ash followed by brief (8 h at 60°C) thermal curing yields products with a compressive strength of over 60 MPa.^{3,4} The main reaction product is an alkaline aluminosilicate hydrate known as N–A–S–H gel, consisting of cross-linked polymer chains that contain silicon and aluminum atoms distributed at random. The voids in this three-dimensional structure house the alkaline cations that offset the charge deficit generated when Si (IV) is replaced by Al (III).^{5,6} Temperature plays a primary role in the alkaline activation of fly ash, as it induces the reactions that lead to the precipitation of the N–A–S–H gel to which the material owes its mechanical strength.⁷

The promising research conducted to date in connection with the alkaline activation of aluminosilicates (fly ash) has driven further studies in which portland cement + fly ash blends are hydrated in the presence of a component able to generate high alkalinity in the system. This provides the reactivity required by these so-called hybrid cements, whose hydration at ambient temperature prompts the simultaneous precipitation of N–A–S–H and C–S–H gels.^{8,9}

This study aims to analyze the behavior of tricalcium aluminate (C_3A) in alkaline conditions to contribute to the understanding of these hybrid systems by clarifying the effect of alkalis on the mineralogical phases that comprise portland clinker. While accounting for just 5%–15% of portland cement by weight, C_3A is the most highly reactive phase in

clinker and the one primarily responsible for its early age hydration in water.¹⁰

Studies conducted some years ago revealed that C_3A hydration in the presence of NaOH (at concentrations of 0.04, 0.4, and 4M) favors aluminum hydrate conversion and that hexagonal hydrate stability declines with rising NaOH concentration.¹¹ Odler *et al.*¹² observed that the presence of 0.72–1.5 wt% sulfates in the form of Na_2SO_4 or K_2SO_4 did not significantly alter C_3A hydration, although mechanical strength was found to decline and ettringite to be absent in the pastes in the SEM data; ettringite was, however, observed along with the monosulfate in the DTA data. Other authors, however, have recently shown that when C_3A is hydrated in the presence of gypsum and 1M Na_2SO_4 , the hydration rate rises due to the precipitation of hydroglauberite ($Na_{10}Ca_3(SO_4)_8 \cdot 6H_2O$) that later evolves to form ettringite.¹³

Janotka *et al.*¹⁴ studied the effect of carbonates on tricalcium aluminate hydration by adding 4% Na_2CO_3 to the paste. These authors reported that the C_3A pastes contained the same proportion of unreacted C_3A , irrespective of whether they were hydrated in the presence or the absence of Na_2CO_3 . They observed hydration products rich in bound water and characterized also by complex salts of $(x)C_3A \cdot (y)CO_2 \cdot (z)H_2O$ type, whereas C_3A – H_2O system offers C_3AH_6 as the main hydration product.

This study constitutes an in-depth exploration of the behavior of synthetic C_3A in an alkaline medium. The research was structured around its hydration with Na_2CO_3 and Na_2SO_4 in different conditions than those studied by other authors. The relevance of the high pH reached in this system lies not only in its ability to significantly modify C_3A hydration but also in the proximity of these values to the alkalinity required to activate hydration in hybrid cements.

II. Experimental Procedure

(1) C_3A Synthesis

Tricalcium aluminate was synthesized following the solid state reaction method^{15,16} with the following laboratory reagents grade: $CaCO_3$ (Merck, Madrid, Spain), used as a source of CaO, and Al_2O_3 (Panreac, Barcelona, Spain). The stoichiometric amounts of $CaCO_3$ and Al_2O_3 were weighed and blended for 1 h in a laboratory homogenizer. Blending was concluded by adding ethanol to the solids and stirring the liquid suspension formed for 30 s. The ethanol was subsequently eliminated by heat from an infrared lamp.

Before undertaking tricalcium aluminate synthesis *per se*, the reagent mix was decarbonated by heating at 1000°C for 3 h. The C_3A was then synthesized by heating the blend at 1430°C for 7 h. Heating was repeated after reblending and pelletizing the sample to attain the highest possible degree of purity.

Rietveld refinement of the XRD patterns for the synthesized tricalcium aluminate, performed using GSAS software,¹⁷ showed that the phase was 99.69% pure; the remaining 0.3% consisted of traces of mayenite ($C_{12}A_7$) (see Fig. 1). The relative errors in the laboratory X-ray analyses are of the order of 2% for the main phases and increase to approximately 5%–10% for the low-content components.¹⁸

D. Viehland—contributing editor

Manuscript No. 31202. Received March 15, 2012; approved June 06, 2012.

*This study was funded by CIMPOR. Authors thank for it.

†Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: mjsanchez@ietcc.csic.es

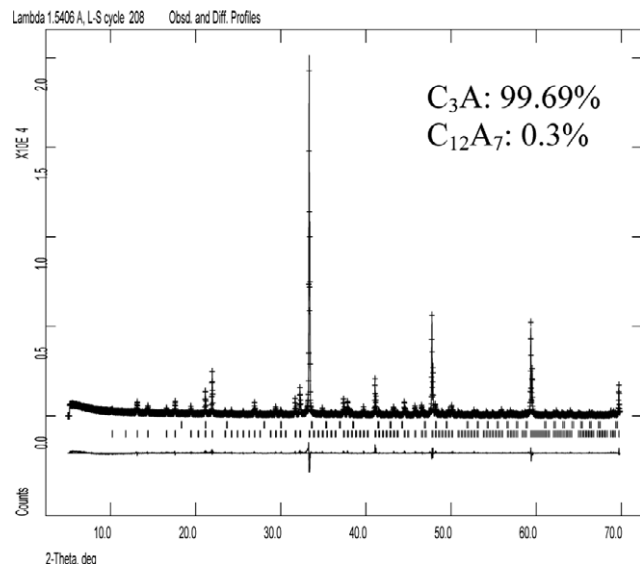


Fig. 1. Diffractogram for synthetic C_3A (ICDD PDF No. 32-0149, (C_3A); 48-1882, ($C_{12}A_7$)).

(2) Paste Preparation: Determination of Mechanical Strength and Characterization of the Hydration Products

Prismatic specimens (1 cm square by 6 cm high) were prepared with the paste to study the progression of the hydration reactions and the development of mechanical strength in C_3A .

Part of the laboratory-synthesized C_3A was hydrated with water alone (reference material). To study phase behavior in an alkaline medium, a certain percentage of Na_2CO_3 (99.8% pure; Panreac) or Na_2SO_4 (99% pure; Panreac) was added to the mix (C_3A + water). The percentage of each compound added is given in Table 1, along with the denomination used to identify the materials studied. The table also lists the pH attained in the aqueous solutions containing 4% Na_2CO_3 , 4% Na_2SO_4 , and 8% Na_2SO_4 .

The water/(C_3A + alkaline activator) ratio used was 0.44. The (1 × 1 × 6-cm prismatic) specimens were removed from the molds after 24 h of initial curing at 21°C and 95% relative humidity and then stored in the climatic chamber until they reached the test age (2 or 28 days).

After the specimens were tested for compressive strength [on an Ibertest Autotest-200/10-SW hydraulic machine (Madrid, Spain), set a loading rate of 0.07 KN/s], they were crushed and ground to a fine powder that was mixed with acetone and ethanol to halt the hydration reactions prior to XRD mineralogical and NMR microstructural analysis.

The diffractograms were recorded using a Bruker D8 Advance diffractometer (Bruker corporation Madrid, Spain), scanning across a 2θ interval of 5–60° with a step size of 0.02°.

The ^{27}Al nucleus was scanned on a Bruker MSL 400 NMR spectrometer (Bruker corporation) under the following conditions: resonance frequency, 104.3 MHz; relaxation time, 5 s; sample rotation frequency, 10 kHz; number of signal acquisitions per sample, 200. Chemical shifts were measured

in ppm, using an aluminum trichloride solution as the external standard. A second, cross-polarized magic angle spinning (MAS) NMR study was performed on some of the samples. These latter trials were obtained by CP sequencing, a contact time of 2 ms and TPPM15 decoupling. A total of 400 scans were performed with a pulse delay of 5 s.

Differential thermal and thermogravimetric analyses were also conducted to monitor the physical–chemical and weight changes taking place in C_3A with temperature. The samples were placed on a platinum crucible and studied in a nitrogen atmosphere under a TA SDT Q 600 analyzer (Madrid, Spain), while ramping the ambient temperature to 1000°C at 10°C/min. Instrumental sensitivity was 0.001°C in DTA and 0.1 μg in TGA.

Finally, with a view to confirming certain working hypotheses, some of the samples were carbon-coated, vacuum dried and mounted on electron microscope slides for study under a JEOL (Tokyo, Japan) 5400 scanning electron microscope attached to an Oxford-Link Isis System energy dispersive analyzer.

III. Results

(1) Mechanical Strength

Figure 2 shows the 2- and 28-day compressive strength findings for the C_3A pastes hydrated in water or in the presence of alkaline activators.

The highest strength was recorded for the specimens hydrated in the presence of alkalis. In the 2-day samples, the highest mechanical strength values were obtained in the presence of ion SO_4^{2-} (regardless of the concentration), whereas in the 28-day materials, the 8NS pastes exhibited the highest strength with values of over 20 MPa.

(2) Paste Mineralogy

Figure 3 shows the diffractograms for anhydrous and 2- and 28-day hydrated C_3A . Table 2 lists the ICDD cards used to identify each phase.

The diffractograms for the reference material [C_3A hydrated with water (H)], even at the earliest age, contained diffraction lines attributed to the cubic hydrate C_3AH_6 .

No significant differences were observed between the 2- and 28-day hydration products in this reference material, for in both cases, the same hydrate appeared together with a certain amount of unreacted tricalcium aluminate.

Diffraction lines associated with calcium monocarboaluminate ($C_4A\check{C}H_{11}$), whose intensity rose with hydration time, were detected in the patterns for nearly all the pastes hydrated in the presence of alkalis. The intensity of the C_3A diffraction lines tended to decline, an indication that tricalcium aluminate reactivity was higher in these (4NC, 4NS, and 8NS) than in the water-hydrated pastes, and that the reaction continued over time.

A specific analysis of the XRD patterns for C_3A hydrated in the presence of Na_2CO_3 revealed the presence of the cubic hydrate C_3AH_6 from the earliest ages. The diffraction lines were less intense than in sample H, however, and the presence of this hydrate declined significantly after 28 days of

Table 1. Material Nomenclature and Composition

Sample denomination	Material (wt%)			Activator (wt%)			pH of aqueous solution		
	C_3A	Activator		Na^+	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	4% Na_2CO_3	4% Na_2SO_4	8% Na_2SO_4
		Na_2CO_3	Na_2SO_4						
H	100	—	—	—	—	—	—	—	—
4NC	96	4	—	1.74	—	2.26	11.75	7.62	8.87
4NS	96	—	4	1.3	2.7	—	—	—	—
8NS	92	—	8	2.59	5.41	—	—	—	—

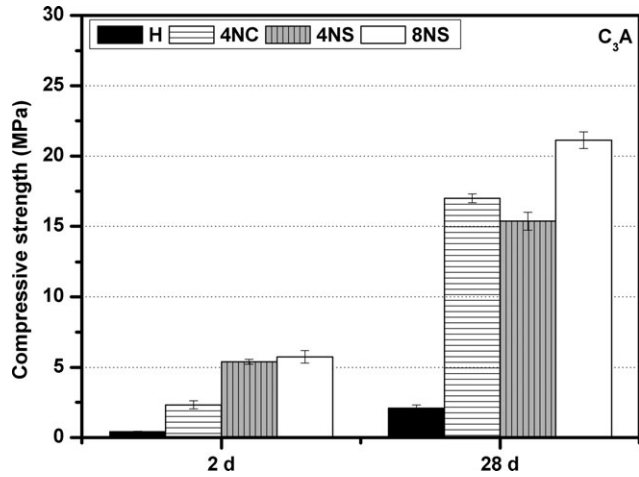


Fig. 2. Compressive strength in 2- and 28-day C_3A hydrated in solutions with variable alkalinity.

hydration, while the intensity of the calcium monocarboaluminate diffraction lines rose.

Diffraction lines associated with phase U were detected on the XRD traces for all the pastes hydrated in the presence of Na_2SO_4 , regardless of both the percentage (4% or 8%) of sulfate added and of the hydration time (2 or 28 days).

This phase ($C_4A\dot{S}NH_{16}$) is a calcium sulfoaluminate morphologically similar to calcium monosulfoaluminate (C_4ASH_{12}), but with Na in its structure.^{19,20} The 28-day diffractograms showed that calcium monosulfoaluminate was also present.

No aluminum hydrates were detected by XRD in samples 4NS or 8NS, indicating either their absence or scant crystallinity.

(3) Differential Thermal/Thermogravimetric Analysis

Figure 4 shows the DTA curves for the 28-day C_3A pastes, whereas the temperatures at which physical-chemical changes take place in the paste during heating are listed in Table 3.

In keeping with the XRD finding, DTA confirmed that the C_3A pastes hydrated in the absence of alkalis generated the

hydrate C_3AH_6 as the main reaction product, for these samples exhibited an intense endothermal signal at around 300°C (see Fig. 4) attributed to the dehydration of that phase.²¹⁻²³

The compound identified by DTA in the pastes hydrated in the presence of alkalis was $C_4A\dot{C}H_{11}$, whose most intense signals were located at around 160°C and 270°C (see signals 3 and 5 in Fig. 4).^{21,24} These signals were more intense in sample 4NC, confirming the formation of substantial amounts of calcium monocarboaluminate in that paste, as observed in the XRD analysis. Some authors have reported that the thermal behavior of this calcium monocarboaluminate is characterized by the presence of four endothermal signals in the form of double bands (see signals 2-3 and 4-5 in Fig. 4).²⁴ A band associated with the dehydration of C_3AH_6 was also identified in paste 4NC.

Others have observed that the joint presence of C_3AH_6 and $C_4A\dot{C}H_{11}$ tends to shift the endothermal signal for the hydrate by approximately 20°C (see band 6 in Fig. 4).²⁵

Endothermal bands 3 and 5 on the 4NS and 8NS paste thermograms were also associated with the decomposition of calcium monocarboaluminate. The lower intensity of these signals than on the 4NC thermogram denoted a smaller amount of $C_4A\dot{C}H_{11}$. A particularly intense band at 70°C-90°C (band No. 7 in Fig. 4) also appeared on these thermograms. Given that this signal was present only in the pastes containing sulfates, in which XRD confirmed the formation of phase U and calcium monosulfoaluminate, this band may reasonably be thought to be associated with the decomposition reactions of these phases. It may, however, also be due to the dehydration of an alumina gel²³ or an amorphous aluminum hydrate.²²

The thermogram for sample 8NS contained a shoulder at 290°C (band 6), associated with the decomposition of the cubic hydrate C_3AH_6 , which was not detected on the XRD traces, possibly due to low crystallinity.

(4) Nanostructural Characterization of C_3A Pastes: ²⁷Al NMR Study

Figure 5 shows the ²⁷Al MAS NMR spectrum for synthetic C_3A and Fig. 6 the spectra for the 28-day pastes. The paste spectra contain a narrow signal, which maximum is in between 12 and 9 ppm. This peak is associated with the

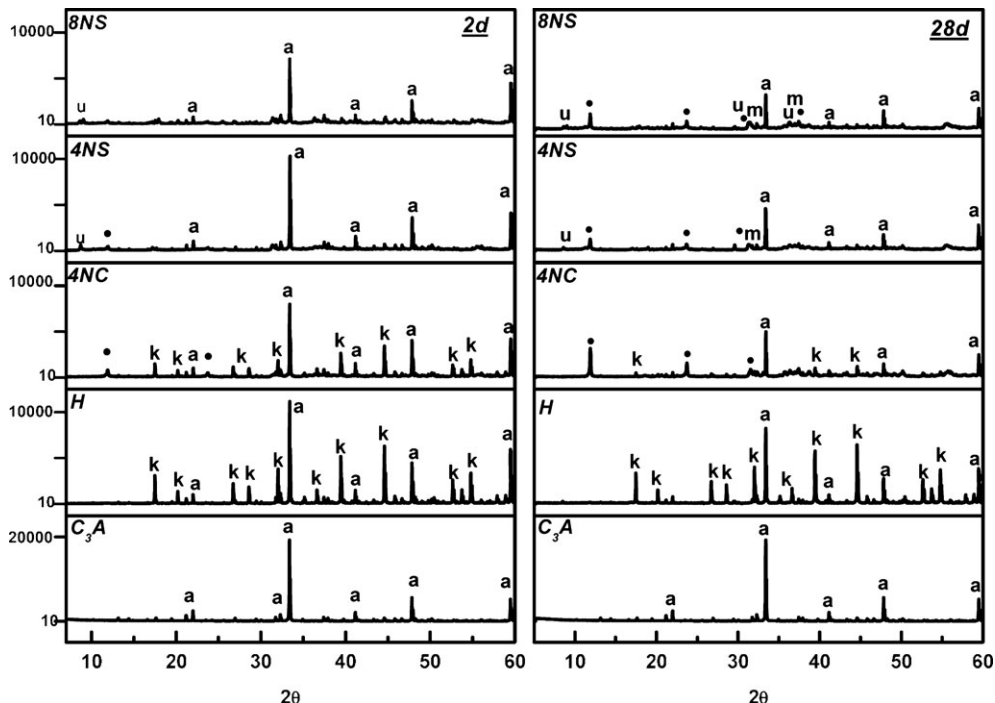
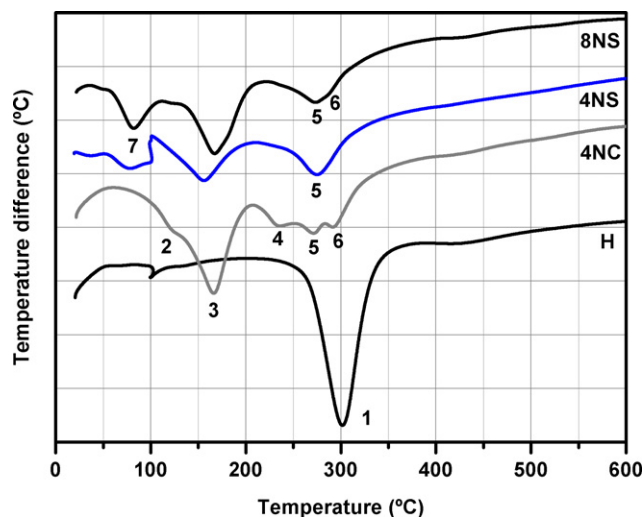


Fig. 3. Diffractograms for synthetic C_3A and 2- and 28-day pastes hydrated in the absence and presence of alkalis. Legend: a: C_3A ; u: $C_4A\dot{S}NH_{16}$; k: C_3AH_6 ; m: $C_4A\dot{S}H_{12}$; •: $C_4A\dot{C}H_{11}$.

Table 2. ICDD Cards Used to Identify the Mineralogical Phases Present in C₃A Pastes

Mineralogical phase	C ₃ A	C ₄ AŠNH ₁₆	C ₃ AH ₆	C ₄ AŠH ₁₂	C ₄ AČH ₁₁
N° ICDD PDF	32-0149	44-0272	86-1310	11-0179	36-0377

**Fig. 4.** Twenty-eight-day C₃A paste thermograms.**Table 3.** DTA Peaks Assignment

No	T (°C)	Compound	Ref.
1	301	C ₃ AH ₆	[21–23]
2	122	C ₄ AČH ₁₁	[24]
3	166	C ₄ AČH ₁₁	[21,24]
4	234	C ₄ AČH ₁₁	[24]
5	271	C ₄ AČH ₁₁	[24]
6	291	C ₃ AH ₆	[21,22]
7	90	AF phases, alumina gel	[22]

presence of octahedral Al in the hydrated phases.²⁶ Samples were scanned a second time using cross polarization (spectra CP in Fig. 6) to enhance signal identification and obtain more clearly defined, higher resolution spectra.

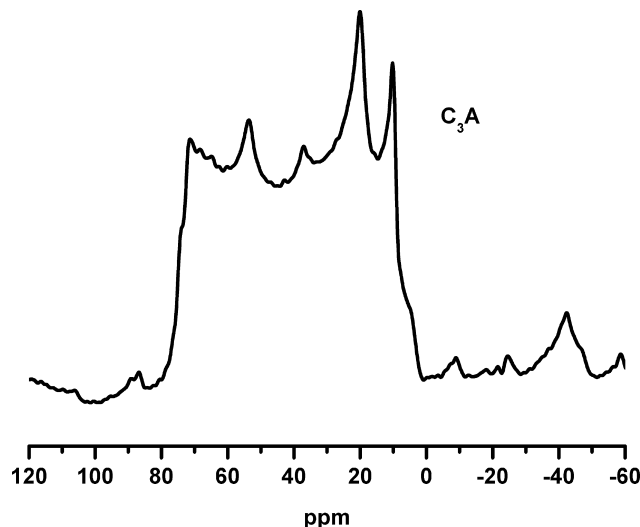
In the absence of alkalis (H), a single narrow band was detected at 12 ppm and attributed to the presence of the cubic hydrate C₃AH₆.^{26,27} The CP spectrum also contained that sole signal [see Fig. 6, spectrum A(a)].

In the presence of alkalis [Figs. 6, spectra A(b), B(a) and (b)], the octahedral aluminum signal shifted to lower values than observed in spectrum A(a) because in these cases, part of the aluminum was in the form of calcium carbo- or sulfoaluminates.

Two signals appeared on the spectra for the pastes hydrated in the presence of Na₂CO₃ [Fig. 6, spectrum A(b)], one wide band centered at around 9 ppm, associated with the compound C₄AČH₁₁,²⁷ and a shoulder at 12 ppm, attributed to the presence of C₃AH₆. These data are consistent with the XRD and DTA findings.

In the CP spectrum (4NC-CP), the signal associated with the cubic hydrate (12 ppm) was very clearly defined, facilitating its identification.

The spectra for the two pastes hydrated in the presence of Na₂SO₄ were similar [Figs. 6, spectra B(a) and (b)]. The wide signal centered at approximately 9.4 ppm was associated with

**Fig. 5.** ²⁷Al MAS NMR spectrum for anhydrous C₃A.

the presence of calcium monosulfoaluminate or monocarboaluminate, for both compounds generate signals at around 10/9 ppm. As a result, they overlap, rendering their interpretation more difficult.^{27–29} The analysis of the spectra for 4NS and 8NS obtained with cross polarization NMR revealed certain differences between the two pastes, however. Although a single signal was detected at around 9.4 ppm on the 4NS spectrum [see Fig. 6, spectrum B(a)], the 8NS spectra had two well defined signals located at 12 and 9.8 ppm [see Fig. 6, spectrum B(b)]. The signal at 12 ppm confirmed the presence of the cubic hydrate C₃AH₆ in the 8NS pastes detected by DTA. A careful analysis of the 8NS-CP spectrum [see Fig. 6, spectrum B(c)] also revealed the existence of a shoulder at 10.3 ppm, attributed to the presence of phase U,³⁰ and another at around 7 ppm, which, according to Andersen *et al.*,^{28,29} might be associated with the existence of an amorphous aluminum hydrate.

IV. Discussion

Hydrating C₃A with water initially induces the formation of metastable hexagonal hydrates (C₄AH₁₉ and C₂AH₈) that gradually evolve to form the cubic compound C₃AH₆.¹⁰ Depending on the liquid/solid ratio used in C₃A hydration, this process may take minutes, hours, or days.^{31–34} As a rule, an increase in hydration temperature (such as in the highly exothermic reaction between C₃A and water) or the use of low liquid/solid ratios favors nearly immediate stabilization, i.e., formation of the cubic hydrate.

In this study, C₃A hydration with water only (pastes H) took place very speedily and was highly exothermic. This, together with the low liquid/solid ratio used (*L/S* = 0.44), explains the formation of C₃AH₆ after only 2 days. Nonetheless, the XRD findings (see Fig. 3) appear to indicate that both the 2- and the 28-day materials contained substantial amounts of unreacted C₃A.

Moreover, as Fig. 7 shows, the 28-day C₃AH₆ particles were polyhedral (a mix of rhombic dodecahedral and icositetrahedral shapes). This morphology reduces the contact surface between C₃AH₆ particles, which, added to the substantial amounts of unreacted C₃A, would largely explain the low strength developed by these pastes.

When hydrated in the presence of alkalis, however, C₃A develops considerably greater mechanical strength (see Fig. 2), regardless of whether the alkaline compound used to improve C₃A reactivity is Na₂CO₃ or Na₂SO₄. This rise in strength may be partly related to the apparently more effective hydration of C₃A, especially in the 28-day paste (see Fig. 3), as well as to the formation of reaction products not

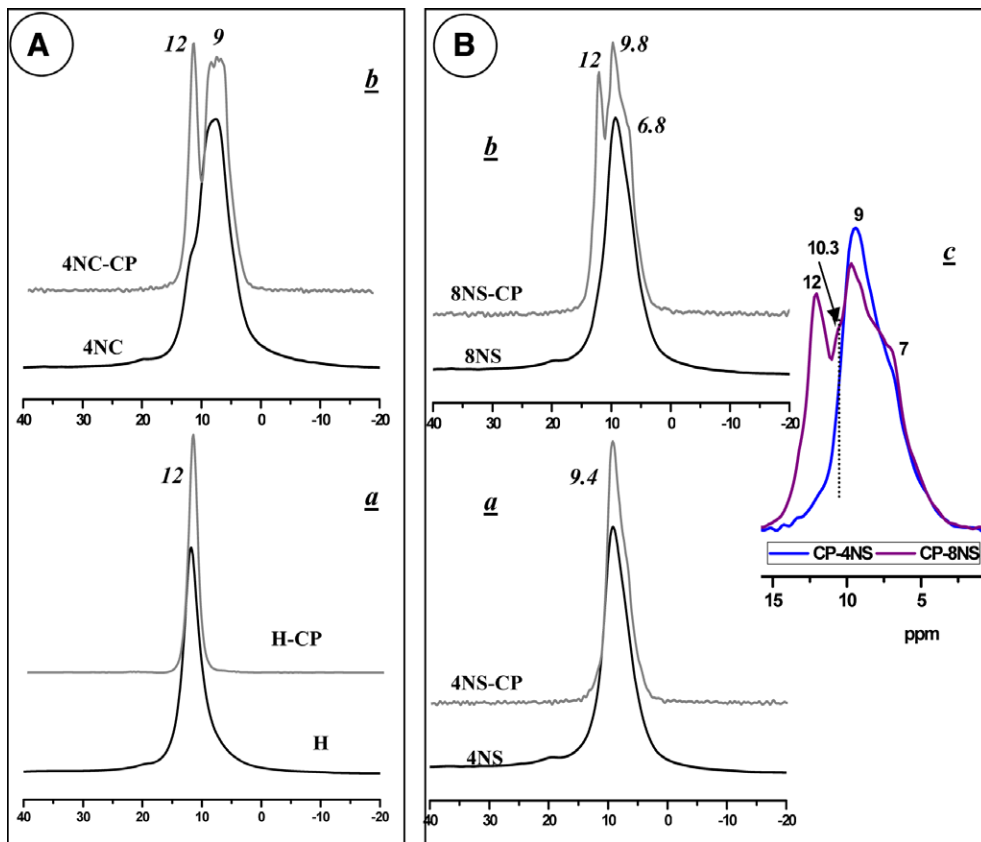


Fig. 6. ²⁷Al MAS NMR spectra for 28-day C₃A pastes: A(a) paste hydrated in the absence of alkalis; A(b) paste hydrated in the presence of 4% Na₂CO₃; B(a) paste hydrated in the presence of 4% Na₂SO₄; B(b) paste hydrated in the presence of 8% Na₂SO₄; B(c) enlargement of 4NS-CP and 8NS-CP spectra.

