



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, CRISTALOGRAFÍA
Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS TIPO BELITA- YE´ELIMITA-FERRITA (BYF)

Raquel Pérez Bravo

Dirigida por Gómez de la Torre, M. Ángeles y Santacruz Cruz,
María Isabel

Programa de Química y Tecnologías Químicas, Materiales y
Nanotecnología.

Málaga 2025





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTORA: Raquel Perez Bravo

 <http://orcid.org/0000-0002-5634-2689>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Escuela de Doctorado

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS PRESENTADA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR

Doña RAQUEL PÉREZ BRAVO, estudiante del programa de doctorado en QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS, MATERIALES Y TECNOLOGÍA de la Universidad de Málaga, autor de la tesis, presentada para la obtención del título de doctor por la Universidad de Málaga, titulada: **ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS TIPO BELITA-YE'ELIMITA-FERRITA (BYF)**.

Realizada bajo la tutorización de MARÍA DE LOS ÁNGELES GÓMEZ DE LA TORRE y dirección de MARÍA DE LOS ÁNGELES GÓMEZ DE LA TORRE y MARÍA ISABEL SANTACRUZ CRUZ.

DECLARO QUE:

La tesis presentada es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, conforme al ordenamiento jurídico vigente (Real Decreto Legislativo 1/1996, del 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), modificado por la Ley 2/2019, del 1 de marzo. Igualmente asumo, ante a la Universidad de Málaga y ante cualquier otra instancia, la responsabilidad que pudiera derivarse en caso de plagio de contenidos en la tesis presentada, conforme al ordenamiento jurídico vigente.

En Málaga, a 19 de mayo de 2025

Doctoranda

Fdo: Raquel Pérez Bravo

Tutora

Fdo: María de los Ángeles Gómez de la Torre

Directoras

Fdo: María de los Ángeles Gómez de la Torre y María Isabel Santacruz Cruz.





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

La Prof. **MARÍA DE LOS ÁNGELES GÓMEZ DE LA TORRE**, Catedrática de Universidad, y la Prof. **MARÍA ISABEL SANTACRUZ CRUZ**, Profesora Titular de la Universidad de Málaga.

Hacen constar:

Que la tesis doctoral presentada, titulada: **ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS TIPO BELITA-YE'ELIMITA-FERRITA (BYF)** ha sido realizada por Doña. **RAQUEL PÉREZ BRAVO** bajo la tutorización y dirección de la Prof. **María de los Ángeles Gómez de la Torre** y la dirección de la Prof. **María Isabel Santacruz Cruz**.

Autorizamos:

en cumplimiento de la legislación vigente, a su trámite y presentación para la obtención del grado de Doctor en el Programa de Doctorado de la Universidad de Málaga de QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS. MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA por parte del interesado. Además, informamos que las publicaciones en coautoría que la avalan no han sido utilizadas en tesis anteriores.

En Málaga, a 19 de mayo de 2025

Tutora

Fdo: María de los Ángeles Gómez de la Torre

Directoras

Fdo: María de los Ángeles Gómez de la Torre e María Isabel Santacruz Cruz.





UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS TIPO BELITA-YE'ELIMITA-FERRITA (BYF)

Memoria presentada para optar al título de:

Doctor en Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología

En Málaga, a 19 de mayo de 2025

Doctoranda

Fdo: Raquel Pérez Bravo

Tutora

Fdo: María de los Ángeles Gómez de la Torre

Directoras

Fdo: María de los Ángeles Gómez de la Torre y María Isabel Santacruz Cruz.

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía





UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, CRISTALOGRAFÍA
Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS TIPO BELITA- YE'ELIMITA-FERRITA (BYF)

Raquel Pérez Bravo

Dirigida por Gómez de la Torre, M. Ángeles y Santacruz Cruz,
María Isabel

Programa de Química y Tecnologías Químicas, Materiales y
Nanotecnología.



Agradecimientos

Quisiera dedicar una sección en esta memoria para agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado a empezar, continuar y poder finalizar esta Tesis.

En primer lugar, quiero agradecer al grupo de Química del Cemento de la UMA con Miguel Ángel García Aranda a la cabeza, haberme dado la oportunidad de formar parte del equipo y realizar mi Tesis doctoral en tan prestigioso grupo. De forma especial quiero agradecer a mis directoras de Tesis, Mari Ángeles Gómez de la Torre e Isabel Santacruz Cruz todos los conocimientos que me han transmitido, la ayuda, apoyo, y consejos que me han dado a lo largo de todos estos años. Gracias por haber dedicado vuestro tan valioso tiempo a orientarme en este camino y por haber dedicado horas de vuestro tiempo personal a esta Tesis. Gracias porque, en definitiva, si no hubierais sido vosotras mis directoras, seguramente, no habría terminado.

Quiero agradecer también la ayuda recibida de los compañeros del grupo de cemento con los cuales he coincidido. A Alejandro, pues fue quien me enseñó a desenvolverme en el laboratorio desde el primer día. A Isa, por haberme dedicado su tiempo, tanto en fábrica como en la UMA, cuando he necesitado ayuda. A Cinthya, Shiva, Ana e Imane, por poder contar con ellas cuando me ha hecho falta.

Por supuesto, agradecer a todas aquellas personas del departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía que de forma directa o indirecta han contribuido a facilitar mi día a día: desde Pedro Maireles, por abrirme la sala de becarios por las mañanas, a Jesús Zea, Aurelio, Jose, Montse...

No quiero dejar pasar la oportunidad y me gustaría aprovechar estas líneas para agradecer a Enrique Ramírez Losilla, Sebastián Bruque y Pedro Maireles todos los conocimientos y experiencias que me transmitieron durante la carrera: a ellos les debo mi predilección por la Química Inorgánica y mi vocación docente.

Agradecer la donación realizada por CSA Research LLC para formación de jóvenes científicos de la cual fui beneficiaria.

También quisiera agradecer el trabajo realizado por los técnicos del SCAI, el cual ha sido fundamental para poder llevar a cabo esta Tesis. De forma especial, quiero agradecer a Ana Lucena, su disposición a orientarme en cuestiones de RMN cada vez que me ha hecho falta.

Sería una desagradecida si no recordara en estas líneas a los que, por aquel entonces, cuando comencé el doctorado, eran mis compañeros en el área de Materiales del departamento de Ingeniería Civil, Materiales y Fabricación de la EII de la UMA. A Belén Moreno, por darme una oportunidad y confiar en mí, a pesar de que a mi título le hubiera hecho falta un pequeño cambio en la primera palabra: gracias por haberme dado tantas facilidades para compaginar trabajo y doctorado. A Daniel Camas, por ser el mejor compañero que se puede tener. Gracias por enseñarme la otra cara de la UMA, gracias por tu ayuda, experiencia y sobre todo por tus consejos que siempre me han puesto los pies en el suelo. Gracias a Pablo, Pepe Zapatero, Mariví, Germán Marcos, Jesús, Carlos... pues contribuisteis a hacer de mi paso por allí una experiencia muy buena.

Debo agradecer también a Daniel Camas y a Belén Moreno el haberme dejado utilizar el laboratorio de la nave taller del área de Materiales para la realización de algunos ensayos mecánicos y para la preparación de morteros.

Llegados a este punto, me queda agradecer la ayuda que me han dado, y me dan, todos los miembros de mi familia, ayuda, sin la cual, todo habría sido mucho más difícil: a mis herman@s, cuñad@s, sobrin@s ... pues vuestra ayuda ha sido un salvavidas en temas logísticos. A mi hermano: una de las dos patas de mi soporte informático, pues gracias a él los pantallazos azules con el GSAS y tantos contratiempos de software quedaron en algo anecdótico. A mi madre: pues dentro de sus limitaciones, su interés por la evolución de la Tesis ya era de gran ayuda.

Y por encima de todos estos agradecimientos, el mayor de todos, debo y quiero dárselo a mi marido y a mis niñas: gracias y perdón. Perdón por el tiempo que os he quitado y gracias por ser mi pilar incondicional donde poder caer, reponerme y levantarme: gracias por hacerme sentir privilegiada de la vida. Gracias a Mérida, por la sonrisa pícara lanzada mientras mirando de reojo el teclado tocaba el tabulador. Gracias a Julia, por su naturalidad al abrir la puerta del despacho e irrumpir con esa alegría arrolladora. Gracias a Raquelita, por la madurez mostrada al ver su rutina cambiada por estar mamá en el despacho escribiendo la Tesis, gracias por las notitas y pòsit llenos de corazones y mensajito dejados en la mesa del despacho, y, gracias, las mayores, las más especiales, a mi marido: por darme la fuerza de voluntad, constancia y valentía de cerrar correctamente este capítulo de mi vida cuando ya no me quedaban fuerzas. Gracias por haberme empujado a finalizar este proyecto y aplacar las tensiones que se derivaban de ello: sin ti, no lo habría hecho.

En este punto, no puedo evitar acordarme de Cristina, quien, sin ser de mi familia, por unos meses se convirtió en mi ángel de la guarda: gracias por enseñarme a resurgir de mis cenizas.

A mi padre



Índice general

Contenido

Agradecimientos	10
Índice general	14
Índice de figuras	18
Índice de tablas.....	24
Nomenclatura, Acrónimos y Reacciones	28
Nomenclatura y fases	28
Acrónimos y abreviaturas.....	30
Reacciones.....	32
Resumen	34
1. Introducción	38
1.1 Estado del arte.....	38
1.1.1 Descripción PC y datos de emisiones de CO ₂ asociados a su fabricación	41
1.1.2 Cementos de bajas emisiones sin <i>SCM</i>	42
1.2 Descripción de las principales fases que constituyen el cemento BYF de esta Tesis.....	46
1.3 Aditivos.....	52
1.3.1 Aditivos que mejoran las resistencias mecánicas	52
1.3.2 Aditivos que inhiben parcialmente el proceso de hidratación	59
1.3.3 Superplastificante a base de policarboxilato	67
2. Materiales, técnicas de preparación y caracterización	70
2.1 Materiales	70
2.1.1 Cementos	70
2.1.2 Aditivos	71
2.1.3 Otros materiales.....	71
2.2 Técnicas de caracterización y preparación de las muestras	71
2.2.1 Difracción láser (para medida del tamaño y distribución del tamaño de partícula) 72	
2.2.2 Superficie Específica	72
2.2.3 Densidad real (polvo).....	72
2.2.4 FRX	72
2.2.5 DRX	73
2.2.6 ATD-ATG	77

2.2.7	Pastas para calorimetría.....	78
2.2.8	Pastas para estudio reológico	79
2.2.9	Pastas para estudios de RMN	80
2.2.10	Preparación de morteros.....	81
2.3	Resumen de composiciones y ensayos	82
3.	Objetivos	84
4.	Cemento BYF: estudio de hidratación	86
4.1	Adición del bórax.....	86
4.2	Caracterización del cemento BYF: St-BYF y B-BYF	87
4.3	Estudio de hidratación del cemento St-BYF.....	89
4.3.1	Efecto relación agua/cemento (w/c) en la hidratación del material.....	89
4.4	Estudio de hidratación del cemento B-BYF	117
4.4.1	Efecto relación agua/cemento (w/c) en la hidratación del material.....	117
4.5	Resistencias mecánicas	143
5.	Cemento B-BYF: efecto de los aditivos en la hidratación	148
5.1	Estudio del efecto de los acelerantes	148
5.1.1	Optimización del porcentaje en peso del acelerante añadido	149
5.1.2	Estudio de DRX por radiación Sincrotrón	151
5.1.3	Estudio de RMN y ATD-ATG	166
5.1.4	Calorimetrías	169
5.1.5	Estudio reológico.....	172
5.1.6	Resistencias mecánicas	173
6.	Hidratación de la belita en cementos de base de sulfoaluminato de calcio	176
6.1	Estudio de la hidratación de la belita	177
6.2	Calorimetrías.....	179
6.3	Estudio por DRXLP, RMN y ATD-ATG.	181
7.	Conclusiones	193
7.1	Optimización del procesado de pastas y morteros	193
7.2	Reactividad de la belita.....	193
7.3	Hidratación de la ye'elimita.....	193
7.4	Stratlingita y katoita.....	194
7.5	Activación de la pasta (St-BYF) con boro externo	194

7.6	Mecanismo de actuación de aditivos con cemento B-BYF para mejora de las resistencias mecánicas.....	194
7.7	Ampliación de la investigación.....	195
8.	Anexo I.....	197
8.1	Superplastificante.....	197
8.2	Bórax.....	197
8.3	CaCl ₂ y TIPA	197
8.4	Morteros BYF	198
8.5	Protocolo para molino de cilindros con cuerpos molturadores molturantes de circona, modelo XRD mil McCrone (Retsch)	198
8.6	ATD-ATG.....	198
9.	Anexo II	201
9.1	Difractogramas muestras BYF crudos.	201
9.2	Difractogramas analizados por el método <i>Rietveld</i> muestras BYF.....	205
9.3	<i>Hpdec</i> vs <i>One Pulse</i> en RMN	213
10.	Anexo III	215
10.1	Tablas <i>RQPA</i> aplicado al estudio de las muestras en sincrotrón	215
10.2	Ajuste <i>Rietveld</i> con GSAS II	218
11.	Anexo IV	219
11.1	Artículo 1	220
11.2	Artículo 2	221
11.3	Artículo 3	222
	Bibliografía	223



Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema del proceso de fabricación del PC. Inspirado en [3].	42
Figura 1.2. Descripción de los equilibrios de formación de los polimorfos de la belita con las temperaturas asociadas a cada transformación. Esquema inspirado en esquema 1.2 de [62].	47
Figura 1.3. Representación de media celda unidad de la etringita: la reproducción de dicha celda reproduce las llamas columnas. Representación inspirada en la figura 1.17 de [84].	49
Figura 1.4. Representación estructura química del TEA y TIPA. Imagen tomada de [116]. Se le han añadido los nombres y las fórmulas moleculares.	55
Figura 1.5. Estructura del ácido cítrico tomada de [127]. Se le ha añadido el nombre y la fórmula molecular.	61
Figura 1.6. Estructura del bórax tomada de Sigma Aldrich [140]. A la imagen se le han añadido las 10 moléculas de agua, el nombre y la fórmula molecular.	65
Figura 1.7. Representación de un SP a base de PCE en forma de peine. [Elaboración propia].	67
Figura 1.8 Representación de la adsorción del SP en la superficie de las partículas de cemento anhidro (esferas grises). [Elaboración propia].	68
Figura 2.1. Metodología preparación de las pastas BYF con aditivos para toma de datos insitu en sincrotrón [elaboración propia].	75
Figura 2.2. Equipo y material usado en la preparación de pastas para calorimetría (dentro de la estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$).	79
Figura 4.1. Distribución del tamaño de partículas de ambos cementos BYF. Para el diferencial de volumen se han representado los datos del cemento St-BYF en azul oscuro y en azul claro para el B-BYF; de igual forma en morado oscuro se representa la curva del volumen acumulado del St-BYF y la tonalidad clara es asociada a la curva del volumen acumulado del B-BYF.	88
Figura 4.2. Curvas de flujo de las pastas de partida de la familia St-BYF (a), viscosidad de las pastas St-BYF (a 100 s^{-1}) con diferentes relaciones agua/cemento (b), excluyendo en esta última la pasta con boro.	90
Figura 4.3. Curvas de flujo para la familia St-BYF_wc04 con distintos contenidos en SP (a), y curva de defloculación (b) a 100 s^{-1} .	91
Figura 4.4. Curvas de flujo (a) y curva de defloculación (b) y de las pastas St-BYF_wc04_0.25B ₂ O ₃ ensayadas con 0.0, 0.1 y 0.2 porcentaje en peso de SP.	92
Figura 4.5. Curvas de flujo de las pastas St-BYF_wc04_01SP_&B ₂ O ₃ .	93
Figura 4.6. Evolución de la viscosidad con el tiempo (5 s^{-1}) para las muestras de la familia St-BYF seleccionadas para ser ensayadas mecánicamente.	93
Figura 4.7. Análisis termo diferencial y gravimétrico de las muestras ensayadas de la familia St-BYF. En rojo se muestra la señal registrada a los 7 días, en verde a 28 días y en azul a 120 días. La señal localizada en torno a los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se asocia a la pérdida de peso de las 32 moléculas de agua de la etringita [167,168]. La señal localizada entre los 120 y $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ se asocia a la deshidratación del AFm y stratlingita. En torno a los $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ se localiza la descomposición del AH ₃ -5H [40] y en torno a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se localiza una pequeña pérdida de peso asociada a la descomposición de la katoita [40].	100
Figura 4.8. Representación esquemática de las reacciones propuestas durante los 120 días de hidratación en la matriz de las pastas St-BYF. Los recuadros indican equilibrios entre fases anhidras, diferenciados por el tipo de línea (punteada, continua o rayada) según la combinación de fases involucradas. Cada recuadro termina en una flecha acompañada de un círculo gris que señala el número correspondiente a la reacción. Las flechas rellenas pequeñas indican reactivos adicionales o productos	

que precipitan. Las flechas rellenas grandes representan transformaciones entre fases hidratadas, también identificadas con un número de reacción en círculo gris. [Elaboración propia].	102
Figura 4.9. Porcentaje de stratlingita y katoita de las pastas de estudio a las diferentes edades. Entre paréntesis se especifica la desviación estándar (σ).	105
Figura 4.10. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al y One pulse de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃ . En el Anexo II, en la sección 9.3 se explica el significado de la secuencia One Pulse. La señal a 61 ppm es asociada al aluminio tetraédrico de la intercapa de la stratlingita [192,193] y la señal de 70 ppm también pertenece a la stratlingita [194].	107
Figura 4.11. Representación de los posibles equilibrios en la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃ a lo largo de los 120 días para justificar la reactividad de la ferrita, stratlingita y katoita. Las tonalidades indican el predominio de unas reacciones frente a otras, siendo las de tonalidades oscuras las mayoritarias y las tonalidades claras las minoritarias. [Elaboración propia].	108
Figura 4.12. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al y Hpdéc. Con * se ha marcado la banda asociada a otros Al (VI) de otras posibles fases: AFm, stratlingita, katoita. En el Anexo II, en la sección 9.3 se explica el significado de Hpdéc.	109
Figura 4.13. Grado de reacción de la β -C ₂ S y C ₄ AF de las pastas St-BYF calculados con dos datos de las Tablas 4.2-4.5. Se añade a la comparativa la pasta St-BYF_wc055 realizada en estudios anteriores [16].	109
Figura 4.14. Curvas de calorimetría de la familia St-BYF. En (a) y (c) calor acumulado en 7 días, (b) y (d) calor liberado en 7 días, en (b') y (d') ampliación del calor liberado en las primeras 24h y en (c') ampliación del calor acumulado a 1 día.	111
Figura 4.15. Curvas de flujo de pastas B-BYF con w/c 0.5 y 0.6, preparadas sin SP. (a), viscosidad de las pastas con diferente relación w/c (b). Datos tomados de la curva de bajada a 100 s ⁻¹ . Se han añadido los valores equivalentes de St-BYF a modo comparativo.	118
Figura 4.16. Curva de flujo de las pastas B-BYF_wc04 con diferentes contenidos en SP.	118
Figura 4.17. Curvas de viscosidad con el tiempo para las pastas B-BYF (w/c= 0.5 y 0.4) diferentes contenidos de SP. (Medidas realizadas a 5 s ⁻¹).	119
Figura 4.18. Curvas de flujo (a) y curvas de viscosidad con el tiempo (b) a 5 s ⁻¹ de pastas BYF seleccionadas para los ensayos mecánicos de los morteros equivalentes.	120
Figura 4.19. Grado de reacción del polimorfo α' -C ₂ S en las muestras B-BYF. Datos obtenidos de las Tablas 4.15-4.17.	123
Figura 4.20. Grado de reacción de la ye'elimita en las tres pastas B-BYF. Datos obtenidos de las Tablas 4.15 - 4.17.	123
Figura 4.21. Gramos de ferrita (círculo relleno blanco) y katoita (círculo relleno de color), en las tres pastas B-BYF ensayadas a las tres edades. Datos obtenidos de las Tablas 4.18-4.20 expresados en esta figura por 100 g de pasta. En rojo se marcan los gramos de ferrita presentes en el B-BYF anhidro expresados por 100 g de pasta.	126
Figura 4.22. Esquema de flechas para representar los mecanismos de hidratación predominantes en las tres pastas B-BYF. Con la longitud de las flechas se especifica el periodo de hidratación donde impera dicho equilibrio. Con la escala de colores se sugiere el predominio de un equilibrio frente a otro, siendo el azul oscuro para el mayoritario y el azul más claro para minoritario. [Elaboración propia].	131
Figura 4.23. Análisis termo diferencial y gravimétrico de las muestras ensayadas de la familia B-BYF. En rojo se muestra la señal registrada a los 7 días, en verde a 28 días y en azul a 120 días.	133
Figura 4.24. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al y Hpdéc de las pastas B-BYF a los 7 días. Se han identificado las bandas de Al (VI) hidratado a: 13 ppm para AFt, 5 ppm para gel AH ₃ y con * a 10.5 ppm,	