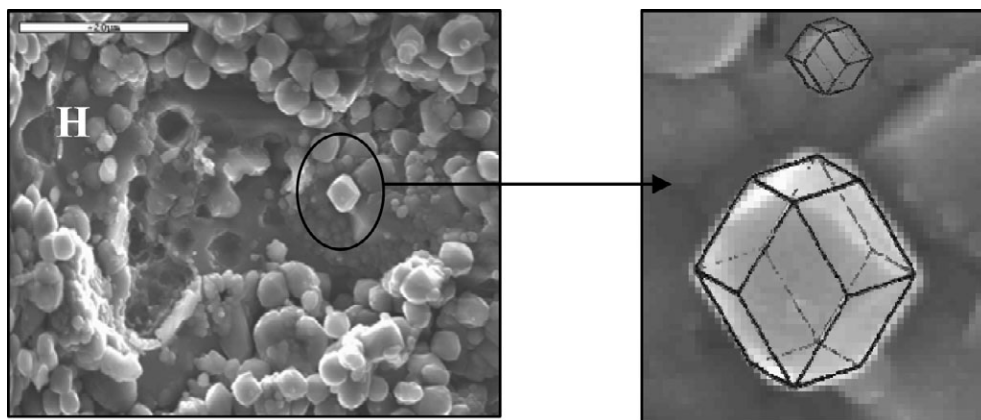


Fig. 7. Micrograph of paste H (28-day, water-hydrated C₃A), showing polyhedral (rhombic dodecahedral/icositetrahedral) C₃AH₆ crystals.

found in the reference paste, such as calcium monocarboaluminates and calcium sulfoaluminates.

Calcium monocarboaluminate was detected in all the C₃A pastes hydrated in the presence of an alkaline activator, although the intensity of the diffraction lines associated with this phase varied with time and activator. As might be expected, the sulfoaluminates only formed when Na₂SO₄ was used as the alkaline activator; the type and amount of substance formed depended on the concentration of the Na₂SO₄ added and the reaction time. A more detailed discussion of these processes follows.

(1) Effect of Na₂CO₃

The XRD study of the 2-day pastes hydrated in the presence of Na₂CO₃ (4NC) revealed the presence of C₃AH₆ and

calcium monocarboaluminate. The diffraction lines for the cubic hydrate were less intense in the 28-day material (see Fig. 3), while the intensity of the lines associated with calcium monocarboaluminate rose considerably. DTA and NMR corroborated the presence of C₄A \bar{C} H₁₁ as the main reaction product in the 28-day pastes.

According to several authors,^{25,35} due to the carbonates in the medium, cubic hydrates form later in pastes hydrated in the presence of alkalis than in pastes hydrated in their absence. This would explain the precipitation of C₃AH₆ particles in the form of individual crystals rather than as clusters such as in paste H [see Fig. 8(B)].

The high C₄A \bar{C} H₁₁ content in the 28-day 4NC pastes may be explained by several factors. First, the cubic hydrate, which appears in the early age pastes, is thermodynamically unstable in the presence of carbonate and tends to evolve to

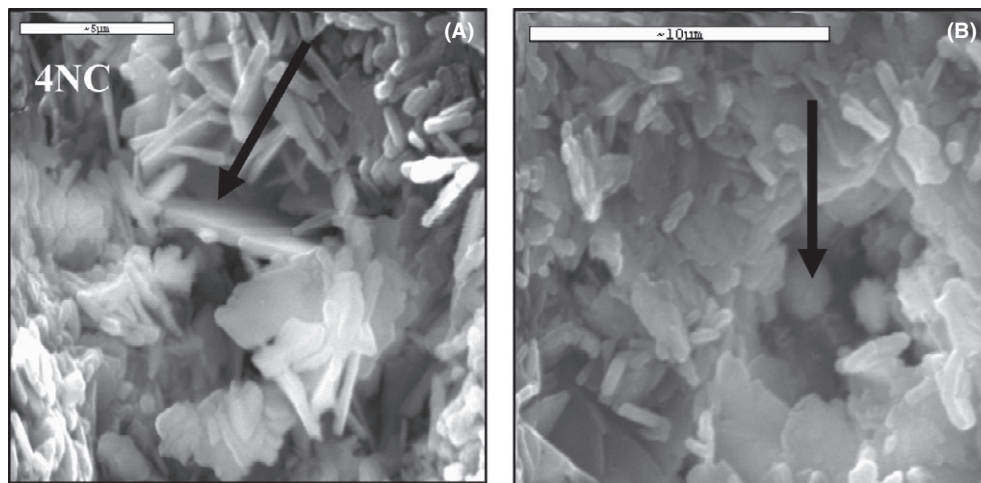


Fig. 8. Micrographs of 28-day 4NC paste: (A) calcium monocarboaluminate plates (arrow); (B) C_3AH_6 morphology (arrow).

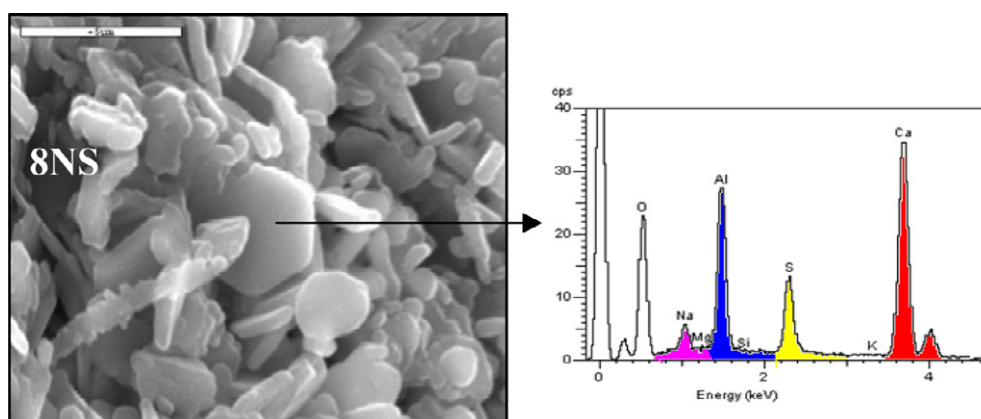


Fig. 9. Micrograph and EDX of the phase U present in 28-day C_3A paste hydrated with 8% Na_2SO_4 .

form $C_4\check{A}CH_{11}$.³⁶ Secondly, the activator indisputably adds carbonate ions to the system, which accelerate calcium monocarboaluminate formation substantially, long before atmospheric carbonation takes place. Lastly, the alkaline medium ($pH \geq 11.7$, see Table 1) favors the dissolution of atmospheric CO_2 , further expediting carbonation.^{37,38} These three developments contribute to the mass precipitation of $C_4\check{A}CH_{11}$ in the 28-day 4CN pastes. Be it added here that this phase is also regarded as thermodynamically unstable and with time should eventually evolve to form calcite.^{36,38} At the ages studied (2 and 28 days), however, calcium carbonate was not detected by any of the techniques used.

(2) Effect of Na_2SO_4

The 2-day pastes hydrated in the presence of sulfates (4NS, 8NS) exhibited similar mechanical strength, regardless of the percentage of sulfate in the mixes. In the 28-day materials, however, sample 8NS developed higher compressive strength (20 MPa).

These findings appear to indicate that the higher the SO_4^{2-} content in the paste, the higher the percentage of sulfoaluminates, whose presence in the hardened material favors mechanical strength development.

In standard OPC (calcium aluminate) hydration, the presence of sulfates is known to favor ettringite formation. When the $SO_4^{2-}/Al(OH)_4^-$ ratio declines, ettringite dissolves and calcium monosulfoaluminate precipitates.¹⁰ In this study, in which the $SO_4^{2-}/Al(OH)_4^-$ ratio was very low, calcium monosulfoaluminate formation was favored over ettringite formation. The mineralogical phase detected was phase U,

however. This phase ($C_4\check{A}SNH_{16}$), a calcium monosulfoaluminate with Na in its structure (see Fig. 9) and a plate-like morphology such as in calcium monosulfoaluminate, contributes to strength development in the matrix by densifying the material.

In this study, phase U ($C_4\check{A}SNH_{16}$) was found in the pastes containing Na_2SO_4 as an activator, for its formation requires both SO_4^{2-} and Na^+ ions, whereas its stability calls for a medium with a high pH.³⁹ Given that the pH values at which ettringite is stable range from 10.5 to 13.4,^{30,40} the presence of phase U indirectly provides information on medium pH.

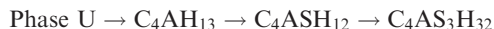
A sodium sulfate solution does not in itself generate high alkalinity ($pH \approx 8/9$, see Table 1). Nonetheless, the pH levels reached in these mixes appear to be high enough to ensure phase U stability.

That the addition of Na_2SO_4 , whose initial pH is only slightly alkaline, may induce very high alkalinity when reacting with C_3A is a significant finding, given its implications for the possible use of sodium sulfate as an alkaline activator.

When sodium sulfate is used as an activator, the following reactions may be assumed to take place: the sodium sulfate dissolves, releasing SO_4^{2-} and Na^+ ions. The C_3A also begins to dissolve, releasing $Al(OH)_4^-$ and Ca^{2+} ions into the medium. In the presence of excess aluminum, calcium monosulfoaluminate precipitates. The presence of Na^+ ions also plays an important role in maintaining the electric equilibrium in the aqueous solution [$Na^+ \approx [OH^-]$]. In other words, the pH rises (the OH^- concentration may raise the pH to levels of around 13.3–13.5). The higher pH destabilizes the calcium monosulfoaluminate, inducing the formation of

phase U, which takes up a certain amount of Na. The decline in the proportion of Na^+ ions in the aqueous phase and simultaneous carbonation lower the pH in the medium, destabilizing phase U, which reverts to calcium monosulfoaluminate. Reaction kinetics are such that only phase U was detected in the 2-day pastes, but with time (28 days), a mix of that phase and calcium monosulfoaluminate was identified in the materials studied here (see Fig. 2).

Li *et al.*^{20,39} observed that once phase U forms, a decline in alkalinity induces its conversion first to calcium monosulfoaluminate and then to ettringite. These authors summarized their observations in the following expression:



Hydrate C_4AH_{13} in the scheme proposed by Li *et al.*²⁰ (phase $\text{U} \rightarrow \text{C}_4\text{AH}_{13} \rightarrow \text{C}_4\text{ASH}_{12} \rightarrow \text{C}_4\text{AS}_3\text{H}_{32}$) is not necessarily an intermediate stage in phase U conversion, however, but may well be a hydration product formed simultaneously during calcium sulfoaluminate conversion. Not only the absence of sulfate in the hydrate C_4AH_{13} but also the joint presence of phase U and calcium monosulfoaluminate in the 28-day pastes lend support to this hypothesis.

This view is consistent with a study by Matschei *et al.*,⁴¹ who concluded that AFm phases, which contain OH^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} ions, are inter-immiscible and may coexist in a paste hardened at 25°C. These authors also deemed that except where hydroxide replaces sulfate at ratios of over 50%, these compositions do not form solid solutions, but rather behave like separate phases, mineralogically speaking.

Despite the slower hydration kinetics in paste 8NS than in paste 4NS, its pH was higher due to a higher content of the $\text{Na}^+\text{-OH}^-$ ionic pair. That higher pH, which favored hydrate conversion, would explain the presence of the cubic hydrate C_3AH_6 in 8NS.

Lastly, the 28-day ²⁷Al MAS NMR spectra for both samples (4NS and 8NS) exhibited a small signal at 6.8 ppm (see Fig. 6, spectra 2a and b). Andersen *et al.*,²⁹ analyzing hydrated white cement samples with ²⁷Al MAS and ²⁷Al {H} CP/MAS NMR, observed the presence of a band at around 5 ppm. These authors found that after thermal treatment, the sample had an endothermic signal in the temperature range 70°C–90°C. Based on their findings, they proposed that these signals might be attributable to the presence of an amorphous aluminum hydrate, either in the form of an aluminum hydroxide or a calcium aluminate hydrate.

They called this compound the third aluminate hydrate (TAH), and claimed that it is found in hydrated portland cement, although in such low concentrations that it is difficult to identify. The ²⁷Al MAS NMR and DTA signals observed in this study (see Figs. 4 and 6) may possibly be associated with the presence of that TAH observed by Andersen *et al.*^{28,29}

V. Conclusions

The chief conclusions to be drawn from this study are as follows:

1. The presence of alkalis in the system in the form of either Na_2SO_4 or Na_2CO_3 improves the mechanical strength of synthetic tricalcium aluminate by favoring calcium carboaluminate (from Na_2CO_3) or sulfoaluminate (from Na_2SO_4) formation.
2. The presence of alkalis (whether in the form of carbonates or sulfates) impacts the mineralogical and microstructural development of synthetic C_3A pastes. Carboaluminate formation is always favored over the precipitation of cubic and hexagonal hydrates and the proportion of carboaluminates rises substantially with alkali content and curing time.

3. When Na_2CO_3 is used as an alkaline activator in C_3A hydration, carbonation reactions are favored. The other alkaline activator studied here, Na_2SO_4 , stimulates the formation of phase U, which, being morphologically similar to calcium monosulfoaluminate, contributes to strength development in the matrix by densifying the material. The presence of phase U in the system also furnishes information on medium alkalinity.

References

- ¹A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-Activated Fly Ashes. A Cement for the Future," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1323–9 (1999).
- ²P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer Technology: The Current State of the Art," *J. Mater. Sci.*, **42**, 2917–33 (2007).
- ³S. S. Park and H. Y. Kang, "Strength and Microscopic Characteristics of Alkali-Activated Fly Ash-Cement," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 367–73 (2006).
- ⁴G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Alkali Activated Fly Ash: Effect of Thermal Curing Conditions on Mechanical and Microstructural Development- Part II," *Fuel*, **86**, 315–22 (2007).
- ⁵J. L. Provis, P. Duxson, J. S. J. van Deventer, and G. C. Lukey, "The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology," *Chem. Eng. Res. Des.*, **83**, 853–60 (2005).
- ⁶I. Garcia Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. MacPhee, "Compatibility Studies Between N–A–S–H and C–A–S–H Gels. Study in the Ternary Diagram $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$," *Cem. Concr. Res.*, **41**, 923–31 (2011).
- ⁷A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, and J. Sanz, "Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1141–2 (2004).
- ⁸A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, and M. C. Naranjo, "Opc-Fly Ash Cementitious Systems: Study of Gel Binders Produced During Alkaline Hydration," *J. Mater. Sci.*, **42**, 2958–66 (2007).
- ⁹C. Shi, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "New Cements for the 21st Century: The Pursuit of an Alternative to Portland Cement," *Cem. Concr. Res.*, **41**, 750–63 (2011).
- ¹⁰F. M. Lea's, "Chemistry of Cement and Concrete", 4th edition, Elsevier Ltd., Arnold, London, pp. 210–2.
- ¹¹G. A. C. M. Spierings, "The Influence of Na_2O on the Hydration of C_3A . I. Paste Hydration," *Cem. Concr. Res.*, **6**, 265–72 (1976).
- ¹²I. Odler and R. Wonnemann, "Effect of Alkalies on Portland Cement Hydration II. Alkalies Present in Form of Sulphates," *Cem. Concr. Res.*, **13**, 771–7 (1983).
- ¹³H. Youssef Ghorab, A. Antar, and M. Ahmed Nourdeen Taha, "The C_3A -Gypsum System in Alkali Sulfate Solutions," *Ceramics-Silikáty*, **54**, 53–9 (2010).
- ¹⁴I. Janotka and S. C. Mojumdar, "Degree of Hydration in Cement Paste and C_3A -Sodium Carbonate-Water Systems," *J. Therm. Anal. Cal.*, **90**, 645–52 (2007).
- ¹⁵B. Raab, S. Stöber, and H. Pöllmann, "Investigations of the Hydration Behaviour of Pure Cement Phases by Different Synthesis Methods"; pp. 79–93 in *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference*, Vol. 1. IHS BRE Press, Avignon, 2008.
- ¹⁶B. M. Mohamed and J. H. Sharp, "Kinetics and Mechanism of Formation of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$," *Thermochim. Acta*, **388**, 105–14 (2002).
- ¹⁷H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65–71 (1969).
- ¹⁸A. G. De la Torre and M. A. G. Aranda, "Accuracy in Rietveld Quantitative Phase Analysis of Portland Cements," *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1169–76 (2003).
- ¹⁹W. Dosch and H. Zur Strassen, "An Alkali-Containing Calcium Aluminate Sulfate Hydrate," *Zem.-Kalk-Gips*, **20**, 392–401 (1967).
- ²⁰G. Li, P. Le Bescop, and M. Moranville-Regourd, "The U Phase Formation in Cement-Based Systems Containing High Amounts of Na_2SO_4 ," *Cem. Concr. Res.*, **26**, 27–33 (1996).
- ²¹V. S. Ramachandran, "Thermal Analysis of Cement Components Hydrated in the Presence of Calcium Carbonate," *Thermochim. Acta*, **127**, 385–94 (1988).
- ²²F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, and V. C. Pandolfelli, "Effect of Curing Time on the Properties of CAC Bonded Refractory Castables," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2073–8 (2004).
- ²³M. M. Radwan and M. Heikal, "Hydration Characteristics of Tricalcium Aluminate Phase in Mixes Containing β -Hemihydrate and Phosphogypsum," *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1601–8 (2005).
- ²⁴R. Gabrovsek, T. Vuk, and V. Kaucic, "The Preparation and Thermal Behavior of Calcium Monocarboaluminate," *Acta Chim. Slov.*, **55**, 942–50 (2008).
- ²⁵B. El Elaoui and M. Benkaddour, "Hydration of C_3A in the Presence of CaCO_3 ," *J. Therm. Anal.*, **48**, 893–901 (1997).
- ²⁶J. Skibsted, E. Henderson, and H. J. Jakobsen, "Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ²⁷Al MAS NMR Spectroscopy," *Inorg. Chem.*, **32**, 1013–27 (1992).
- ²⁷P. Faucon, T. Charpentier, D. Bertrandie, A. Nonat, J. Virlet, and J. C. Petit, "Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and related hydrates

of Cement Pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR," *Inorg. Chem.*, **37**, 3726–33 (1998).

²⁸M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "A New Aluminium-Hydrate Species in Hydrated Portland Cements Characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, **36**, 3–17 (2006).

²⁹M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "Incorporation of Aluminium in the Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation," *Inorg. Chem.*, **42**, 2280–7 (2003).

³⁰Y. Shimada and J. Francis Young, "Thermal Stability of Etringite in Alkaline Solutions at 80°C," *Cem. Concr. Res.*, **34**, 2261–8 (2004).

³¹P. Meredith, A. M. Donald, N. Meller, and C. Hall, "Tricalcium Aluminate Hydration: Microstructural Observations by In-Situ Electron Microscopy," *J. Mater. Sci.*, **39**, 997–1005 (2004).

³²L. Black, C. Breen, J. Yarwood, C. S. Deng, J. Phipps, and G. Maitland, "Hydration of Tricalcium Aluminate (C_3A) in the Presence and Absence of Gypsum- Studied by Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction," *J. Mater. Chem.*, **16**, 1263–72 (2006).

³³A. C. Jupe, X. Turrillas, P. Barnes, and S. L. Colston, "Fast In Situ X-Ray-diffraction Studies of Chemical Reactions: A Synchrotron View of the Hydration of Tricalcium Aluminate," *Phys. Rev. B*, **53**, 14697–700 (1996).

³⁴E. Breval, " C_3A Hydration," *Cem. Concr. Res.*, **6**, 129–38 (1975).

³⁵J. Xiao, C. Gou, Y. Jin, and Y. Wang, "Effect of CaCO_3 on Hydration Characteristics of C_3A ," *J. Cent. South Univ. Technol.*, **17**, 918–23 (2010).

³⁶D. Damidot, S. Stronach, A. Kindness, M. Atkins, and F. P. Glasser, "Thermodynamic Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Closed System at 25°C and the Influence of Na_2O ," *Cem. Concr. Res.*, **24**, 563–72 (1994).

³⁷K. Kobayashi and Y. Uno, "Influence of Alkali on Carbonation of Concrete, Part II: Influence of Alkali in Cement on Rate of Carbonation of Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **20**, 619–22 (1990).

³⁸L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M. T. Blanco-Varela, and T. Vázquez, "Microstructural Development in Hydrated and Carbonated Calcium Aluminate Cement: Influence of Alkalis and Strength Behaviour"; pp. 1951–60 in *XI International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. 4. Index: Technical papers, Durban, South Africa, 2003.

³⁹G. Li, P. Le Bescop, and M. Moranville-Regourd, "Synthesis of the U Phase ($4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)," *Cem. Concr. Res.*, **27**, 7–13 (1997).

⁴⁰D. Damidot and F. P. Glasser, "Thermodynamic Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System at 25°C and the Influence of Na_2O ," *Cem. Concr. Res.*, **23**, 221–38 (1993).

⁴¹T. Matschei, B. Lothenbach, and F. P. Glasser, "The AFm Phase in Portland Cement," *Cem. Concr. Res.*, **37**, 118–30 (2007). □



$C_4A_3\check{S}$ hydration in different alkaline media[☆]

M.J. Sánchez-Herrero^{*}, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo

Eduardo Torroja Institute (C.S.I.C.), Madrid, 28033, Spain



ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2012

Accepted 29 January 2013

Keywords:

Calorimetry (A)

Hydration (A)

pH (A)

X-ray diffraction (B)

Alkalis (D)

ABSTRACT

This study explored the behaviour of laboratory-synthesised calcium sulphoaluminate ($C_4A_3\check{S}$) in alkaline media. $C_4A_3\check{S}$ was hydrated in three liquid media: water, 8-M NaOH and 4 (wt.%) Na_2CO_3 added to the $C_4A_3\check{S}$ + water mix. Hydration kinetics were studied via isothermal conduction calorimetry and 2- and 28-day mechanical strength values were found. The reaction products were characterised with XRD and FTIR. The findings showed that whilst $C_4A_3\check{S}$ hydration kinetics were accelerated in the presence of alkalis, the resulting pastes had lower mechanical strength than the pastes hydrated with water and exhibited severe decay in some cases. An analysis of the hydration products revealed the presence of ettringite in the water-hydrated $C_4A_3\check{S}$ pastes, whereas under alkaline conditions the main calcium sulphoaluminate hydrate detected was U phase.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

This study forms part of a broader project designed primarily to determine the effect of alkalinity on the behaviour of some of the mineralogical phases present in both Portland and belite sulphoaluminate (CSA) cements. The ultimate aim was to acquire a better understanding of the ternary hybrid system consisting of a blend of Portland, belite sulphoaluminate and alkaline aluminosilicate cements.

Insofar as they comprise a blend of different types of binders, hybrid cements can contribute substantially to reducing the clinker factor, whilst saving energy and conserving natural resources. These cements may form binary or ternary hybrid systems, depending on the number of components.

Examples of binary hybrid cements include Portland + calcium aluminate cements [1–3], Portland + belite sulphoaluminate cements [3–5] and Portland + alkali-activated aluminosilicate cements [6,7]. This third binary hybrid system has been studied intensely in recent years with promising results, for at ambient temperature the high system alkalinity (needed to induce the conditions required for reactivity) favours the simultaneous precipitation of (N,C)–A–S–H and C–A–S–H gels, the cornerstones of high mechanical strength development [6–10].

The authors of the present paper propose the inclusion of a third component, belite sulphoaluminate cement, in the aforementioned binary cement (Portland cement + alkali-activated fly ash), to generate a ternary hybrid cement. The inclusion of this CSA in the blend would both reduce the amount of Portland cement required and capitalise on the characteristics of belite sulphoaluminate binders, a

very promising material featuring environmental benefits such as low energy and low carbon manufacture. The CO_2 emissions associated with its production are up to 35% lower than for Portland cement, for smaller amounts of lime are required in the starting materials and the kiln temperature is lower (~1250 °C). Moreover, given the high porosity of CSA clinkers, they can be more readily ground than Portland clinker, which translates into further energy savings [11,12].

This study addresses the behaviour of calcium sulphoaluminate ($C_4A_3\check{S}$) when it hydrates under varying alkalinity conditions, with a view to assessing the possible use of belite sulphoaluminate cement (CSA) as one of the components of hybrid systems.

Calcium sulphoaluminate ($C_4A_3\check{S}$), also known as the Klein component or ye'elemite, is the main mineralogical phase in belite sulphoaluminate cements. When in contact with water, $C_4A_3\check{S}$ hydrolyses very quickly, generating calcium aluminate hydrates [13].

Song et al. [14] synthesised $C_4A_3\check{S}$ with the solid state reaction method as well as by direct synthesis, using different laboratory reagents in each case (both synthesis procedures are described in their paper). These authors reported that the calorimetric behaviour of the compound differed with the synthesis method, observing longer induction periods in the $C_4A_3\check{S}$ synthesised directly. They related this finding to the formation of a layer of amorphous hydration products surrounding the anhydrous $C_4A_3\check{S}$ that prevented hydration from progressing. They also found, however, that the synthesis method used had no impact on the hydration products precipitating, since XRD analysis consistently detected the presence of calcium monosulphoaluminate and aluminium hydroxide in both cases.

Many researchers have observed calcium monosulphoaluminate to be the main reaction product in $C_4A_3\check{S}$ hydration with water [15,16]; others, however, have reported that both ettringite and calcium monosulphoaluminate precipitate from the outset in $C_4A_3\check{S}$ pastes [17,18]. These discrepancies may be due to differences in the liquid/solid ratio used in the studies involved [19]. An increase in the amount

[☆] This study was funded by CIMPOR. The authors are thankful for it.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: mjsanchez@ietcc.csic.es (M.J. Sánchez-Herrero).