se ha identificado la banda de otros Al (VI) hidratados de otras posibles fases no cristalinas: AFm, stratlingita y katoita [182,190,195]. En la zona tetraédrica se identifican las bandas asociadas a la stratlingita cristalina, 68.1 y 61.5 ppm [194].	133
Figura 4.25. Espectros de RMN con núcleo de ^{29}Si y Hpdéc realizados en las tres edades de la pasta B-BYF_wc04_03P y en el cemento anhidro. Las bandas de la stratlingita se han nombrado como Strat. ...	136
Figura 4.26. Espectros de RMN con núcleo de ^{29}Si y Hpdéc realizados en las tres edades de la pasta B-BYF_wc04_03P y en el cemento anhidro. Las bandas de la stratlingita se han nombrado como Strat. Se identifican las señales más significativas: Q2(1Al)-Strat, ~ -82 ppm, y Q3(2Al)-Strat, ~ -86 ppm [76]. ...	137
Figura 4.27. Representación de los porcentajes en peso de Aft y stratlingita obtenidos por RQPA. Con cuadrados se representan los datos de la familia St-BYF, con círculos se representan los datos de la familia B-BYF. Dichas figuras geométricas rellenas se asocian al porcentaje en peso del Aft y vacías a la stratlingita. El criterio de color es: rojo para w/c 0.4, verde para w/c 0.5 y azul para w/c 0.6.	138
Figura 4.28. Representación del grado de reacción de los polimorfos de la belita (a) y de las ferritas (b), agrupando en una misma gráfica las dos familias. Se aporta también información de ensayos anteriores [16] realizados con el mismo cemento: color negro en la leyenda.	139
Figura 4.29. Representación espectros de ^{27}Al -RMN y ^{29}Si -RMN para muestras de ambas familias a 120d. Las señales en ^{27}Al son, aproximadamente, 69 y 61 ppm. Para ^{29}Si las señales marcadas son, aproximadamente a: -77, -82, -85 y -86 ppm.	140
Figura 4.30. Curvas de calorimetría de la familia B-BYF. En a) calor acumulado en 7 días, b) calor liberado en 7 días y c) ampliación del calor liberado en el primer día y medio.	141
Figura 4.31. Grado hidratación de los distintos polimorfos de la belita en las pastas St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃ y las tres pastas B-BYF estudiadas.	143
Figura 4.32. Espectros de RMN con núcleo de ^{11}B y One Pulse. Entre 30 y 10 ppm se localiza la señal de boro en entorno trigonal, iones BO_3^{3-} , mientras que a ~ 0 ppm se localiza la señal del boro en un entorno tetraédrico, iones BO_4^{5-} [19]. A la derecha, en la zona superior se muestra la ampliación de la zona tetraédrica.	143
Figura 4.33. Representación del volumen por 100 g de cemento seco con el tiempo. Para el cálculo del volumen se han usado los valores de densidades que vienen en las Tablas 4.2 y 4.15.	145
Figura 4.34. Resistencias mecánicas de muestras St-BYF y B-BYF. Adicionalmente se agregan muestras con w/c 0.55 [16] de ambas familias. También incluye resistencias PC_42.5_wc05 preparadas según la UNE-EN 195-1 en color gris.	146
Figura 5.1. Calorimetrías practicadas a la pasta B-BYF_wc04_04SP con distinto porcentajes en peso de TIPA para optimización de éste: (a) calor liberado hasta las 48 horas de hidratación (b) calor acumulado hasta 7 días.	149
Figura 5.2. Calorimetrías practicadas a la pasta B-BYF_wc04_04SP con distinto porcentajes en peso de CaCl_2 para optimización de éste: (a) calor liberado hasta las 48 horas de hidratación, (b) ampliación del calor liberado hasta dos días, (c) calor acumulado hasta 7 días.	150
Figura 5.3. Difractogramas procedentes del análisis SXRPD ($\lambda = 0.62 \text{ \AA}$) de la pasta B-BYF_REF. Región de bajo ángulo ampliada. Esta imagen ha sido tomada del artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista.	152
Figura 5.4. Difractogramas procedentes del análisis SXRPD ($\lambda = 0.62 \text{ \AA}$) de la pasta B-BYF_TIPA. Región de bajo ángulo ampliada. Esta imagen ha sido tomada de artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista.	153

Figura 5.5. Difractogramas procedentes del análisis SXRPD ($\lambda = 0.62 \text{ \AA}$) de la pasta B-BYF_ CaCl ₂ . Región de bajo ángulo ampliada. Esta imagen ha sido tomada de artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista.	154
Figura 5.6. Sección específica de regiones de los difractogramas obtenidos por SXRPD ($\lambda=0.62\text{\AA}$) de las primeras 24h, aproximadamente, de las tres pastas estudiadas. Esta imagen ha sido tomada del artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Únicamente se ha editado el nombre de la pasta para que sean citadas según esta Tesis.	158
Figura 5.7. Evolución del porcentaje en peso de la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita, anhidrita y Aft, de arriba abajo, en función del tiempo. En rojo se ha señalado el valor inicial del cemento anhidro. Con estrella se han marcado los datos correspondientes a la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita, con un triángulo los datos de la anhidrita y con el contorno de un cuadrado la etringita.	158
Figura 5.8. Datos correspondientes a la pasta B-BYF_TIPA durante las primeras 30 horas de hidratación. Evolución del porcentaje en peso de la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita 5.8 a)- con una estrella se ha marcado el dato del anhidro- y Aft 5.8c). En la 5.8b) se representa el calor liberado en las primeras 30 horas de hidratación.	160
Figura 5.9. Representación gráfica de (a) moles de la relación anhidrita/ye'elimita, (b) porcentaje en peso de Aft experimental y teórico en pasta B-BYF_REF, (c) porcentaje en peso de Aft experimental y teórico en pasta B-BYF_TIPA, d) porcentaje en peso de Aft experimental y teórico en pasta B-BYF_CaCl ₂ . Con* se indica que los cálculos se han realizado asumiendo que las otras posibles especies implicadas en la Reacción 1 como reactivos, están en exceso.	162
Figura 5.10. Valor de ACn obtenido por el estudio de DRXSP representado con triángulos azules. Cálculo de fases amorfas/nanocristalinas hidratadas y agua químicamente no enlazada, FW, según la Reacción 1 para (a) y (b). En el caso de (c) se emplea, además, la Reacción 7. Ambos valores representados con barras. Con un cuadrado azul se representa el valor del agua libre a las 24h calculado por ATD-TGA. ...	164
Figura 5.11. Pasta B-BYF_ CaCl ₂ . Representación del Aft experimental obtenido por estudio de DRXSP. Representación de Aft calculado a partir de la sumatoria de los porcentajes en peso provenientes de la Reacción 1 y del "Extra de Aft" obtenido por la Reacción 7.	166
Figura 5.12. Espectros de RMN con núcleo de ²⁷ Al deconvolucionados para pastas B-BYF_REF y B-BYF_ CaCl ₂ a las 4 y 24 h de hidratación. El criterio de color en las bandas es el siguiente: negro para el espectro original, azul para la suma de todos los picos ajustados en la zona de Al (VI) hidratado, gris el ajuste en la zona anhidra de Al (IV), rojo para el ajuste del Al (VI) de la Etringita, y verde oscuro y claro para los aluminatos octaédricos hidratados amorfos (gel AH ₃ ·5H y AFm). Esta imagen ha sido tomada del artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Las etiquetas y leyendas se han traducido al español.	167
Figura 5.13. Curvas de ATD-ATG de las tres pastas cuya hidratación fue parada a las 24 h. Ampliación de dos zonas: a) abarca desde los 100 a los 250 °C y b) abarca desde los 150 a los 300°C.	169
Figura 5.14. Curvas calorimétricas de las primeras 24 h para las tres pastas BYF. En la Figura 5.14 (a) se muestra el calor liberado, con una pequeña ampliación hasta los 10 mW/g. En la Figura 5.14 (b) el calor acumulado junto con una Tabla de dichos valores para las tres pastas a las 6, 12 y 24h.	170
Figura 5.15. Curvas de flujo de las tres pastas estudiadas.	172
Figura 6.1. Calorimetría del BCSA con y sin ácido cítrico. Las medidas de calor liberado se comienzan a tomar en el momento en que se introduce la muestra, es decir, sin esperar 45min de estabilización. La gráfica de mayor tamaño corresponde al calor liberado (mW/g) mientras que la insertada, más pequeña, corresponde al calor acumulado (J/g).	177

Figura 6.2. Calorimetrías realizadas a las pastas BCSA con relación w/c igual a 0.5 y 0.60 ensayadas ambas a 20 °C y 40 °C. En la Figura 6.2 (a) se muestra el calor liberado a 6 horas; en (b) se representa el calor acumulado a 72 horas y a 14 días. La imagen ha sido tomada del artículo 3 del Anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Únicamente se han traducido los ejes.....	180
Figura 6.3. Difractogramas de DRXLP realizado a las pastas BCSA_wc050_20 °C (a), BCSA_wc065_20 °C (b), BCSA_wc065_40 °C (c) paradas a las edades seleccionadas. Se indican los principales picos de las fases cristalinas identificadas por el Método Rietveld. En la Figura 6.3 (a) y (b) se marca con una cruz roja a bajo ángulo la ausencia de señal de la stratlingita, mientras que en Figura 6.3 (c) con una flecha morada se marca el pico ancho y bajo del gel C-S-H. La imagen ha sido tomada del artículo 3 del Anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Únicamente se ha modificado la leyenda para adaptar el nombre de la muestra a la nomenclatura de esta Tesis.	182
Figura 6.4. Grados de reacción de la ye'elimita (figuras geométricas rellenas) y del grado de reacción del cómputo total de las belitas (figuras geométricas vacías). Figura realizada en base a los datos de las Tablas 6.2-6.4.	187
Figura 6.5. Espectros de RMN con núcleo de ²⁷ Al one pulse (paneles de la derecha) y ²⁹ Si Hpdéc (paneles de la izquierda). En los espectros de ²⁷ Al se ha marcado con tres rayas discontinuas azules, en la parte inferior, las bandas de Al (VI) hidratado: 13 ppm para Aft, 5 ppm para gel AH ₃ ·5H y 10.5 ppm para otros Al (VI) hidratados [182,190,195]. En la zona tetraédrica de los ²⁷ Al se identifican, cuando procede, las bandas asociadas a la stratlingita cristalina, 68.1 y 61.5 ppm [194]. En los espectros de ²⁹ Si, se localizan las bandas asociadas a la belita sin reaccionar, - 2 ppm: todas Q ⁰ . En la imagen 6.5 (c) se identifican las señales asociadas al gel C-S-H en amarillo y en celeste las asociadas a la stratlingita. Q ¹ , Q ² (1Al) y Q ² para el del C-S-H asociadas a las líneas 1 ,3 y 4 [216,236], Q ² (1Al) y Q ³ (2Al) para la stratlingita asociadas a las líneas 2 y 5 [76]. La figura ha sido tomada del artículo 3 del Anexo IV con la correspondiente autorización de la revista. Se ha modificado la leyenda para que la nomenclatura de las pastas coincida con la de esta Tesis.	190
Figura 6.6. Análisis termo diferencial y gravimétrico de las muestras ensayadas de la familia BCSA. Las imágenes (a) y (b) han sido tomadas del artículo 3 del Anexo IV con la correspondiente autorización de la revista. Se han traducido los ejes y se ha modificado la leyenda para que la nomenclatura de las pastas coincida con la de esta Tesis.....	191
Figura 8.1. Palas usadas con el agitador mecánico en la preparación de pastas y morteros.....	197
Figura 8.2. Cálculo del BW _{ATD} renormalizado. [Elaboración propia]	199
Figura 9.1. Difractogramas crudos de St-BYF_wc04_03SP.	201
Figura 9.2. Difractogramas crudos de St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃	202
Figura 9.3. Difractogramas crudos de St-BYF_wc05.	202
Figura 9.4. Difractogramas crudos de St-BYF_wc06.	203
Figura 9.5 Difractogramas crudos de B-BYF_wc04_04SP.	203
Figura 9.6 Difractogramas crudos de B-BYF_wc05_03SP.	204
Figura 9.7. Difractogramas crudos de B-BYF_wc06.	204
Figura 9.8. Análisis Rietveld con CuKα ₁ de la pasta St-BYF_wc04_03SP. a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.	206
Figura 9.9. Análisis Rietveld con CuKα ₁ de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃ . a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.....	207
Figura 9.10. Análisis Rietveld con CuKα ₁ de la pasta St-BYF_wc05. a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.	208

Figura 9.11. Análisis Rietveld con $\text{CuK}\alpha 1$ de la pasta St-BYF_wc06. a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.	209
Figura 9.12. Análisis Rietveld con $\text{CuK}\alpha 1$ de la pasta B-BYF_wc04_04SP. a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.	210
Figura 9.13. Análisis Rietveld con $\text{CuK}\alpha 1$ de la pasta B-BYF_wc05_03SP. a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.	211
Figura 9.14. Análisis Rietveld con $\text{CuK}\alpha 1$ de la pasta B-BYF_wc06. a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.	212
Figura 9.15. Valores del espín y funciones de onda asociados al núcleo de hidrógeno. Desdoblamiento de niveles energéticos en presencia de un campo magnético donde h es la cte de Plank y v es la intensidad de la frecuencia de la radiación empleada. [Elaboración propia].	213
Figura 9.16. Representación del desdoblamiento de niveles energéticos sufrido por un núcleo de hidrógeno en distintos entornos electrónicos. [Elaboración propia].	214

Índice de tablas

Tabla 0.1. Nomenclatura de la química del cemento [1].	28
Tabla 0.2. Nombre, fórmula, nomenclatura y códigos ICSD de los compuestos utilizados en esta Tesis...	29
Tabla 1.1. Porcentaje en peso de los principales óxidos que componen el clinker de un PC [4].	41
Tabla 2.1. Composición elemental, expresada en porcentaje en peso de óxido, de los clínkeres St-BYF y B-BYF y del cemento BCSA, obtenidas por FRX.	70
Tabla 2.2. Sumario de las pastas hidratadas y anhidras, tipo de hidratación estudiada y en caso de hidratación exsitu se especifican las edades estudiadas.	75
Tabla 2.3. Sumario de los morteros preparados en esta Tesis y los ensayos realizados con los mismos...	81
Tabla 2.4. Sumario de todas las muestras estudiadas clasificadas según las técnicas y los parámetros estudiados.	82
Tabla 4.1. Características texturales y composición mineralógica de los dos cementos BYF.	88
Tabla 4.2. RQPA de St-BYF_wc04_03SP. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco. Incluye densidad de estructuras cristalinas (ρ).	94
Tabla 4.3. RQPA de St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃ . Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.	94
Tabla 4.4. RQPA de St-BYF_wc05. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.	95
Tabla 4.5. RQPA de St-BYF_wc06. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.	95
Tabla 4.6. Variación del porcentaje en peso del AFt cristalino formado entre los 7 y 120 días.	96
Tabla 4.7. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc04_03SP expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas.	97
Tabla 4.8. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃ expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones especificadas.	97
Tabla 4.9. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc05 expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones especificadas.	98
Tabla 4.10. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc06 expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones especificadas.	98
Tabla 4.11. Valores parámetro a (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las cuatro pastas a las tres edades estudiadas, entre paréntesis se especifica el error.	99
Tabla 4.12. Valores del parámetro c (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las cuatro pastas a las edades estudiadas, entre paréntesis se especifica el error.	99
Tabla 4.13. Valores del parámetro d (Å) de la reflexión 1 0 0 de la etringita de las cuatro pastas a las edades estudiadas.	99
Tabla 4.14. Valores del parámetro de red a obtenido por ajuste con GSAS I al refinar la celda unidad de la katoita y fracción de aluminio-hierro en la katoita por la relación de Taylor, entre paréntesis se da el error.	104
Tabla 4.15. RQPA de B-BYF_wc04_04SP. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco. Incluye densidad de estructuras cristalinas (ρ).	121
Tabla 4.16. RQPA de B-BYF_wc05_03SP. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.	121
Tabla 4.17. RQPA de B-BYF_wc06. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.	122

Tabla 4.18. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta B-BYF_wc04_04SP expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas. ACn y FW expresados por 100 g de pasta.	124
Tabla 4.19. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta B-BYF_wc05_04SP expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas. ACn y FW expresados por 100 g de pasta.	125
Tabla 4.20. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta B-BYF_wc06 expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas. ACn y FW expresados por 100 g de pasta.	125
Tabla 4.21. Gramos del polimorfo α' -C ₂ S calculados según los gramos de stratlingita cuantificado en la Tabla 4.16, Gramos expresados por 100g de pasta.	127
Tabla 4.22. Valores del parámetro de red <i>a</i> obtenido por ajuste con GSAS I al refinar la celda unidad de la katoita de las tres pastas B-BYF de este estudio en las tres edades estudiadas. También se muestra fracción de aluminio-hierro en la katoita por la relación de Taylor, entre paréntesis se da el error.....	128
Tabla 4.23. Valores parámetro <i>a</i> (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las tres pastas a las tres edades estudiadas, entre paréntesis se da el error.....	129
Tabla 4.24. Valores parámetro <i>c</i> (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las tres pastas a las tres edades estudiadas, entre paréntesis se da el error.....	129
Tabla 4.25. Valores parámetro <i>d</i> (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las tres pastas a las tres edades estudiadas.....	130
Tabla 4.26. Productos de reacciones precipitados en la matriz B-BYF. Se especifica cuáles de ellos han sido precipitados en cada pasta y a través de qué reacción. La presencia o consumo de estos productos debe quedar justificada para que la propuesta de mecanismo resumida en la Figura 4.22 sea aceptada.	134
Tabla 5.1. Representación de los valores de Aft experimentales y teóricos calculados por la Reacción 1 y 7 para la pasta B-BYF_CaCl ₂	165
Tabla 5.2. Porcentajes relativos asociados a las áreas de las bandas de deconvolución para las pastas B-BYF_REF y B-BYF_CaCl ₂ paradas a las 4 y 24 h.	167
Tabla 5.3. Valores de resistencias mecánicas a compresión (medidos a 24 h) de los morteros preparados a partir de las pastas estudiadas.....	173
Tabla 6.1. Propiedades texturales, composición elemental expresada como porcentaje en peso de óxidos determinados por FRX incluyendo el LOI y composición mineralógica obtenida por el método Rietveld a partir del estudio DRXSP.....	176
Tabla 6.2. RQPA de BCSA_0.50wc_20°C. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de pasta. En cursiva se muestran los porcentajes de fases calculados de forma teórica por sus correspondientes reacciones. ...	183
Tabla 6.3. RQPA de BCSA_0.65wc_20°C. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de pasta. En cursiva se muestran los porcentajes de fases calculados de forma teórica por sus correspondientes reacciones. ...	184
Tabla 6.4. RQPA de BCSA_0.65wc_40°C. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de pasta. En cursiva se muestran los porcentajes de fases calculados de forma teórica por sus correspondientes reacciones. ...	185
Tabla 10.1. Composición mineralógica, expresada en porcentaje en peso, de la pasta B-BYF_REF durante las primeras ~24 h de hidratación mediante el RQPA, incluyendo el porcentaje en peso de fracción amorfa o fracción nanocristalina no cuantificable: ACn.	215
Tabla 10.2. Composición mineralógica, expresada en porcentaje en peso, de la pasta B-BYF_TIPA durante las primeras ~24 h de hidratación mediante el RQPA, incluyendo el porcentaje en peso de fracción amorfa o fracción nanocristalina no cuantificable: ACn.....	216

Tabla 10.3. Composición mineralógica, expresada en porcentaje en peso, de la pasta B-BYF_ CaCl₂ durante las primeras ~24 h de hidratación mediante el RQPA, incluyendo el porcentaje en peso de fracción amorfa o fracción nanocristalina no cuantificable: ACn.....216



Nomenclatura, Acrónimos y Reacciones

Nomenclatura y fases

En la química del cemento, con ánimo de simplificar los nombres de las distintas fases, se emplea una nomenclatura propia que se expone a continuación en la Tabla 0.1:

Tabla 0.1. Nomenclatura de la química del cemento [1].

Óxido	Abreviatura
Al_2O_3	A
B_2O_3	B
CaO	C
CO_2	$\bar{C}$
Fe_2O_3	F
H_2O	H
K_2O	K
MgO	M
Na_2O	N
P_2O_5	P
SiO_2	S
SO_3	$\bar{S}$
TiO_2	T

A continuación, en la Tabla 0.2 se muestran todos los compuestos usados en esta Tesis ordenados alfabéticamente; se incluye el nombre de la fase, su fórmula, nomenclatura y los códigos ICSD (del inglés *Inorganic Crystal Structure Database*) de las descripciones estructurales utilizadas para la cuantificación de las fases por el Método Rietveld.

Tabla 0.2. Nombre, fórmula, nomenclatura y códigos ICSD de los compuestos utilizados en esta Tesis.

Nombre	Nomenclatura cemento	Óxidos	Fórmula química	ICSD
Alita	C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	Ca_3SiO_4	M3 94742
Aluminato tricálcico	C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$Ca_3Al_2O_6$	CI 1841
Aluminato de calcio decahidratado	CAH_{10}	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$	$CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$	407150
Anhidrita	$C\bar{S}$	$CaO \cdot SO_3$	$CaSO_4$	16382
Basanita	$C\bar{S}H_{0.5}$	$CaO \cdot SO_3 \cdot 0.5H_2O$	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	
Belita	C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	Ca_2SiO_4	8109 γ - C_2S 91096 β - C_2S 81097 α' - C_2S
Calcita	$C\bar{C}$	$CaO \cdot CO_2$	$CaCO_3$	80869
Etringita (AFt)	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	$Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	155395
Ferrita	C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	9197
Gel C-S-H	$C_{1.8}SH_4$	$1.8CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$	$1/9[Ca_{11}Si_9O_{28}(OH)_2(H_2O)_{8.5}]/$ $//0.58[Ca(OH)_2]/2.37(H_2O)$	
Gehlenita	C_2AS	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	$Ca_2Al_2SiO_7$	87144
Gibsita	AH_3	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$Al(OH)_3$	6162
Hemicarboaluminato	Hc		$Ca_2Al(OH)_6[(CO_3)_{0.25}$ $OH_{0.5} \cdot 2H_2O]$	263124
Hidróxido de aluminio amorfo	$AH_3 \cdot nH$	$Al_2O_3 \cdot (3+n) H_2O$	$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	-
Katoita	C_3ASH_4	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$	$Ca_3Al_2SiO_8(H_2O)_4$	49772
Monosulfato (AFm)	$C_4A\bar{S}H_{12}$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$	$Ca_4Al_2(OH)_{12}(SO_4) \cdot 6H_2O$	100138
Sulfato de sodio y calcio hidratado	CNS		$Ca_{0.857}Na_{0.285}(SO_4)(H_2O)_{0.473}$	88942
Stratlingita	C_2ASH_8	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$	$Ca_2Al(OH)_6[AlSiO_2(OH)_4 \cdot 3H_2O]$	431651
Ternesita	$C_5S_2\bar{S}$	$5CaO \cdot 2SiO_2 \cdot SO_3$	$Ca_5(SiO_4)_2(SO_4)$	085123
Ye'elimita	$C_4A\bar{S}_3$	$4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$	$Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$	80361 o- $C_4A_3\bar{S}^*$ 9560 c- $C_4A_3\bar{S}^*$ 237892 o- $C_4A_3\bar{S}^\#$ 194482 c- $C_4A_3\bar{S}^\#$
Portlandita	CH	$CaO \cdot H_2O$	$Ca(OH)_2$	15471

*Empleados en cemento BYF

#Empleados en cemento BCSA

Acrónimos y abreviaturas

En esta sección se enumeran los acrónimos y abreviaturas empleados en esta memoria ordenados alfabéticamente.

ACn: Fases amorfas y cristalinas no cuantificadas (del inglés *Amorphous and crystalline phases non-quantified*).

Ap: apartado

ATD-ATG: Análisis Termo Diferencial- Análisis Termo Gravimétrico

B-BYF: cemento activado con boro BYF

BC: cemento belítico

BCSA: cemento belítico de sulfoaluminato de calcio (del inglés *belite calcium sulfoaluminate*)

Binder: término inglés empleado para referirse a la mezcla de cemento y *SCM*

BET: *Brunauer-Emmett-Teller* para medida de superficie específica

BYF: belita ye'elimita-ferrita

CAC: cemento de sulfoaluminato de calcio

CAS n°: es un número de identificación único asignado a cada sustancia química por el *Chemical Abstracts Service*

CC: arcilla calcinada (del inglés *calcined clay*)

CSA: cemento de aluminato de calcio

DRX: Difracción de Rayos X

DRXLP: Difracción de Rayos X de Laboratorio de Polvo

DRXSP: Difracción de Rayos X de Sincrotrón de Polvo

D_{v,90}: Diámetro máximo de las partículas por debajo del cual hay un 90% del volumen de la muestra

D_{v,50}: Diámetro máximo de las partículas por debajo del cual hay un 50% del volumen de la muestra

D_{v,10}: Diámetro máximo de las partículas por debajo del cual hay un 10% del volumen de la muestra

FRX: Fluorescencia de Rayos X

FW: agua libre (del inglés *Free Water*)

GCCA: del inglés *Global Cement and Concrete Association*

H_pdec: con desacoplamiento de protón (del inglés *proton decoupling*)

ICSD: base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (del inglés *Inorganic Crystal Structure Database*)

LC³: cemento con arcilla calcinada y caliza (del inglés: *Limestone Calcine Clay Cement*)

LOI: pérdida por calcinación (del inglés *loss on ignition*)

min: minuto

PC: cemento Portland (del inglés *Portland Cement*)

PCE: policarboxilato de éter

PTFE: politetrafluoroetileno

RL: reactivo limitante

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

rpm: revoluciones por minuto

RQPA: análisis cuantitativo de fases obtenido mediante el método de Rietveld (del inglés *Rietveld Quantitative Phase Analysis*)

s: segundo

SCAI: Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación. Estas instalaciones se encuentran en la UMA.

SCM: material cementoso suplementario (del inglés *Supplementary Cementitious Material*)

SP: superplastificante

St-BYF: cemento estándar BYF

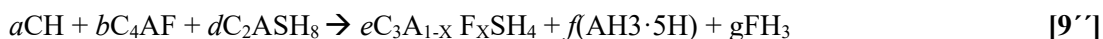
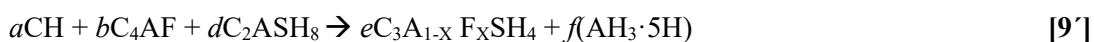
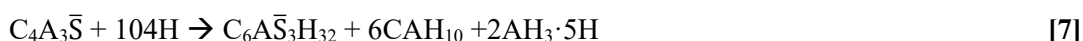
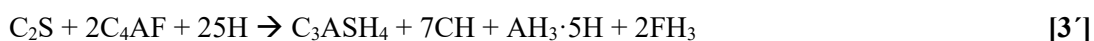
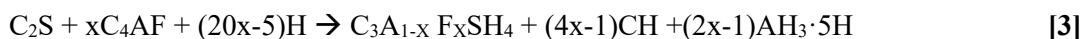
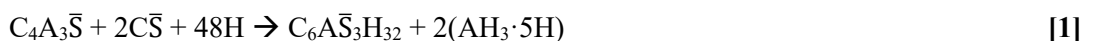
TEA: trietanolamina

TIPA: tri-isopropanolamina

w/c: relación agua/cemento (*del inglés water/cement*)

Reacciones

A continuación, se muestran e identifican las reacciones a las cuales se va a hacer mención en el desarrollo de la Tesis:





Resumen

El hormigón y el cemento son materiales básicos en la sociedad actual pues, junto con el acero, son los elementos básicos en la construcción de edificios. Es por ello, que la demanda de cemento y hormigón están destinadas a seguir creciendo y a convertirse en materiales protagonistas en la sociedad moderna, pues según el World Economic Forum, dos de cada tres habitantes se plantean vivir en ciudades u otros centros urbanos en 2050. Tras el agua, el cemento y el hormigón son las sustancias más usadas en la tierra, seguida del acero. Históricamente, los atributos claves del hormigón eran la durabilidad, seguridad, coste y fiabilidad, pero a esa lista de atributos, desde hace ya unos años, se ha venido añadiendo otro: la sostenibilidad.

A raíz de la aprobación del Reglamento (UE) 2021/1119 en el Parlamento Europeo, se estableció un objetivo vinculante para la UE de reducir de forma interna las emisiones netas de gases de efecto invernadero para 2030, al menos un 55 % respecto a los niveles de 1990. Es por ello por lo que la industria cementera está desarrollando, entre otras alternativas, cementos de baja huella de carbono con los que poder alcanzar ese objetivo, pues la producción mundial de cemento es responsable del 7 % de las emisiones antropogénicas de CO₂. En la actualidad, se consumen al año 25.000 millones de toneladas de hormigón Portland en el mundo, lo cual implica una producción de 4.000 millones de toneladas que dan lugar a unas emisiones de 2700 millones de toneladas de CO₂ a la atmósfera. De forma más concreta: la producción de una tonelada de PC conlleva la formación, aproximadamente, de otra tonelada de CO₂ que proviene de la descomposición de la caliza (~ 0.54 T), combustible usado (~ 0.34 T) y electricidad (~ 0.09 T).

Los cementos de baja huella de carbono pueden englobarse en dos grandes grupos: i) aquellos con menores contenidos en CaO, donde se incluyen los cementos BYF (también llamados BCSA) y BC, y ii) aquellos que sustituyen una fracción del cemento por *SCM*, a efectos prácticos es la misma estrategia, es decir, disminuir el factor clínker en el cemento. Los *SCM*, son sustancias reactivas las cuales han sido finamente molidas para aumentar su reactividad.

En esta Tesis se apuesta por los cementos tipo BYF o BCSA como alternativa de baja emisión, pues la reducción alcanza el 40 %, ya que su formulación demanda menos cal y las temperaturas de fabricación son menores. El principal problema que presentan estos cementos es que son de cinética lenta. En aras de compensar la ralentización, se introduce en la composición la ye'elimita, sulfoaluminato de calcio, cuya cinética de hidratación es mucho mayor. Esta es la razón por la que dicha fase está presente en este tipo de cementos suponiendo entre un 20 y un 30 % en peso del clínker, siendo la belita la principal: entre un 40 y un 50 % peso. Estos cementos exhiben altas resistencias a edad temprana que además son mantenidas en el tiempo, y gran estabilidad dimensional ya que la contracción que experimentan es muy pequeña, razón por la cual se emplean para reparar grietas. Aun así, la velocidad de hidratación de estos cementos es inferior a la de la Portland y no suelen alcanzar, a baja edad, las resistencias de los PC. Para ello se proponen distintas soluciones: i) activación de los polimorfos de la belita de alta temperatura, principalmente las formas α , mediante la adición de elementos minoritarios como el B₂O₃ o Na₂O, ii) producción de cemento con pequeñas cantidades de alita para contribuir a la hidratación a edad temprana iii) uso de aceleradores, como el TIPA o CaCl₂ empleados en esta Tesis.

En esta Tesis se emplean tres cementos. Por un lado, dos cementos tipo BYF, uno estándar, St-BYF, y otro activado, B-BYF. Ambos fueron sintetizados en el laboratorio, donde, la diferencia principal radica en el polimorfo de la belita estabilizado: β - C_2S en el St-BYF y α'_H - C_2S en el B-BYF. En el proceso de clinkerización del cemento B-BYF se añadió bórax, 2 % en peso expresado como B_2O_3 , para estabilizar el polimorfo α'_H - C_2S . El cemento BCSA es un cemento de origen comercial proporcionado por CTS Cement Manufacturing Corporation, (California, EE. UU), que únicamente se comercializa a hormigoneros.

Los objetivos planteados en esta Tesis son cuatro. El primero es dilucidar el proceso de hidratación y viscosidad de los materiales St-BYF y B-BYF bajo las siguientes variables: variación relación w/c, porcentaje SP, uso del boro como aditivo de activación. El segundo objetivo es conocer los efectos de los parámetros del objetivo 1 en la relación stratlingita /katoita. El tercero es entender los mecanismos de aceleración de TIPA y $CaCl_2$ en la hidratación del cemento B-BYF, ya que la bibliografía solo refiere mecanismos para cemento Portland y, finalmente, el cuarto objetivo es conocer cuáles son las condiciones termodinámicas y cinéticas óptimas que garantizan la reactividad de la belita en un cemento BCSA.

Para poder alcanzar estos objetivos se cuenta con un equipo, técnicas y una metodología de análisis muy consolidadas gracias a la experiencia del Grupo de Cemento de la UMA. Dicha información es recogida en el capítulo 2. Como uno de los objetivos de esta Tesis es dilucidar mecanismos de aceleración de TIPA y $CaCl_2$ con el cemento B-BYF, y no existe bibliografía específica pues toda ella está referida a los PC, en la sección 1.3 se expone un resumen de la bibliografía en relación con mecanismo de hidratación de un PC con TIPA y $CaCl_2$. A su vez, en dicha sección se muestra un resumen de los aditivos más usados en la bibliografía, prestando especial atención a los otros dos aditivos empleados en esta tesis: el bórax, para activar de forma externa el cemento St-BYF (lo que se engloba dentro del objetivo número 1) y el ácido cítrico, empleado en el estudio de hidratación del cemento BCSA que se realiza para responder al objetivo número 4.

Cemento BYF: estudio de hidratación

El estudio realizado a las dos familias BYF, St-BYF y B-BYF, consta de un estudio del comportamiento reológico con distintas variaciones de relación w/c y porcentaje SP, un posterior estudio de calorimetría, DRXLP, ATD-TG y RMN a 7, 28 y 120 días y finalmente un ensayo de resistencias mecánicas en morteros. Además, se plantearon los mismos ensayos para el cemento St-BYF activado de forma externa con B_2O_3 .

Los resultados mostraron que las pastas de B-BYF presentan mayores valores de viscosidad que las pastas equivalentes St-BYF, a la velocidad seleccionada. El estudio calorimétrico desveló que la pasta St-BYF es más reactiva que la B-BYF una vez pasados los 7 días. La pasta B-BYF muestra calores liberados muy similares después de los 7 primeros días de hidratación, mientras que su homóloga St-BYF, muestra un ligero aumento a medida que la relación w/c es incrementada. La composición mineralógica de las pastas St-BYF resultó ser prácticamente similar en términos cualitativos independientemente de la relación w/c, únicamente la pasta St-BYF activada con boro de forma externa presentaba, de forma minoritaria, AFm cristalino. El estudio cuantitativo realizado por DRXLP aplicando el Método Rietveld, corroboró el mayor

grado de hidratación de la pasta St-BYF frente a la B-BYF. Las resistencias mecánicas registradas en los morteros St-BYF fueron superiores a las de los morteros B-BYF. El aumento de volumen debido a la cristalización de AFt entre 7 y 120 días, es menor en la pasta St-BYF que en la B-BYF, un 13 % frente a un 30 % respectivamente, por lo que este aumento de volumen, junto con un menor grado de hidratación, podrían justificar los resultados.

Cemento B-BYF: estudio de hidratación con TIPA y CaCl_2

La pasta B-BYF, con un % de SP y relación w/c optimizados, es decir B_BYF_wc04_04SP, fue acelerada con un 2 % en peso de CaCl_2 y un 0.05 % en peso de TIPA. La pasta de referencia, por simplicidad, es nombrada B-BYF_REF, mientras que las aceleradas, son sombradas como B-BYF_ CaCl_2 y B-BYF_TIPA. Estas tres pastas fueron estudiadas por Radiación Sincrotrón durante las primeras 24 horas de hidratación. Se acompañó el estudio con análisis de calorimetría, RMN, ATD-TG, comportamiento reológico y resistencias mecánicas a las 24 horas en los correspondientes morteros. La adición de un 2 % en peso de CaCl_2 resultó en un aumento de la velocidad de disolución de la ye'elimita, pues la cantidad de AFt precipitado antes y después del periodo de inducción era mayor en comparación con su homóloga B-BYF. Además, el periodo de inducción de la pasta B-BYF_ CaCl_2 es acortado, aproximadamente 6 horas. La pasta B-BYF_TIPA, no muestra una aceleración tan contundente: el pico máximo de liberación de calor es acelerado, aproximadamente, una hora y media en comparación con el de su homóloga B-BYF_REF. Además, la adición de un 0.05 % p de TIPA redujo la viscosidad de la pasta hasta alcanzar el periodo de inducción, aproximadamente a las 7 horas, lo cual se podría asociar a la movilización de sulfatos y aluminatos amorfos por parte del TIPA. Finalmente, las resistencias mecánicas se vieron incrementadas en un 181 % y en un 169 % para los morteros B-BYF_ CaCl_2 y BYF_TIPA, respectivamente, en comparación con las resistencias recogidas en los ensayos de los morteros sin acelerantes.

Cemento BCSA: estudio de hidratación

Este material se empleó para realizar un estudio de hidratación de la belita. Concretamente, para dicho estudio se prepararon pastas con relación w/c 0.5 y 0.65 a 20 °C y a 40 °C. La composición mineralógica de la pasta fue determinada por DRXLP. A su vez, se complementó el estudio con calorimetrías a 7 y 14 días, ATD-TG y RMN. Los resultados permiten concluir que la reactividad de la belita es activada bajo las condiciones termodinámicas y cinéticas adecuadas: suficiente agua no enlazada y temperatura, respectivamente. A su vez, el estudio es acompañado con un balance de masas que permite concluir que existe un umbral de contenido de agua, agua no enlazada, por debajo del cual ésta no está disponible para realizar ninguna de las dos funciones que tiene: ni transporte de iones en disolución, ni reactivo (ya que forma parte de los productos de hidratación). Ese umbral ha resultado ser, aproximadamente, del 12 %.



1. Introducción

En esta sección se presenta un resumen de la situación actual de la huella de carbono derivada de la fabricación de cemento, al mismo tiempo que se hace un resumen de las alternativas que hoy en día ofrece la industria cementera y las líneas de investigación más importantes. Adicionalmente, se hace un repaso de los aditivos empleados en la industria cementera y en esta Tesis.

1.1 Estado del arte

Históricamente, los atributos claves del hormigón han sido la durabilidad, seguridad, coste y fiabilidad. Desde hace unos años, a esta lista de atributos se ha unido la sostenibilidad [2]. El compromiso de la industria cementera es aún mayor a raíz de la aprobación del Reglamento (UE) 2021/1119 del Parlamento Europeo: se estableció un objetivo vinculante para la UE de reducir de forma interna las emisiones netas de gases de efecto invernadero para 2030, al menos un 55 % respecto a los niveles de 1990. El impulso de esta corriente responde al Marco Mundial de Biodiversidad impulsado por la ONU en 2020 [2], pues la producción mundial de cemento es responsable del 7 % de las emisiones antropogénicas de CO₂ [3].