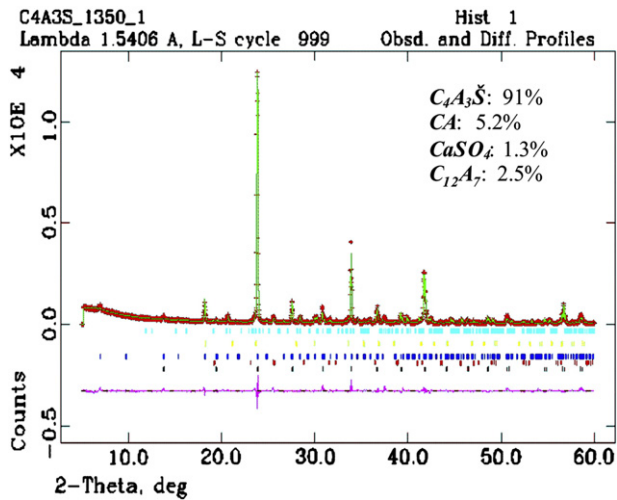


Fig. 1. Diffractogram for synthetic $C_4A_3\bar{S}$ (ICDD PDF No.33-0256, ($C_4A_3\bar{S}$); 48-1882, ($C_{12}A_7$); 70-0134, (CA); 86-2270, ($CaSO_4$)).

of water needed for $C_4A_3\bar{S}$ hydration has been observed to favour ettringite, calcium monosulphoaluminate, cubic hydrate and gibbsite precipitation [19] (Eqs. (1) and (2)).



Prior research on $C_4A_3\bar{S}$ hydration in the presence of alkalis showed that these compounds accelerate calcium sulphoaluminate hydration kinetics. Ogawa et al. [20], for instance, exploring $C_4A_3\bar{S}$ hydration mechanisms in the presence of NaOH (concentrations ranging from 0.05 to 0.2 M), reported greatly accelerated hydration at higher pH values. In their calorimetric study of synthetic $C_4A_3\bar{S}$ hydration in the presence of (0.01- and 0.1-M) KOH or Ca_2SO_4 , Winnefeld et al. [17] concluded that reaction kinetics were more effectively accelerated by raising the pH in the medium than by adding different percentages of calcium sulphate. Finally, Palou et al. [21] likewise observed that calcium sulphoaluminate hydrated considerably faster in the presence of 1, 2 or 3% solutions of Na_2SO_4 than in water.

The hydration products in the calcium sulphoaluminate pastes resulting from $C_4A_3\bar{S}$ hydration in moderately alkaline media (with pH values lower than in this study) have been found to include expansive ettringite. All the existing evidence indicates that ettringite formation-induced $C_4A_3\bar{S}$ paste expansion intensifies when the alkali concentration in the medium is raised [22,23].

The present study constitutes an in-depth exploration of the behaviour of synthetic $C_4A_3\bar{S}$ in alkaline media. The research addressed hydration of this compound with NaOH and Na_2CO_3 , chosen for their ability to generate higher alkalinity than previously studied. The relevance of such higher pH lies not only in its ability to significantly modify $C_4A_3\bar{S}$ hydration, but also in its proximity to the alkalinity required to activate hydration in hybrid cements.

2. Experimental procedure

2.1. $C_4A_3\bar{S}$ synthesis

Calcium sulphoaluminate was synthesised via the solid state reaction [14] from the following laboratory reagents: $CaCO_3$ (Merck, Madrid, Spain), the source of CaO; Al_2O_3 (Merck, Madrid, Spain), the source of Al_2O_3 ; and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Panreac, Barcelona, Spain), the source of SO_3 . Stoichiometric amounts of $CaCO_3$, Al_2O_3 and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ were blended for 1 h in a solid mixer. Blending was concluded by adding ethanol to the solids and stirring the liquid suspension formed for 30 s. The ethanol was subsequently eliminated by heating the mix under an infrared lamp.

Before undertaking calcium sulphoaluminate synthesis per se in a (Termolab MRL1700, Portugal) electric kiln, the reagent mix was decarbonated in a kiln at 1000 °C for 3 h. The $C_4A_3\bar{S}$ was synthesised by allowing the solid blend to react for 2 h at 1350 °C. The synthetic $C_4A_3\bar{S}$ was then ground and sieved to a particle size of under 45 µm. Rietveld refinement of the XRD patterns for the synthesised sample, performed using GSAS software [24], showed that the synthetic calcium sulphoaluminate was 91.0% pure. The rest of the content was attributed to small amounts of $CaSO_4$ (1.3%), $C_{12}A_7$ (2.5%) and CA (5.2%) (see Fig. 1).

The relative error of the Rietveld refinement findings in LXRPD (laboratory X-ray powder diffraction) analyses is on the order of 2% for majority phases and 5–10% for lower content components [25].

2.2. Paste preparation: determination of mechanical strength and characterisation of the hydration products

Prismatic ($1 \times 1 \times 6$ -cm) specimens were prepared to study the progression of the hydration reactions and mechanical strength development. Three pastes were prepared: one hydrated with water only [reference material (H)], a second hydrated with an 8-M NaOH (N8) solution, and a third with water containing 4 wt.% Na_2CO_3 (4NC).

Table 1 lists the materials studied, the liquid/solid ratios used to prepare the pastes, the percentage of each material added and the $Na_2O/C_4A_3\bar{S}$ ratio. When the alkaline activator was solid state Na_2CO_3 , it was counted as a solid in the liquid–solid ratio, whereas sodium hydroxide, which was added in the solution, was computed as part of the liquid fraction.

The ($1 \times 1 \times 6$ -cm prismatic) specimens were removed from the moulds after 24 h of initial curing at 21 °C and 95% relative humidity and then stored in a climatic chamber under the same conditions until they reached the test age (2 or 28 days).

After the specimens were tested for compressive strength [12 prisms per series were tested on an Ibertest Autotest-200/10-SW hydraulic machine (Madrid, Spain), set at a loading rate of 0.07 KN/s], they were crushed and ground to a fine powder that was then mixed with acetone and ethanol to stop the hydration reactions prior to performing the XRD mineralogical and FTIR microstructural analyses.

The XRD patterns were recorded on a Bruker D8 Advance (Bruker Corporation Madrid, Spain) diffractometer. The instrumental conditions were: Cu $K\alpha_{1,2}$ radiation (1540, 1544 Å); no monochromator;

Table 1
Material nomenclature and composition.

Sample denomination	Liquid (wt.%)		Solids (wt.%)		$Na_2O/C_4A_3\bar{S}$ ratio	L/S ratio	pH of aqueous solution	
	Water	8-MNaOH	$C_4A_3\bar{S}$	Na_2CO_3			4% Na_2CO_3	8-M NaOH
H	40	–	100	–	–	0.4	11.75	>14
4NC	35	–	96	4	0.02	0.35		
N8	–	50	100	–	0.25	0.5		

and goniometer radius, 217.5 mm. For the hydrated pastes, the settings were: variable 6-mm divergence slit (hydrated pastes); 2θ angle 5–60°; step time, 0.5 s; and step size, 0.02°. For the anhydrous sample, to be able to apply Rietveld refinement quantification, they were: fixed 0.5° divergence slit; 2θ angle range 5–70°; step time, 2 s; and step size, 0.02°.

A NICOLET 6700 (Madrid, Spain) Fourier transform infrared spectrophotometer was used for the FTIR analyses. The solid samples were pressed into KBr pellets containing from 0.7 to 1.0 mg of the problem sample and a constant 300 mg of KBr. The scanning frequency ranged from 4000 to 400 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration was monitored with isothermal conduction calorimetry to study the heat flow variations in the pastes in the early hours of the reaction. In these trials the (Thermotric TAM Air, Sweden) analyser was set to a constant 25 °C. The pastes were mixed by hand for 3 min immediately prior to the trial. The liquid/solid ratio used in each case was as described above.

Finally, with a view to confirming certain working hypotheses, some of the samples were carbon-coated, vacuum dried and mounted on electron microscope slides for study under a JEOL 5400 scanning electron microscope (Tokyo, Japan) attached to an Oxford-Link Isis System energy dispersive analyser.

3. Results

3.1. Isothermal conduction calorimetry

The effect of the presence of alkalis on the rate of heat release and total heat released during $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration was determined with this technique. The calorimetric findings are given in Fig. 2 and Table 2.

As Fig. 2a shows, when $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ was hydrated in the presence of alkalis, the kinetics were faster than in the reference material (paste H).

The pastes hydrated with water containing no alkalis had a 4-hour induction period ending with the appearance of a weak, low intensity signal (see Fig. 2b) that preceded the highest intensity signal detected at 6.5 h and associated with the mass precipitation of hydration products.

When hydration was conducted in the presence of alkalis, calorimetric differences were found depending on whether the hydrating solution contained Na_2CO_3 or NaOH. In the pastes with 4% Na_2CO_3 , the induction period was similar to the span observed in the reference pastes, although the main signal, which was less intense and wider than the paste H signal, appeared earlier, specifically 5.3 h into the trial. In the N8 pastes, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration was accelerated

Table 2
Isothermal conduction calorimetry parameters.

Calorimetric parameter	H	4NC	N8
^a T _m (h)	6.54	5.26	–
^b V _m (J/gh)	155.34	55.85	–
^c Heat released (J/g) (110 h)	214	237	377

^a T_m: time at calorimetric peak.

^b V_m: rate of heat release at peak maximum.

^c The total heat was determined using integration of the heat flow curve. Integration started after 30 min of hydration.

substantially, with no induction period. Rather, a wide, poorly defined signal appeared, peaking at time = 1–2 h.

In addition, a highly significant change was observed in the pastes hydrated with 8-M NaOH after 20 h, when two low intensity peaks appeared on the curve. Both (see Fig. 2d) were associated with that increase in heat and may have been due to the precipitation of exothermal reaction products.

On the whole, the pastes hydrated in the presence of alkalis released more heat of reaction in the first few minutes. After 5 h into the trial, however, the pastes hydrated without alkalis generated more heat until 50 h when the N8 system has further reactions that increase its heat released.

3.2. Mechanical strength

Fig. 3 shows the 2- and 28-day compressive strength findings for the $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ pastes hydrated in water or in the presence of alkaline activators.

The highest strength was recorded for the specimens hydrated in the absence of alkalis. The 2-day pastes hydrated in the presence of alkalis showed similar strength values, irrespective of the alkaline activator used. The 28-day samples of paste N8 were too decayed to determine their mechanical strength (see Fig. 4).

3.3. Paste mineralogy

Fig. 5 shows the diffractograms for anhydrous $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and the 2- and 28-day pastes hydrated under the experimental conditions described above. Table 3 lists the ICDD cards used to identify each phase.

The diffractograms for the reference material [$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydrated with water (H)], even at the earliest age, contained lines attributed

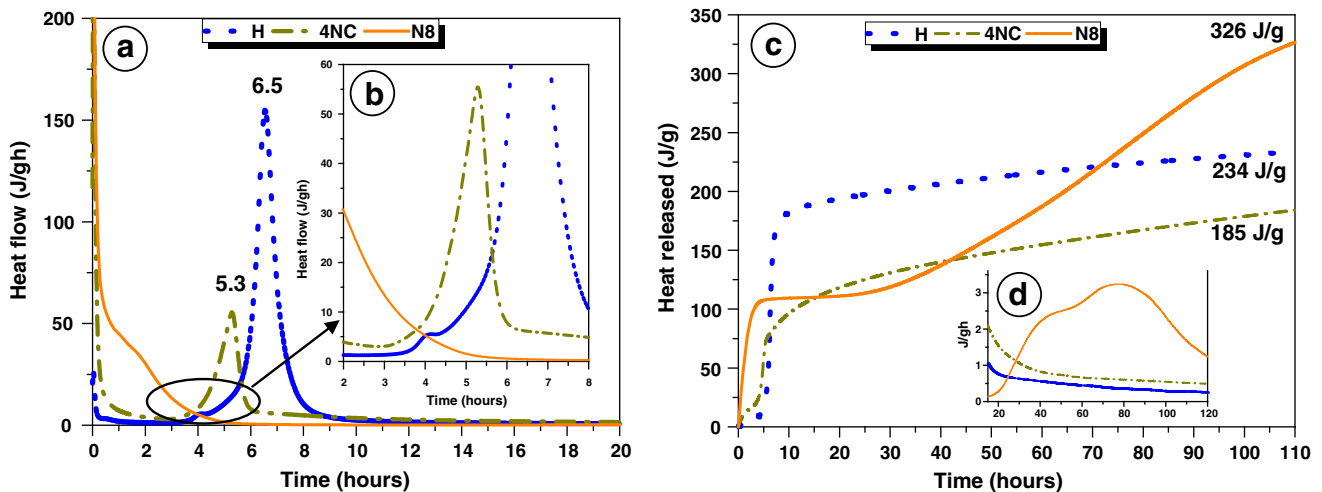


Fig. 2. a) Heat flow; b) enlarged region on calorimetric curves; c) total heat released; d) rate of heat release in paste N8 after 20 h. Legend: blue: water; green: 4% Na_2CO_3 ; orange: 8-M NaOH.

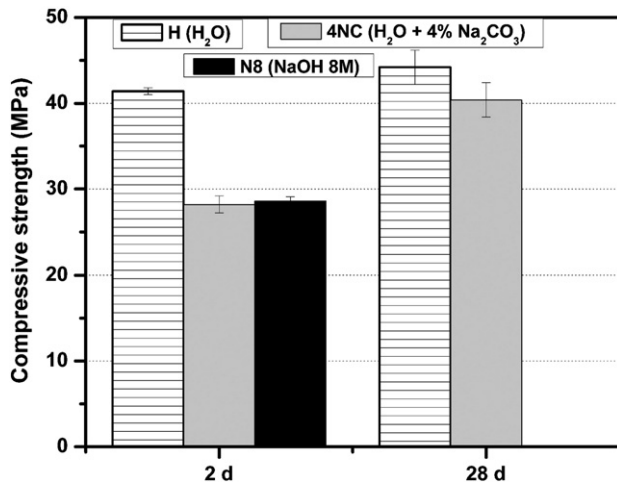


Fig. 3. Compressive strength in 2- and 28-day $C_4A_3\check{S}$ hydrated under variable alkalinity conditions.

to calcium monosulphoaluminate ($C_4A\check{S}H_{12}$), cubic hydrate (C_3AH_6) and aluminium hydroxide in the form of gibbsite (see Fig. 5a).

The 28-day samples contained ettringite ($C_4A_3\check{S}_3H_{32}$) as well as a certain amount of $C_4A\check{S}H_{12}$, together with cubic hydrate, calcium monocarboaluminate ($C_4A\check{C}H_{11}$), gibbsite and unreacted $C_4A_3\check{S}$.

The products generated in pastes hydrated in the presence of alkalis differed substantially depending on whether the solution contained 4NC or N8 (see Fig. 5b and c). With the exception of ettringite and calcium monosulphoaluminate, the reaction products in the 2-day pastes hydrated in the presence of Na_2CO_3 were similar to the products observed in paste H. After 28 days in these same pastes, diffraction lines associated with the U phase appeared. This phase ($4CaO \cdot 0.9Al_2O_3 \cdot 1.1SO_3 \cdot 0.5Na_2O \cdot 16H_2O$) is a calcium sulphoaluminate hydrate morphologically similar to calcium monosulphoaluminate, but with Na in its structure [26–28].

Finally, in the pastes hydrated with 8-M NaOH, nearly all the starting calcium sulphoaluminate had reacted at the earliest age. The 2-day samples contained cubic hydrate and thenardite (Na_2SO_4), calcium monocarboaluminate ($C_4A\check{C}H_{11}$) and aluminium hydroxide

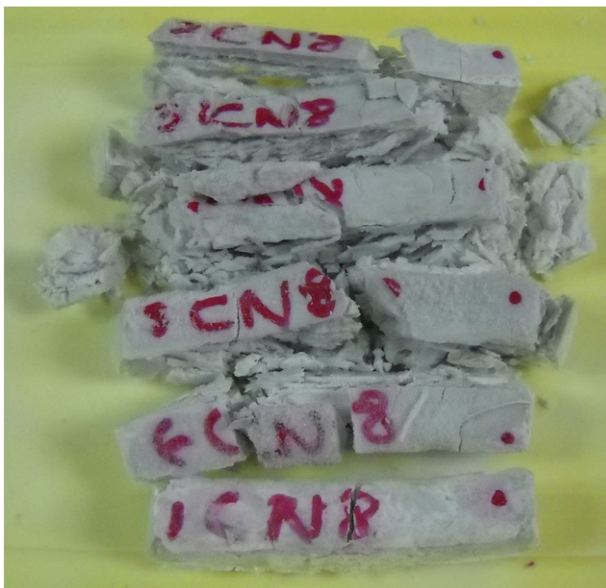


Fig. 4. Physical appearance of 28-day N8 pastes.

in the form of nordstrandite, whilst calcite was identified in the 28-day material, in which the diffraction lines associated with cubic hydrate declined and the intensity of the thenardite lines rose. The presence of the U phase was observed from the earliest ages, although its diffraction lines were less intense than the thenardite signals.

3.4. Microstructural analysis, FTIR

Fig. 6 shows the FTIR spectra for the 2- and 28-day hydrated samples and lists the vibration frequencies characteristic of the main reaction products.

Vibration frequencies characteristic of aluminium hydroxide in the form of gibbsite, with free and associated OH bands respectively positioned at 3622 , 3520 and 3470 cm^{-1} , were observed on the spectra for the pastes hydrated in the absence of alkalis (H) (see Fig. 6a, signals 7 and 8); the gibbsite Al–OH stretching vibrations were located at 1025 cm^{-1} [29,30]. In the 2-day material, a double band was observed at 1480 and 1420 cm^{-1} generated by the CO_3 ν_3 vibrations associated with the presence of calcium monocarboaluminate ($C_4A\check{C}H_{11}$) in the pastes. Aragonite, in turn, was detected in the 28-day paste [30].

The anhydrous $C_4A_3\check{S}$ spectrum also showed the presence of sulphates, with bands located at 1190 and 1100 cm^{-1} , the SO_4^{2-} ν_3 vibration zone [29,31,33]. The intensity of the band at 1190 cm^{-1} was observed to decline in paste H due to $C_4A_3\check{S}$ hydration. The band at 1100 cm^{-1} , in turn, shifted to higher frequencies (signal 2, Fig. 6a) as a result of the formation of calcium sulphoaluminate hydrate, although the identity of the hydrate, i.e., ettringite or calcium monosulphoaluminate, could not be accurately confirmed. Finally, absorption bands appeared at 560 cm^{-1} , generated by the AlO_6 group vibrations in C_3AH_6 [30]. This hydrate also exhibits a signal characteristic of OH groups at a frequency of 3662 cm^{-1} that could not be detected in these pastes due to band overlapping in the area. The FTIR analysis of paste H, then, detected the same hydration products as observed in the XRD trials.

The FTIR findings confirmed the conduction calorimetric and XRD analyses to the effect that the heat flow and reaction products differed in $C_4A_3\check{S}$ hydrated in the presence of alkalis depending on whether the hydration solution was NaOH or water with 4% Na_2CO_3 . The pastes hydrated in the presence of Na_2CO_3 exhibited vibration bands characteristic of the same hydration products as observed in paste H, with the exception of aragonite in the 28-day material, since the calcium carbonate in the 4NC pastes adopted the form of calcite.

An analysis of the region on the 4NC paste spectra associated with sulphate vibrations was unable to accurately identify the calcium sulphoaluminate hydrate formed.

Finally, the spectra for the pastes hydrated with 8-M NaOH contained absorption bands attributed to nordstrandite (see signal 16, Fig. 6c) [30,32]. The band associated with the OH groups in the cubic hydrate was also identified on the spectra for these pastes (see signal 15, Fig. 6c). An analysis of the carbonate region revealed the presence of calcite and calcium monocarboaluminate ($C_4A\check{C}H_{11}$), with OH bands at 3675 cm^{-1} attributed to $C_4A\check{C}H_{11}$, and CO_3^{2-} bands, at around 1420 and 1386 cm^{-1} , to calcite and $C_4A\check{C}H_{11}$, respectively. In the sulphate region, the absorption band positioned at 1190 cm^{-1} disappeared altogether due to calcium sulphoaluminate hydration, whilst the band at 1100 cm^{-1} , associated with the presence of thenardite, shifted upward.

4. Discussion

The calorimetric analysis conducted in this study showed water-hydrated $C_4A_3\check{S}$ paste (paste H) hydration kinetics to be slower than the kinetics for pastes hydrated in the presence of alkalis (see Fig. 2). This delay had no adverse effect on mechanical strength development in the pastes, however, since sample H exhibited the highest

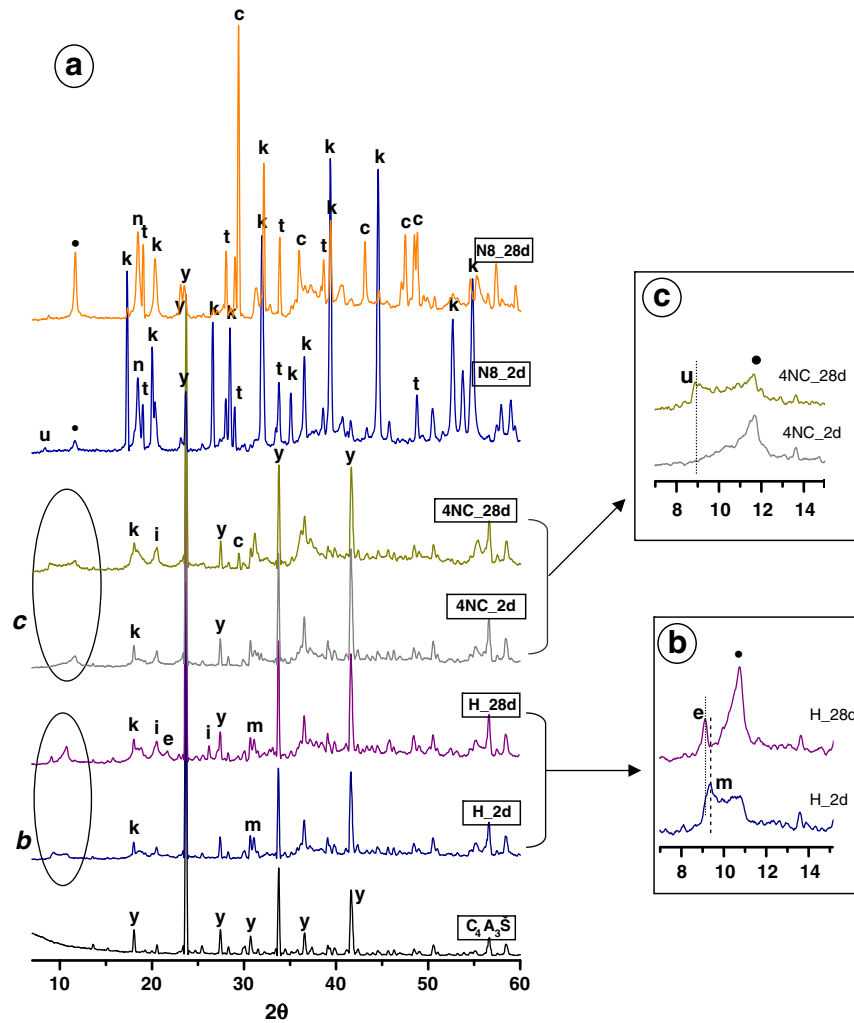


Fig. 5. a) Diffractograms for synthetic anhydrous C_4A_3S and 2- and 28-day hydrated pastes; b) paste H (C_4A_3S + water); c) paste 4NC (C_4A_3S + water + 4% Na_2CO_3) Legend: y: C_4A_3S ; i: gibbsite; k: C_3AH_6 ; m: C_4ASH_{12} ; •: C_4ACH_{11} ; n: nordstrandite; t: Na_2SO_4 ; c: calcite; u: U phase; e: ettringite.

compressive strength values at both ages tested (41 MPa in the 2-day and 44 MPa in the 28-day material).

The presence of a weak signal at around 4 h in the heat flow curves for paste H may be associated with the precipitation of metastable hexagonal aluminium hydrates (CAH_{10} or C_2AH_8) that subsequently evolved into the cubic hydrate C_3AH_6 . The most intense signal, located at around 6.5 h, was generated by the mass precipitation of the hydration products that determine mechanical strength development.

The XRD and FTIR analyses of the paste H hydration products revealed the presence of C_3AH_6 , gibbsite and C_4ACH_{11} from the earliest ages (see Figs. 5a and 6a). Aragonite was also detected on the

28-day *FTIR spectra. Damidot et al. and Vázquez et al. [34,35] have associated the presence of these two carbonates (aragonite and C_4ACH_{11}) with C_3AH_6 carbonation, which involves the gradual replacement of two, four or six H_2O molecules with the respective CO_2 molecules. This ultimately leads to the formation of aragonite and alumina gel, the latter contributing to microstructural consolidation with a tendency over time to crystallise into gibbsite.

XRD analysis identified calcium monosulphoaluminate and ettringite as the calcium sulphoaluminate hydrates in the 2- and 28-day paste H specimens, respectively. The overlapping of SO_4^{2-} ν_3 vibration bands associated with anhydrous C_4A_3S prevented the accurate FTIR identification of these two hydrates, however.

Further SEM and EDX studies of the pastes corroborated the presence of ettringite in the 28-day material. Fig. 7 shows a dense and compact matrix in which the ettringite emerging exhibits a morphology that differs from the usual needle-like crystals (see Fig. 7b). Many papers and a number of theories have analysed the variations in ettringite morphology. Ogawa et al. [20], for instance, observed different ettringite morphologies in their study of C_4A_3S hydration in the presence or absence of CaO. They observed that calcium sulphoaluminate hydration was incomplete in the absence of CaO and ettringite morphology differed depending on whether the C_4A_3S pastes were hydrated with or without CaO. Other authors [36,37] reported variations in crystalline morphology in the ettringite precipitating in C_3A and C_4A_3S pastes and associated these differences with

Table 3
ICDD cards used to identify the mineralogical phases present in C_4A_3S pastes.