Desde que en 1756 se le encomendara al Ingeniero Civil, John Smeaton, en Plymouth, Inglaterra, la construcción de un faro para el cual ensayó con diversas rocas calcáreas, calcinándolas e hidratándolas, en base a los escritos de Vitrubio - arquitecto, escritor, ingeniero y tratadista romano del siglo I a.C- el proceso evolutivo de los materiales cementosos han estado en continuo desarrollo. Hasta 1824 no se consiguió una composición cuya reproducibilidad pudiera ser garantizada asegurando unas prestaciones. Joseph Aspdin, un albañil de Leeds, moliendo y calcinando mezclas de piedra caliza y arcilla, logró un material de propiedades mecánicas excepcionales, que denominó “Portlad” por su parecido con las piedras de la zona que llevan ese nombre [4].

En la actualidad, se consumen al año 25.000 millones de toneladas de hormigón Portland en el mundo, lo cual implica una producción de 4.000 millones de toneladas que da lugar a unas emisiones de 2700 millones de toneladas de CO₂ a la atmósfera. Según el World Economic Forum [5], dos de cada tres habitantes se plantean vivir en ciudades u otros centros urbanos en 2050, lo cual hace del cemento y del hormigón unos materiales básicos para el desarrollo moderno: tras el agua son las sustancias más usadas en la tierra, seguida del acero.

Toda la actividad ligada a la demanda del cemento y hormigón están destinadas a crecer, de ahí la preocupación mundial de hacer este sector más sostenible. El desarrollo de la sostenibilidad en dicho sector implica varios aspectos que abordar:

- Reducción de las emisiones de CO₂ directas e indirectas provenientes de la fabricación del cemento, pues según la Asociación Mundial del Cemento y el Hormigón (GCCA del inglés Global Cement and Concrete Association) entre el 5 % y el 8 % del CO₂ que emite la humanidad proviene de forma directa (clinkerización, combustible y molienda) e indirecta (transporte y otros) de la producción de cemento. Esto incluye, aumentar el uso de materias primas descarbonatadas, medidas de eficiencia energética y materiales alternativos cuyo desecho sea sostenibles, sustituir a los combustibles fósiles e

innovación en la electrificación de los hornos como el uso del hidrógeno [6]. Otra alternativa consiste en la sustitución de una fracción del clinker por los llamados *SCM*, (del inglés *Supplementary Cementitious Materials*) permitiendo una reducción directa de las emisiones de CO₂.

- Uso de agua dulce y otros recursos. El agua es fundamental para la producción de hormigón. Se estima que el 9 % de la extracción industrial de agua en el mundo es destinada a la hidratación de estos materiales [5]. Se prevé un aumento del 75 % de la demanda de agua para 2050 en este sector, lo que podría provocar estrés hídrico en determinadas regiones.
- Alteración del ecosistema por excavaciones o por cambio de uso del suelo.

El desarrollo sostenible de este sector pasa por el compromiso de las empresas de cemento y hormigón y asociaciones industriales para operar bajo marcos normativos por los cuales asuman el compromiso de contribuir a una economía positiva con la naturaleza. Recientemente, Heidelberg Materials se ha comprometido a que un 15 % del espacio de cada una de sus canteras activas sea destinado a la naturaleza [7]. Cemex, cuyo hormigón premezclado es el material artificial más utilizado en el mundo [8], ha adquirido el compromiso de mitigar el cambio climático reduciendo las emisiones de CO₂ en sus procesos de producción, así como en todo el ciclo de vida de sus productos, para lo cual realizan una inversión de ~ 150 millones de dólares para alcanzar el objetivo fijado en 2050 de cero emisiones de CO₂ netas, fijando para 2030 la reducción en un 25 % de emisiones de dióxido de carbono por tonelada de clinker y cemento y a su vez un 30 % menos de emisiones en el transporte [9]. En Estados Unidos, el cemento Portland de piedra caliza se convirtió en 2023 en el cemento mezclado más usado para hormigón. Este material permite reducir en un 10 % las emisiones de CO₂ al tiempo que mantiene la calidad y durabilidad de la estructura [10].

Según la GCCA, la industria ya ha avanzado en este objetivo al reducir un 20 % las emisiones de CO₂ en la producción del cemento en las tres últimas décadas, reafirmando el objetivo de cero emisiones netas para 2050 [6].

Un problema añadido es que la mayoría de las toneladas de cementos que se producen en el mundo tienen su origen en países que no pertenecen a la OCDE, es decir, países que no están sujetos a compromisos medioambientales tan ambiciosos; de ahí la necesidad, si cabe aún más, de contribuir a soluciones sostenibles [11].

El proceso de fabricación del cemento, al igual que ocurre con cualquier otro material, viene determinado por su proceso de fabricación: en él se determinan la estructura interna y las características de su superficie, ambos, parámetros que marcarán sus propiedades. La etapa más decisiva del proceso de fabricación es el tratamiento térmico de las materias primas, pues la temperatura es el factor que regula la cinética del proceso por el cual se fija la estructura básica del material en base a la composición de las materias primas [1,4]. Se han realizado avances muy significativos en la producción de cementos con menores emisiones de CO₂ por tonelada, empleando combustibles alternativos y la implantación de tecnología avanzada en la cadena de producción, pero, aun así, la descomposición sufrida por la caliza en el proceso de clinkerización sigue siendo la mayor problemática. Es por ello por lo que se emplean materias primas alternativas

que permitan sustituir una fracción de caliza del clínker por materiales alternativos permitiendo disminuir la temperatura del tratamiento térmico principal; son los llamados cementos de bajas emisiones / baja huella de carbono, pues presenta una menor demanda energética y emiten menos CO₂. Se pueden distinguir dos grandes grupos:

- Sustitución de la fracción de caliza por otros minerales para obtener un clínker cuya composición mineralógica sea diferente, dando lugar así a nuevas fases con menor contenido de CaO. Dentro de estos cementos podemos distinguir dos grupos: cementos belíticos (BC) o cementos ricos en ye'elimita.
- Por otro lado, se localiza la estrategia de sustitución de una fracción del cemento por *SCM*: a efectos prácticos es la misma estrategia, es decir, disminuir el factor clínker en el cemento. Los *SCM*, son sustancias reactivas las cuales han sido finamente molidas para aumentar su reactividad. Estos materiales tienen un doble papel en la hidratación del *binder* y el desarrollo de resistencias. Primero, aceleran el proceso de hidratación por el efecto *Filler*, el cual, es definido por K. Scrivener [12] como el efecto acelerador de los materiales finos e inertes en la cinética de hidratación de las fases del cemento. Son empleados para sustituir parte del clínker o del cemento en una determinada proporción; hablamos de escorias granuladas de hornos, cenizas volantes, humo de sílice, puzolanas naturales, arcillas calcinadas, calizas, incluso cenizas de biomasa. La mayoría de los *SCM* empleados son piedra caliza, ceniza volante y escoria [13] de hidratación de las fases del clínker en los cementos mezclados, debido a la presencia de sitios adicionales para nuclear y a la presencia efectiva de mayor relación w/c [14–16]. Segundo, la mayoría de ellas, excluyendo la caliza, desarrollan las reacciones puzolánicas, que son unas reacciones que ocurren entre los productos de hidratación de las fases del cemento, portlandita y gel C-S-H, con la fracción amorfa de aluminosilicatos de los *SCM* [17]. Los *SCM* se encuentran ampliamente estudiados, pero según el tipo que sean, pueden presentar una limitación: la disponibilidad.

El problema de los cementos de bajas emisiones es el lento fraguado que presentan, lo que hace que no se puedan retirar los encofrados en los mismos tiempos que un cemento Portland, de ahí la necesidad de investigar y hacer estos materiales más competitivos.

La mejora de esta competitividad se basa en acelerar su proceso de hidratación. Podemos agruparlos en dos grandes vertientes:

- A través de formulaciones mineralógicas cuya cinética de hidratación sea mayor, por ejemplo: búsqueda de polimorfos más reactivos, donde se enmarcan trabajos anteriores del grupo como [14,18,19], selección de la fuente de sulfatos [16], uso de adiciones que provoquen el llamado efecto *Filler* [20].
- Aditivos que incidan y activen dicha cinética. Recientemente, se han utilizado aditivos aceleradores de la hidratación y mejoradores de las resistencias mecánicas en cementos de baja huella de carbono de los que tienen menor factor clínker, concretamente los cementos con arcillas calcinadas [21–23].

Ambas vertientes se pueden combinar alterando parámetros como la relación w/c o variación de temperatura. En esta Tesis se explora la selección del polimorfo en la belita, fuente de sulfato, aditivos, variación de la relación w/c y temperatura.

1.1.1 Descripción PC y datos de emisiones de CO₂ asociados a su fabricación

En la Figura 1.1 se muestra un esquema general del proceso de fabricación del PC.

Cada tonelada de PC generada produce alrededor de una tonelada de dióxido de carbono proveniente de: descomposición de la caliza (~ 0.54 T), combustible usado (~ 0.34 T) y electricidad (~ 0.09 T). Para producir el PC se usan principalmente calizas y fases adicionales como arcillas. Las arcillas no entran en el cómputo del CO₂ emitido porque al calentarlas lo que sufren es una deshidratación y deshidroxilación, no así la caliza que sufre una descarbonatación. La temperatura empleada en el proceso de clinkerización es de 1.450 °C [1]. Una vez sintetizado el clinker, éste es mezclado con una fuente de sulfato, normalmente yeso, que representa el 5 % en peso del total. La fuente de sulfato, por tanto, no es emisora de CO₂.

La composición típica de un clinker Portland se muestra en la Tabla 1.1. Estos óxidos constituyen principalmente cuatro minerales: alita, belita, ferrita y aluminato tricálcico. Teniendo en cuenta el 5 % en peso de yeso añadido, los porcentajes de estas fases son: 65, 10, 15 y 5 % en peso, respectivamente.

Tabla 1.1. Porcentaje en peso de los principales óxidos que componen el clinker de un PC [4]

Óxido	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Otros
% en peso	67	22	5	3	3

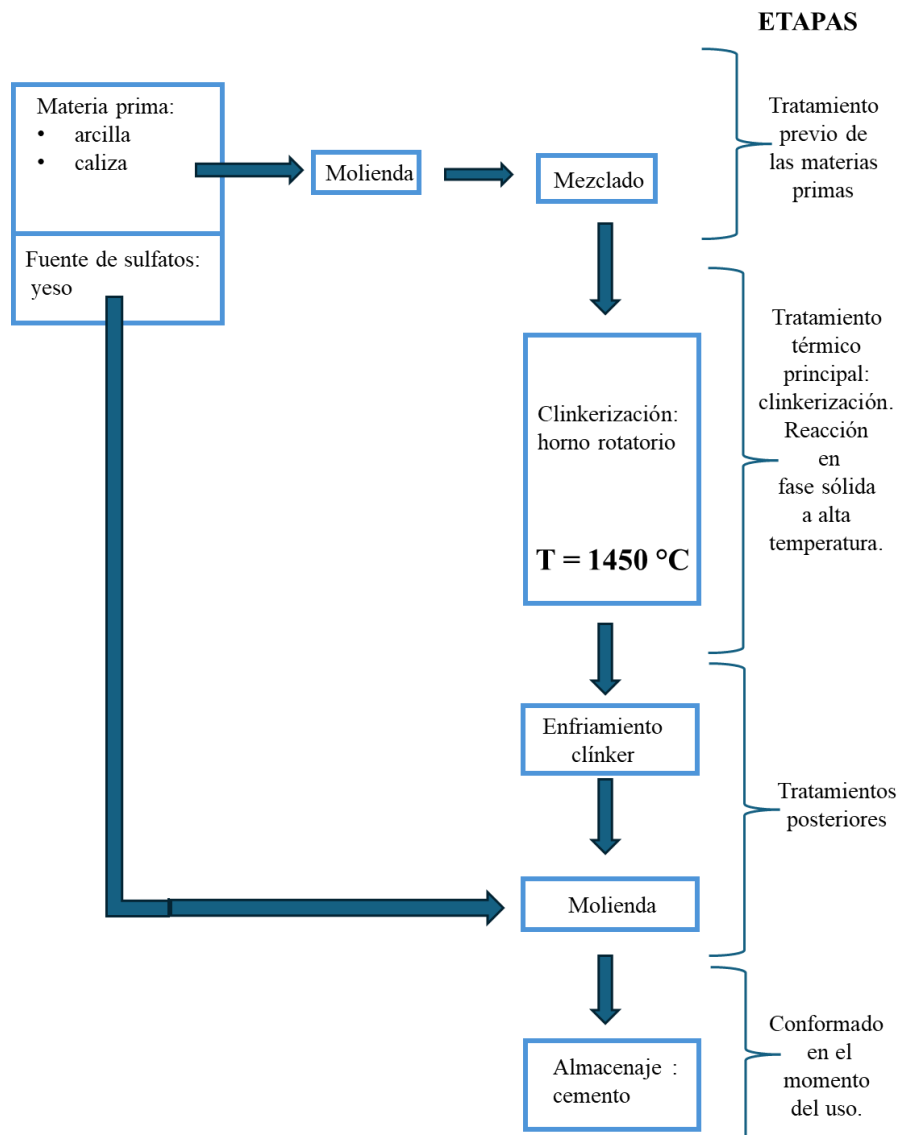


Figura 1.1. Esquema del proceso de fabricación del PC. Inspirado en [4].

1.1.2 Cementos de bajas emisiones sin SCM

Este grupo de cementos de bajas emisiones pueden desdoblarse en dos grandes bloques: los BC y los ricos en ye'elimita.

1. BC: son aquellos cuya fase principal es la C_2S (> 50 % en peso). Normalmente contienen un 60 % en peso de belita y las otras fases minoritarias que lo componen son alita, aluminato tricálcico y ferrita. Estos permiten una reducción de emisiones de un 11 % pues la demanda de caliza respecto a un PC resulta significativa, ya que el 50 % en peso del material es belita, siendo el 60 % en peso de C_3S en un PC. Estas mejoras pueden ser incentivadas mediante la adición de fases minoritarias como NaF o Fe_2O_3 que permitirían no solo bajar la temperatura de clinkerización sino también mejorar las propiedades del clinker [24].

2. Cementos ricos ye' elimita: permiten bajar las emisiones hasta un 40 %. En este grupo se encajan los cementos cuya fase principal es la belita y la secundaria es la ye'elimita: BYF (belita-ye'elimita-ferrita) y BCSA. Otro grupo son los cementos CSA en los que la ye'elimita es la fracción principal. Estos cementos se reconocen como alternativas de baja huella de carbono porque su formulación demanda menos cal y las temperaturas de fabricación son menores [25–27].

Los cementos ricos en ye'elimita y, por ende, sus morteros son considerados ligantes duraderos, porque, a pesar de las distintas formas de degradación que se puede someter al material -carbonatación, ataque por sulfatos o por cloruros- todos estos mecanismos tiene un denominador común: la difusión de dichos iones a través de los poros de la microestructura. Además, la bibliografía recoge que los cementos ricos de ye'elimita exhiben rápida resistencia y durabilidad en entornos agresivos lo que los hace idóneos para ingeniería civil [28]:

- Por un lado, al alcanzar la autodesecación antes que la formulación de un PC, por tener fracciones mayores de etringita, dicha capa actúa de protección contra la corrosión del acero en ambientes agresivos, por ejemplo: frente a los cloruros del ambiente salino. Esto permitiría que el acero embebido se deteriorase en menor grado que con un PC.
- Por otro lado: el alto contenido en sulfatos hace a estos cementos más resistentes frente al ataque de sulfatos externos como puede ser los contenidos en el agua del mar.

En términos de porcentajes, la clasificación suele realizarse de la siguiente forma:

- Cementos CSA: aquellos con más de un 60 % en peso de ye'elimita, que son los que la industria selecciona específicamente para ser añadidos a mezclas y compensar así la contracción del material inicial [29,30] y encapsular residuos radiactivos [31,32].
- Cementos BCSA y BYF: contenido en belita superior al 50 % en peso [27,33], empleados por su fraguado rápido y las elevadas resistencias mecánicas que presentan en edades tempranas [34].

En los cementos CSA, BCSA y BYF, que se describen a continuación, el consumo de agua es más rápido que en un PC, debido a la Reacción 1 y otros productos hidratados que precipitan a baja edad [35].

Cementos BYF y BCSA

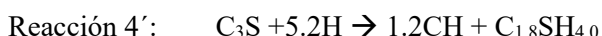
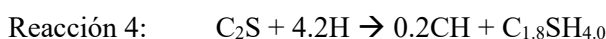
Los BYF son llamados así por su composición (belita, ye'elimita, ferrita) y los BCSA provienen de sus siglas en inglés *Belite Calcium Sulfoaluminate*, y pueden llevar o no ferrita. Se posicionan como una alternativa al cemento Portland debido a que en su composición el porcentaje en peso de óxido de calcio es inferior y además permite producirlo a unas temperaturas inferiores [26]. La fase principal de estos cementos es la belita, seguida de la ye'elimita. La producción de este tipo de cemento conlleva un cómputo, aproximado de 0.22 T de CO₂ por tonelada frente a los 0.54 T de CO₂ por tonelada de un PC. Estos cementos permiten bajar la temperatura de clinkerización

hasta, aproximadamente, los 1300 - 1350 ° C. La disminución de la temperatura del principal tratamiento térmico determina la dureza del material final, permitiendo por tanto una molienda más fácil, lo que se traduce de nuevo en menor consumo de energía y menores emisiones de CO₂. Esta reducción de la temperatura en el horno conlleva, de forma directa, menores emisiones de CO₂ por haber disminuido la cantidad del combustible empleado como fuente de energía, además, se consigue disminuir también la cantidad de CO₂ emitida si se tiene en cuenta las menores pérdidas de calor en el horno durante el enfriamiento [36].

En general, para estos cementos, en función de su composición, se puede establecer una reducción de emisiones de CO₂ entre el 20 - 30 %.

Los primeros cementos de este tipo fueron fabricados en China en 1970 bajo el nombre de “Tercera Serie de Cementos”.

Como se ha mencionado anteriormente, el problema de los cementos de bajas emisiones es el lento fraguado que presentan en comparación con un PC, pues no se pueden retirar los encofrados en los tiempos que un Portland. Esto es debido a que la hidratación de la alita, Reacción 4', es el componente principal de un PC, y su cinética de hidratación es mayor a la del silicato dicálcico, Reacción 4:



En aras de compensar la ralentización, se introduce en la composición la ye'elimita, sulfoaluminato de calcio, cuya cinética de hidratación es mucho mayor. Esta es la razón por la que dicha fase está presente en este tipo de cementos suponiendo entre un 20 y un 30 % en peso del clinker, siendo la belita la principal: entre un 40 y un 50 % peso. Estos cementos exhiben altas resistencias a edad temprana que además son mantenidas en el tiempo, y gran estabilidad dimensional ya que la contracción que experimentan es muy pequeña [28], razón por la cual se emplean para reparar grietas [30,37].

Sin embargo, los cementos BYF/BCSA comerciales estándar son de cinética lenta, a pesar de tener hasta un 30% de ye'elimita. Se ha descrito que la estabilización de los polimorfos de la belita de alta temperatura, principalmente las formas α de la belita, ver diagrama equilibrio de la Figura 1.2, favorecen la cinética de reacción [38]. También es posible estabilizar el polimorfo α' -C₂S mediante la adición de elementos minoritarios como el B₂O₃ o Na₂O. Estos elementos, además, causan una distorsión de la celda unidad en el polimorfo β -C₂S que la pueden hacer más reactiva [39,40]. Algunos autores contemplan también la producción de cementos BCSA o BYF con pequeñas cantidades de alita para contribuir a la hidratación a edad temprana [41–43].

Los cementos BYF activados con distintos polimorfos de ye'elimita y belita fueron patentados por Lafarge en 2010 [44], donde estas dos fases son las mayoritarias. Los polimorfos de la belita son estabilizados por la adición de elementos minoritarios, tales como B₂O₃, Na₂O o K₂O. Debe mencionarse también, la mejora en resistencia que experimentan los morteros de cementos BYF que han sido activados con un 2 % en peso de B₂O₃.

Es cierto, que un porcentaje en peso muy alto de sulfoaluminatos, acompañados por una fuente de sulfatos, deriva en la formación de etringita por la Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. Como se explicará posteriormente, la etringita es una fase hidratada ligada a la estabilidad dimensional del material por su morfología. Si la mayor parte de esta fase se forma antes de que el material endurezca, el mortero resultante no presenta grietas debido a la nula expansión. Por tanto, la precipitación tardía de etringita puede conllevar cambios de estabilidad volumétrica en el mortero y provocar la fractura.

Ensayos importantes con este tipo de cemento pueden encontrarse en la bibliografía [37,45].

En general, como se ha mencionado anteriormente, los cementos de bajas emisiones presentan un problema: bajas resistencias a edades tempranas, por lo que el tratamiento con aceleradores se posiciona como una estrategia clave [23].

Las razones expuestas hacen que los cementos BYF sean una alternativa prometedora frente a los PC, quedando aspectos que depurar de cara a su preparación e hidratación. Es por ello por lo que en trabajos anteriores [46] se diseñó una estrategia para realizar una síntesis a media escala para la obtención de 4 kg de clínkeres BYF en el laboratorio del “Grupo de Ciencia del Cemento” de la UMA. Los clínkeres fueron diseñados para obtener una composición de fases que respondiera a los siguientes porcentajes en peso: 50 % belita, 30 % ye'elimita y 20 % ferrita. Además, se abordó la activación del clínker usando polimorfos más reactivos, obteniéndose así: 2 kg de clínker BYF que presentaba el polimorfo β -C₂S y mezcla de ye'elimita ortorrómbica y pseudo-cúbica, mientras que los otros 2 kg, al ser activados con B₂O₃ en el proceso de clinkerización, se logró estabilizar el polimorfo α' _H-C₂S y el polimorfo pseudo-cúbico de la ye'elimita [46]. Otro parámetro optimizado de este material fue la fuente de sulfato [16,47], fijando la cantidad óptima de yeso al 10 % en peso. Así mismo, se ensayaron morteros con w/c 0.55 a 28 y 120 días con el fin de evaluar las resistencias de los morteros activados y no activados [16].

Debe mencionarse que, en bibliografía reciente [48], se señala una problemática en estos materiales en términos de durabilidad en comparación con los Portland, siendo ésta indicador de la vida útil del material. La discrepancia podría salvarse atendiendo a que a menudo el método de prueba asume una madurez en el material a una determinada edad basándose en los Portland, sin tener en cuenta ligante de hidratación más tardíos [48] propios de los BYF/BCSA que ocupan esta sección.

Cementos CSA

Los llamados cementos de sulfoaluminato cálcico (CSA) [2,3] centran la atención de numerosos estudios científicos [4,5] y también de industria [6–9], cada vez más volcada en fomentar alternativas sostenibles.

Estos cementos contienen una proporción mayor de sulfoaluminatos, concretamente, entre un 50 y 80 % en peso del clínker está formado por ye'elimita [49–52]. En construcciones masivas, estos clínkeres no pueden competir con un PC porque la fuente de aluminatos suele ser costosa lo que se tiende a sustituir parte de la fracción de aluminatos por desechos industriales ricos en aluminio, calcio y sílice [53]. En cambio, gracias a su rápido fraguado resultan una alternativa muy eficiente

para aplicaciones concretas: reparación de hormigón dañado [54], estabilización rápida de suelos débiles de arcilla [55] y acelerador mineral sistemas con PC a baja temperatura, con el fin de mejorar la resistencia temprana en hormigones proyectados [56]. Se puede estimar, aproximadamente, en un 37 % la reducción de emisiones de CO₂ en comparación con un PC. Además, hay dos aspectos que algunos autores señalan a la hora de competir con un PC: estabilidad volumétrica, los cementos de CSA también tienden a la estabilidad de volumen, y buena protección frente a la corrosión del armazón de acero [28,54,57,58].

BCSA

Dentro de los CSA, se pueden distinguir los BCSA (cemento belítico de sulfoaluminato de calcio) quedando el porcentaje de ye'elimita en segundo lugar y en cabeza el silicato correspondiente, como es el caso del BCSA del capítulo 6 de esta Tesis. Por otro lado, el principal impulso para el uso de este tipo de cemento es la alta resistencia que ofrece a los ensayos mecánicos en las primeras horas de hidratación [34], de ahí que en Estados Unidos muchos aeropuertos y organismos gubernamentales hayan usado el cemento BCSA para reparación del hormigón dañado [34]. Otros autores señalan no solo su uso como material para reparar hormigones sino en determinadas aplicaciones estructurales [59], aportando resultados que apoyan la viabilidad de integrar el cemento BCSA en construcción práctica de hormigón.

Recientemente, la bibliografía refiere los buenos resultados obtenidos al sintetizar un clínker BCSA con materiales alternativos [60]; un clínker BCSA se sintetiza a partir de caliza, arcilla yeso natural y bauxita, pero en dicho trabajo se emplean residuos de canteras de piedra caliza, sedimentos de dragados, lodos de potabilización del agua y yeso de desulfuración de gases de combustión en sustitución de los anteriores.

1.2 Descripción de las principales fases que constituyen el cemento BYF de esta Tesis.

A continuación, se aporta una breve descripción de las fases que constituyen la matriz de los BYF: en primer lugar, se describirán las principales fases anhidras y posteriormente, las hidratadas.

Belita o silicato di cálcico (C₂S, Ca₂SiO₄)

El silicato dicálcico presenta cinco polimorfos descritos por Mumme en 1995 [61]. Estos cinco polimorfos pueden ser aislados teniendo en cuenta las temperaturas de transformación que los relacionan, Figura 1.2.

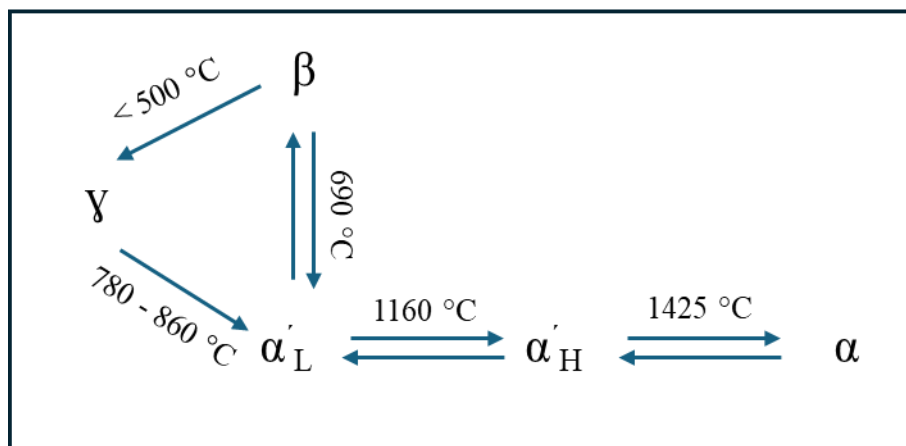


Figura 1.2. Descripción de los equilibrios de formación de los polimorfos de la belita con las temperaturas asociadas a cada transformación. Esquema inspirado en esquema 1.2 de [62].

El polimorfo γ -C₂S destaca por distribuir los iones Ca²⁺ y los SiO₄²⁻ de forma menos compacta, quedando la estructura menos densa en comparación con los otros cuatro polimorfos. La estructura cristalina de los polimorfos β , α'_L y α'_H puede entenderse como la del polimorfo α pero con pérdidas de simetría debido a los cambios que sufren los iones Ca²⁺ y la orientación del tetraedro de los silicatos [1]. Según la bibliografía, todas las estructuras pertenecen a la familia de la glaserita K₃Na(SiO₄)₂ x [1], menos el polimorfo γ -C₂S que pertenece a las estructuras de los olivinos [63].

Como en cualquier cristal real, las propiedades físicas y químicas se pueden ver alteradas al introducir imperfecciones cristalinas, ya sean puntuales, lineales o volumétricas. Estos defectos se pueden utilizar para estabilizar los polimorfos de alta temperatura. Es posible estabilizar el polimorfo α'_H valiéndose de imperfecciones puntuales: mediante la adición de otros elementos extraños minoritarios, en este caso B₂O₃ en forma de bórax, que permite la formación de una disolución sólida del polimorfo α'_H con sustituciones de los boratos en las posiciones de los silicatos [18] todo ello acompañado de un tratamiento térmico específico [46].

La bibliografía refiere otros óxidos para el mismo fin para la estabilización de los distintos polimorfos: Al₂O₃, Na₂O₃, K₂O, BaO, MnO₂, CrO₃, SO₃, BaO, MgO, P₂O₅ e incluso nanomateriales [19,63–70].

Ye'elimita o sal de Klein o sulfato de trialuminato y tetracalcio (C₄A₃S̄, Ca₄[Al₆O₁₂]SO₄)

Como se ha mencionado anteriormente, la ye'elimita es la fase que suple en parte la lenta cinética de hidratación que caracteriza a los cementos de bajas emisiones, al sustituir total o parcialmente la alita por la belita. La ye'elimita se añadió como fase de cemento en la década de 1960, cuando fue patentada por Alexander Klein en 1963 [71] como adición expansiva o compensadora de la retracción (“compuesto de Klein”).

Según Pöllman, el cristal de la sal de Klein puede describirse como una estructura tipo sodalita: M₄[T₆O₁₂]X [72], la cual construye una estructura tetraédrica conectando todos los vértices. El

crystal ideal de la sodalita tiene una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo donde M es un catión de baja carga: Na^+ o Ca^{2+} , T suelen ser Al^{3+} o Si^{4+} que ocupan posiciones tetraédricas y X es el contraión que puede ser o tetraédrico, como el caso más común de los SO_4^{2-} , o esféricos, como es el caso de los aniones cloruros.

Se pueden distinguir tres polimorfos: el ortorrómbico, cúbico y tetragonal. El estable a temperatura ambiente es el ortorrómbico [73]. Para poder estabilizar el polimorfo cúbico a temperatura ambiente es necesario añadir agentes dopantes al clinker que consiga estabilizar el polimorfo, como es el caso del hierro [74–76].

Ferrita o aluminoferrita dicálcica o brownmillerite (C_4AF , $\text{Ca}_2[\text{AlFe}]\text{O}_5$)

Solución sólida cuya composición está determinada por la fórmula $\text{Ca}_4(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_{10}$ siendo x : $1.33 \leq x \leq 0$. La estructura cristalina del C_4AF puede entenderse como la primigenia ortorrómbica C_2F , pero con alteraciones en función de la fracción molar de aluminos, es decir, dependiendo de la fracción de iones Al^{3+} que sustituyan las posiciones de los Fe^{3+} [1]:

- $x = 0$: ortorrómbica, grupo espacial Pcmn .
- $0.2 \leq x \leq 0.5$: ortorrómbica centrada en el cuerpo, Ibm2 .

Debe mencionarse que estos cambios de simetría se producen a la par de un tratamiento térmico que puede alcanzar los $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$, y como el radio del Fe^{3+} es mayor que el del Al^{3+} se van produciendo deformaciones en la estructura cristalina a lo largo de toda la variación de x . En los cementos Portland y los BYF la fase que se suele estabilizar es la que tiene $x=1$.

Anhidrita o sulfato de calcio anhidro (CaSO_4 , $\text{C}\bar{\text{S}}$)

Según la bibliografía, [77], se pueden distinguir tres polimorfos del sulfato de calcio anhidro:

- Hexagonal, cuya temperatura de transición va desde los $110\text{--}300^\circ\text{C}$. La bibliografía califica la anhidrita hexagonal como soluble.
- Ortorrómbica, cuya temperatura de transición se estima entre $300\text{--}1180^\circ\text{C}$.
- Cúbica, con temperaturas de transición superiores a 1180°C .

La anhidrita ortorrómbica es seleccionada como fuente de sulfatos para esta Tesis porque estudios anteriores han demostrado que acelera la hidratación de la ye'elimita [78].

Etringita o AFt ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)

La etringita es un sulfoaluminato de calcio hidratado. Ésta juega un papel fundamental en la hidratación de los cementos de bajas emisiones, pues es la responsable de las altas resistencias mecánicas a baja edad. Ésta precipita por la Reacción 1, constituyendo aproximadamente el 20 % en peso de la composición final de la pasta hidratada de un cemento tipo BYF.



Los primeros estudios realizados sobre la estructura de la etringita se remontan a 1969 por Moore y Taylor [79]. La estructura cristalina de la etringita, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, se puede catalogar como trigonal [80]. Se suele describir como una estructura formada por columnas, cuya fórmula, por media celda unidad, sería $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Éstas se extienden a lo largo del eje cristalográfico c : las columnas reciben también el nombre de agujas por la morfología que presentan [81,82]. Entre las columnas, uniéndolas, se localizan tres iones sulfatos y dos moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno. La distribución atómica de los átomos de las columnas es la siguiente: octaedros $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$, de los cuales, tres de los hidroxilos forman enlace con tres átomos de Ca^{2+} vecinos, quedando tres enlaces Al-OH-Ca ; es por ello por lo que la bibliografía habla de poliedro de aluminio y calcio [83]. Estos iones Ca^{2+} están coordinados por otros ocho entornos, de los cuales: cuatro son hidroxilos vecinos y los otros cuatro son moléculas de agua. La alternancia del poliedro de calcio y el octaedro de óxido de aluminio define la estructura de la columna. En la Figura 1.3 se representa la columna descrita.

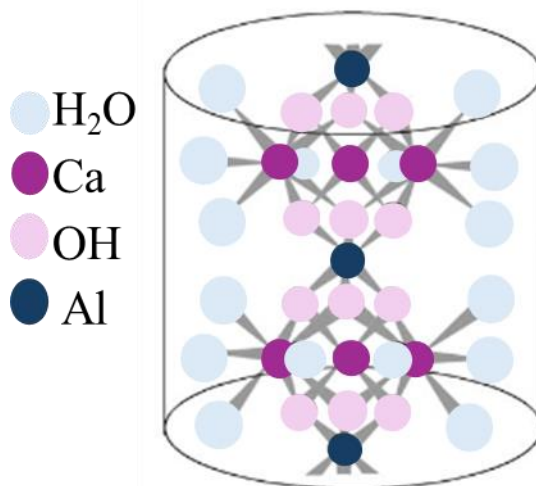


Figura 1.3. Representación de media celda unidad de la etringita: la reproducción de dicha celda reproduce las llamas columnas. Representación inspirada en la figura 1.17 de [84].

En la Figura 1.3 se puede observar que la etringita es una estructura abierta lo que conlleva un gran número de poros. Es posibles que se den sustituciones parciales de los cationes Al^{3+} , Ca^{2+} , y del anión sulfato por otros iones con la misma carga y radios parecidos, lo que conlleva distorsiones en los parámetros de red y alteraciones en el entorno iónico de la disolución de poro. En esta Tesis se abordará el estudio del Aft-Fe [80].

La fórmula de la etringita, escrita por óxidos es la siguiente: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Esas 32 moléculas de agua pueden clasificarse en [83,85,86]:

- Agua fuera de la columna: dos moléculas unidas por puentes de hidrógeno, éstas aparecen en los canales que se quedan entre las columnas.
- Agua dentro de las columnas: se pueden clasificar en dos tipos en función de su entorno y por tanto por la energía de enlace.
 - a) 24 moléculas de agua dentro de los llamados poliedros de coordinación de los iones Ca^{2+} . Dentro de estas 24 columnas, las distancias de enlace son distintas: hay doce

moléculas con una distancia de enlace Ca-O de 2.36-2.56 Å [80] y las otras doce con 2.60-2.75 Å [80]. La fortaleza del enlace de las primeras es superior, por ello son referidas como agua apical principal, mientras que las segundas son llamadas agua apical adicional. La bibliografía se refiere al entorno de ocho como poliédrico, no especifica que sea cúbico, de ahí que en la Figura 2.3, no se hayan clasificado las moléculas de agua según su distancia de enlace.

- b) 6 moléculas enlazadas al poliedro de aluminio y calcio [83], y por ende con mayor energía de enlace.

Una vez se ha descrito la estructura cristalina del AFt y teniendo en cuenta que se forma principalmente por la Reacción 1, se calcula que se produce una contracción de volumen de 25 cc por 100 g de ye'elimita que haya reaccionado. Teniendo en cuenta esto, es necesario explicar el mecanismo de expansión de los cementos basados en la formación de etringita. La expansión no se relaciona directamente con la cantidad de etringita formada, sino con cómo y dónde se forma. Un mayor contenido de anhidrita aumenta la sobresaturación de la solución de poros con respecto a la etringita, lo que incrementa la presión de cristalización. La sobresaturación determina en qué poros puede crecer la etringita, especialmente en poros a escala nanométrica donde se generan fuerzas de expansión, denominada presión de cristalización [87]. La etringita que crece en poros confinados e interconectados ejerce presión sobre la matriz circundante. Cuando esta presión supera la resistencia a tracción de la pasta, se producen grietas macroscópicas. Los sistemas con alta expansión contienen un mayor volumen de etringita "confinada" en comparación con los de baja expansión.

Es importante también señalar el papel de la temperatura en la estabilidad de dichas fases, pues está bien documentado el cambio estructural significativo de la etringita con la deshidratación pues aumenta la distancia entre columnas dentro de la red induciendo así una deformación [88].

Fases tipo AFm

La estructura de estos monosulfatos se puede describir como capas formadas por las llamadas láminas ordenadas que responden a la fórmula $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$, entre estas láminas se localizan los aniones en los llamados huecos interlaminares y moléculas de agua. Los aniones pueden ser monovalentes o bivalentes (Cl^- , $\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$, $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$). En función del anión mayoritario encargado de neutralizar la carga positiva de la lámina ordenada, los AFm reciben nombre de monocloruros, monocarbonatos o monosulfatos. En el caso de esta Tesis, los AFm detectados por DRX responden a dos tipos:

1. Monosulfatos de calcio y aluminio: $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ descritos en el párrafo anterior.
2. Stratlingita: $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{AlSiO}_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ donde el anión que contrarresta la carga de la capa ordenada es un aluminosilicato con tres moléculas de agua de coordinación: $[\text{AlSiO}_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$.

Los primeros provienen de la hidratación de la ye'elimita por la Reacción 5 $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$, los segundos se forman cuando la matriz del cemento es rica en gel $AH_3 \cdot 5H$ y en silicatos, a través de la Reacción 2: $C_2S + AH_3 \cdot 5H \rightarrow C_2ASH_8$ p[47,89]. De esta forma la lámina ordenada es similar a la de los AFm pero el anión presente en la lámina desordenada es distinto, quedando también fijado el número de moléculas de agua presente en la capa desordenada, pues son la que el anión trae por coordinación.

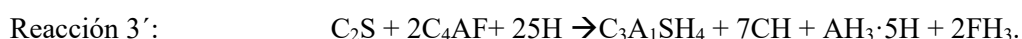
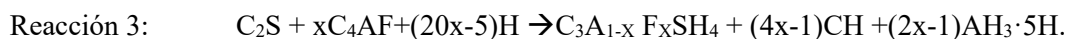
Katoita o hidrogranate (C_3ASH_4 , $Ca_3Al_2SiO_8(H_2O)_4$) y serie de hidroglosulares

La Katoita recibe el nombre de hidrogranate porque su estructura se puede describir a partir de la del granate, el cual es un ortosilicato con la siguiente fórmula: $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$; la fórmula general a la que responden estos minerales es $X_3Y_2(SiO_4)_3$, donde X e Y son cationes divalentes (grado 8 de coordinación) [90] y trivalentes (grado 6 de coordinación: octaedros) [90] quedando los silicatos $(SiO_4)^{4-}$ en posiciones tetraédricas. Estos cationes suelen ser: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} . El hidrogranate responde a la siguiente fórmula: $Ca_3Al_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$ donde $0 < y < 3$, quedando toda una serie de composiciones químicas entre los dos extremos según el grado de sustitución de hidroxilos por iones Si^{4+} : $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ o $Ca_3Al_2(SiO_4)_3(OH)_4$. La katoita corresponde al valor intermedio de $y = 1$. Partiendo granate anhidro, el hidrogranate se forma por el intercambio iónico que ocurre en primer lugar entre los Si^{4+} y $4H^+$, derivando estos en la posterior formación de $(OH)^-$, por tanto, los iones trivalentes Al^{3+} se mantienen fijos. Este mecanismo se conoce como *Hydrogarnet Substitution* [91]. La katoita puede entenderse como cúbica, pero a medida que el valor de x va cambiando la simetría cúbica se va distorsionando.