Mineralogical phase	ICDD PDF No.
C_4A_3S	33-0256
Nordstrandite	18-0050
C_3AH_6	86-1310
C_4ASH_{12}	11-0179
Calcite	86-2334
Na_2SO_4	37-1465
Gibbsite	74-1775
C_4ACH_{11}	36-0377
C_4ASNH_{16}	44-0272
$C_6A_2S_3H_{32}$	41-1451

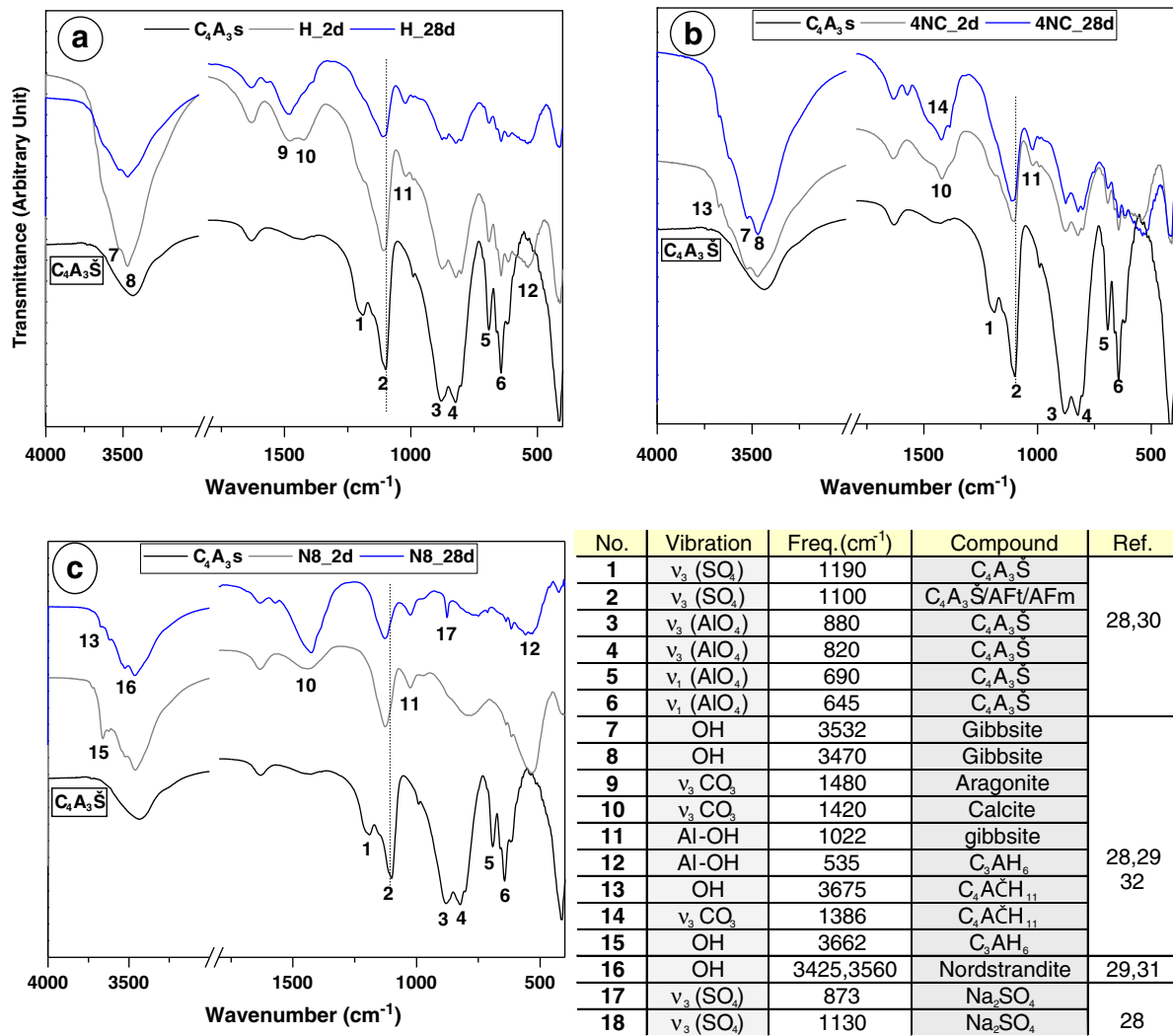


Fig. 6. FTIR spectra for anhydrous C₄A₃S and 2- and 28day hydrated pastes; a) water-hydrated pastes; b) Na₂CO₃-hydrated pastes; c) 8-M NaOH-hydrated pastes. Table with absorption bands for anhydrous C₄A₃S and its hydration products.

the pH values of the hydrated compounds. Metha et al. [38], however, concluded that ettringite morphology, when precipitating in hydrated pastes containing aluminium, calcium and sulphate, depends on the liquid/solid ratio and the space available in the matrix. Needle-like ettringite only forms in the presence of sufficient free space, which is usually the case when high liquid/solid ratios are used.

According to the Eq. (2), the stoichiometric liquid/solid ratio (by weight) needed to form ettringite during C₄A₃S hydration is 0.6

(see Eq. (3): $g = \text{No. moles} \times \text{molecular weight}$) [39]. Nonetheless, a liquid/solid ratio of 0.4 was used in these pastes.

$$(w/s)_{st} = \text{gr H}_2\text{O}/\text{gr C}_4\text{A}_3\text{S} = (80 \cdot 18)/(4 \cdot 610) = 0.6 \quad (3)$$

These results are consistent with other authors' findings [11,38]. With the liquid/solid ratio used in H pastes, either the amount or the crystallinity of the ettringite precipitating was insufficient to be

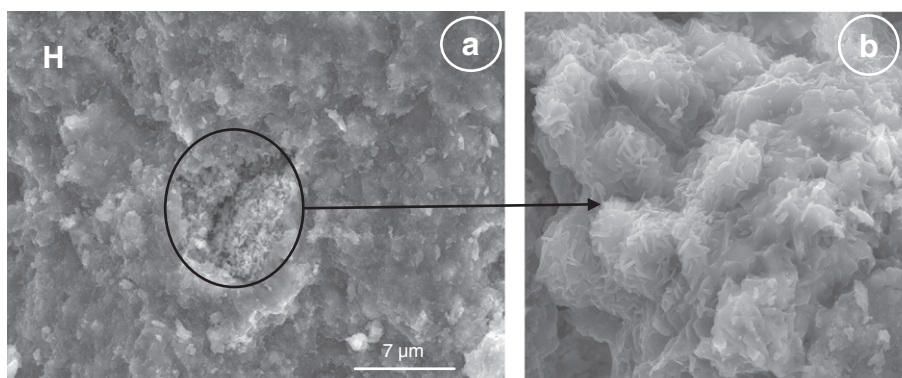


Fig. 7. a) Micrograph of 28-day paste H; b) presence of ettringite in the paste.

detected by XRD after 2 days of hydration. The use of a liquid/solid ratio lower than the stoichiometric value, together with the dense packing of the hydration matrix, explains the plate-like morphology of the ettringite formed.

The $C_4A_3\bar{S}$ pastes hydrated in the presence of alkalis exhibited faster hydration kinetics and lower mechanical strength development than the water-hydrated pastes. Moreover, clear differences in the reaction products precipitating were observed depending on whether $C_4A_3\bar{S}$ was hydrated with 8-M NaOH or 4% Na_2CO_3 . A more detailed discussion of the processes taking place with each activator follows.

4.1. Effect of Na_2CO_3

In these pastes the calorimetric study revealed the presence on the heat curves of a single signal (compared to the two for paste H). Although both materials (H and 4NC) had similar induction periods, the low intensity signal appearing in paste H, associated with hexagonal hydrate formation, was not observed in the 4NC mix. This is probably due to an acceleration of hydrate conversion by the faster hydration kinetics. The result was a single signal at 5.3 h, associated with the precipitation of the hydration products observed on the 2-day XRD patterns.

The XRD and FTIR study of the 2- and 28-day Na_2CO_3 -hydrated (4NC) pastes detected hydration products similar to the products observed in paste H, with the exception of calcium monosulphoaluminate in the 2-day and ettringite and aragonite in the 28-day materials. The 28-day patterns for paste 4NC exhibited diffraction lines attributed to calcite.

Carbonate formation depends on the Ca^{2+} concentration in the solution and the partial pressure of CO_2 . When the Ca^{2+} content in the solution is low, system thermodynamics are biased toward calcite formation [40]. Higher or lower Ca^{2+} content may be explained by alkalinity. In very alkaline media, when the pH rises, Ca^{2+} solubility declines considerably. According to the solubility constant, if the OH^- ion concentration rises, the Ca^{2+} concentration must decline: $[Ca^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-4.5}$ [41]. Therefore, despite the similarity between the hydration products obtained in pastes 4NC and H, the presence of calcite and U phase in the former denotes a more alkaline medium.

U phase morphology resembles plate-like calcium monosulphoaluminate (see Fig. 8). This phase is only stable in the presence of SO_4^{2-} and Na^+ ions and a medium with a sufficiently high pH. Those conditions favour U phase precipitation over normal ettringite or calcium monosulphoaluminate precipitation [27,28].

Given that the pH values at which ettringite is stable range from 10.5 to 13.4 [42,43], the presence of U phase indirectly provides information on medium pH. Knowing that a 4 wt% Na_2CO_3 solution has a pH of approximately 11.75, the existence of U phase in 4NC pastes

suggests an increase in medium alkalinity, which would be related to the existence of the Na^+ from the Na_2CO_3 solution.

Ion Na^+ plays a significant role, for to maintain electrical equilibrium in the aqueous solution, $[Na^+]$ must be approximately equal to $[OH^-]$; i.e., the pH in the medium rises in its presence (the OH^- concentration may be equivalent to a pH value of approximately 14). Consequently, in 4NC paste with a moderately alkaline initial pH, the presence of Na^+ in the medium raises system alkalinity significantly and maintains high pH levels for a given period of time (which need not be very long).

The aluminium hydroxide present in the pastes also furnishes information on medium pH. According to several authors, the presence of one or the other polymorph (gibbsite, bayerite or nordstrandite) depends on medium pH; gibbsite tends to precipitate in acid media, whilst bayerite is favoured in basic solutions [44,45]. A number of different hypotheses have been put forward in this regard, however. Vázquez et al. [35,46] found both gibbsite and bayerite in hydrated pastes in the absence of alkalis, whilst other researchers [47] believe that the presence of one or the other hydrate depends on the precipitation rates. The latter suggest that rapid precipitation may favour the bayerite structure and slow precipitation, gibbsite formation.

Gibbsite was observed to form at both ages (2 and 28 days) in these pastes, perhaps because precipitation took place slowly or because bayerite turned into gibbsite as a result of ageing [48].

4.2. 8-M NaOH hydration

The high pH existing in paste N8 from the outset hastened $C_4A_3\bar{S}$ hydration kinetics. Nearly all the calcium sulphoaluminate was observed to have reacted in the 2-day material (see Fig. 5c).

The calorimetric study of these pastes showed a considerable increase in the amount of heat released 20 h into the trial (see Fig. 2c). At that time, the heat flow curve (see Fig. 2d) contained two wide and poorly defined signals. Both may have been associated with thenardite, whose formation is just exothermal [49]. The existence of two signals would be consistent with the increase in the amount of thenardite observed after 28 days of hydration.

The evidence on the reaction products precipitating in these pastes appears to indicate that high pH favours hydrate conversion processes, with mass cubic hydrate, thenardite (Na_2SO_4) and nordstrandite precipitation in the 2-day specimens. The presence of thenardite suggests a highly alkaline medium ($pH \geq 14$) [27]. This was corroborated by the detection of nordstrandite, the most stable polymorph in alkaline environments [48]. The XRD patterns for paste N8 also contained diffraction lines generated by U phase, although based on their intensity, this phase was less abundant than thenardite.

Winnefeld et al. [17] observed no change in the hydration products forming when calcium sulphoaluminate was hydrated in the presence

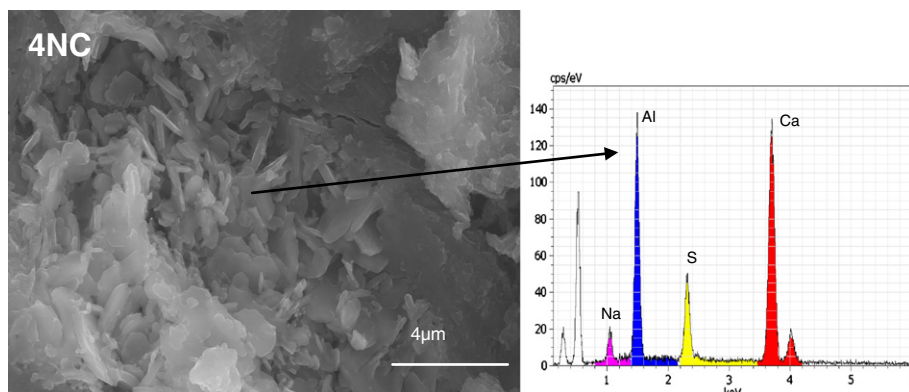


Fig. 8. Micrograph and EDX of the U phase present in 28-day 4NC-hydrated paste.

of (0.01- and 0.1-M) KOH rather than water. On the grounds of those observations, the authors assumed that if $C_4A_3\check{S}$ were hydrated with NaOH, the hydration products would be no different than found under normal water hydration conditions. In commercial CSA, pH values of about 12–13 are reached in the pore solution, which corresponds to a 0.01–0.1 molar NaOH solution.

However, the present findings involve much more alkaline environments ($\text{pH} \geq 14$). Under these strongly alkaline conditions, the hydration products in paste N8 differ completely from those in paste H. The absence of ettringite in paste N8 is consistent with other authors' who reported that the pH values at which ettringite is stable range from 10.5 to 13.4 [42], or from 10.7 to 12.5 [50].

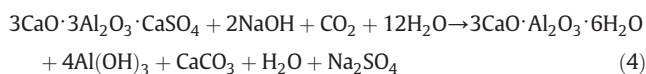
The decay observed in the latter might initially be thought to be related to ettringite formation-induced expansion during $C_4A_3\check{S}$ hydration in a high pH medium, as discussed in previous studies [22,23]. Nonetheless, since no ettringite was identified in these pastes, the decay observed is believed to be associated with one of the following mechanisms:

1) thenardite (Na_2SO_4) or mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) precipitation
A number of opinions have been put forward with respect to the two mechanisms (hydration pressure and crystallisation pressure) that would explain decay related to the presence of sodium sulphate in the medium. Whilst some authors feel that mirabilite formation induces deterioration (hydration pressure) [51,52], others are of the opinion that the pressure exerted by the crystallisation of both minerals, thenardite and mirabilite, is the underlying cause of decay [53,54].

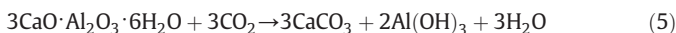
The authors of the present study believe that the degradation observed in paste N8 is unlikely to be due to mirabilite precipitation. The reason is that mirabilite was not detected by any of the techniques used, and whilst this compound is unstable and evolves quickly into thenardite (which might explain the failure to detect hydrated sodium sulphate), transition from Na_2SO_4 to mirabilite takes place at 32 °C [49,53]. Inasmuch as the pastes were stored in a chamber at a constant 21 °C (and 95% humidity) throughout the curing process, mirabilite precipitation appears unlikely. Thenardite crystallisation pressure is also ruled as a possible decay mechanism in paste N8, for this sodium sulphate was also detected in the 2-day material, at which age the pastes exhibited compressive strength values upward of 28 MPa.

2) alkaline hydrolysis

The authors believe that the second hypothesis affords a more plausible explanation for the intense deterioration observed in the 28-day N8 pastes. The highly alkaline medium in these pastes accelerates $C_4A_3\check{S}$ ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$) hydration and hydrate conversion, and after 2 days of hydration nearly all the calcium sulfoaluminate had reacted and been converted into C_3AH_6 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). This process may be described as set out below (Eq. (4)):



Given that C_3AH_6 is highly vulnerable to carbonation, which is favoured at high alkalinity [46,55], practically all the cubic hydrate had been converted to calcite in the 28-day material (Eq. (5)):



Since in the presence of alkalis, alkaline hydrolysis constitutes a type of carbonation [55–57], the high alkalinity of N8 pastes favours this reaction and the concomitant change in molar volume in the paste (from 150 to 230 cm^3/mol), as shown in Table 4. This carbonation-related increase in volume explains the decay observed in the 28-day materials.

Table 4
Molar mass and volumes taken for calculation of Eq. (4).

	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CaCO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_2O
Molar mass (g/mol)	378	100	78	18
Density [58]	2.52	2.71	2.4	1
Molar volume (cm^3/mol)	150	36.9	32.5	18

Whilst paste 4NC was sufficiently alkaline for phase U to precipitate and contained an internal source of carbonates (more aggressive than atmospheric carbonation), none of the findings in the present study suggest the existence of alkaline hydrolysis in this material. The present authors consequently believe that such hydrolysis is favoured and accelerated by long-standing high alkalinity alone.

5. Conclusions

The chief conclusions to be drawn from the present study are as follows.

1. The presence of ettringite in $C_4A_3\check{S}$ pastes hydrated in the absence of alkalis is directly related to the amount of water used in hydration. Adding less than the stoichiometric value affects both the amount and morphology of the ettringite precipitating.
2. Hydration of the synthetic phase of calcium sulfoaluminate in a highly alkaline medium, whether 8-M NaOH or Na_2CO_3 (4 wt.%), reduces mechanical strength development and modified the hydration products since the ettringite was not observed in these pastes.
3. The existence of the U phase in paste 4NC provides evidence of a high level of alkalinity (required to stabilise that mineralogical phase), whose duration may not be long, but which indisputably affects system evolution.
4. $C_4A_3\check{S}$ hydration with 8-M NaOH favours and accelerates alkaline hydrolysis in 28-day pastes, which translates into intense decay induced by an increase in molar volume.

References

- [1] P. Gu, J.J. Beaudoin, A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement/high alumina cement pastes, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3875–3881.
- [2] P. Gu, J.J. Beaudoin, E. Quinn, R. Myers, Early strength development and hydration of ordinary Portland cement/calcium aluminate cement pastes, *Adv. Cem. Based Mater.* 6 (1997) 53–58.
- [3] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (1999) 1323–1329.
- [4] C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, S. Peysson, J. Ambroise, J. Pera, Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC: a potential binder to encapsulate low-level radioactive slurries of complex chemistry, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 740–747.
- [5] L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, The ternary system Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite: hydration mechanism and mortar properties, *Cem. Concr. Res.* 32 (2010) 497–507.
- [6] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez, M.C. Naranjo, Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2958–2966.
- [7] C. Shi, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 750–763.
- [8] I. García Lodeiro, D.E. Macphree, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 147–153.
- [9] I. García Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 63–72.
- [10] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR survey, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 525–534.
- [11] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1881–1886.
- [12] K. Quillin, Performance of belite-sulfoaluminate cements, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1341–1349.
- [13] H.F.W. Taylor, *La química de los cementos*, vol II, 1978, pp. 100–103.
- [14] J.T. Song, J.F. Young, Direct synthesis and hydration of calcium aluminosulfate, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 535–539.

- [15] I. Kaprálic, F. Hanic, Phase relation in the subsystem $C_4A_3\bar{S}-\bar{C}\bar{S}H_2-CH-H_2O$ of the system $CaO-Al_2O_3-Cs-H_2O$ referred to hydration of calcium sulphoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 19 (1989) 89–102.
- [16] F. Hanic, I. Kaprálic, A. Gabrisová, Mechanism of hydration reactions in the system $C_4A_3\bar{S}-\bar{C}\bar{S}-CaO-H_2O$ referred to hydration of sulphoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 19 (1989) 671–682.
- [17] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of yeelimite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 949–957.
- [18] L. Wadsö, Applications of an eight-channel isothermal conduction calorimeter for cement hydration studies, *Cem. Int.* 5 (2005) 94–101.
- [19] M. Dová, M. Palou, V. Kovár, Heat evolution and mechanism of hydration in $CaO-Al_2O_3-SO_3$ system, *Ceramics-Silikáty* 49 (2004) 104–108.
- [20] K. Ogawa, D.M. Roy, $C_4A_3\bar{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: III. Effect of CaO , $NaOH$ and $NaCl$; conclusions, *Cem. Concr. Res.* 12 (1982) 247–256.
- [21] M.T. Palou, J. Majling, Effects of sulphate, calcium and aluminum ions upon the hydration of sulphoaluminate belite cement, *J. Therm. Anal.* 46 (5) (1996) 49–556.
- [22] C. Lobo, M.D. Cohen, Hydration of type K expansive cement paste and the effect of silica fume: II. Pore solution analysis and proposed hydration mechanism, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 104–114.
- [23] S. Wang, S. Ji, Y. Liu, K. Hu, The effect of alkali ($NaOH$) on expansive properties of sulfoaluminate cement pastes was studied by measurement of expansion value, XRD as well as liquid phase analysis, 8th International Congress on Cement Chemistry Brazil, vol. 4, 1986, pp. 301–305.
- [24] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71.
- [25] A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda, Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 1169–1176.
- [26] W. Dosch, H. Zur Strassen, An alkali-containing calcium aluminate sulfate hydrate, *Zem.-Kalk-Gips* 20 (1967) 392–401.
- [27] G. Li, P. Le Bescop, M. Moranville-Regourd, The U phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na_2SO_4 , *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 27–33.
- [28] G. Li, P. Le Bescop, M. Moranville-Regourd, Synthesis of the U phase ($4CaO \cdot 0.9Al_2O_3 \cdot 1.1SO_3 \cdot 0.5Na_2O \cdot 16H_2O$), *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 7–13.
- [29] T. Vázquez, M.T. Blanco-Varela, Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento, *Mater. Constr.* 182 (1981) 31–48.
- [30] L. Fernández-Carrasco, T. Vázquez, Aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de cemento aluminoso, *Mater. Constr.* 46 (1996) 53–65.
- [31] N.J. Calos, C.H.L. Kennard, A.K. Whittaker, R.L. Davis, Structure of calcium aluminate sulfate $Ca_4Al_6O_{16}S$, *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 1–7.
- [32] V.A. Lipin, A new technique for synthesis of nordstrandite, *Russ. J. Appl. Chem.* 74 (2001) 184–187.
- [33] M.A. Trezza, A.E. Lavat, Analysis of the system $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - H_2O$ by FT-IR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 869–872.
- [34] D. Damidot, S. Stronach, A. Kindness, M. Atkins, F.P. Glasser, Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaCO_3-H_2O$ closed system at 25 °C and the influence of Na_2O , *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 563–572.
- [35] T. Vázquez, F. Triviño, A. Ruiz de Gauna, Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo, *Monografía IETcc, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del cemento*, n° 334, 1976, pp. 79–94.
- [36] M.D. Cohen, E. Campbell, W. Fowle, Kinetics and morphology of ettringite formation, 7th International Congress on Cement Chemistry Paris, vol. 4, 1980, pp. 360–381.
- [37] J. Havlica, S. Sahu, Mechanism of ettringite and monosulphate formation, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 671–677.
- [38] P.K. Mehta, Scanning electron micrographic studies of ettringite formation, *Cem. Concr. Res.* 6 (1976) 169–182.
- [39] G. Bernardo, A. Telesca, G.L. Valenti, A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1042–1047.
- [40] S.R. Dickinson, G.E. Henderson, K.M. McGrath, Controlling the kinetics versus thermodynamic crystallisation of calcium carbonate, *J. Cryst. Growth* 244 (2002) 369–378.
- [41] R. Dron, F. Brivot, Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 1: concepts, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 941–948.
- [42] Y. Shimada, J. Francis Young, Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2261–2268.
- [43] D. Damidot, F.P. Glasser, Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ system at 25 °C and the influence of Na_2O , *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 221–238.
- [44] R.I. Barnhisel, C.I. Rich, Gibbsite, bayerite and nordstrandite formation as affected by anions, pH, and mineral surfaces, *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 29 (1965) 531–534.
- [45] R. Schoen, E. Roberson, Structures of aluminium hydroxide and geochemical implications, *Am. Mineral.* 55 (1970) 43–77.
- [46] L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez, Carbonatación de pastas de cemento de aluminato de calcio, *Mater. Constr.* 51 (2001) 263–264.
- [47] M. Richardson, Carbonation of Reinforced Concrete. It causes and management, City editor, Cornell University, Dublin, 1988.
- [48] P.H. Hsu, T.F. Bates, Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, *Mineral. Mag.* 33 (1964) 749–768.
- [49] Robert C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 49th ed., 1968–1968.
- [50] S.C.B. Myneni, S.J. Traina, T.J. Logan, Ettringite solubility and geochemistry of the $Ca(OH)_2-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ system at 1 atm pressure and 298 K, *Chem. Geol.* 148 (1998) 1–19.
- [51] N. Tsui, R.J. Flatt, G.W. Scherer, Crystallization damage by sodium sulphate, *J. Cult. Herit.* 4 (2003) 109–115.
- [52] P. Lovera, P. Le Bescop, F. Adenot, G. Li, Y. Tanaka, E. Owaki, Physico-chemical transformations of sulphated compounds during the leaching of highly sulphated cemented wastes, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 1523–1532.
- [53] C. Rodríguez-Navarro, E. Doehne, E. Sebastian, How does sodium sulphate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1527–1534.
- [54] N. Thaulow, S. Sahu, Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization, *Mater. Charact.* 53 (2004) 123–127.
- [55] L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez, Nuevos avances en la carbonatación del cemento aluminoso. Hidrólisis alcalina, *Mater. Constr.* 49 (1998) 47–55.
- [56] S. Chinchón Yepes, M.A. Sanjuán Barbudo, El cemento de aluminato de calcio y sus prefabricados, *Monografía, Publicaciones de la Universidad de Alicante*, 2008, pp. 19–21.
- [57] E. García Alcoce, P. Garcés, S. Chinchón, General study of alkaline hydrolysis in calcium aluminate cement mortars under a broad range of experimental conditions, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1523–1532.
- [58] H. Fryda, E. Charpentier, J.M. Bertino, Accelerated test for conversion of calcium aluminate cement concrete, *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference, HIS BRE Press, Avignon, France, 2008*, pp. 159–169.

Alkaline Hydration Of C_2S and C_3S

María José Sánchez-Herrero,[†] Ana Fernández-Jiménez, and Ángel Palomo

Eduardo Torroja Institute (C.S.I.C), Madrid 28033, Spain

This study analyzed the behavior of two laboratory-synthesized calcium silicates, C_3S and C_2S , after hydration in 8-*M* NaOH and in water as a control. Two- and 28-d mechanical strength values were determined and the products were characterized with XRD, TEM, and ^{29}Si and ^{23}Na MAS NMR. The results showed that hydrating C_3S in a highly alkaline medium had no significant effect on the mechanical development of the material, whereas in C_2S hydration, that medium hastened hydration substantially, impacting setting and hardening times. This finding has technological implications, given the low early-age reactivity of dicalcium silicate under normal hydration conditions.

I. Introduction

THE environmental concerns around portland cement manufacture have prompted abundant research in recent years in pursuit of new, low environmental impact, and consequently more sustainable binders. That research has given rise to what the authors of this article call “hybrid cements”^{1,2}: blends of portland and alkaline cements, the latter being understood to be alkali-activated aluminosilicate materials.^{3–5}

Hybrid cements call for a high initial alkalinity to ensure effective mechanical development in the aluminosilicate fraction.⁶ A highly alkaline medium, together with the heat released during hydration of the portland cement fraction of the hybrid, enhances the reactivity of the aluminosilicate fraction considerably. As a result, a fairly high percentage of such materials can be used in the blends without forfeiting early (1- and 3-d) strength development.

Inasmuch as the degree of aluminosilicate hydrolysis rises with medium pH, optimal alkaline activation is attained when the pH in the system is similar to the alkalinity generated in an 8-*M* solution of NaOH^{7–10} (although this is not to imply that the possible technological applications of these cements would necessarily require hydration with 8-*M* NaOH solutions). Nonetheless, the presence of alkalis obviously affects the reactivity not only of aluminosilicates, but also of portland clinker phases. Alkalis are generally acknowledged to accelerate cement hydration from the outset,^{11–15} which normally enhances early-age strength. The presence of alkalis may also have an adverse impact on final strength development, however.¹⁶

Research on the behavior of the mineralogical phases constituting portland clinker when hydrated in highly alkaline media is consequently needed to further the understanding of the mechanisms that control hybrid cement hydration. This study therefore focuses on the behavior of calcium silicate (C_3S and C_2S) after hydration in an 8-*M* NaOH solution.

In a review on the effect of alkalis on cement, Jawed and Skalny¹⁷ noted that the presence of “soluble” alkalis quickened early hydration in both phases, shortening setting times, albeit to the detriment of later-age strength. In most other studies on the subject, the analysis was restricted to the soluble alkalis in clinker (values of 0.3%–1%). More recent articles^{13–15} on the behavior of these phases in the presence of 0.05–2-*M* NaOH solutions have shown that such conditions stimulate C_2S and C_3S hydration kinetics, shortening the induction period substantially. This is beneficial where slower setting phases such as C_2S are concerned, or in certain specific applications.

The presence of alkalis affects more than cement kinetics and properties, however, it may also impact the micro- and nanostructure of the reaction products formed. Nelson,¹⁸ for instance, found that pectolite, a sodium–calcium silicate, coexisted with other calcium silicates typical of cement hydration, such as tobermorite and xonolite.

García-Lodeiro et al.¹⁹ analyzed the effect of adding alkalis to synthetic C–S–H gels, observing that high concentrations induced gel degeneration, perhaps due to carbonation or the formation of an N–C–S–H gel. Mota and Scrivener²⁰ recently observed in an article, on the effect of sodium salts and gypsum on reaction product microstructure that both portlandite and C–S–H gel morphologies were affected. They found that when alkaline salts were added to the medium, the gel flattened without growing significantly outward and its Ca/Si ratio tended to decline.

While the ultimate objective of this study was to deepen the basic understanding of hybrid cements and the effect of alkalis on the mineral phases in clinker, it aimed more specifically to determine the effect of highly alkaline (8-*M* NaOH) media on C_3S and C_2S hydration kinetics as well as on the micro- and nanostructure of the reaction products, C–S–H gel in particular.

II. Experimental Procedure

(I) C_3S and C_2S Synthesis

Both calcium silicates were synthesized via a solid-state reaction.²¹ Before undertaking synthesis *per se* in a Termolab (Portugal) MRL1700 electric kiln, the mix of reagents was decarbonated at 1000°C for 3 h. Tricalcium silicate was then synthesized at 1450°C for 30 h in the kiln, while C_2S was produced by firing the components at 1200°C for 3 h.

The β - C_2S polymorph was prevented from muting to the (hydraulically inert) γ - C_2S form during cooling by mixing and hand-grinding stoichiometric amounts of reagents in an agate mortar (to obtain very small C_2S particles). By cooling the material very quickly after firing, only a small percentage of the β - C_2S was transformed into γ - C_2S .

The synthetic silicates were then ground and sieved to a particle size of under 45 μm . Sample purity was determined with XRD and the patterns were refined as per the Rietveld method using GSAS software (Los Alamos National Laboratory, California).^{22,23}

The findings showed that the (triclinic) synthetic tricalcium silicate was 96% pure, with β - C_2S accounting for the remaining 4%. The C_2S synthesized (as β - C_2S) was 91.0% pure, while the remainder was attributed to γ - C_2S .

Lisa Klein—contributing editor

Manuscript No. 36060. Received March 11, 2015; approved September 19, 2015.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: mjsanchez@ietcc.csic.es

The relative error in Rietveld refinements of LXRPD (laboratory X-ray powder diffraction) findings is on the order of 2% for majority phases and 5%–10% for less abundant components.²⁴

(2) Paste Preparation: Determination of Mechanical Strength and Hydration Product Characterization

Prismatic ($1 \times 1 \times 6$ cm) specimens were prepared to monitor the progression of the hydration reactions and test mechanical strength.

A total of two pastes were prepared per test age and sample hydrated: one exclusively with water (controls or H pastes) and the other with an 8-*M* NaOH solution (N8 pastes).

The liquid/solid ratio used was 0.3 for the water-hydrated C_3S and C_2S pastes, and 0.35 for the materials hydrated with 8-*M* NaOH. The liquid/solid ratio used was as required to ensure consistent paste workability throughout.

The ($1 \times 1 \times 6$ cm prismatic) specimens were removed from the molds after 24 h of initial curing at 21°C and 95% relative humidity, and then stored in a climatic chamber until they reached the test age (2 or 28 d).

The specimens were tested for bending and compressive strength (six for bending and twelve for compressive strength at each test age). The bending trials were conducted on a Netzsch model 401-2 kit (Selb, Germany), set for a constant speed and spacing the supports under the specimen at 5 cm. Compressive strength was determined on an Ibertest Autotest-200/10-SW (Madrid, Spain) test frame.

After the strength tests, the specimens were crushed to a fine powder that was then mixed with acetone and ethanol to halt the hydration reactions prior to their mineralogical and microstructural characterization with instrumental techniques.

The XRD patterns were recorded on a Bruker (Bruker Corporation, Madrid, Spain) D8 Advance diffractometer. The instrumental conditions were: $CuK\alpha_{1,2}$ radiation (1540, 1544 Å); no monochromator; goniometer radius, 217.5 mm. For the hydrated pastes, the settings were: variable 6-mm divergence slit (hydrated pastes); 2θ angle 5°–60°; step time, 0.5 s; step size, 0.02°. Different settings, better suited to the Rietveld quantification conducted, were used for the anhydrous sample: fixed 0.5° divergence slit; 2θ angle range 5°–70°; step time, 2 s; step size, 0.02°.

The ^{29}Si and ^{23}Na nuclei were scanned on a Bruker MSL 400 NMR spectrometer (Bruker Corporation). For ^{29}Si , the resonance frequency was 79.5 MHz and the spinning rate 10 kHz, with 800 (signal) acquisitions per sample. Chemical shift was measured in ppm using tetramethylsilane (TMS) as the standard. For ^{23}Na , the resonance frequency was

104.3 MHz and the spinning rate 10 kHz, with 400 to 600 (signal) acquisitions per sample.

The heat of hydration in the two silicates was monitored on a Thermometric TAM Air (Järfälla, Sweden) isothermal conduction calorimeter to study paste reaction kinetics in the early hours of the reaction. After hand mixing for 3 min prior to the trial, the samples were set into the calorimeter. The liquid/solid ratios used here were also 0.3 for the H pastes and 0.35 for the N8 pastes.

Lastly, the samples were studied under a transmission electron microscope to confirm some of the initial working hypotheses. A drop of the ethanol in which the powdered samples were dispersed was placed on a copper grid and subsequently analyzed on a JEOL Jem 2100HT microscope (Tokyo, Japan) fitted with an Oxford-Inca energy-dispersive X-ray spectrometer.

III. Results

(1) Isothermal Conduction Calorimetry

Figure 1 shows the calorimetric curves for pastes C_3S and C_2S . When C_3S was water-hydrated (C_3S -H), the calorimetric signal peaked 4 h into the test.

In the presence of alkalis (8-*M* NaOH), tricalcium silicate hydration (C_3S -N8) was so much faster that the induction period could not be recorded with any precision. It most likely doesn't have any induction period. Only a wide and poorly defined signal was observed, which peaked in the first hour of the test [Fig. 1(b)].

In the water-hydrated C_2S pastes (H), the calorimetric signal remained flat for the first 20 h. The reaction between C_2S and water is known to be very slow; when it was hydrated with 8-*M* NaOH, however, the calorimetric curve exhibited a wide signal that peaked 1–2 h into the test [Fig. 1(b)].

Figure 1(c) shows that pastes C_3S and C_2S released more heat when hydrated with NaOH than when hydrated in the absence of alkalis. The increase in the total heat was proportionally greater in C_2S than in C_3S pastes: the 48-h C_2S -N8 pastes released 87% more heat than the 48-h C_2S -H pastes, whereas the total heat in the C_3S -N8 pastes was 73% greater than in C_3S -H pastes.

Further to the explanation given in the methodological section, the heat released during the first 3 min of hydration, i.e., during the mixing operation, was not recorded.

(2) Mechanical Strength

The compressive strength findings for pastes C_3S and C_2S after water hydration (H pastes) and hydration with 8-*M*

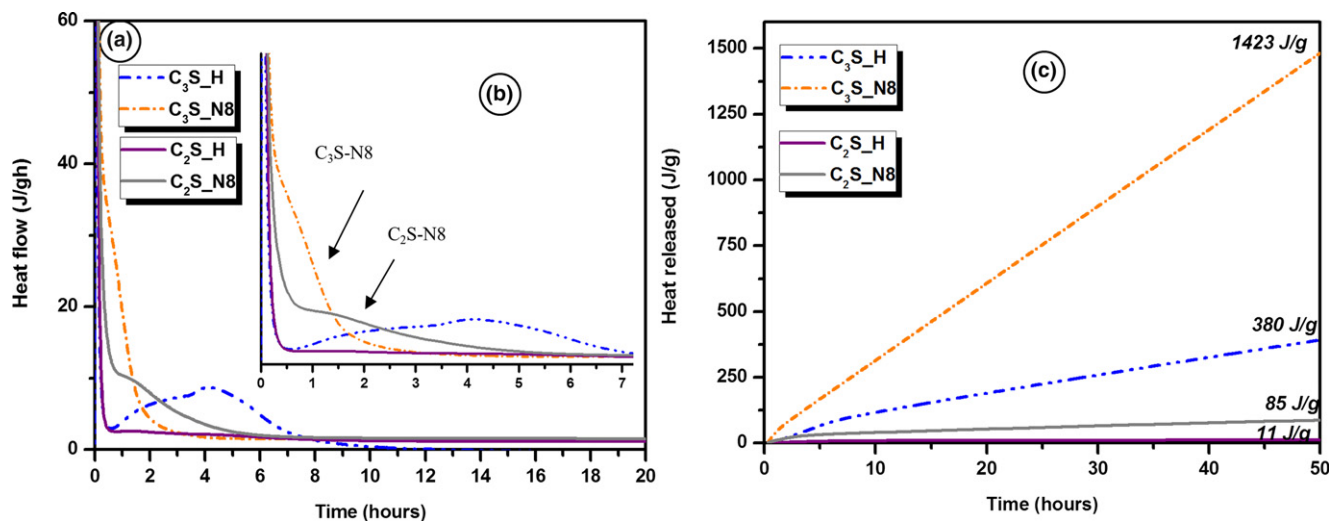


Fig. 1. Calorimetric curves for C_3S and C_2S pastes: (a) heat flow; (b) heat flow on a larger scale; (c) heat released.

NaOH (N8 pastes) depicted in Table I reveal highly significant differences in the mechanical performance of the two silicates. While C_3S developed the highest strength in the absence of alkalis (C_3S-H), C_2S performed best when the pastes were hydrated with 8-*M* NaOH (C_2S-N8).

(3) Paste Mineralogy

Figure S1(a) (see supplementary material) reproduces the diffractograms for anhydrous C_3S , and the 2- and 28-d pastes hydrated under the experimental conditions described above. Only the 5° – 45° region of the spectrum is shown to facilitate examination and comparison of the data.

Unreacted C_3S was observed in the 28-d pastes, whether hydrated with water or 8-*M* NaOH. The crystalline phases detected included portlandite in all cases, calcite in 28-d C_3S-H , and thermonatrite ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) in 2-d and natron ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) in 28-d C_3S-N8 . The XRD traces for the hydrated pastes revealed the existence on the N8 silicate of a small halo at 30° – 35° , which was absent from the pattern for the anhydrous phase. This halo was attributed to the formation and precipitation of an obviously non-crystalline cementitious gel.

Figure S1(b) shows the diffractograms for anhydrous C_2S , and its 2- and 28-d hydrated pastes, C_2S-H and C_2S-N8 . While the degree of reaction was low in C_2S-H , a small amount of portlandite was observed. Diffraction lines possibly attributable to a weakly crystallized C–S–H (I) gel that were detected in the patterns for both the 2- and 28-d C_2S-N8 pastes [see Fig. S1(b)].

Figure 2 shows the intensity of the main reflections for 2- and 28-d C_3S , and β - C_2S pastes. The N8 pastes exhibited the steepest decline (from the H paste values) in anhydrous

calcium silicate (C_3S and C_2S) content in both silicates after 2 and 28 d, denoting a higher degree of reaction in the presence of alkalis than in normal water hydration.

(4) Microstructural Analysis, NMR

Figure 3 reproduces the ^{29}Si MAS NMR spectra for the two synthetic phases studied and for the 28-d pastes hydrated with water or 8-*M* NaOH.

Tricalcium silicate has three polymorphisms (mono- and triclinic and rhombohedral) and nine crystallographic positions.²⁵ Only seven of those positions were detected on the ^{29}Si MAS NMR spectrum shown, for two overlapped. All these signals lay between -60 and -74 ppm, attributable to Q^0 units.²⁶ Figure 3(a) shows that all the C_3S pastes (whether hydrated with water or the NaOH solution) exhibited two new signals, at -79 and -85 ppm, respectively, attributed to the formation of Q^1 and Q^2 units associated with C–S–H gel. The former denoted the presence of silica tetrahedra in the form of dimers or ends of chains, while the Q^2 units were attributed to intrachain tetrahedra.²⁶

Anhydrous C_2S [Fig. 3(b)] exhibited a single narrow signal at around -71.5 ppm, attributed to the Q^0 units in the tetrahedral silica forming dicalcium silicate. No new signals were observed on the spectrum for the 28-d hydrated C_2S pastes that could be attributed to Q^1 or Q^2 units in a possible C–S–H gel. On the spectrum for paste C_2S-N8 , in contrast, the signal at -71.5 ppm declined significantly and new signals appeared at -78.5 ppm (Q^1 units) and at around -84 ppm (Q^2 units). This spectrum also exhibited a very narrow, low intensity signal at -73.5 ppm. Attributing this signal is a complex task. It might be thought to be due to an impurity such as the γ - C_2S polymorph,²⁷ although that signal was not detected on the preceding spectra. The high sodium concentration might also have favored the formation of a calcium–sodium silicate, $CaNaHSiO_4$, which according to Magi et al.²⁸ generates a sole signal at -73.5 ppm.

Deconvoluting the ^{29}Si MAS NMR spectra for pastes C_3S and C_2S yielded information on the degree of reaction (α) of the 28-d pastes as well as on the mean silicate chain length (CL) in the C–S–H gel forming during hydration (Eqs. [1] and [2]).²⁹ In light of the scant hydration detected in the C_2S-H pastes [Fig. 3(b)], only the ^{29}Si MAS NMR spectra for C_3S-H , C_3S-N8 , and C_2S-N8 were deconvoluted. The findings in Table II show that the presence of alkalis raised

Table I. Two- and 28-d Compressive Strength in C_3S and C_2S Pastes

Paste	Compressive strength (MPa)	
	2 d	28 d
C_3S-H	8.45 ± 0.7	32.1 ± 1.8
C_3S-N8	4.11 ± 0.4	30.9 ± 2.5
C_2S-H	0.6 ± 0.4	8.8 ± 0.8
C_2S-N8	2.3 ± 0.2	18.2 ± 2.0

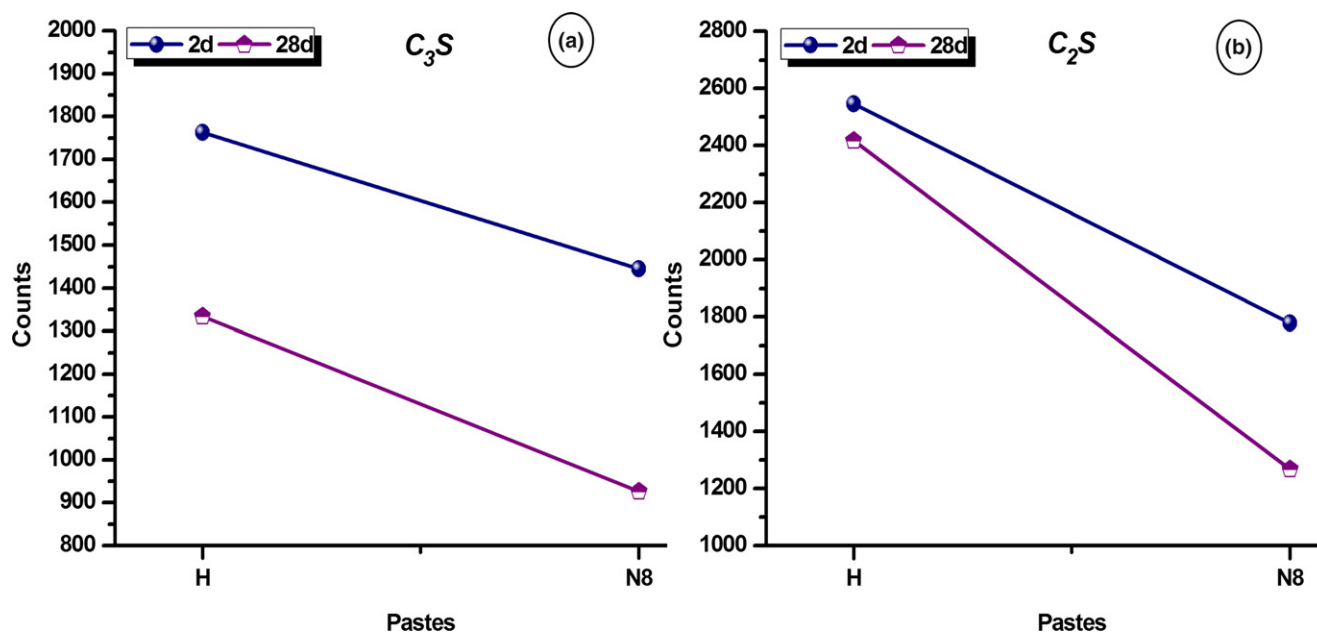


Fig. 2. Intensity of the main reflections of anhydrous calcium silicates in H and N8 pastes after 2 and 28 d. (a) C_3S . (b) C_2S .

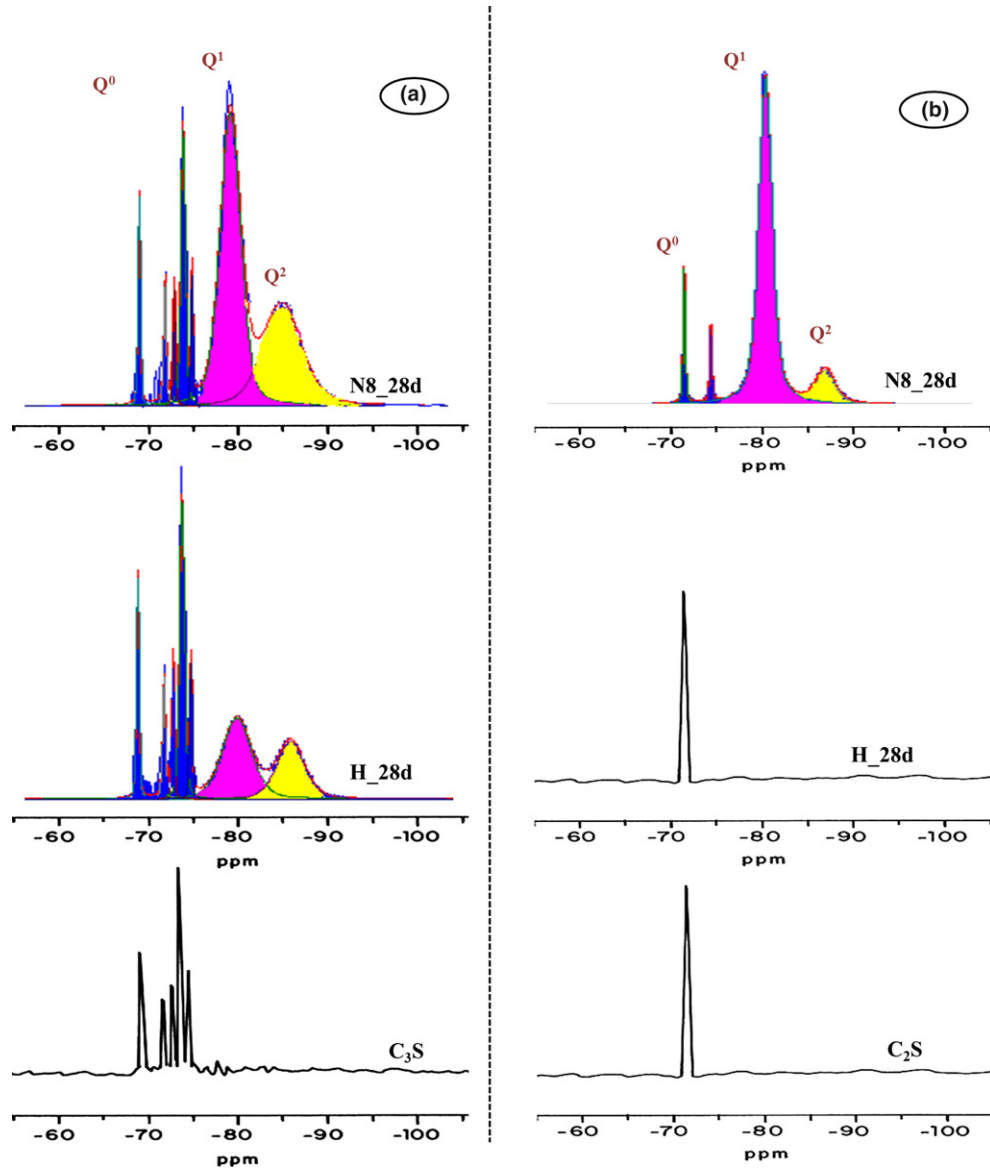


Fig. 3. ^{29}Si MAS NMR spectra: (a) anhydrous C_3S and 28-d pastes; (b) anhydrous C_2S and 28-d pastes.

Table II. Deconvolution Data for 28-d C_3S and C_2S ^{29}Si MAS NMR Spectra

Paste	δ Anhydrous (ppm) Q^0	CaNaHSiO ₄ Q^0	δ Hydrated (ppm)		Q^n (%)			CL	α (%)
			Q^1	Q^2	Q^0	Q^1	Q^2		
C_3S -H	-69.0 to -75.0	—	-79.49	-85.24	44.26	32.48	23.26	3.43	55.74
C_3S -N8	-69.0 to -75.0	—	-78.7	-84.5	21.81	55.09	23.10	2.84	78.19
C_2S -N8	-71.4	-73.5	-78.57	-83.73	6.30	79.09	11.71	2.30	93.70

CL: chain length; α : calcium silicate degree of hydration; deconvolution: L/G = 0.5.

the degree of hydration (α) in both silicates and in particular in the C_2S -N8 pastes, whose 28-d degree of hydration reached 93.7%.

$$\alpha(\%) = (1 - Q^0) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CL} = \frac{[2 \times (Q^1 + Q^2)]}{Q^1} \quad (2)$$

The longest CL, however, was observed in the C_3S pastes hydrated in the absence of alkalis. Rodger et al.³⁰ reported that after 12 months at ambient temperature, the mean CL

of the C-S-H gels in C_3S was 3.3, a value fairly close to the 3.43 found for the 28-d material here. In the presence of alkalis, the CL was shorter despite the higher degree of reaction; in other words, the C-S-H gel forming in C_3S -N8 pastes had more dimers than the gel in the C_3S -H pastes.

The aforementioned authors observed a 12-month mean CL of 2.7 for C_2S , again similar to the present 2.3 calculated for the 28-d C_2S pastes hydrated in the presence of 8-M NaOH.

Although these findings will be discussed below in greater detail, the data show that the young gels studied here comprised primarily of dimers, an indication of the presence of the first of the two stages of hydration defined by Brough et al.,³¹ namely dimerization (chain growth being the second).

(5) Morphology and Composition

The TEM findings on the chemical composition of the gels formed and the possible presence of Na in their structure are shown in Fig. 4. The author's don't include electron diffraction by space limitations and only images corresponding to C–S–H gel are shown.

The chemical composition of the C₃S–H gel forming in the 28-d pastes [Fig. 4(a)] varied to some extent, with Ca/Si ratios fluctuating from 1.02 to 1.74. In the C₃S–N8 pastes, the presence of Na (on the order of 4%–5%) was observed, in addition to the Ca and Si [Fig. 4(b)]. Differences in the Ca/Si ratio were detected in these gels as well, with some particles lying in the 0.8–1.0 range and others, apparently more numerous, with values of around 1.6–1.9.

The water-hydrated C₂S pastes contained a C–S–H gel with a Ca/Si ratio of around 1.6 [Fig. 4(c)]. In the C₂S–N8 pastes, the presence of 4.6% Na was detected in the gel along with particles exhibiting different Ca/Si ratios, some at around 1.4 and others around 1.9; i.e., the Ca values were slightly higher than in the C₃S–N8 pastes [Fig. 4(d)].

The ²³Na MAS NMR spectra for C₃S–N8 and C₂S–N8 pastes are reproduced in Fig. 5. The positive chemical shift value (3.3 ppm) was attributed to the presence of ionic salts (Na₂CO₃), while the signal at –7 ppm was associated with

the presence of sodium in the gel structure [C–(N)–S–H],²⁵ confirming that the gels that form during 8-*M* NaOH silicate hydration took up sodium in their structure.

IV. Discussion

The present findings confirm that the presence of alkalis quickens calcium silicate hydration in cement. A high OH[–] ion concentration is known to lower portlandite solubility, thereby affecting the nucleation and crystallization rates of other hydration products, especially C–S–H gel. Peterson et al.¹⁴ observed that the induction period in C₃S hydrated with 0.5-*M* NaOH was 50% shorter than when the silicate was water hydrated, while for C₂S, they found no significant differences between the two hydration media. Under the high alkalinity conditions prevailing in this study, however, while C₃S hydration was on the order of 50% faster, reaction times in C₂S were much faster (Fig. 1).