Relacionados también con los hidrogranates, se encuentran los minerales que reciben el nombre de hidroglosulares [91], cuya fórmula elemental es similar, pero con estequiometría diferente: $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$, donde $0 \leq x \leq 3$, siendo, de nuevo el final de la serie katoita (para $1.5 < x \leq 3$), el otro extremo de la serie, ($x=0$) recibe el nombre de glosular: la katoita está completamente hidratada y la glosular completamente anhidra. En dicha estructura los octaedros de $(AlO_6)^{9-}$ y los tetraedros $(SiO_4)^{4-}$ están unidos por oxígenos e hidroxilos constituyendo una solución sólida con composición variable en función del valor de x .

Según bibliografía, solo es estable en cementos ricos en aluminatos de calcio [92].

Las reacciones principales por las que precipita la katoita suele ser a través de la alita y la belita [93,94]: $C_2S + AH_3 + CH \rightarrow C_3ASH_4$ y $C_3S + AH_3 \rightarrow C_3ASH_4$. Ambas reacciones no son contempladas dentro de los mecanismos propuestos de hidratación del cemento BYF de este Tesis. A continuación, se exponen únicamente aquellas propuestas que involucran a las fases presentes en la matriz del cemento estudiado:



Por la Reacción 9, se forma la disolución sólida de hidrogranate descrita en el párrafo superior. La bibliografía recoge que dependiendo de la concentración de los iones Ca^{2+} en disolución, se

puede ver implicada la ferrita en la precipitación de la katoita, pues los iones Fe^{3+} tienen la misma carga que los Al^{3+} propiciando las sustituciones parciales en las posiciones iónicas de estos cationes: Reacción 3. La Reacción 3' es una propuesta que se plantea como alternativa en esta Tesis, la cual será contextualizada en el capítulo 4.

Merece la pena destacar el gran interés que suscita dicha fase cuando se trata de seleccionar un cemento que será expuesto a ambientes agresivos pues muestra una gran durabilidad [95].

Gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ o hidróxido de aluminio hidratado amorfo

Es una fase amorfa que precipita en las primeras horas de hidratación, pues aparece junto con el AFt y AFm por las Reacciones 1 y 5. Al ser amorfo no se puede cuantificar por DRX en polvo, pues la señal recogida en el difractograma tendrá las señales muy anchas. Dicha señal se localiza en las principales asociadas a las gibsita que es el hidróxido de aluminio cristalino sin hidratar: AH_3 .

1.3 Aditivos

Otro de los objetivos que se persigue en este trabajo es el de estudiar el efecto de los aditivos en el proceso de hidratación; por ello, a continuación, se muestran los principales aditivos encontrados en bibliografía. Únicamente algunos serán seleccionados para ser ensayados En esta Tesis, los aditivos se clasifican en tres grupos:

- I. Aditivos que mejoran las resistencias mecánicas.
- II. Aditivos que inhiben parcialmente el proceso de hidratación.
- III. Aditivo que modifica la fluidez de la pasta/masa fresca: superplastificante a base de policarboxilato: PC.

1.3.1 Aditivos que mejoran las resistencias mecánicas

La función de estos aditivos es aumentar el desarrollo de las resistencias tempranas, pudiendo también afectar al tiempo de fraguado. Comúnmente, el mecanismo de acción de estos aditivos radica en la aceleración de la cinética de hidratación de ciertas fases por lo que son conocidos como acelerantes. Este último aspecto se revela como muy importante en el campo de las aplicaciones industriales, pues es interesante disminuir dichos tiempos en algunas ocasiones, por ejemplo, si su uso es para hormigón prefabricado o proyectado. El empleo de los acelerantes es una estrategia especialmente útil en cementos de bajas emisiones que se caracterizan por desarrollar resistencias mecánicas bajas a lo largo de la primera semana [22]. Especialmente destacable es la aplicación que tienen los acelerantes en dos campos: por un lado, en el ámbito de la fabricación aditiva[96] y por otro, cuando se emplea material cementoso suplementario [97], donde el uso de éstos puede crear inevitablemente complejos efectos de interacción [98].

A continuación, se muestra un listado de los acelerantes más representativos encontrados en bibliografía.

1. **Sales cloradas.** Son, junto con los nitratos, las sales inorgánicas más usadas como acelerantes en los cementos Portland. Para ambas sales, el catión es fundamental en el desarrollo de las resistencias mecánicas, pudiéndose establecer el siguiente orden según Wilding [99]: $\text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{La}^{3+} \gg \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. Posteriormente Taylor, en 1997 [1], modificará el orden de los metales alcalinos: $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ mientras que, para los aniones, no hay consenso en los halógenos al comprar [99] con [1]; teniendo en cuenta esta discrepancia, que se ha especificado al poner el símbolo $\sim$, se reagrupa el ranking quedando tal que así: $\text{OH}^- > \text{Cl}^- \sim \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{I}^-$. Cuando un cemento contiene iones de metales alcalinos, éstos se disuelven fácilmente, lo que influye en la velocidad de hidratación y en la morfología de los productos de hidratación [100]. Si el hidróxido del catión añadido es menos soluble que la CH - se refiere de la Reacción 8 para un cemento Portland, $\text{C}_3\text{S} + 5.2\text{H} \rightarrow 1.2\text{CH} + \text{C}_{1.8}\text{SH}_{4.0}$ - precipitará formando algún tipo de sal más o menos compleja [1], de tal forma que, en la disolución quedará todo, nada o parte del anión añadido.

La principal sal clorada a destacar es el CaCl_2 , que se caracteriza por ser el acelerante más usado gracias a su disponibilidad y bajo coste [101]. Seguidamente, podemos destacar el NaCl cuyo uso no está tan extendido como el CaCl_2 , pero también es común. En general, las sales cloradas tienen una limitación: el transporte de iones cloruros a través de las fases hidratadas puede derivar en la oxidación de la armadura de hormigón [102].

Más adelante, dentro de esta misma sección 1.3.1 se abrirá un apartado para describir con mayor profundidad el mecanismo de actuación del CaCl_2 , pues es uno de los aditivos seleccionados para el estudio.

2. **Otras sales.** Las sales tienen efectos muy diferentes en el fraguado y endurecimiento de los sistemas cementosos. Se escapa al objetivo de esta Tesis realizar una descripción de cada una de ellas, por ello se van a citar brevemente otras sales inorgánicas empleadas como acelerantes.

Sales nitradas: se distinguen tanto nitratos como nitritos donde el catión es calcio. Son empleadas con la finalidad de superar el problema de pasivación del acero en hormigones armados acelerados con cloruros, aunque, a efectos cinéticos exista una aceleración. Primero se introdujo el $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ en la década de 1960 y posteriormente el nitrato en los 80 [103]. En términos de corrosión, el nitrito es mejor inhibidor que el nitrato, pero en términos cinéticos, ambos son buenos acelerantes del fraguado y del proceso de endurecimiento del cemento a baja edad.

Carbonatos básicos: son carbonatos añadidos con cationes alcalinos en concentraciones adecuadas, pues estos tienen efectos que van desde el fraguado instantáneo hasta el retraso de mismo en función de la concentración añadida [1].

Los carbonatos modifican la composición de la disolución de poro pues precipitan formando carbonato cálcico que retiran iones Ca^{2+} de la disolución desplazando el equilibrio de la Reacción 8 hacia la derecha aumentando la cinética de disolución de la alita y precipitación de gel C-S-H [11].

Sales de litio: son sales que al ser añadidas en cementos cuyos clínkeres tienen una concentración pequeña en iones alcalinos, resultan tener el efecto de acortar los tiempos de fraguado [103]; pero, realmente estas sales se añaden para inhibir el daño

estructural debido a la formación de un gel expansivo como consecuencia de la reacción álcali-sílice. Los iones litio reemplazan a los iones alcalinos que haya en el medio, traduciéndose ese intercambio en la reducción de daños estructurales. Las sales de litio destacan también como acelerantes muy eficaces en CAC.

Formiato cálcico: es un aditivo sólido, añadido en forma de polvo, que se emplea para compensar el efecto retardante que produce en los cementos los aditivos reductores de agua. La principal limitación que plantean en la baja solubilidad.

Tiocianatos: los SCN^- se emplean como aditivos para interferir en la cinética de hidratación donde el papel del catión marca el comportamiento; por ejemplo, $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ afecta a la hidratación del yeso y la formación de CH [104], mientras que los tiocianatos con cationes alcalinos mejoran la hidratación de los silicatos [105,106].

3. **Alcanolaminas.** Como su propio nombre indica son aminas con grupos hidroxilos en su esqueleto alcano. Fueron patentadas en 1936 como aditivo para facilitar el proceso de molienda por reducir la aglomeración de las partículas de cemento [107,108], o incluso combinadas con material cementos suplementario para incrementar la cinética de la reacción puzolánica [103]. Las alcanolaminas afectan a la velocidad, composición y morfología de los productos de hidratación, así como a las resistencias tempranas y tardías [107]. Las alcanolaminas más usadas son el TEA, trietanolamina, y el TIPA, triisopropanolamina, cuyas estructuras están representadas en la Figura 1.4. En bibliografía se localizan muchas más [103,107], pero escapa al objetivo de esta Tesis desarrollarlas. En el mundo de las alcanolaminas terciarias, la dosificación añadida, los esfuerzos aplicados en la pasta y la composición del cemento, juegan un papel clave para justificar los cambios producidos [109–111]. El efecto de las alcanolaminas en la hidratación de un cemento Portland es el de acelerar al C_3A y ralentizar al C_3S [112], aunque estas generalidades pueden variar como se acaba de señalar, por ejemplo: TEA acelera estos efectos en comparación con el TIPA donde, el porcentaje en peso en ferrita del cemento marca el comportamiento [107]. En cuanto al tiempo de fraguado, el porcentaje en peso de la amina añadida también es determinante, pues para porcentajes bajos y altos el tiempo de fraguado aumenta, mientras que, en porcentajes en peso intermedios, éste disminuye [112]. Las alcanolaminas también se usan para minimizar los efectos retardantes que puede provocar la adición de SP en el cemento [113].

Merece la pena mencionar las principales diferencias entre ambas aminas: por un lado, el TIPA está especialmente indicado para cementos ricos en ferrita (≥ 4 % en peso) gracias a que no es adsorbido por los hidratos [103], quedando así disponible en el medio. El TEA, en cambio tiene tendencia a ser adsorbido por los hidratos o retirado de la solución a las pocas horas de hidratación [114]. Por otro lado, respecto a las resistencias, un mismo cemento ensayado con el mismo porcentaje en peso de TEA y TIPA muestra grandes diferencias: el TEA muestra mejores resistencias a bajas edades (1 día) mientras que en el TIPA las mejoras se dan en edades posteriores (entre 2 y 28 días) [107,115], es decir, el porcentaje en peso a añadir, considerado como óptimo, se ve afectado por la estructura molecular de la alcanolamina pues conducen a mecanismos de aceleración

diferentes [107]. Por otro lado, los tiempos de asentamiento son reducidos cuando el porcentaje en peso es inferior a 0.02 % en peso tanto en TEA como TIPA [107].

Más adelante, en esta misma sección 1.3.1, se abrirá un apartado para describir con mayor profundidad el TIPA, pues es uno de los aditivos seleccionados para ser ensayados en esta Tesis.

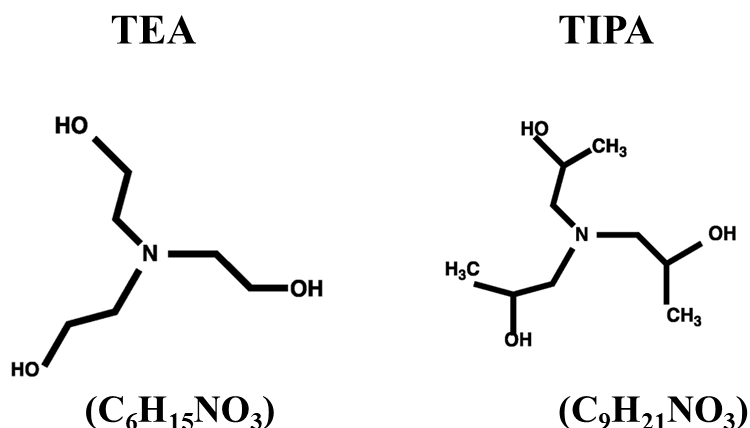


Figura 1.4. Representación estructura química del TEA y TIPA. Imagen tomada de [116]. Se le han añadido los nombres y las fórmulas moleculares.

4. **Semillas de C-S-H.** Tal y como su propio nombre indica, son nanopartículas de gel C-S-H cuya finalidad es ofrecer puntos para la nucleación heterogénea de nuevas fases gracias a su baja energía interfacial. Esto permite, por un lado, nuclear con mayor facilidad nuevas fases hidratadas de silicatos y por otro lado la adsorción de iones de la disolución en la superficie de las semillas [22].

Como se ha dicho en la definición de acelerante, la función de éstos es la de mejorar las resistencias mecánicas, aunque, como apuntan los últimos estudios en semillas de gel C-S-H, esto no implique una cinética mayor en el desarrollo de las reacciones de hidratación [22] sino una aceleración en la disolución de los aluminatos y sulfatos.

Se ha planteado la hipótesis de que causan una modificación en el porcentaje de los tipos de gel C-S-H, el interno y el externo [117], aumentando el segundo cuando se usan semillas de C-S-H.

El principal inconveniente que tiene el uso de estas semillas deriva de la alteración química del medio por la adsorción de iones en la superficie de las semillas del gel, pues, como es bien sabido, las semillas de gel C-S-H ofrecen una gran superficie específica. Esta adsorción puede derivar, por un lado, en la alteración del mecanismo de nucleación y, por otro lado, puede alterar las concentraciones de los iones que están en equilibrio en la disolución de poro, dando lugar a que el cemento no hidrate según lo esperado, sobre todo si las semillas están relativamente lejos de la superficie [22].

5. **Acelerantes para cementos de sulfoaluminato de calcio.** Los acelerantes listados hasta ahora han sido ensayados con PC. En este caso, se abre un apartado específico para dos acelerantes ensayados en cemento de bajas emisiones como es el de sulfoaluminato de

calcio. Concretamente: carbonato de litio-sulfato de aluminio (CL-SA) y gluconato sódico-bórax (GS-B). Estos acelerantes requieren de temperaturas de trabajo específicas, a saber: 0 °C y 40 °C respectivamente. Ambos han demostrado acelerar la cinética de hidratación de la belita [118], aunque únicamente el CL-SA ha mejorado la formación de AFt.

6. **Cementos de aluminato de calcio (CAC).** Son cementos con una actividad hidráulica muy temprana de ahí que al combinarlos con PC aceleren el fraguado de éstos. Los CAC se pueden dividir en función de su contenido en alúmina: los de alto contenido o (≥ 80 % en peso Al_2O_3) hechos a base alúmina de origen metalúrgico y cal, o los de bajo contenido (40 – 60 % peso Al_2O_3) hechos a base de caliza y bauxita.

7. **Otros:** Ácido oxálico [1] , nanoetringita [103].

En el capítulo 5 se ha estudiado el efecto de dos aditivos sobre el mecanismo de hidratación en la familia de BYF activada con boro en el que se ha estabilizado el polimorfo de la belita α'_H . Para ello se seleccionaron dos aditivos: el $CaCl_2$ y el TIPA.

A continuación, se describen los mecanismos de aceleración más importantes descritos en bibliografía sobre los dos acelerantes que van a ser empleados en esta Tesis.

$CaCl_2$

El $CaCl_2$ es un aditivo ampliamente usado en la industria para acelerar los tiempos de fraguado del PC y el endurecimiento del hormigón, especialmente en ambientes con bajas temperaturas. De hecho, hay autores que lo citan como el primero que se usó [119] y así sigue siendo, pues es de fácil disponibilidad y económico [101] en comparación con otros aditivos orgánicos [102]. A diferencia de otros aditivos, el porcentaje en peso de $CaCl_2$ añadido como acelerante tiene una limitación estructural: si la cantidad es excesiva éste corroe la armadura del hormigón armado [102] a no ser que se tomen precauciones [101]. Son dos los parámetros que determinan el riesgo de corrosión inducida por cloruros, el primero es la relación entre las concentraciones de iones cloruro e hidroxilo en la solución de poros y por otro lado la difusividad de los iones cloruro a través del hormigón de recubrimiento [120]. Se ha documentado como la adición de un 2 % en peso de $CaCl_2$ puede inhibir parcialmente la fisuración causada por el secado y la microfisuración inducida por sorción en el sistema de hormigón [101]. Al igual que ocurre con otros acelerantes, el efecto acelerador de este aditivo varía en función de la composición del cemento [121]. Puede añadirse tanto en seco como en disolución.

Se han publicado distintos mecanismos de actuación del $CaCl_2$ [103], todos ellos para cemento Portland. Como la composición del cemento de esta Tesis que va a ser acelerado con $CaCl_2$ es tipo BYF, de todos los mecanismos descritos en bibliografía [103], se ha seleccionado como propuesta base del mecanismo de hidratación, aquel compatible con la mineralogía de los BYF. En la sección 5.2, en base a los resultados del estudio de hidratación practicado, se propondrá un mecanismo de hidratación alternativo al que se propone por bibliografía.

Mecanismo de Balonis [120]

Este mecanismo se basa en el desplazamiento de los sulfatos de los primeros AFm formados. Dicho intercambio libera sulfatos al medio, provocando la precipitación de más Etringita, y por otro, al desplazar los cloruros a los sulfatos se forman unas sales derivadas de los AFm como sal de Friedel o de Kuzel, según si en el medio la concentración de cloruros es alta o baja, respectivamente.

TIPA

El TIPA, 1,1',1''-Nitrilotri-2-propanol o Triisopropanolamina, es una de las alcanolaminas más usadas para activar la hidratación y potenciar las resistencias mecánicas. Su uso como agente potenciador de las resistencias para cementos con alto contenido en C_4AF (≥ 4 % en peso) fue patentado por Myers en 1992 [103]. Como se ha mencionado anteriormente, el efecto de las alcanolaminas en la hidratación de un Portland es el de acelerar al C_3A y ralentizar al C_3S [112]. Antes de comenzar a desarrollar el mecanismo de actuación del TIPA, debe decirse que toda la bibliografía encontrada es para los cementos Portland, por lo que es posible encontrar pequeños matices añadidos al mecanismo oficial descrito debido a la diferencia en composición de los cementos que nos ocupan, todo ello debidamente especificado, para diferenciar lo publicado de lo propuesto en esta Tesis.

Los efectos que provoca el TIPA en la reacción de los silicatos han sido documentados [102,107,122,123]. Previamente, Gartner enunció que los silicatos verían acelerada su hidratación en presencia de TIPA debido a que los granos son poliminerales, por lo que las reacciones que se estén dando, principalmente hidratación de ferrita, tenderán a exponer de forma más rápida los silicatos de la superficie adyacente. Otros autores hablan del efecto contrario mencionando la cantidad de sulfatos que hay en el medio: la hidratación de los silicatos se puede ver ralentizada o incluso interrumpida por la adición de TIPA debido a que activa la hidratación de la ferrita, pudiéndose revertir este efecto cuando se restablece la concentración de sulfatos [122]. El retardo en la hidratación de los silicatos viene precedido por un consumo rápido de sulfatos cuando la ferrita es acelerada por el TIPA, lo cual deriva en formación de AFt y la posterior interconversión de AFt a AFm. Situación intermedia es descrita por otros, donde se reconoce una influencia menor del TIPA a la hora de acelerar a los silicatos [102]. Lo que sí es unánime es que las alcanolaminas alteran el balance entre los silicatos y aluminatos debido a que se pueden adsorber sobre la superficie del cemento y promover las reacciones de hidratación [107,109], todo ello determinado por la estructura molecular que presenten.

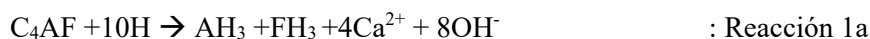
Las alcanolaminas, no solo forman complejo con los iones Fe^{3+} de la ferrita, sino, que también con los iones Ca^{2+} y Al^{3+} al principio del proceso de hidratación, pues se ha descrito [124] que dichas aminas promueven la disolución de la alita, belita, ferrita y aluminato tricálcico. Este complejo se ha descrito como un anillo pentacíclico ternario a través del nitrógeno y del oxígeno de las alcanolaminas [107].