This significant stimulation of C₂S reaction kinetics in the presence of high alkalinity may be due to the combined effect of several factors.

a) Ionic strength: the presence of alkalis in the medium lowers the zeta potential between the ionic layers that surround the anhydrous particle. The zeta potential depends on

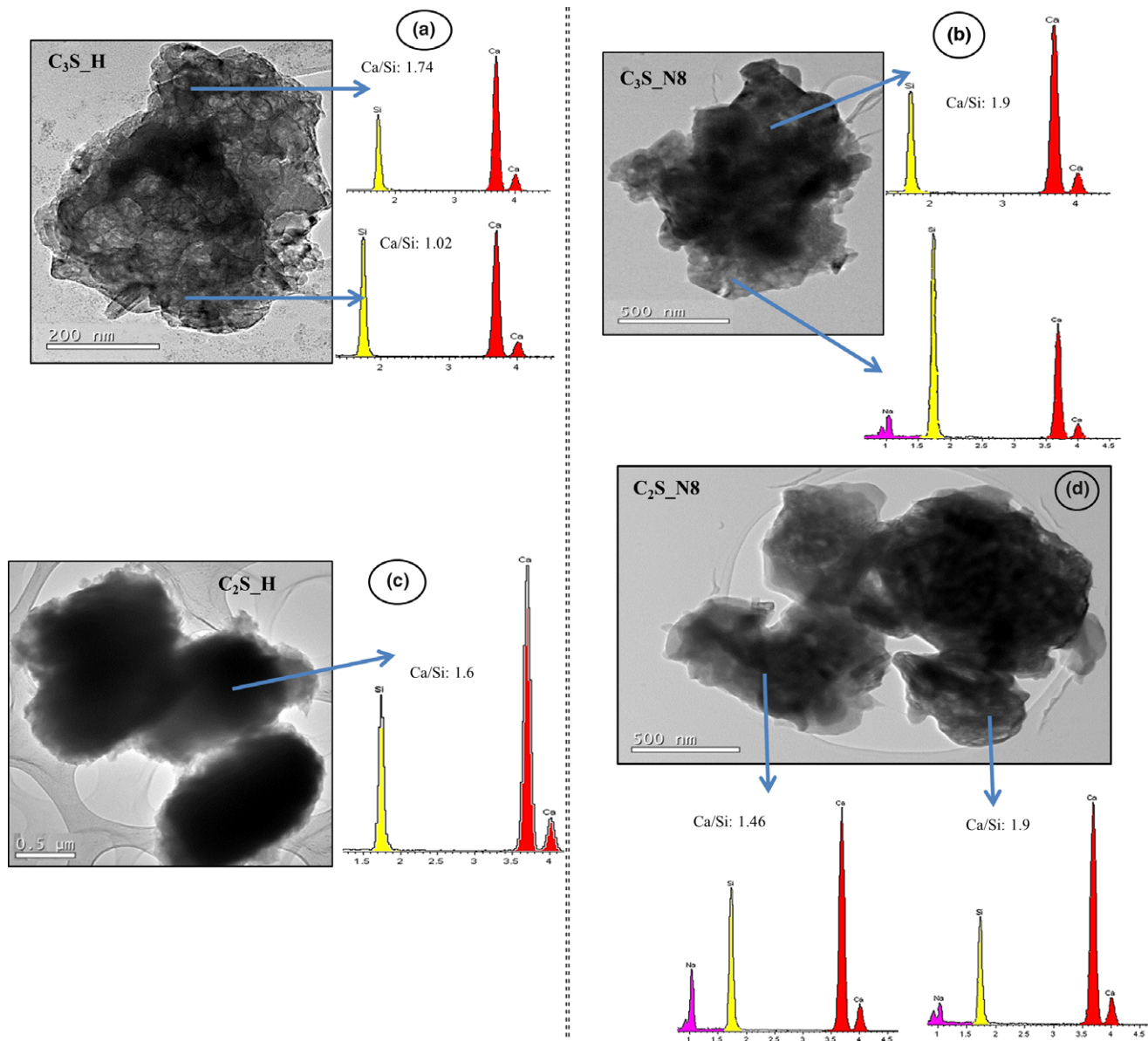
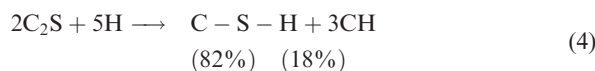
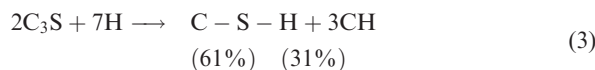


Fig. 4. TEM micrographs of 28-d C₃S and C₂S pastes: (a) C₃S–H; (b) C₃S–N8; (c) C₂S–H; (d) C₂S–N8.

the calcium concentration in the medium. When calcium solubility is lowered by the presence of NaOH, the zeta potential declines.^{32,33} Nachbaur et al.³⁴ observed that the presence of NaOH (in concentrations ranging from 0.01 to 0.1 M) had a dual effect. On the one hand, it lowered the solubility of calcium hydroxide, thereby reducing the calcium concentration in the solution and with it the zeta potential. On the other hand, the lower zeta potential entailed a rise in ionic strength.

Such greater ionic strength weakens the repulsion forces between ions, hence favoring interparticle interaction, the precipitation of the hydration products and ultimately the dissolution of both silicates (C_3S and C_2S). Since less calcium is present in the medium in C_2S than in C_3S hydration, at a given alkaline concentration ionic strength is greater in the pastes made with the former than with the latter. That would explain the steeper rise in C_2S than in C_3S hydration kinetics when hydrated under the same conditions.

b) *Liquid/solid ratio*: Berliner et al.³⁵ observed that when hydrated with high liquid/solid ratios, C_3S exhibited a faster rate of reaction because hydration rate becomes diffusion controlled and strongly dependent on the w/c ratio. Dicalcium silicate may be expected to behave similarly, reacting more rapidly when the w/c ratio is higher. In this study both silicates were hydrated with a liquid/solid ratio of 0.35, although C_2S required 30 wt% less liquid to hydrate than C_3S (Eqs. [3] and [4]).³⁶ Consequently, the excess liquid in these pastes might explain the speedier hydration observed in Fig. 1.



c) *Self-catalysis*: a number of authors contend that C-S-H gel formation is a self-catalyzing process, i.e., that the initial formation of the gel stimulates its own subsequent precipitation.^{37,38} While this effect would be present in both silicates, it would be more significant in C_2S -N8. The presence of a signal associated with the precipitation of C-S-H gel was clearly observed on the ^{29}Si MAS NMR spectra for the 28-d C_2S pastes hydrated in the presence of alkalis. No such signal was visible, however, on the ^{29}Si MAS NMR spectra for the C_2S pastes hydrated with water (Fig. 3).

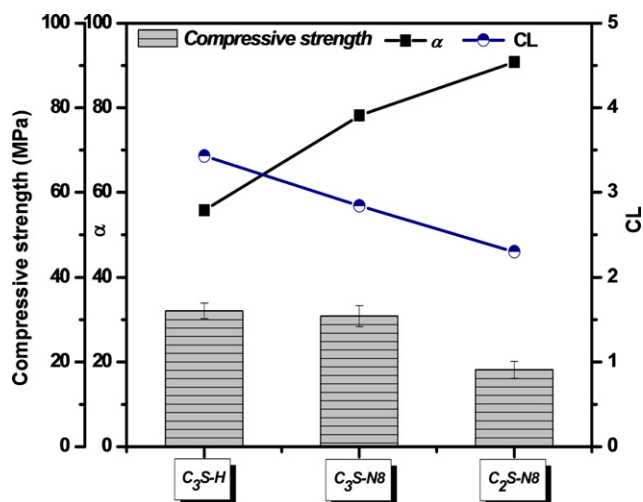


Fig. 5. Paste mechanical strength versus degree of reaction (α) and mean gel chain length (CL).

A rise in the rate of C_3S and C_2S reaction in alkaline media is attendant upon the release of greater heat over time [Fig. 1(b)], which induces a higher degree of reaction. This was confirmed by the XRD and especially the ^{29}Si MAS NMR findings (Table II). In the presence of alkalis, the degree of reaction in 28-d C_3S was on the order of 78.19%. This effect was even more intense in C_2S . In the presence of alkalis, the 28-d degree of hydration (α) was 94%, clearly higher than in water-hydrated C_2S as well as in C_3S , with or without alkalis.

Analyzing a water-hydrated 4-yr paste, Taylor et al.³⁶ reported that over 15% of the C_2S was anhydrous, while in this study, only 6% was anhydrous after just 28 d (Table II).

Some authors contend that faster precipitation of C-S-H gel renders its structure more compact, inducing higher compressive strength in the resulting pastes.^{37,38} The present findings showed, however, that even though alkalis stimulated hydration kinetics and raised the degree of reaction that did not necessarily translate into higher mechanical strength in all cases (Fig. 5). While C_3S-H had the lowest degree of reaction, it exhibited the highest 2- and 28-d strength values. Alkali-hydrated C_2S , in turn, exhibited clearly higher 28-d mechanical strength than C_2S-H (20 compared to 10 MPa), although the values were lower than observed for C_3S-H or C_3S-N8 , despite the high degree of reaction in C_2S-N8 (over 90% in the 28-d materials) (Fig. 5). These data support the findings of previous studies that in addition to the degree of reaction, α , reaction product composition and structure play a significant role in strength development.³⁹⁻⁴¹

The ^{29}Si MAS NMR data on the composition and structure of the reaction products indicated that the C-S-H gel forming in the presence of alkalis, especially in C_2S-N8 pastes had a high percentage of Q^1 units. Further to the literature,⁴²⁻⁴⁴ C-S-H gels with a higher percentage of Q^1 than Q^2 units are associated with jennite-like materials.

The relationship between the degree of C-S-H gel polymerization and mechanical strength is disputed in the literature. While some authors⁴⁵⁻⁴⁸ contend that more polymerized gels translate into higher mechanical strength, others⁴⁹ do not fully agree with that claim. The present findings would appear to support the existence of a certain correlation between mechanical strength development in the pastes analyzed and the degree of C-S-H gel polymerization (Fig. 5).

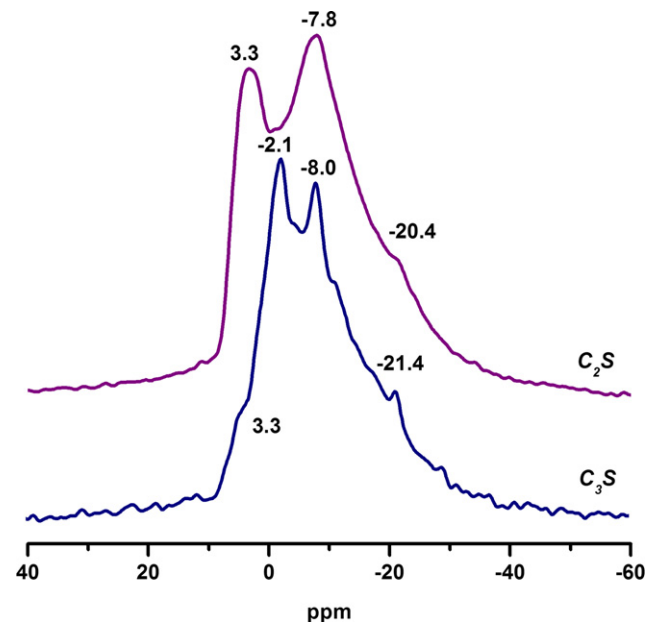


Fig. 6. ^{23}Na MAS NMR spectra for 28-d C_3S and C_2S pastes hydrated with 8-M NaOH.

The formation of less polymerized gels in the presence of alkalis may be due to the uptake of sodium in the C–S–H gel. The presence of that element in the gels was confirmed with ^{23}Na MAS NMR (Fig. 6).

Sodium depolymerizes silicate structures,⁵⁰ which would largely explain why the gel forming in pastes C_3S –N8 and C_2S –N8 has a larger percentage of Q^1 units and consequently shorter chains. A number of articles have referred to the effect of the presence of Na in the C–S–H gel structure.^{12,51,52} In 1989, Way and Shayan⁵³ reported sodium uptake in the gel structure at NaOH concentrations of over 2 M. According to more recent studies^{54–57}, such substitution is possible in light of the similarity in these two elements' ionic radii and electronegative potential: $r(\text{Na}^+) = 0.95$, $r(\text{Ca}^{2+}) = 0.95$; $E^5(\text{Na}^+) = 119$, $E^5(\text{Ca}^{2+}) = 119$.

Another finding of interest was the detection of calcium–sodium silicate in C_2S –N8 pastes (Fig. 3). The formation of this sodium silicate might be related to the fact that C_2S was hydrated under the same conditions as C_3S . Dicalcium silicate generates more C–S–H gel and less portlandite per unit of mass than its tricalcium counterpart (Eqs. [3] and [4]); the lower calcium content in the system would favor sodium uptake in its C–S–H gel.^{58,59}

Lastly, thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) were identified in the C_3S –N8 pastes, possibly due to the higher rate of C_3S hydration. Portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] solubility declines in the presence of alkalis. Moreover, in a highly alkaline system, the partial pressure of CO_2 drops, favoring its solubility. That, together with the excess of Na^+ ions in the medium, stimulates thermonatrite or natron precipitation, or both, in these pastes.

Neither thermonatrite nor natron was detected in the C_2S –N8 pastes, possibly because the amount of Ca available was smaller than in C_3S , or perhaps because in these pastes Na uptake was higher in the C–S–H gel or in the calcium–sodium silicate detected by TEM and NMR.

In short, further to all the evidence, the presence of alkalis has a much more significant effect on C_2S than on C_3S hydration. A highly alkaline medium stimulates hydration kinetics in C_3S , which may be initially regarded as beneficial. That benefit is offset, however, by the formation of a less polymerized gel than obtained when the silicate is hydrated with water, which would explain why mechanical strength in alkali-hydrated C_3S is of the same order of magnitude or slightly lower than observed in the water-hydrated silicate.

With NaOH-hydrated C_2S , in contrast, the reactions take place so much more swiftly than in the silicates hydrated with water that while the degree of polymerization in the gel is low (short chains), the amount of product formed is large enough to double the mechanical strength value. Nonetheless, as noted earlier, longer term studies will be needed to determine how these gels, particularly in connection with C_2S , evolve over time.

V. Conclusions

The chief conclusions to be drawn from this study are as follows.

1. Hydrating both C_3S and C_2S with an 8-M solution of NaOH favors the precipitation of portlandite, which translates into speedier hydration and a higher degree of reaction in both silicates.
2. The presence of alkalis had a much more significant effect on C_2S than on C_3S pastes, for mechanical strength was higher in the former than in its water-hydrated counterpart. Given the low initial activity of C_2S under normal hydration, this finding has technological implications for the possible creation of new belite cements.
3. C–(N)–S–H-like gels, in which Na^+ offsets the OH^- group charge and replaces calcium in the structure,

were identified in the presence of alkalis, more notably in C_2S .

Acknowledgment

This study was funded by the Spanish Ministry of the Economy and Competitive Affairs under research projects BIA2013-43293-R and RTC-2014-2351-5.

Supporting Information

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article:

Fig. S1. Diffractograms (5° – 45° region) for synthetic C_3S and C_2S powder and 2- and 28-d hydrated pastes: (a) C_3S ; (b) C_2S . Legend: a: C_3S (70-1846); p: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (72-0156); Th: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (08-0448); n: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (15-0800); c: CaCO_3 (86-0174); b: β - C_2S (86-0398); γ : γ - C_2S (86-0397); •: C–S–H (I) (34-0002). (In parentheses, PDF codes).

References

- ¹I. García Lodeiro, O. Maltseva, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Hybrid Alkaline Cements: Part I. Fundamentals," *Rom. J. Mater.*, **42** [4] 330–5 (2012).
- ²I. García Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Variation in Hybrid Cements Over Time. Alkaline Activation of Fly Ash-Portland Cement Blends," *Cem. Concr. Res.*, **52**, 112–22 (2013).
- ³C. Shi, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "New Cements for the 21st Century: The Pursuit of an Alternative to Portland Cement," *Cem. Concr. Res.*, **41**, 750–63 (2011).
- ⁴A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, and M. C. Naranjo, "OPC-Fly Ash Cementitious System. Study of the Gel Binder Produced During Alkaline Hydration," *J. Mater. Sci.*, **42**, 2958–66 (2007).
- ⁵C. Shi, P. V. Krivenko, and D. Roy, *Alkali Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis, London, 2006.
- ⁶A. Fernández-Jiménez, I. García Lodeiro, S. Donatello, O. Maltseva, and A. Palomo, "Specific Examples of Hybrid Alkaline Cement"; MATEC Web of Conferences, International Congress on Materials and Structural Stability, CMSS 2013; Rabat; Morocco; 26 November 2013 through 30 November 2013; Code 105883 11, 2014.
- ⁷H. Xu and J. S. J. van Deventer, "The Effect of Alkali Metals on the Formation of Geopolymeric Gels from Alkali-Feldspars," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **216**, 27–44 (2003).
- ⁸H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals," *Int. J. Miner. Process.*, **59** [3] 247–66 (2000).
- ⁹A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. Criado, "Alkali Activated Fly Ash Binders. A Comparative Study Between Sodium and Potassium Activators," *Mater. Constr.*, **56**, 51–65 (2006).
- ¹⁰A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator," *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1984–92 (2005).
- ¹¹C.-K. Park, "Effects of Alkalies on Hydration of β -Dicalcium Silicate and Its Resultant Hydrates," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 113–7 (2000).
- ¹²H. Mori, G. Sudoh, K. Minegishi, and T. Ohta, "Some Properties of C–S–H Gel Formed by C_3S Hydration in the Presence of Alkali"; Proceedings, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, V. 2, Supplementary Paper, Section 2, pp. 2–12, 1974.
- ¹³A. Kumar, G. Sant, C. Patapy, C. Gianocca, and K. L. Scrivener, "The Influence of Sodium and Potassium Hydroxide on Alite Hydration: Experiments and Simulations," *Cem. Concr. Res.*, **42**, 1513–23 (2012).
- ¹⁴V. K. Peterson, D. A. Neumann, and R. A. Livingston, "Effect of NaOH on the Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration: A Quasielastic Neutron Scattering Study," *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 16–20 (2006).
- ¹⁵D. E. Macphee, K. Luke, F. P. Glasser, and E. E. Lachowski, "Solubility and Aging of Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions at 25°C ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [4] 646–54 (1989).
- ¹⁶S. Martínez-Ramírez and A. Palomo, "OPC Hydration with Highly Alkaline Solutions," *Adv. Cem. Res.*, **13** [3] 123–9 (2001).
- ¹⁷I. Jawed and J. Skalny, "Alkalies in Cement: A Review. II. Effects of Alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement," *Cem. Concr. Res.*, **8**, 37–51 (1978).
- ¹⁸B. Nelson, "Effects of Na_2O on Calcium Silicate Hydrates at Elevated Temperatures," *Cem. Concr. Res.*, **7**, 687–94 (1997).
- ¹⁹I. García-Lodeiro, D. E. Macphee, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Effect of Alkalies on Fresh C–S–H Gels. FTIR Analysis," *Cem. Concr. Res.*, **33**, 147–53 (2009).
- ²⁰B. Mota and K. Scrivener, "The Influence of Sodium Salts and Gypsum on C–S–H"; Proceedings, 34th Annual Cement and Concrete Science Conference, and Workshop on Waste Cementation, University of Sheffield, Sheffield, pp. 93–8, 2014.

- ²¹A. Wesselsky and O. M. Jensen, "Synthesis of Pure Portland Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **39**, 973–80 (2009).
- ²²H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetics Structures," *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65–71 (1969).
- ²³A. C. Larson and R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System*. L ANSCE, MS-H805. Los Alamos National Laboratory, University of California, California. EUA. 223, 2000.
- ²⁴A. G. De la Torre and M. A. G. Aranda, "Accuracy in Rietveld Quantitative Phase Analysis of Portland Cements," *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1169–76 (2003).
- ²⁵H. Zanni, L. Fernández, R. Couty, P. Barret, A. Nonat, and D. Bertrandie, "NMR Study of Concrete Alkali-Aggregates Reaction"; pp. 23–8 in *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*, Edited by P. Colombet and A. R. Grimmer, eds. Gordon and Breach Science Publishers, Berlin, Germany, 1994.
- ²⁶A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Caracterización del Cemento por ^{29}Si y ^{27}Al RMN-MAS-Estado del Arte," *Cemento y Hormigón*, **936**, 12–20 (2010).
- ²⁷A. R. Grimmer, F. von Lampe, M. Mägi, and E. Lippmaa, "High-Resolution Solid-State ^{29}Si NMR of Polymorphs of Ca_2SiO_4 ," *Cem. Concr. Res.*, **15**, 467–73 (1985).
- ²⁸M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, and A. R. Grimmer, "Solid-State High-Resolution Silicon-29 Chemical Shifts in Silicates," *J. Phys. Chem.*, **88**, 1518–22 (1984).
- ²⁹I. G. Richardson, "The Nature of C–S–H in Hardened Cements," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1031–47 (1999).
- ³⁰S. A. Rodger, G. W. Groves, N. J. Clayden, and C. M. Dobson, "Hydration of Tricalcium Silicate Followed by ^{29}Si NMR with Cross-Polarization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [2] 91–6 (1988).
- ³¹A. R. Brough, C. M. Dobson, I. G. Richardson, and G. W. Groves, "In Situ Solid-State NMR Studies of Ca_3SiO_5 : Hydration at Room Temperature and at Elevated Temperatures Using ^{29}Si Enrichment," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3926–40 (1994).
- ³²H. Viallis, P. Faucon, A. Nonat, and J. C. Petit, "Interaction Between Salts (NaCl, CsCl) and Calcium Silicate Hydrates (C–S–H)," *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5212–9 (1999).
- ³³H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, and J. C. Petit, "Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations," *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 58–65 (2001).
- ³⁴L. Nachbaur, P. C. Nkinamubanzi, A. Nonat, and J. C. Mutin, "Electrokinetic Properties Which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspension During Early Age Hydration," *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 261–8 (1998).
- ³⁵R. Berliner, M. Popovici, K. W. Herwig, M. Berliner, H. M. Jennings, and J. J. Thomas, "Quasielastic Neutron Scattering Study of the Effect of Water-to-Cement Ratio on the Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate," *Cem. Concr. Res.*, **28**, 231–43 (1998).
- ³⁶H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Academic Press, London, U.K., 1990.
- ³⁷H. M. Jennings, B. J. Dalggleish, and P. L. Pratt, "Morphological Development of Hydrating Tricalcium Silicate as Examined by Electron Microscopy Techniques," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 567–72 (2010).
- ³⁸J. J. Thomas, H. M. Jennings, and J. J. Chen, "Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement," *J. Phys. Chem.*, **113**, 4327–34 (2009).
- ³⁹D. P. Bentz, "Influence of Alkalis on Porosity Percolation in Hydrating Cement Pastes," *Cement Concr. Compos.*, **28**, 427–31 (2006).
- ⁴⁰M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "Influence of Activator Type on Hydration Kinetics, Hydrate Assemblage and Microstructural Development of Alkali Activated Blast-Furnace Slags," *Cem. Concr. Res.*, **41**, 301–10 (2011).
- ⁴¹J. J. Thomas, H. M. Jennings, and A. J. Allen, "Relationships Between Composition and Density of Tobermorite, Jennite, and Nanoscale $CaO-SiO_2-H_2O$," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7594–601 (2010).
- ⁴²X. Cong and R. J. Kirkpatrick, " ^{29}Si MAS NMR Studies of the Structure of Calcium Silicate Hydrate," *Adv. Cem. Bas. Mat.*, **3**, 144–56 (1996).
- ⁴³H. F. W. Taylor, "Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 464–7 (1986).
- ⁴⁴I. G. Richardson and G. W. Groves, "Models for the Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) Gel in Hardened Tricalcium Silicate Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **22**, 1001–10 (1992).
- ⁴⁵B. Jonson, H. Wennerstrom, A. Nonat, and B. Cabne, "Onset of Cohesion in Cement Paste," *Langmuir*, **20**, 6702–9 (2004).
- ⁴⁶K. Gao, et al., "Effect of Nano- SiO_2 on the Alkali-Activated Characteristics of Metakaolin-Based Geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, **48**, 441–7 (2013).
- ⁴⁷J. Dolado, et al., "Effect of Nanosilica Additions on Belite Cement Pastes Held in Sulfate Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [12] 3973–6 (2007).
- ⁴⁸J. J. Beaudoin, L. Raki, and R. Alizadeh, "A ^{29}Si MAS NMR Study of Modified C–S–H Nanostructures," *Cem. Concr. Compos.*, **31** [8] 585–90 (2009).
- ⁴⁹I. Elkhadiri, M. Palacios, and F. Puertas, "Effect of Curing Temperature on Cement Hydration," *Ceram. Silikaty*, **53** [2] 65–75 (2009).
- ⁵⁰W. Nocun-Wczelick, "Effect of Na and Al on the Phase Composition and Morphology of Autoclaved Calcium Silicates Hydrates," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1759–67 (1999).
- ⁵¹I. García Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. Macphee, "Compatibility Studies Between N–A–S–H and C–A–S–H Gels. Study in the Ternary Diagram $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$," *Cem. Concr. Res.*, **41**, 923–31 (2011).
- ⁵²B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary Cementitious Materials," *Cem. Concr. Res.*, **41**, 1244–56 (2011).
- ⁵³S. J. Way and A. Shayan, "Early Hydration of a Portland Cement in Water and Sodium Hydroxide Solutions Composition of Solutions and Nature of Solid Phases," *Cem. Concr. Res.*, **19**, 759–69 (1989).
- ⁵⁴I. García-Lodeiro, "Compatibilidad de Geles Cementantes C–S–H y N–A–S–H. Estudios en Muestras Reales y Polvos Sintéticos"; Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain, 2008.
- ⁵⁵I. V. Belitsky, "The Role and Behaviour of Alkaline Activators in the Slag-Alkaline Cement Based on Soluble Silicate Glass"; Proceedings of the 3rd Beijing International Symposium on Cement and Concrete, Beijing, China, 1993.
- ⁵⁶H. F. W. Taylor, "Nanostructure of C–S–H: Current Status," *Adv. Cem. Based Mater.*, **1**, 38–46 (1993).
- ⁵⁷I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco, and A. Palomo, "FTIR Study of the Sol–Gel Synthesis of Cementitious Gels: C–S–H and N–A–S–H," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **45** [1] 63–72 (2008).
- ⁵⁸W. Chen and H. J. H. Browsers, "Alkali Binding in Hydrated Portland Cement Paste," *Cem. Concr. Res.*, **40**, 716–22 (2010).
- ⁵⁹S. Y. Hong and F. P. Glasser, "Alkali Binding in Cement Pastes Part I. The C–S–H Phase," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1893–903 (1999). □

ORIGINAL ARTICLE

C₃S and C₂S hydration in the presence of Na₂CO₃ and Na₂SO₄

Maria Jose Sánchez-Herrero^{1,2}  | Ana Fernández-Jiménez¹ | Angel Palomo¹

¹Eduardo Torroja Institute (CSIC), Madrid, Spain

²National Distance Education University (UNED), Madrid, Spain

Correspondence

Maria Jose Sanchez-Herrero, Eduardo Torroja Institute (CSIC), Madrid, Spain.
Email: mjsanchez@ietcc.csic.es

Abstract

This study analyses the behavior of calcium silicates C₃S and C₂S hydrated in two alkaline media, Na₂CO₃ and Na₂SO₄. The silicates were synthesized with laboratory reagents and hydrated in water, to which solid-state alkaline activators with 4 wt% Na₂CO₃ or 4 wt% Na₂SO₄ were added. Two- and 28-day mechanical strength values were determined and the reaction products were characterized with XRD, SEM/EDX, and ²⁹Si and ²³Na MAS NMR. The findings showed that the presence of Na₂CO₃ hastened hydration kinetics and stimulated early-age mechanical strength development in both silicates. The most significant effect of sodium sulfate, however, was observed in the 28-day material in both silicates, in which it raised strength by stimulating the precipitation of C–S–H gels with a high percentage of Q² units.