Mecanismo de Gartner y Myers [114]

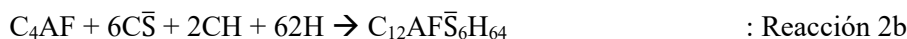
El mecanismo de actuación del TIPA se basa en la capacidad que tiene para formar complejos con los iones Fe^{3+} y precipitarlos con los aluminatos a través del llamado “mecanismo de transporte facilitado”. Los complejos son formados con los iones Fe^{3+} lo que aumenta la movilidad de éstos en la solución.

Estos complejos comienzan a formarse cuando en el medio la concentración de sulfatos ha disminuido notablemente, es decir, cuando se alcanza el llamado punto de agotamiento de los sulfatos. A continuación, entran en juego los aluminatos con precipitación masiva de fases tipo AFm y AFt. Gartner y Myers hacen estos ensayos con cemento Portland, por eso, en base a la composición de los cementos BYF es razonable que se precipite más AFt.

El C_4AF , según Gartner y Myers, se hidrata a través de las reacciones 1a, 1b y 1c que se muestran a continuación.

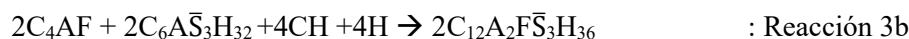


La Reacción 1a se da en el momento inicial de la hidratación pudiendo dar lugar a tres posibles hidróxidos: de calcio, de hierro o de aluminio. El Fe^{3+} permanece en una especie de gel muy insoluble, con estequiometría cercana a hidróxido férrico, que tiene una gran área de superficie específica lo que le da mayor capacidad de retención para el hidróxido de calcio, necesario para reacciones posteriores. Seguidamente las Reacciones 1b y 1c se suceden según el grado de saturación que haya en el medio de los distintos hidróxidos. A continuación, entran en juego los sulfatos los cuales, juntamente con la ferrita, se hidratarán para dar AFt con y sin hieiro. Gartner y Myers presentan las reacciones con yeso como fuente de sulfatos, como dicha fuente en los cementos BYF de esta Tesis es anhidrita, las reacciones han sido adaptadas:



Estas dos reacciones son las que van a dominar el medio hasta que se llegue al punto de agotamiento de los sulfatos donde interviene el TIPA, pues en primera estancia los granos de ferrita estarían cubiertas por una fase hidratada estable de hierro, o AFt con Fe (Reacción 2b) o hidróxido de hierro (2a). Una vez alcanzado dicho punto, la capa protectora que recubre los granos anhidros de ferrita se desestabiliza y comienza el transporte de Fe^{3+} a través de las reacciones 3a y 3b. A continuación, según el grado de saturación de las especies en el medio, el trasporte facilitado puede continuar vía AFt (Reacción 3b) o vía AFm (Reacción 3a y 4b). Debe

puntualizarse que la 4b se da en ambientes pobres en sulfatos. También es posible que continúe la hidratación de la ferrita según la Reacción 1b.



La presencia de fases tipo AFm fue confirmada posteriormente por otros autores [122].

Esta última Reacción, la 4b, es propia de un medio muy agotado en sulfatos y por ello se les llama estructuras tipo AFm de bajo sulfato. Concretamente, es la Reacción 4b la que Gartner y Myers proponen que es acelerada por el TIPA, como si éste fuera un catalizador. Es primordial que en primera instancia el Fe^{3+} haya difundido y quede inserto en los sitios donde se han formado fases tipo AFm y AFt, pues es entonces, cuando la amina del TIPA puede coordinar los Fe^{3+} de la ferrita aportándoles movilidad para así poder migrar y precipitar junto con los granos de aluminatos (fases tipo AFm y AFt).

Sin embargo, Gartner y Myers concluyen que el TIPA no era expulsado de los hidratos, es decir, no era capaz de adsorberse en la superficie de los hidratos precipitados debido a obstáculos estéricos. Es por este motivo por el que el TIPA se posiciona como preferente frente al TEA cuando los cementos son ricos en ferrita.

1.3.2 Aditivos que inhiben parcialmente el proceso de hidratación

En esta Tesis los retardantes son empleados en los capítulos 4 y 6. En el capítulo 4 se emplea el bórax para ensayar el efecto que tiene en la hidratación la adición del boro de forma externa a la pasta, en comparación con la adición del boro en el proceso de clinkerización, mientras que en el capítulo 6 se emplea el ácido cítrico para retardar el proceso de hidratación para así poder manipular la pasta.

A continuación, se describe el concepto de retardante y los más usados en la industria cementera.

Los retardantes o reguladores del fraguado son aditivos, tanto orgánicos como inorgánicos, que se añaden al cemento para incidir en el tiempo de regulación del fraguado con la finalidad de mejorar la trabajabilidad del material. En función de la composición química y de la dosificación añadida, cada retardante incide en el ensamblaje de fases a corta edad de forma diferente [57], siendo posible distinguir dos procesos para cementos de bajas emisiones: inhibición de la disolución de uno o más fases anhidras o por inhibición de precipitación de fases hidratadas [1]. Para cementos Portland, debido a la diferencia de composición se pueden diferenciar otros pasos [125], los cuales escapan al objetivo de esta Tesis.

Se ha documentado también que, en algunos casos, la fluidez de la mezcla alcanzada por el empleo de reductores de agua puede prolongarse mediante la incorporación de retardadores del fraguado [98].

Se pueden destacar dos aspectos clave en el mecanismo de actuación del retardante [115]. El primero es la capacidad que tengan éstos para solubilizar más fácilmente a los iones Ca^{2+} y por ende influir en la concentración de sulfatos en el medio. El nivel de disolución de los iones Ca^{2+} puede marcar aceleración o retardo del fraguado en función del destino de los iones disueltos. El segundo aspecto importante a tener en cuenta es la capacidad de estos reguladores del fraguado de formar capas adheridas a la superficie de las fases anhidras, limitando la velocidad de hidratación, o bien porque el retardante interactúe directamente con la superficie o porque precipite la sal del retardante – de calcio o potasio -y se adhiera a la superficie.

La abundancia en bibliografía relativa a retardantes en cementos de bajas emisiones es notable, lo que permite establecer una lista de los aditivos empleados, específicamente en cementos ricos en aluminatos de calcio. Los cementos de bajo clínker, como se ha dicho en la introducción, se caracterizan por ser ricos en sulfoaluminatos de calcio, en aluminatos de calcio o alúmina. Todas estas fases presentan una cinética de hidratación muy rápida, por ello el uso de retardante se plantea como una opción para ofrecer una ventana de trabajo óptima para su trabajabilidad, y es precisamente la hidratación de estas fases la que se ve ralentizada por la acción de estos retardantes.

1.3.2.1 Compuestos hidroxílicos orgánicos

Son moléculas orgánicas formadas por al menos un grupo hidroxilo. Dentro de ellas podemos encontrar: azúcares, ácidos cítrico, tartárico o glucónico y sus sales. Éstos compuestos hidroxílicos son poderosos retardantes en cementos con alta cantidad de alúmina o de aluminatos cálcicos [1,115]. Ya, en 1960 Taplin apuntaba que los grupos hidroxicarboxílicos eran especies especialmente activas en el proceso de ralentización de fraguado [126]. Independientemente del retardante hidroxílico usado, en un cemento tipo CSA, el aditivo incide en la reacción de precipitación de la Etringita influyendo en la morfología de ésta [57].

En primer lugar, se procede a describir de forma singular el ácido cítrico por ser el retardante empleado en el capítulo 6. Posteriormente se describirán el resto de los retardantes encontrados en bibliografía, que forman parte del apartado 1.3.2.1, seguidos del bórax, el cual pertenece a la sección 1.3.2.2, y a continuación los otros que se incluyen en la sección 1.3.2.3.

Ácido cítrico

El ácido cítrico es un ácido tricarboxílico de seis carbonos con un grupo hidroxilo en su posición central. En la Figura 1.5 se muestra su estructura.

Ácido cítrico

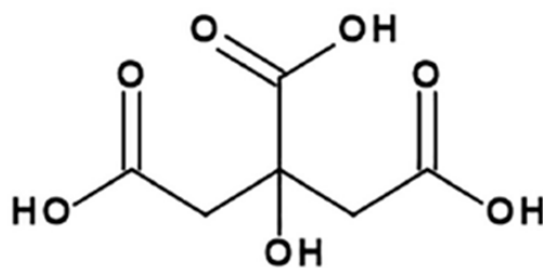


Figura 1.5. Estructura del ácido cítrico tomada de [127]. Se le ha añadido el nombre y la fórmula molecular.

El ácido cítrico es un retardante muy eficiente para incidir en el principio del proceso de hidratación inhibiendo la formación de etringita [128,129]. Su fortaleza como retardante reside en la gran capacidad que tiene para interactuar con las fases del cemento gracias a sus cuatro grupos funcionales nucleófilos que posee. La formulación usada puede ser también la de sus sales alcalinas. Los citratos, en general, se emplean con frecuencia en la industria para controlar el fraguado y endurecimiento del material [130]. El ácido cítrico retarda tanto el inicio como el final del proceso de fraguado, así como la extensión de este periodo en función del % en peso añadido [131]. En función del % en peso añadido se pueden comportar como retardante o como acelerantes; a saber, a concentraciones entorno a un 0.15 % en peso se comporta como retardante [132] y a % en peso inferiores al 0.1, se comporta como un acelerador [133]. Estos % en peso, los refiere la bibliografía para un cemento Portland, mientras que para un CSA o BCSA o BYF no se han encontrado datos en bibliografía, únicamente se refiere a dos aspectos: el primero es que por lo general los cementos de bajas emisiones requieren dosificaciones mayores que los PC y el segundo es que a mayor cantidad de sulfatos solubilizados, más cítrico debe añadirse [131]. Concentraciones más altas que 0.30 - 0.40 % en peso, puede derivar en una excesiva dilatación del proceso de fraguado y en la precipitación del citrato de calcio [130].

La forma en que ralentiza la cinética es por la vinculación de sus grupos funcionales con los iones calcio y aluminio de la superficie de grano. En este punto hay dos posibilidades, tal y como se citaba en la introducción, para describir el mecanismo por el cual se retrasa el proceso de fraguado:

- La primera posibilidad es inhibir el proceso de cristalización de los AFt [129]: los citratos quelantes forman complejos con los iones Ca^{2+} , Al^{3+} incluso Fe^{3+} [132]. Lo más mencionado en bibliografía son los iones Ca^{2+} de la superficie de los AFt, pudiéndose quelar el citrato a los granos de AFt y así, se evitaría el crecimiento del cristal en esa superficie bloqueando temporalmente la formación de nuevos hidratos, lo que afecta a la morfología de la etringita. En este punto es muy importante la concentración de estos iones en la solución de poro porque los complejos trivalentes por lo general son más

estables que los divalentes [132,134]. De hecho, hay autores que no creen que esta complejación sea capaz de aglutinar suficiente calcio como para producir cambios significativos en la tasa de cristalización y hablan de cambios en la solubilidad de los iones Ca^{2+} en disolución que alteran la propensión a cristalizar [131]. En cuanto a la morfología de los AFt se pueden formar cristales cortos de AFt ya que los nutrientes de alrededor están quelados, o que se bloquee el crecimiento de las caras terminales de las agujas de AFt porque el agente quelante se haya incorporado al cristal al seguir unido al calcio [129]. También hay estudios en los que se ha corroborado la posibilidad de sustitución de los sulfatos por citratos [130] aunque cinéticamente no está favorecido. Cabe destacar que, a pesar de lo descrito, por lo general, lo más observado en retardantes con ácidos carboxílicos es que éstos no afectan a la morfología del cristal de etringita, lo cual se asocia a la posición que tienen los iones Ca^{2+} dentro de la estructura de los AFt: rodeados por hidroxilos y agua cargada negativamente que repele a los carboxilatos [129]. En estos casos en lo que se habla de adsorción del citrato, la sorción es mayor a valores de pH más bajos y concentraciones de calcio más altas [130].

- La segunda posibilidad es por la ralentización del proceso de hidratación de las fases anhidras; según Cheung J. [115] es por la formación de un complejo de citrato potásico que precipitaría y se adsorbería en la superficie de las fases anhidras, limitando la disolución de los mismo. Möschler habla de iones $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ que han sido adsorbidos o precipitados en forma de K-citrato [132]. Bajo la premisa de esta forma de actuar del cítrico/citrato, hay constancia de que desaparece rápidamente de la disolución de poro [132], lo que constata que el citrato se retira del medio. El citrato puede formar complejos mononucleares tridentados superficiales con óxidos metálicos [135]. La formación de bidentados o multidentados mononucleares superficiales provoca un aumento de la disolución de sólidos, especialmente a $\text{pH} \leq 7$, rango bastante alejado de los pH alcalinos de los cementos. La inhibición de la disolución se produce porque la formación de complejos de citratos superficiales actúa como una barrera ralentizando la disolución del cristal sobre el que están adsorbidos. En el caso del cemento BCSA del capítulo 6, la presencia de K_2O en la composición inicial del cemento es muy baja, ver Tabla 6.1, además se observa por otros experimentos que no todo el K_2O presente en el clínker será disuelto en la solución de poro [132]. Por esta razón se opta por la ralentización en la cristalización del AFt como mecanismo del ácido cítrico con el BCSA de esta Tesis. Otros autores constatan la retirada del cítrico en las primeras horas hablando de formación de complejo [136].

A pesar del fuerte efecto retardante, la principal ruta de hidratación en cementos ricos en sulfoaluminatos de calcio se mantiene, es decir, el retardo no provoca que precipiten otras fases hidratadas que no sean de sulfoaluminatos: la etringita es siempre el principal producto de hidratación en las primeras edades de hidratación [57]. Esto sugiere que el citrato es retirado de la disolución al precipitar los AFt y AFm [130]. Además, la bibliografía apunta que la retirada de citrato del medio ocurre en las primeras horas [130,132] y conlleva un posterior aumento del

grado de hidratación casi igual al mismo sistema ensayado sin retardante. Se espera que la sorción de citrato sea mayor a valores de pH más bajos y concentraciones de calcio más altas [130].

En general, para cementos CSA el aumento del contenido de anhidrita del cemento redujo la eficacia del retardante y altera la microestructura del ligante endurecido, reduciendo la resistencia a la compresión, mientras que en cementos CSA con menor porcentaje en peso de sulfatos, a porcentajes en peso de ácido cítrico ≤ 2 , el retardante no afecta a las resistencias [131].

Como ya se ha señalado la fracción de sulfatos solubles en el medio es determinante para justificar el efecto del retardante pues, como la reacción de hidratación que domina estos cementos de bajas emisiones es la hidratación de la ye'elimita junto con una fuente de sulfatos para dar etringita, la disolución de las fases portadores de azufre es el paso limitante para el comienzo del proceso de hidratación [131], de ahí que en cementos con mayor contenido en sulfatos, la hidratación de fases anhidras y precipitación de hidratos se dé antes, lo que deriva en la retirada del retardante del medio en un menor tiempo. Por ende, en estos cementos el máximo calor liberado es alcanzado a tiempos inferiores. Por terminar de señalar lo relativo a este tema en bibliografía, señalar, que a su vez lo descrito con relación a la concentración de sulfatos en el medio está claramente marcado por el tipo de sulfato; puesto, por ejemplo, la basanita se disuelve más rápidamente que la anhidrita [131].

Mención especial merece la aplicación que tiene el ácido cítrico junto con los llamados compuestos orgánicos de bajo peso molecular en el almacenamiento de residuos nucleares [130]. El ácido cítrico tiene en estos casos una doble función: la correspondiente según la cantidad de cítrico añadida y por otro lado la función de descontaminar y separar, pues el citrato forma complejos estables con los radionucleidos de baja y media actividad lo que permite dicha finalidad [130].

Otros retardantes hidroxílicos orgánicos

A continuación, se exponen otros retardantes hidroxílicos que cita la bibliografía, excluyendo el ácido cítrico que ya ha sido descrito. De forma más específica:

- Gluconato de sodio $C_6H_{11}NaO_7$. Esta sal orgánica retrasa la hidratación por formación de un hidrato que margina temporalmente la disolución de los aluminatos al mismo tiempo que inhibe la precipitación y formación de fases hidratadas [57]. En un retardante muy eficiente para el principio del proceso de hidratación [137] pues a las 2 - 3 horas el gluconato deja de incidir en la velocidad de hidratación y a las 4 horas ya se detecta precipitación de etringita [57]. Merece la pena mencionar, que su mecanismo de actuación no se ve interferido por la fuente de sulfato puesta en el medio [129]. La ralentización del proceso de hidratación vía complejo deriva a una morfología característica en la etringita precipitada, pues los ligandos afectan a la capacidad de nuclear de la etringita produciendo, por un lado: cristales más cortos y menos abundantes pues parte de los nutrientes están bloqueados por los ligandos y/o de nuevo agujas más cortas porque el cristal haya crecido por las caras no queladas porque los ligandos hayan pasado a formar parte del cristal [129].

- Tartrato de sodio y potasio. El ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) es un conocido ligando que tiene la capacidad de quelar a los iones Ca^{2+} dando lugar a un complejo insoluble en agua [57]. Hay autores que incluyen también el Al^{3+} y orientan el efecto de estos complejos en la influencia de nuclear y crecer de las fases que contienen estos iones. [129]. De hecho, es el efecto convergente de ambos lo que deriva en la siguiente propuesta de mecanismo: por un lado, a $pH > 11.5$ el complejo formado por el ácido tartárico y los iones Al^{3+} se disocian quedando en disolución los ligando y los $Al(OH)_4^-$ [138]. El calcio de las superficies de los granos es disuelto por los tartratos dejando disponibles iones de aluminio. Como el tartrato de calcio es insolubles, éstos formarían una capa que recubriría los granos impidiendo la disolución. Este mecanismo fue propuesto por Bishop y Barron para C_3A [125], que podría ser aplicable a las fases ricas en aluminatos e iones calcio como la ye'elimita de un BYF. Por otro lado, como otros autores, [129], observaron que el tartrato inhibe la formación de etringita al adsorberse en su superficie el tartrato gracias a la interacción de las cargas negativas de los hidroxilos y los abundantes iones calcio de la superficie de los AFt, se inhibe tanto la formación como el crecimiento de la misma. Por tanto, se puede decir que el tartrato retrasa la hidratación por formación de un hidrato que inhibe parcialmente la hidratación de la ye'elimita y anhídrita y la posterior formación de AFt, concretamente, hasta las primeras 8 horas de hidratación que es cuando comienza a precipitar etringita, a pesar de que a las 4 horas ya no se detecte tartrato en el medio [57]. Al igual que con el gluconato, la fuente de sulfatos no interfiere en el mecanismo de actuación. La etringita precipitada al usar tartratos presenta las mismas características que se han descrito para el gluconato.
- Azúcares. Están ampliamente reconocidos como uno de los inhibidores de la hidratación más eficaces especialmente en climas cálidos y en pozos de petróleo profundos calentados geotérmicamente [129]. Éstos, son potentes retardantes cuando se añaden en cantidades $\leq 1\%$ en peso, pues ratios superiores corroen el hormigón [139]. El mecanismo que justifica este comportamiento no está claro en bibliografía [1,57,139]. Por lo general, se plantea que la capacidad de los azúcares para incidir en la formación de precipitados hidratados reside en sus grupos hidroxilos que pueden formar complejos con los iones Ca^{2+} , y posiblemente con los Al^{3+} [129] a través de la deprotonación de los mismos, formando así potentes iones con capacidad de retener a los cationes que haya en el medio. Además, los protones liberados al medio pueden reducir el pH de la solución por debajo del intervalo de estabilidad del pH de la etringita, incidiendo de nuevo en la ralentización de la reacción que gobierna el principio del proceso de hidratación [129]. Dentro de este grupo destaca la sacarosa, disacárido de la fructosa y glucosa [115].
- Derivados del ácido acético [72]. Derivados del ácido acético (CH_3COOH) a base de sustituciones por un halógeno, grupo metilo o grupo hidroxilo son aditivos empleados para controlar el proceso de hidratación en cementos de aluminato de calcio. Todas estas sustituciones alteran la fuerza del ácido y por ende su potencial de interacción con el cemento, lo que se traduce en cambios en los tiempos del fraguado.