KEYWORDS

alkali activation, calcium silicate, calcium silicate hydrate, cements, gels

1 | INTRODUCTION

The use of alternative raw materials and fuels in cement manufacture is becoming ever more frequent to minimize CO₂ emissions and conserve natural resources.^{1–6} Given the compositional variability of these materials, a need has been identified for in-depth study of their possible effect on and interaction with cement components and the elements forming part of the starting materials.

C–S–H gel is generally acknowledged to interact with the alkaline oxides present in cement, spurring research on the details of that interaction.^{7–18} In a 1978 review of the effect of alkalis on cement, Jawed et al.⁷ observed that the presence of ‘soluble’ alkalis hastened the initial C₃S and C₂S hydration reactions, favoring the precipitation of portlandite and C–S–H gel. Most of the studies cited, however, focused on the alkalis soluble in clinker (values of 0.3–1%).

More recent research^{8–10} has analyzed the behavior of the two calcium silicates in the presence of moderate and high concentrations of alkalis (0.1 M–8 M NaOH). The findings revealed that the presence of alkalis does indeed expedite C₂S and C₃S hydration kinetics, much

more intensely in the former.¹⁰ An analysis of the gel precipitating in such conditions revealed the existence of C–(N)–S–H-like gels in which Na⁺ replaces the calcium in the structure, offsetting the charge on the OH[−] groups.¹⁰ This effect is more significant in C₂S, for the uptake of alkaline hydroxides in C–S–H gel rises with the decline in the Ca/Si molar ratio.^{11–13}

Given the effect of the sodium ion on the C–S–H gel surface and the findings on gel behavior in alkaline conditions,¹⁰ this study explored the hydration of the two calcium silicates in the presence of sodium salts Na₂CO₃ and Na₂SO₄.

A number of authors,^{19,20} analyzing the effect of alkaline salts on cement and alite hydration, observed that the presence of 2% and 4% Na₂CO₃ in cement favors the mass precipitation of CaCO₃¹⁹ and that alite hydration in a 0.725-M Na₂SO₄ solution modifies C–S–H gel morphology.²⁰

That notwithstanding, a more thorough comparison of synthetic C₃S and C₂S hydrated in the presence of the two salts is deemed to be of particular interest. The authors of this study believe that such a study would furnish new information on the behavior of the two calcium silicates

under different alkaline conditions as well as on the most significant microstructural changes induced in the reaction products formed. The changes in C–S–H gel due to the presence of anions SO_4^{2-} and CO_3^{2-} and its possible interaction with the Na^+ present in the medium would be of particular scientific interest.

For that reason, this study focuses specifically on the triclinic C_3S and $\beta\text{-C}_2\text{S}$ polymorphs hydrated in water and the presence of 4% Na_2CO_3 and 4% Na_2SO_4 .

2 | EXPERIMENTAL PROCEDURE

Both calcium silicates were synthesized further to the procedure described in the literature.¹⁰ The synthetic silicates were ground and sieved to a particle size of under 45 μm . The C_3S obtained was 96% pure, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ accounting for the other 4%, whereas the C_2S (in the form of $\beta\text{-C}_2\text{S}$) was 91.0% pure, the rest being attributed to $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

2.1 | Paste preparation: determination of mechanical strength and hydration product characterization

Prismatic ($1 \times 1 \times 6\text{-cm}$) specimens were prepared to monitor the progression of the hydration reactions and test mechanical strength. Three pastes were prepared per test age: one exclusively with water (H pastes) and the other two with water-containing 4 wt% Na_2CO_3 (4NC pastes) or 4% Na_2SO_4 (4NS pastes). Both alkaline salts (Na_2CO_3 and Na_2SO_4) used were 99.9% pure laboratory reagents. The liquid/solid ratio used (0.3 for all pastes) was as required to ensure consistent paste workability throughout.

The $1 \times 1 \times 6\text{-cm}$ prismatic specimens were removed from the molds after 24 h of initial chamber curing at 21°C and 95% relative humidity and then stored in a climatic chamber until they reached the test age (2 or 28 days). The specimens were tested for compressive strength (12 at each test age) on an Ibertest Autotest-200/10-SW (Madrid, Spain) test frame.

After the strength tests, the specimens were crushed to a fine powder subsequently mixed with acetone and ethanol to halt the hydration reactions prior to their mineralogical and microstructural characterization with XRD and NMR.

The XRD patterns were recorded on a Bruker (Madrid, Spain) D8 Advance diffractometer. The instrumental conditions were as follows: $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radiation (1540 Å, 1544 Å); no monochromator; goniometer radius, 217.5 mm. For the hydrated pastes, the settings were as follows: variable 6-mm divergence slit (hydrated pastes); 2 θ angle 5–60°; step time, 0.5 second; step size, 0.02°. Settings better suited to the Rietveld quantification

conducted were used for the anhydrous sample: fixed 0.5° divergence slit; 2 θ range 5–70°; step time, 2 seconds; step size, 0.02°.

The ^{29}Si and ^{23}Na nuclei were scanned on a Bruker MSL 400 NMR spectrometer under the following conditions. For ^{29}Si , the resonance frequency was 79.5 MHz and the spinning rate 10 kHz, with 800 acquisitions per sample. The chemical signal was measured in ppm, using tetramethylsilane (TMS) as the standard. For ^{23}Na , the resonance frequency was 105.8 MHz and the spinning rate 10 kHz, with 400–600 (signal) acquisitions per sample, whereas the chemical signal was measured in ppm against an aqueous solution of NaCl as the standard.

The heat of hydration kinetics in the two silicates was monitored with isothermal conduction calorimetry to study paste reaction kinetics in the early hours of the reaction. These tests were run on a TAM Air (Järfälla, Sweden) thermometric analyzer. After hand mixing for 3 min prior to the trial, the samples were set into the calorimeter. The liquid/solid ratios used here were the same as for the prismatic specimens (0.3 for all the pastes).

Lastly, the samples were studied under a HITACHI S-4800 (Tokyo, Japan) scanning electron microscope fitted with an RX Bruker energy-dispersive X-ray spectrometer to confirm some of the initial hypotheses. The samples were set onto an electron microscope sample holder, carbon coated, and vacuum dried.

3 | RESULTS

3.1 | Isothermal conduction calorimetry

Figure 1 shows the calorimetric curves for pastes C_3S and C_2S . The water-hydrated C_3S pastes (Figure 1) exhibited a wide signal with a peak at 4 h after the calorimetric test start time. In the presence of alkalis (the C_3S –4NC and C_3S –4NS pastes), that calorimetric signal was more intense. Only the pastes hydrated in the presence of Na_2CO_3 hydrated earlier than the control, however.

In the water-hydrated C_2S pastes (H), the calorimetric peak was detected 30 days after the start time. C_2S is known to react very slowly with water. As in the case of C_3S , however, in the presence of Na_2CO_3 , dicalcium silicate hydration was expedited. No such acceleration was observed in the C_2S –4NS pastes, where, as in the C_3S pastes, the calorimetric signal was similar to the pattern observed in C_2S –H pastes (see Figure 1).

3.2 | Mechanical strength

Table 1 lists the compressive strength values for C_3S and C_2S pastes hydrated with water (H pastes) and in the presence of Na_2CO_3 (4NC pastes) and Na_2SO_4 (4NS pastes).

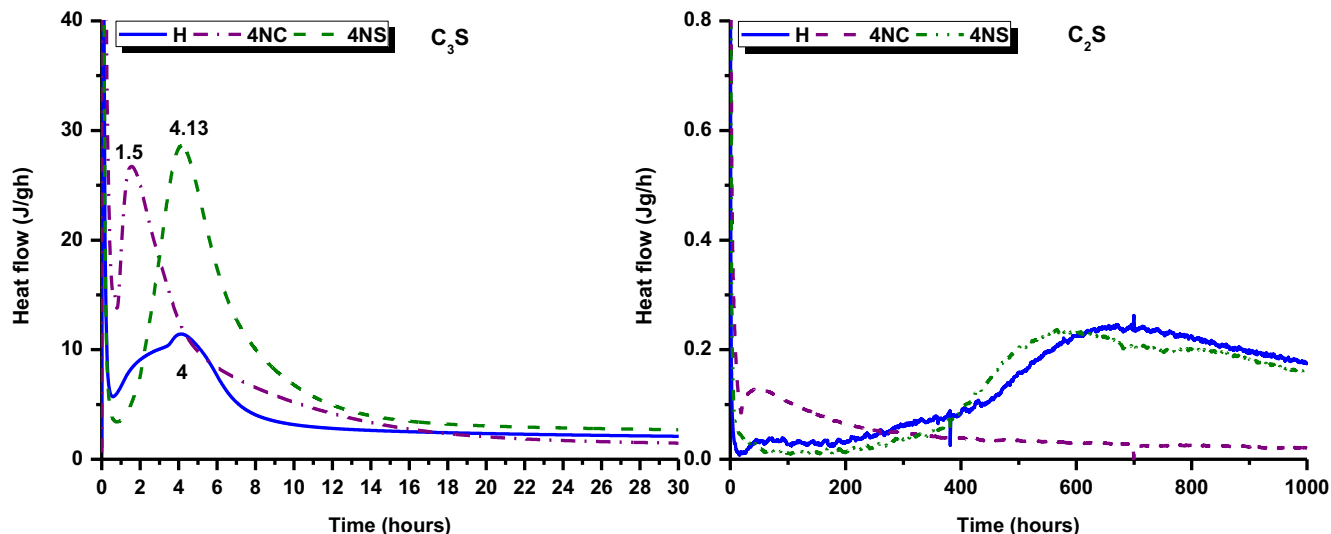


FIGURE 1 Rate of heat release

TABLE 1 Two- and 28-day compressive strength in C_3S and C_2S pastes

Paste	Compressive strength (MPa)	
	2 d	28 d
C_3S -H	8.4 ± 0.7	32.1 ± 1.8
C_3S -4NC	20.3 ± 0.8	22.1 ± 1.3
C_3S -4NS	15.7 ± 0.3	36.4 ± 0.5
C_2S -H	0.6 ± 0.4	8.8 ± 0.8
C_2S -4NC	1.8 ± 0.1	10.1 ± 0.4
C_2S -4NS	0.6 ± 0.4	12.2 ± 2.0

The highest 2-day performance was observed in the 4NC pastes in both silicates. After 28 days, however, the 4NS pastes developed the highest strength.

3.3 | Paste mineralogy

The diffractograms for anhydrous and 2- and 28-day C_3S pastes are reproduced in Figure S1A (see supplementary material). In all the 28-day materials, a small amount of unreacted tricalcium silicate was detected and portlandite was identified among the crystalline reaction products. Calcite was also identified in the 2- and 28-day C_3S -4NC pastes. The XRD traces for the hydrated pastes exhibited a small hump at 2θ 30–35° not observed on the pattern for the anhydrous materials and attributed to the formation and precipitation of an obviously noncrystalline cementitious gel.

Figure S1B (see supplementary material) shows the diffractograms for anhydrous C_2S and its 2- and 28-day hydrated pastes, C_2S -H, C_2S -4NC, and C_2S -4NS. A weak

signal associated with portlandite was observed in all these pastes. In addition, calcite was detected in the 4NC pastes at both ages, whereas in the 4NS pastes this carbonate was found in the 28-day material only.

The intensity (counts) of the main C_3S (2θ 32.07°) and β - C_2S (2θ 32.16°) reflections plotted by alkaline salt and time in Figure 2 provides an indication of hydration reaction progress in each material.

In the 2-day C_3S pastes, the intensity of the diffraction line (counts) for that compound was lowest for C_3S -4NC. After 28 days of hydration, however, the lowest intensity was observed for C_3S -4NS paste. In C_2S , the least intense diffraction signals were generated by the 4NC pastes at both ages (see Figure 2).

3.4 | Microstructural analysis, NMR

NMR was used to analyze the ^{29}Si nucleus in the two synthetic powders (C_3S and C_2S) and in the 2- and 28-day pastes. Figure S2 (see supplementary material) reproduces the ^{29}Si MAS NMR spectra for anhydrous C_3S and C_2S . These spectra were deconvoluted with MestReNova software to obtain information on the degree of reaction (α) of the pastes as well as on the mean silicate chain length (MCL) in the C-S-H gel forming during hydration (see Equations 1 and 2).²¹ The deconvolution findings for C_3S are given in Table 2 and for C_2S in Table 3.

$$\alpha(\%) = (1 - Q_a^0) \times 100 \quad (1)$$

$$MCL = [2 \times (Q_b^1 + Q_c^2)] / Q^1 \quad (2)$$

By way of example, the ^{29}Si MAS NMR spectrum for the 28-day C_2S -4NC is given in Figure 3, along with the

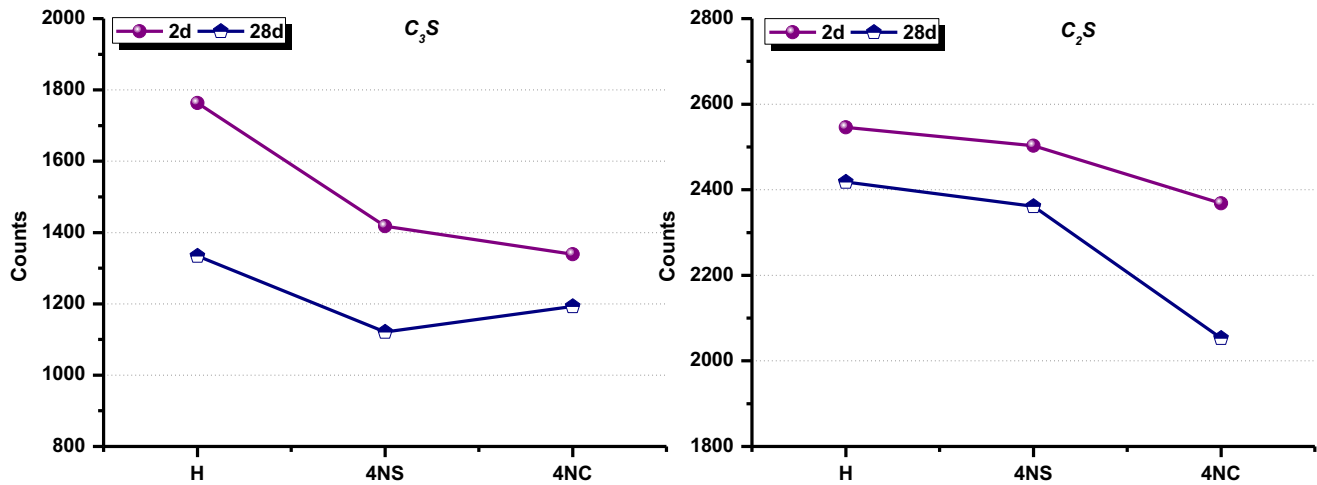


FIGURE 2 Intensity of diffraction signals for anhydrous C_3S and C_2S in 2- and 28-day H, 4NC, and 4NS pastes

TABLE 2 ^{29}Si MAS NMR spectrum deconvolution data for 2- and 28-day C_3S pastes

Paste	δ anhydrous (ppm) Q^0	δ hydrated (ppm)		Q^n (%)			MCL	α (%)
		Q^1	Q^2	Q^0	Q^1	Q^2		
H_2 d	-69.0 a -75.0	-79.6	-85.13	81.3	11.33	7.35	3.2	18.68
4NC_2 d	-69.0 a -75.0	-78.8	-84.5	42.4	40.85	16.75	2.8	57.60
4NS_2 d	-69.0 a -75.0	-79.3	-84.85	53.72	27.91	18.37	3.3	46.28
H_28 d	-69.0 a -75.0	-79.49	-85.24	44.05	32.70	23.25	3.43	55.95
4NC_28 d	-69.0 a -75.0	-79.12	-84.7	36.93	45.21	17.86	2.79	63.07
4NS_28 d	-69.0 a -75.0	-79.83	-85.16	41.06	28.49	30.45	4.14	58.94

MCL: chain length; α : degree of calcium silicate hydration; Deconvolution: L/G=0.5.

TABLE 3 ^{29}Si MAS NMR spectrum deconvolution data for 2- and 28-day C_2S pastes

Pastas	δ anhydrous (ppm) Q^0	CaNaHSiO ₄	δ hydrated (ppm)		Q^n (%)			MCL	α (%)
			Q^1	Q^2	Q^0	Q^1	Q^2		
4NC_2 d	-71.6	-73.9	-79.56	-84.9	45.75	25.71	28.53	4.2	54.24
4NC_28 d	-71.6	-73.9	-79.23	-84.61	19.06	52.95	23.27	2.8	80.94
4NS_28 d	-71.5	-73.8	—	-85.95	59.65	—	31.69	—	40.35

MCL: chain length; α : degree of calcium silicate hydration; Deconvolution: L/G=0.5.

signals used for each Q^n identified and the simulated spectrum. For reasons of space, only the deconvoluted ^{29}Si MAS NMR spectra are shown in Figure 4.

(a) Tetrahedral silica monomer (b) silica tetrahedra in the form of dimers or ends of chains (c) intrachain tetrahedral.

Tricalcium silicate has three polymorphisms (mono- and triclinic and rhombohedral) and nine crystallographic positions.²² Only seven of those positions were detected on the ^{29}Si MAS NMR spectrum shown, for two overlapped. All these signals lay between -60 and -74 ppm, attributable to Q^0 units.²³

Figure 4A shows that all the C_3S pastes (in both the presence and absence of alkaline activators) exhibited two new signals, located at around -79 ppm and -85 ppm, respectively, associated with C-S-H gel Q^1 and Q^2 unit formation. The former denotes the presence of silica tetrahedra in the form of dimers or ends of chains and the latter C-S-H gel intrachain tetrahedra.²³

Anhydrous C_2S (Figure 4B) exhibited a single narrow signal at around -71.5 ppm, attributed to the Q^0 tetrahedral silica units that form dicalcium silicate. No new signals were observed on the spectra for the 2- or 28-day water-hydrated C_2S pastes that could be attributed to Q^1 or

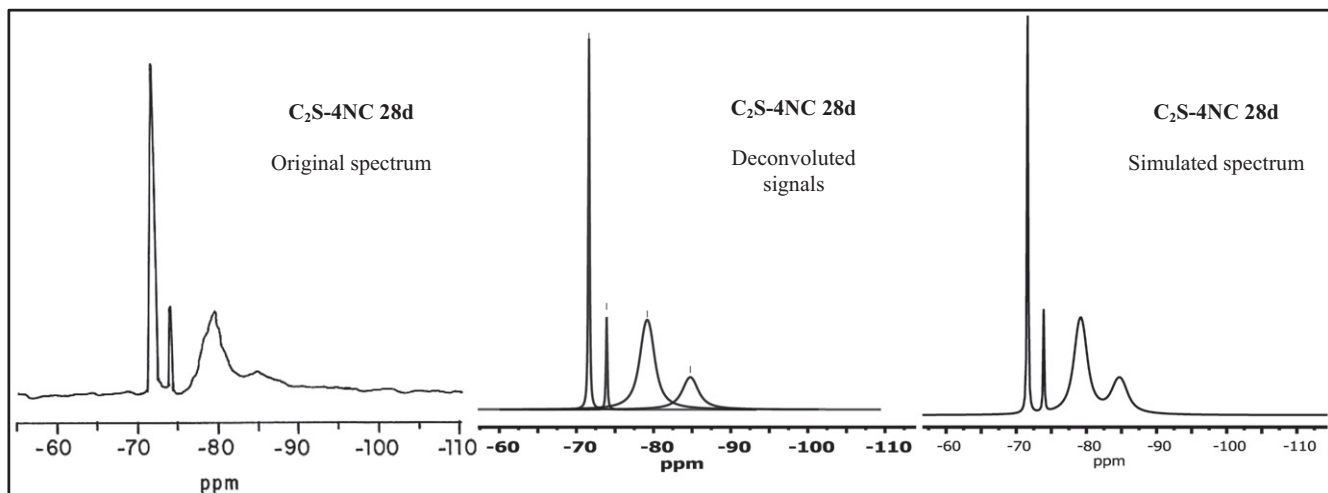


FIGURE 3 Original spectrum, deconvoluted signals, and simulated spectrum for 28-day C_2S paste hydrated in the presence of Na_2CO_3

Q^2 units in a possible C–S–H gel. New signals appeared in the spectra for the 4NC materials, however: one at -78.5 ppm (Q^1 units) and the other at around -84 ppm (Q^2 units). In contrast, the spectra for the 28-day 4NS pastes contained only the -84 ppm signal (Q^2 units). A very narrow signal was identified at -73.5 ppm on the 2- and 28-day spectra for C_2S pastes hydrated in the presence of alkalis. Attributing this signal is a complex task. It might be thought to be due to an impurity such as the γ - C_2S polymorph,²⁴ although that signal was not detected on the spectra for the water-hydrated paste. The high sodium concentration might have also favored the formation of a calcium sodium silicate, $CaNaHSiO_4$, which according to Magi et al.²⁵ generates a sole signal at -73.5 ppm (see Figure 4B).

An analysis of the deconvoluted data for the two silicates showed that the presence of alkalis raised the degree of hydration (α) in both (see Tables 2 and 3). The degree of hydration in the 2-day C_3S pastes hydrated with water only (H pastes) was approximately 20%. This was consistent with findings reported by other authors, who observed that same value in 3-day C_3S .²⁶ The mean C–S–H gel chain length was practically identical in the 2-day C_3S –H and C_3S –4NS pastes. In the 28-day materials, however, the highest MCL value was found for the C_3S –4NS pastes. In the presence of Na_2CO_3 , the chain length was shorter at both ages despite the higher degree of reaction; in other words, the C–S–H gel forming in C_3S –4NC pastes had more dimers than the gel in the C_3S –4NS pastes.

For C_2S , given the characteristics of the 2- and 28-day pastes hydrated in water (see Figure 4B), only the ^{29}Si MAS NMR spectra for the 28-day Na_2SO_4 pastes and the 2- and 28-day Na_2CO_3 pastes were deconvoluted. The 28-day C_2S –4NC pastes were observed to exhibit the highest

degree of hydration (80.94 %). This was consistent with the XRD findings (see Figure 2).

Analyzing a 4-year water-hydrated C_2S paste, Taylor et al.²⁷ reported that over 15% was anhydrous, whereas in this study 19% of paste C_2S –4NC was anhydrous after 28 days (see Table 3). The degree of hydration (40%) observed in the 28-day C_2S –4NS pastes, in turn, should be contrasted with the absence of Q^1 and Q^2 units in the 2-day material (see Figure 4B).

Analyzed together, the compressive strength values, degree of reaction, and mean chain length for the C_3S pastes revealed that in the 2-day pastes greater hydration entailed an increase in mechanical strength. After 28 days, however, higher mechanical strength was associated with the formation of gels with longer mean chain lengths (4NS pastes; see Figure 5).

Figure 6 shows that, as in C_3S , the highest 2-day mechanical strength in C_2S appeared to be associated with the highest degree of reaction (α) attained by C_2S –4NC pastes. In the 28-day samples, however, although the mean chain length could not be determined from the spectrum for paste C_2S –4NS (see Figure 4B), a high percentage of Q^2 units was present, inferring a high degree of C–S–H gel polymerization.

4 | DISCUSSION

The findings described above show that the two alkaline salts analyzed (Na_2CO_3 and Na_2SO_4) do not affect silicate-phase (C_3S and C_2S) hydration in the same manner. While Na_2CO_3 expedited hydration in both calcium silicates, the calorimetric behavior of the C_3S and C_2S pastes hydrated in the presence of Na_2SO_4 was similar to the performance of the alkali-free pastes (pastes H).

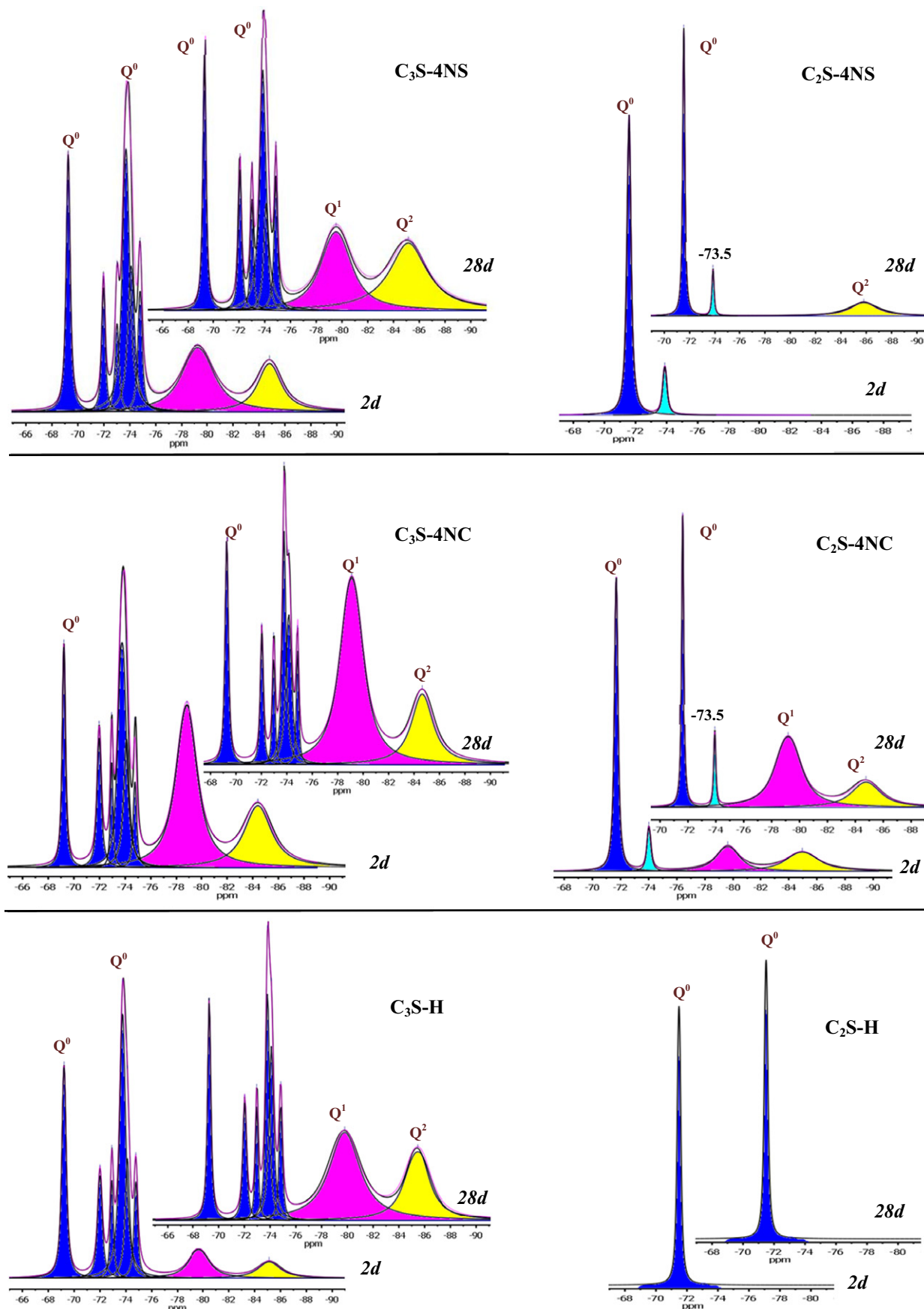


FIGURE 4 ^{29}Si MAS NMR spectra for 2- and 28-day C_3S and C_2S pastes

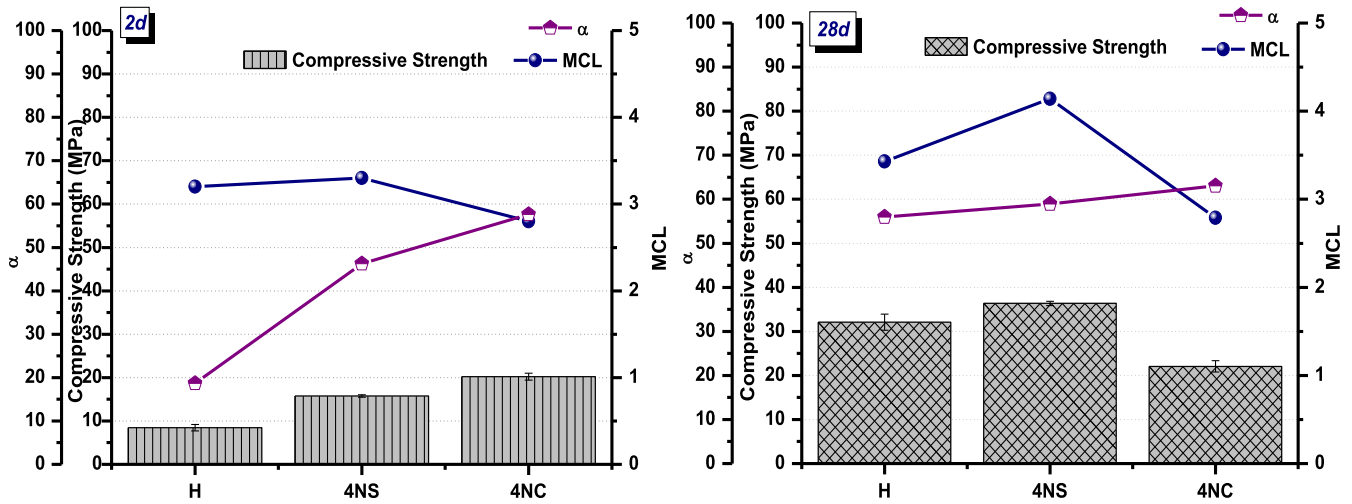


FIGURE 5 Two- and 28-d paste mechanical strength versus degree of reaction (α) and mean C_3S gel chain length (MCL)

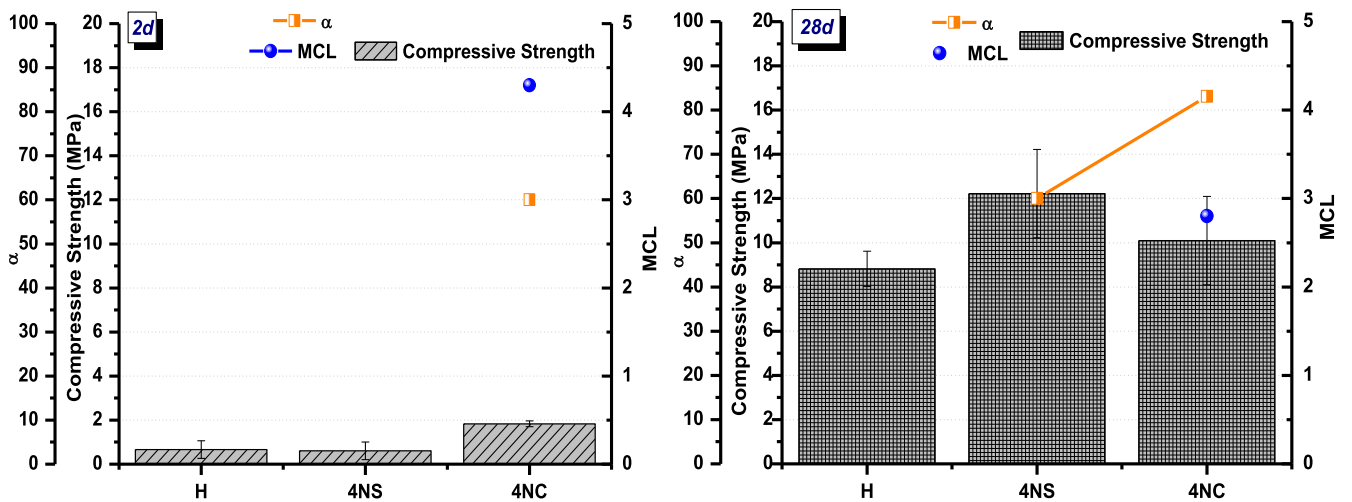


FIGURE 6 Two- and 28-day paste mechanical strength versus degree of reaction (α) and mean C_2S gel chain length (MCL)

These dissimilar results might in principle be attributed to the differences in the initial pH values analyzed (7.62 for 4% Na_2SO_4 and 11.75 for 4% Na_2CO_3) and more specifically to the nearly neutral pH of the sodium sulfate medium. The findings nonetheless suggest that they might be due to the synergies generated between the reactions taking place during calcium silicate hydration in the presence of the alkaline salts.

In portland cement specifically, Justnes et al.²⁸ analyzed the effect of the presence of Na_2SO_4 in a portlandite-bearing medium. They found that mixing 0.2 moles of CaO with 200 mL of water yielded a solution with a pH of 12.55, which is consistent with portlandite formation, whereas after the inclusion of Na_2SO_4 the pH rose to 13.2, thereby confirming the validity of Equation [3] below. The same authors established the general expression given in

Equation [4] for alkaline salts generating calcium salts during hydration, contending that their solubility is determined by their K_{sp} . Reaction kinetics would consequently depend on the solubility of the calcium salt.²⁹



The calorimetric differences observed between the two calcium silicates during hydration in the presence of the alkaline salts (Na_2CO_3 and Na_2SO_4) may have been associated with the differences in the solubility constant values between $CaCO_3$ and $CaSO_4$.

In the 4NC materials, the highest mechanical strength was observed in the 2-day C_3S and C_2S pastes, whereas

the best performance in the 4NS pastes was found after 28 days (see Table 1).

The 2-day C_3S-4NC and C_2S-4NC mechanical strength can be explained by two interrelated factors, degree of hydration and $CaCO_3$ precipitation. Faster calcium silicates (C_3S and C_2S) kinetics is obviously related to a higher degree of reaction (α). The deconvolution of the 2-day ^{29}Si MAS NMR spectra showed an α value of 57 % for C_3S-4NC and 54% for C_2S-4NC (see Tables 2 and 3). Note the similarity in the α values for the two silicates, despite the slower kinetics that characterize the latter. Sanchez-Herrero et al.¹⁰ observed that the degree of hydration in the presence of a certain alkaline concentration was higher in C_2S than C_3S . Those authors attributed this finding to ionic strength, the liquid/solid ratio, and autocatalysis. The presence of one, or the sum of any combination, of these factors would explain the similar degree of reaction found in 2-day C_2S-4NC and C_3S-4NC pastes.

With respect to second factor, in a study of cement hydration in the presence of Na_2CO_3 , Janotka¹⁹ observed that sodium carbonate favored the mass precipitation of $CaCO_3$ in the first 24 h of hydration. This compound significantly modifies the microstructure and porosity of the material, thereby affecting its mechanical strength. The same author nonetheless observed that mechanical strength declined gradually over time due to subsequent carbonation. That was likewise observed here in pastes C_3S-4NC and C_2S-4NC at 28 days, in which despite the higher degree of reaction (see Tables 2 and 3), mechanical strength was lower than in the 4NS pastes.

In the 28-day materials, then, the highest strength values for the calcium silicates analyzed were observed for pastes C_3S-4NS and C_2S-4NS (see Table 1). The explanation for this finding lies primarily in C–S–H gel characteristics.

Cementitious properties are known to be closely related to forces on the C–S–H gel surface. Cement particles cohere due to the formation of a web or lattice of C–S–H gel nanoparticles. During hydration, C–S–H gel precipitation takes place simultaneously with portlandite formation. The latter raises the pH in the medium, inducing ionization of the silanol groups in the gel (see Equation [5]). C–S–H particles carry a negative charge, offset by bonding to calcium ions. The concomitant increase in surface charge density generates a strong attraction among C–S–H nanoparticles in the 3-nm range, thereby enhancing cement paste cohesion.



The presence of ions in the medium may alter C–S–H gel characteristics. Many studies have addressed the effect

of the SO_4^{2-} anion on C–S–H gel. According to a number of authors, gel stability is modified by the presence of sulfates, which are adsorbed but not chemically bound as SO_4^{2-} , requiring Ca^{2+} to balance the negative charge.^{30,31} Sulfate ion valence enhances its capacity to form ionic pairs with the calcium adsorbed onto the surface of the C–S–H gel.³¹ Therefore, the interaction of the SO_4^{2-} anion with the surface of the C–S–H gel induces the formation of more polymerized (tobermorite-like) C–S–H gels and hence greater mechanical strength.^{32–35} The presence of the SO_4^{2-} anion in the 28-day C_3S-4NS pastes substantially favored the growth of the C–S–H gel chains (see Table 1). In the C_2S-4NS pastes, in turn, although the mean chain length could not be determined, the high percentage of Q^2 units would be associated with the precipitation of tobermorite-like gels (see Figure 4B).^{26,36,37} A much higher degree of reaction (40 %) was observed in these pastes than the minimal rate found in the 2-day materials (see Table 3). Those data infer that C_2S behavior in the presence of Na_2SO_4 would improve considerably at later ages. Future longer-term studies would obviously serve to determine gel behavior over time.

A specific SEM/EDX analysis of C_3S-4NS and C_2S-4NS pastes revealed the presence of Na_2SO_4 particles in 28-day C_2S (see Figure S3, supplementary material). This sodium sulfate was not observed in the XRD traces, possibly due to its low crystallinity or because the amount of thenardite precipitating was insufficient to be identified with that technique.

The presence of thenardite in the C_2S-4NS pastes is related to the fact that as the calcium available in media with dicalcium silicate is lower than in media-containing C_3S , fewer SO_4^{2-} ions would adsorb onto the C–S–H gel surface. As a result, the nonadsorbed SO_4^{2-} ions would precipitate as Na_2SO_4 , given the presence of Na^+ in the medium. This is a significant finding, for Na_2SO_4 in 28-day C_2S-4NS pastes constitute an internal source of Na^+ and SO_4^{2-} ions that would indisputably affect long-term gel behavior.

Of particular interest here is the possible effect of the Na^+ ions on or their interaction with the C–S–H gel in the system.

Sodium and calcium ions are known to compete for the charged C–S–H gel surface, although the calcium affinity is greater, for bivalent cations (Ca^{2+}) interact more intensely with the charged surface than monovalent ions (Na^+). The attraction is in fact lower when part of the calcium is replaced with sodium.³⁸ Consequently, the presence of low sodium concentrations in C–S–H gel induces no significant change in its structure, although high concentrations of alkalis narrow the central CaO layer, reducing the interlayer space and with it the gel's mean chain length.³⁹

These findings show that the presence of sodium in C_3S and C_2S pastes induces the formation of gels with shorter chains. As part of the calcium is replaced by sodium, silicate polymerization is retarded. That explains the shorter chains and the formation of jennite-like C-(N)-S-H gels. That is more visible in the pastes hydrated in the presence of Na_2CO_3 , for as noted earlier, with Na_2SO_4 the polymerizing effect of the SO_4^{2-} anion prevails over the depolymerizing effect of the Na^+ cation.

The 28-day C_3S -4NS and C_2S -4NS pastes were chosen for ^{23}Na MAS NMR analysis with a view to studying the presence of Na_2SO_4 in the pastes in greater depth and confirming the presence of Na^+ in these C-S-H gels. The signal appearing at around -6.6 ppm to -8.2 ppm is associated with the presence of sodium in the C-(N)-S-H gel structure.²² When sodium loses its hydration water, the signal shifts to higher fields (-22 ppm).^{40,41} Consequently, the uptake of sodium in the C-S-H gel structure was confirmed in both calcium silicates. The signals for C_2S located at -14 ppm and -22 ppm confirmed the presence of thenardite in the 28-day C_2S -4NS pastes (see Figure 7).

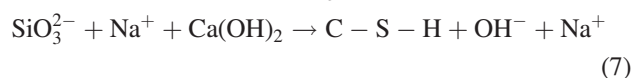
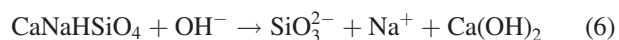
Lastly, XRD and NMR clearly showed that portlandite, C-S-H gel, and carbonates were present in all the C_3S and C_2S pastes, whereas calcium sodium silicate ($CaNaHSiO_4$) was detected only in the C_2S pastes hydrated in the presence of alkalis.

This silicate was observed for the first time by Blake-man et al.⁴² in 1976, in the Na_2O - SiO_2 - CaO - H_2O system. The SEM/EDX analysis of pastes C_3S -4NC and C_2S -4NC confirmed the presence of sodium silicate ($CaNaHSiO_4$) in the C_2S pastes, while also revealing its existence in C_3S pastes (see Figure S4). The failure of ^{29}Si MAS NMR to detect this silicate in C_3S pastes may have

been due to the overlap between its signals with the signals for anhydrous C_3S .

A number of authors, analyzing the decomposition of calcium sodium silicate, have observed that factors such as sodium and calcium concentration in the medium, temperature, and particle size had a substantial impact on $CaNaHSiO_4$ conversion, generating C-S-H gel as the end product (see Equations 6 and 7).^{43,44}

All the indications are, then, that the presence of sodium in these systems favors the precipitation of this type of silicate in C_3S and C_2S pastes.



The findings show that the alkaline salts analyzed (Na_2CO_3 and Na_2SO_4) induce fairly similar effects on C_3S and C_2S hydration. Due to the presence of Na^+ in the medium, with both salts C-(N)-S-H-type gel formation is favored over the general precipitation of C-S-H-type gels. Sodium uptake in gels induces the formation of shorter chains than observed in the gels generated in materials hydrated in the absence of alkalis (H pastes). CO_3^{2-} and SO_4^{2-} anions affect C-S-H gel structure differently, however. CO_3^{2-} favors general carbonation, which entails decalcification of the C-S-H gel, affecting not only its mean chain length but also mechanical strength development in the 28-day 4NC pastes. In contrast, SO_4^{2-} interacts with the calcium adsorbed on the C-S-H gel surface, inducing the precipitation of gels with longer chains and greater 28-day mechanical strength.

5 | CONCLUSIONS

The chief conclusions to be drawn from this study are as follows:

1. In both calcium silicates, 2- and 28-day mechanical strength development is enhanced by the presence of alkali salts. This is a significant finding for C_2S , given its low initial reactivity under normal hydration conditions.
2. Hydration in the presence of Na^+ in both C_3S and C_2S favors the precipitation of C-(N)-S-H gels, in which the sodium ion replaces calcium in the structure and offsets the OH^- group charges.
3. The findings show that while the presence of 4 wt% Na_2CO_3 during hydration hastens and stimulates early-age strength development in both silicates, the CO_3^{2-} anion favors general carbonation, which impacts mechanical strength in the pastes at 28 days.

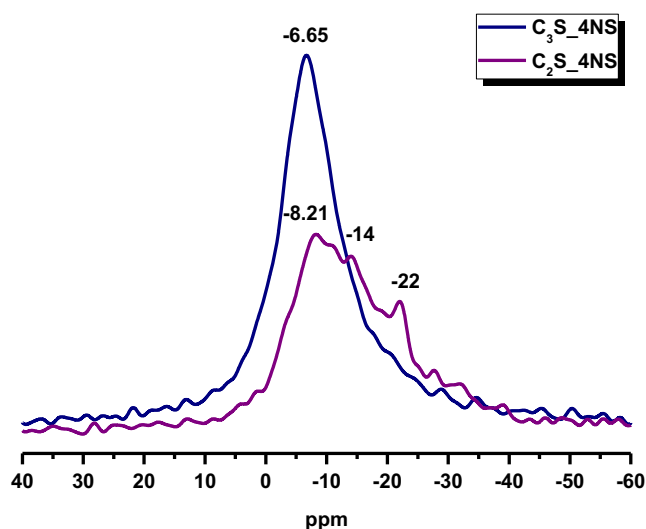


FIGURE 7 ^{23}Na MAS NMR spectra for 28-day C_3S and C_2S pastes hydrated in the presence of Na_2SO_4

4. In C_3S and C_2S hydration in the presence of 4 wt% Na_2SO_4 , the effect of the SO_4^{2-} anion is most significant in the 28-day materials. Adsorption of this anion onto the gel surface and its interaction with the Ca^{2+} ions present stimulate the precipitation of gels with a high percentage of Q^2 units, which raises mechanical strength. Longer-term studies would serve to determine the behavior of these gels over time.

ACKNOWLEDGMENT

This research was funded by the Spanish Ministry of the Economy and Competitiveness and funds FEDER under research projects BIA2013-43293-R, BIA2016-76466-R, RTC2016-4872-S and BES2014-068322.

REFERENCES

- Lothenbach B, Scrivener K, Hooton RD. Supplementary cementitious materials. *Cem Concr Res.* 2011;41:1244-1256.
- Shi C, Fernández-Jiménez A, Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem Concr Res.* 2011;41:750-763.
- Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cem Concr Res.* 1999;29:1323-1329.
- Puertas F, Santos R, Alonso MM, del Río M. Alkali-activated cement mortars containing recycled clay-based construction and demolition waste. *Ceram-Silik.* 2015;59:202-210.
- Puertas F, Torres-Carrasco M, Alonso MM. Reuse of urban and industrial waste glass as a novel activator for alkali-activated slag cement pastes: a case study. In: Pacheco-Torgal F, Labrincha JA, Leonelli C, Palomo A, Chindapragiri P, eds. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Cambridge: Elsevier; 2014:75-109, ISBN: 978-1-78242-276-1.
- Ludwig HM, Zhang W. Research review of cement clinker chemistry. *Cem Concr Res.* 2015;78:24-37.
- Jawed I, Skalny J. Alkalies in cement: a review. II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement. *Cem Concr Res.* 1978;8:37-51.
- Kumar A, Sant G, Patapy C, Gianocca C, Scrivener KL. The influence of sodium and potassium hydroxide on alite hydration: experiments and simulations. *Cem Concr Res.* 2012;42:1513-1523.
- Peterson VK, Neumann DA, Livingston RA. Effect of NaOH on the kinetics of tricalcium silicate hydration: a quasielastic neutron scattering study. *Chem Phys Lett.* 2006;419:16-20.
- Sánchez-Herrero MJ, Fernández-Jiménez A, Palomo A. Alkaline hydration of C_2S and C_3S . *J Am Ceram Soc.* 2016;99:604-611.
- García-Lodeiro I, Macphee DE, Palomo A, Fernández-Jiménez A. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis. *Cem Concr Res.* 2009;33:147-153.
- Stade H. On the reaction of C-S-H (di, poly) with alkali hydroxides. *Cem Concr Res.* 1989;19:802-810.
- Chen W, Browsers HJH. Alkali binding in hydrated Portland cement paste. *Cem Concr Res.* 2010;40:716-722.
- Hong SY, Glasser FP. Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase. *Cem Concr Res.* 1999;29:1893-1903.
- Choon-Keun PARK. Effects of alkalies on hydration of B-Dicalcium silicate and its resultant hydrates. *J Ceram Soc Jpn.* 2000;108:113-117.
- Mori H, Sudoh G, Minegishi K, Ohta T. Some Properties of C-S-H Gel Formed by C_3S Hydration in the Presence of Alkali. Proceedings, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, V. 2, Supplementary Paper, Section 2, pp. 2-12, 1974.
- Macphee DE, Luke K, Glasser FP, Lachowski EE. Solubility and aging of calcium silicate hydrates in alkaline solutions at 25°C. *J Am Ceram Soc.* 1989;72:646-654.
- Martínez-Ramírez S, Palomo A. OPC hydration with highly alkaline solutions. *Adv Cem Res.* 2001;13:123-129.
- Janotka I. Hydration of the cement paste with Na_2CO_3 addition. *Ceram Silik.* 2001;45:16-23.
- Mota B, Matschei T, Scrivener K. The influence of sodium salts and gypsum on alite hydration. *Cem Concr Res.* 2015;75:53-65.
- Richardson IG. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cem Concr Res.* 1999;29:1031-1047.
- Zanni H, Fernández L, Couty R, Barret P, Nonat A, Bertrandie D. NMR Study of Concrete Alkali-Aggregates Reaction. In: Colombet P, Grimmer AR, eds. *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*. Berlin, Germany: Gordon and Breach Science Publishers; 1994.
- Fernández-Jiménez A, Palomo A. Caracterización del cemento por ^{29}Si y ^{27}Al RMN-MAS-Estado del arte. *Cemento y hormigón.* 2010;936:12-20.
- Grimmer AR, von Lampe F, Mägi M, Lippmaa E. High-Resolution solid-state ^{29}Si NMR of polymorphs of Ca_2SiO_4 . *Cem Concr Res.* 1985;15:467-473.
- Magi M, Lippmaa E, Samoson A, Engelhardt G, Grimmer AR. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *J Phys Chem.* 1984;88:1518-1522.
- Taylor HFW. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *J Am Ceram Soc.* 1986;69:464-467.
- Taylor HFW. *Cement Chemistry*. U. K.: Academic Press London; 1990.
- Justnes H. A review of chloride binding in cementitious systems. Nordic Concrete Research Publications, 1996;21:48-63.
- Justnes H, Ostnor TA. Designing alternative binders utilizing synergic reactions. Proceedings of the 5th International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno (Czech Republic) 101-104, 2014.
- Aguilera J. *Efectos provocados por el ataque conjunto de los agentes atmosféricos CO_2 y SO_3 . Condiciones termodinámicas que permiten la formación de taumasita y sus efectos destructivos en los morteros de cemento*. Tesis Doctoral: Universidad Autónoma de Madrid; 2003.
- Nicoleau L, Schreiner E, Nonat A. Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate. *Cem Concr Res.* 2014;59:118-138.
- Jonson B, Wennerström H, Nonat A, Cabne B. Onset of cohesion in cement paste. *Langmuir.* 2004;20:6702-6709.
- Gao K, Lin K-L, Wang D, et al. Effect of Nano- SiO_2 on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater.* 2013;48:441-447.
- Dolado JS, Campillo I, Erkizia E, et al. Effect of nanosilica additions on belite cement pastes held in sulfate solutions. *J Am Ceram Soc.* 2007;90:3973-3976.

35. Beaudoin JJ, Raki L, Alizadeh R. A ^{29}Si MAS NMR study of modified C-S-H nanostructures. *Cem Concr Compos.* 2009;31:585-590.
36. Richardson IG, Groves GW. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cem Concr Res.* 1992;22:1001-1010.
37. Cong X, Kirkpatrick RJ. ^{29}Si MAS NMR studies of the structure of calcium silicate hydrate. *Adv Cem Based Mater.* 1996;3:144-156.
38. Plassard C, Lesniewska E, Pochard I, Nonat A. Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement. *Langmuir.* 2005;21:7263-7270.
39. Lothenbach B, Nonat A. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition. *Cem Concr Res.* 2015;78:57-70.
40. Barbosa F, Mackenzie KJD, Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int J Inorg Mater.* 2000;2:309-317.
41. Barbosa F, Mackenzie KJD. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Mater Res Bull.* 2003;38:319-331.
42. Blakeman EA, Gard JA, Ramsay CG, Taylor HFW. Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water. *J Appl Chem Biotech.* 1974;24:239-245.
43. Bi SW, Yu HY. *Alumina Production Process.* Beijing: Chemical Industry Press; 2006.
44. Zhang R, Ma S, Yang Q, et al. Research on NaCaHSiO₄ decomposition in sodium hydroxide solution. *Hydrometallurgy.* 2011;108:205-213.

SUPPORTING INFORMATION

Additional Supporting Information may be found online in the supporting information tab for this article.

How to cite this article: Sánchez-Herrero MJ, Fernández-Jiménez A, Palomo A. C₃S and C₂S hydration in the presence of Na₂CO₃ and Na₂SO₄. *J Am Ceram Soc.* 2017;00:1-11. <https://doi.org/10.1111/jace.14855>