1.3.2.2 Bórax

El nombre de bórax responde a la forma abreviada del tetraborato sódico decahidrato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), es un sólido cristalino e incoloro a temperatura ambiente. En la Figura 1.6 se muestra su estructura.

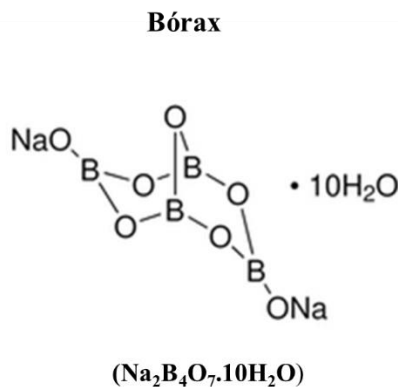


Figura 1.6. Estructura del bórax tomada de Sigma Aldrich [140]. A la imagen se le han añadido las 10 moléculas de agua, el nombre y la fórmula molecular.

Cuando se habla de bórax como retardante, el objetivo es poner en el medio una determinada concentración de B_2O_3 , pero también se emplea el ácido, como se detalla a continuación. Ambos actúan de igual forma: retardar la hidratación de los aluminatos por bajada de pH [141] debido a la presencia de iones tetrahidroxoboratos: $\text{B}(\text{OH})_4^-$ [57], pues como se tiene que garantizar la electroneutralidad en la disolución de poro, es necesario que disminuya el pH para neutralizar hidroxilos.

El proceso de hidratación del bórax y su reactividad en sistemas cementosos es el siguiente:

El tetraborato sódico decahidrato es una base débil, pues en medio acuoso, tras la disolución de la sal, se forman iones tetraboratos, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, por la Reacción 12, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$, y posteriormente se hidrolizan y forman el ácido bórico, H_3BO_3 por formación del Equilibrio 13, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{OH}^-$, mostrando así el carácter básico del bórax. El ácido bórico se caracteriza por ser un ácido débil y por ende parcialmente disociado.

Cuando el bórax es añadido a sistemas cementosos interacciona con los iones de la disolución provocando una bajada de pH. Como es bien sabido el pH de los sistemas cementosos es alcalino, rico en OH^- , Ca^{2+} y otros metales alcalinos. Cuando parte del ácido bórico formado por el Equilibrio 13 se disuelve, consume iones hidroxilo, lo que deriva en la formación de iones tetrahidroxoborato, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ por el Equilibrio 14, $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{B}(\text{OH})_4^-$, disminuyendo así pH de la disolución de poro.

Existen otras dos posibilidades por la cual el pH del medio puede disminuir cuando es disuelto el bórax:

- Los iones tetraboratos pueden formar complejos con los iones Ca^{2+} dando lugar a especies menos solubles y, por tanto, impidiendo parcialmente la hidrólisis del Equilibrio 13.

- El Equilibrio 13 en sistemas cementosos actúa como disolución reguladora, pues en ambientes fuertemente alcalinos, la alta concentración de OH^- (producida por CH, gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$, iones álcalis...) desplaza el equilibrio hacia los reactivos, lo que permite la formación de más iones tetraboratos disponibles para formar complejos.

El bórax es un aditivo empleado para retardar cementos tipo CSA [142] siendo el segundo mejor por detrás del ácido cítrico [143]. Como se ha mencionado ya, retrasa la hidratación. De los aluminatos, como la ye'elimita, hasta cierto punto, debido a la bajada de pH [57]. La disolución del bórax en el medio disminuye el pH, lo que en primera instancia ralentiza la disolución de la ye'elimita. En bibliografía se recoge que hay otro factor adicional en el bórax que contribuye a baja el pH: la retirada de iones Na^+ del medio mediante la precipitación de dos hidratos de boro. Por un lado, Ulexita [57,142], portadora de iones Na^+ y Ca^{2+} , de la cual no se da fórmula estequiométrica por su bajo grado de cristalinidad, y por otro Inyonita $\text{Ca}(\text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7) \cdot (\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [57]. A medida que los equilibrios de disolución de iones alcalinos se desplazan hacia la derecha, la concentración en disolución es ésta es mayor $-\text{Ca}^{2+}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ y $(\text{SiO}_4)^{4-}$ por lo que el pH está inversamente relacionado con la concentración de boro en disolución. La concentración de boro va disminuyendo entorno a las primera 24h [57] y se empieza a retirar del medio precipitando con las fases amorfas y posteriormente en AFt y AFm [141]; donde, en estos casos, lo que ocurre son sustituciones parciales de los sulfatos por boratos [129]. En la medida en la que el boro comienza a precipitar en las fases amorfas, el pH aumenta y comienza la precipitación masiva de Etringita y gel AH_3 . Ni la fuente de sulfato [57], ni la fuente de boro [141] interfiere en el mecanismo de actuación del retardante. Es precisamente el solapamiento de las dos reacciones de precipitación de AFt y AFm lo que se traduce en un aumento posterior de las resistencias [141].

El bórax es un aditivo empleado también para retardar cementos tipo CSA [142] siendo el segundo mejor por detrás del ácido cítrico [143].

1.3.2.3 Otros

- **Aditivos estabilizadores de la hidratación:** son aditivos empleados en la industria cementera para prolongar los tiempos de fraguados en el transporte del hormigón premezclado e incluso recuperar el material cuando no ha sido empleado [98].
- **Sales de cloro.** Las sales cloradas son, normalmente, potentes acelerantes. Dichas sales en cementos Portland se comportan siempre como tales, pero en cementos CSA las sales cloradas pueden ser retardantes en función de la temperatura y dosificación [1,144]. Pero como toda sal clorada, debe tenerse en cuenta las limitaciones en contenido de cloruro que exhibe cada hormigón, de cara a prevenir la corrosión de su armadura.
- **Fosfonatos.** Son inhibidores selectivos de la etringita. Son macrociclos de compuestos organofosfonatos diseñados para evitar la cristalización de la etringita [145,146]. Estos fosfonatos tienen la finalidad de producir sustituciones isomórficas en la red del cristal de Etringita nucleada inhibiendo así su crecimiento.

1.3.3 Superplastificante a base de policarboxilato

El superplastificante (SP) es un aditivo que se emplea con mucha frecuencia en la industria de la construcción. El SP empleado en esta Tesis es base de policarboxilato de éter (PCE), en cuya dosificación contiene además antiespumante. Los SP a base de PCE se inventaron en 1981 y su uso se extendió rápidamente porque presentaban unas ventajas muy notorias en comparación con otros, por ejemplo, sobre los de base de melamina, naftalenos o lignosulfonatos [147]. De hecho, hay autores que los presentan como el invento más influyente en la tecnología de hormigones en las últimas décadas [148]. Concretamente, este tipo de SP permite bajar la cantidad de agua que se añade manteniendo la dispersión de las partículas de cemento.

El SP de PCE consta, principalmente de una espina dorsal (o cadena principal) donde se encuentran los grupos de anclaje, negativamente cargados (grupos carboxílicos), y de cadenas laterales (formada por polietileno o mezcla de polietileno/polipropileno [148]) unidas a la espina dorsal [147]. La combinación de estos tres parámetros, es decir, la química funcional de su grupo de anclaje, la cadena principal, la cadena lateral, el peso molecular y la arquitectura molecular permite tener una amplia variedad de SP cada uno con diferentes aplicaciones [147]. Así, los SP de PCE con: i) baja densidad de carga, presentan una dispersión inicial deficiente pero una buena retención del “slump”, ii) aquellos con alta densidad de carga se adsorben mejor sobre la superficie de las partículas de cemento, lo que proporciona una buena dispersión inicial, pero una peor retención del “slump” peor. iii) aquellos con cadenas laterales largas presentan una mayor retención del slump; iv) un peso molecular elevado produce materiales altamente fluidos, y v) los que presentan cadenas principales cortas, cadenas laterales largas y alta densidad de carga exhiben una capacidad de superdispersión [147].

En la Figura 1.7 se muestran las distintas partes de un SP a base de PCE:

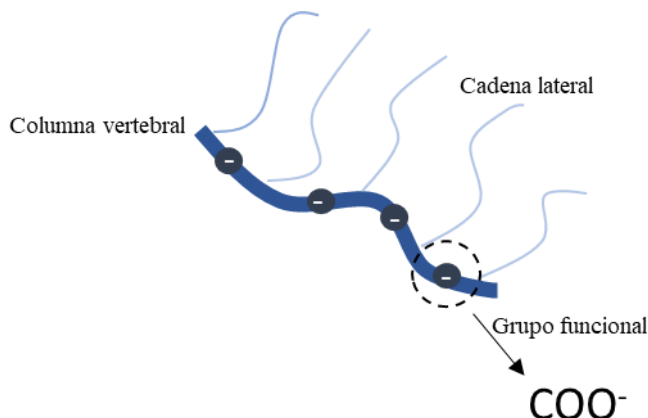


Figura 1.7. Representación de un SP a base de PCE en forma de peine. [Elaboración propia].

El mecanismo de interacción de SP con el cemento, es fundamentalmente de naturaleza estérica, gracias a la cual se garantiza la repulsión entre partículas debido a las cadenas laterales poliméricas. De hecho, en un medio con tanta carga, como es un cemento disuelto en agua, la repulsión que se da entre partículas puede considerarse mayoritariamente estérica. Concretamente, lo que ocurre es que el SP se adsorbe en la superficie y se induce una repulsión entre ellas, dando lugar a una estabilización estérica. Si la adsorción del SP por parte de las

partículas no es adecuada, es decir: o el espesor de la capa de SP adsorbida por la partícula no tiene la densidad adecuada o la adsorción no es lo suficientemente fuerte como para vencer las fuerzas de Van der Waals entre partículas, se produce la atracción entre partículas por floculación. En la Figura 1.8 se representa un esquema de adsorción sobre las partículas de cemento.

La forma en que se adsorbe en SP a las partículas de cemento es debido a los aniones [149,150]: los aniones COO^- interactúan con la superficie cargada positivamente del cemento que está hidratando, especialmente C_3A y la etringita [151,152]. Se puede decir que es una adsorción selectiva y que por ello es tan eficiente la adición de un SP para un rendimiento tan bueno [148]. La capacidad de adsorción del SP sucede también a través de cationes calcio.

En general un SP en un cemento Portland retarda la reacción de hidratación de los aluminatos y silicatos. La explicación viene por tres posibles mecanismos [152], no excluyentes:

- i) La retirada del medio de los iones Ca^{2+} altera el balance iónico en disolución que se traduce en la ralentización del proceso de hidratación de silicatos y aluminatos.
- ii) También se propone que dicha ralentización está influida por la adsorción del SP en el núcleo de la fase hidratada que está creciendo, provocando retraso en el crecimiento del cristal.
- iii) La adsorción del SP a las partículas en suspensión, es decir, fases anhidras inhibe la disolución.

La importancia de la compatibilidad [153], así como la influencia de la dosificación del SP a base de policarboxilato de éter que se añade al cemento para influir en los tiempos de fraguado y el comportamiento reológico está ampliamente documentada en diferentes tipos de cementos [153,154].

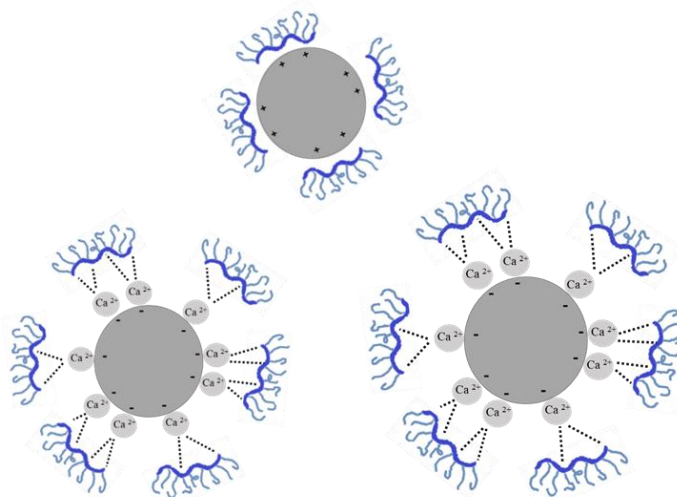


Figura 1.8 Representación de la adsorción del SP en la superficie de las partículas de cemento anhidro (esferas grises). [Elaboración propia].

Existen otro tipo de SP ensayados en cementos tipo BYF que son los lignosulfonatos (LS) [155]. Estos modifican el grado de hidratación de forma proporcional al % en peso añadido, documentándose dichos tiempos a través de la modificación de los periodos de inducción en calorimetrías y por la velocidad de precipitación de la etringita. Es decir, aunque % en peso de LS se incrementen, no se alcanza una dosis crítica que revierta el papel retardante que ofrece la correcta dispersión de las partículas por el efecto del LS.

Mención especial merece la competencia de adsorción cuando se añade un retardante junto con un SP [156]: cuando varios aditivos están presentes, las moléculas con menor densidad de carga aniónica serán adsorbidas solo si, después de que se haya producido la adsorción del que tiene mayor densidad de carga aniónica, existe en el en la superficie de adsorción cationes disponibles.

Otros agentes que alteran las propiedades reológicas son los polisacáridos de gran peso molecular [115].

2. Materiales, técnicas de preparación y caracterización

En esta sección se van a describir los cementos y los materiales empleados en las muestras, así como la preparación y su caracterización.

2.1 Materiales

2.1.1 Cementos

El primer cemento empleado en esta Tesis ha sido un cemento tipo BYF, tanto estándar (St-BYF) como activado (B-BYF). Ambos se sintetizaron en el laboratorio (2 kg de cada material). La expectativa es que el clínker tuviera un 50 % p de C_2S , 30 % p de $C_4A_3\bar{S}$ y 20 % p de C_4AF , donde la belita estabilizada fuera el polimorfo β - C_2S en el St-BYF y el polimorfo α'_H - C_2S en el B-BYF. Para obtener los clínteres correspondientes, se mezclaron 59 % p de caliza, 9 % p de caolín, 17 % p bauxita, 8 % p de yeso y 7 % p de corrector de sílice. Para el caso de B-BYF se añadió bórax al clínker, 2 % p expresado como B_2O_3 , para estabilizar el polimorfo α'_H - C_2S . Ambas mezclas se clinkerizaron a 900 °C durante 30 min, calentando a 5 °C/min hasta llegar a 1350 °C donde se mantuvieron 30 min. Los 2 kg de cada material se agruparon en lotes de 6 pellets de ~ 40 g, tal y como se detalla en [46]. Para obtener el cemento, se añadió 10 % p de anhidrita, respecto al clínker, lo cual se obtuvo por calentamiento de yeso comercial como se describe en [46]. En la Tabla 2.1 se muestra la composición química (obtenida por FRX) de ambos clínteres. El cemento BCSA es un cemento de origen comercial proporcionado por CTS Cement Manufacturing Corporation, (California, EE. UU), que únicamente se comercializa a hormigoneros. La composición elemental se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición elemental, expresada en porcentaje en peso de óxido, de los clínteres St-BYF y B-BYF y del cemento BCSA, obtenidas por FRX.

	Clínker St-BYF	Clínker B-BYF	Cemento BCSA
CaO	51.8	51.7	50.1
Al ₂ O ₃	18.6	16.6	14.9
SiO ₂	17.0	15.1	14.3
Fe ₂ O ₃	6.4	6.0	0.9
SO ₃	3.5	5.3	14.1
MgO	1.0	1.0	1.8
TiO ₂	0.6	0.5	0.7
K ₂ O	0.3	0.3	0.6
B ₂ O ₂	-	2.0 [#]	-
Na ₂ O	-	0.9 [#]	0.1
SrO	-	-	0.2
P ₂ O ₅	-	-	0.1
As ₂ O ₃	-	-	0.1
ZrO ₂	-	-	0.1
Otros	-	-	0.1
LoI	0.8	0.6	1.9

[#] Valores nominales añadidos como bórax.

2.1.2 Aditivos

En esta sección se enumeran los aditivos añadidos a pastas y morteros. Se han empleado dos tipos: i) superplastificante, cuyo objetivo es disminuir la viscosidad aumentando la fluidez y la homogeneidad de pastas y morteros, además lo que conlleva a la mejora en la trabajabilidad y propiedades de los materiales, (algunos superplastificantes, como son los basados en policarboxilatos, también retardan la hidratación) y ii) acelerantes, aquellos destinados específicamente a la mejora de resistencias mecánicas a través de la alteración cinética de las reacciones de hidratación.

Junto con el aditivo, entre paréntesis se aporta el número CAS.

Superplastificante (SP): Floadis 1623 de base policarboxilato de éter con un 25 % en peso de materia activa proporcionado por Adex Polymer S.L. (Madrid, España), y también contiene antiespumante. La cantidad de SP que se añade a la pasta o al mortero está siempre referida al peso al cemento seco, y el porcentaje mostrado en la tesis corresponde a la cantidad de materia activa de SP. El agua que se añade con el SP se ha tenido en cuenta en el cómputo total para la relación agua-cemento. En el apartado 8.1 hay más detalles del proceso de manipulación de éste con las pastas y morteros. Este aditivo fue empleado con las dos familias BYF.

Acelerantes: i) bórax (CAS: 1330-43-4) de VWR, ii) TIPA (CAS: 122-20-3) con una pureza del 98 %p de marca Acros Organics y iii) CaCl_2 (CAS: 10043-52-4) de 96.3 %p pureza de marca FlukaTM. Todos ellos son añadidos referidos al peso del cemento. Para más detalles sobre el protocolo empleado en el proceso de adición de éstos al cemento se puede consultar la sección 8.2 y 8.3. del Anexo I. Estos aditivos fueron empleados únicamente con la familia B-BYF.

Retardantes: ácido cítrico (CAS: 77-92-9) de marca Sigma-Aldrich. Este retardante fue empleado con el BCSA. El porcentaje en peso de retardante añadido a la pasta se refiere siempre al peso del cemento seco. El ácido cítrico se añade al cemento, previamente, disuelto en agua.

2.1.3 Otros materiales

Cuarzo (estándar interno): SiO_2 (14808-60-7) de 99.5% de pureza (AlfaAesar) con un tamaño inferior a 10 μm .

Arena: la arena empleada para la preparación de morteros fue arena estandarizada CEN EN196-1.

2.2 Técnicas de caracterización y preparación de las muestras

En esta sección se van a exponer las técnicas empleadas en esta Tesis para caracterizar tanto cualitativa como cuantitativamente las muestras, así como las técnicas de preparación empleadas en pastas y morteros. En primer lugar, se desarrollan aquellas empleadas en las muestras anhidras y posteriormente las usadas en las muestras hidratadas.

2.2.1 Difracción láser (para medida del tamaño y distribución del tamaño de partícula)

Mediante difracción láser, se pretende conocer la distribución granulométrica (y el tamaño) de las partículas. Las muestras se analizaron en las instalaciones del SCAI y no se requiere preparación previa para realizar la medida. Las muestras se analizan en un equipo Mastersizer 3000, Malvern, UK. A partir de la medida de la distribución de tamaño de partícula se pueden obtener los resultados de $D_{v,10}$ $D_{v,50}$ $D_{v,90}$. Los valores presentados en esta memoria se analizaron usando teoría MIE [12] usando el Índice de Refracción y el coeficiente de absorción típico del cemento ($IR = 1.68$, $IA = 0.1$). Las medidas se obtuvieron en etanol con cámara de húmeda Hydro MV (donde se aplicó 10 minutos de ultrasonidos en la misma cámara previamente a la medida).

Se recomienda que la medida de tamaño de partícula se realice por más de una técnica. Asimismo, no sólo es importante el tamaño de partículas sino también la superficie específica de éstas.

2.2.2 Superficie Específica

La medida de la superficie de las partículas se ha realizado mediante dos métodos: i) medida de adsorción de N_2 a temperatura ambiente para obtener isothermas a bajas presiones parciales utilizando un equipo MICROMERITICS ASAP 202 y realizando el método **BET** (*Brunauer–Emmett–Teller*); ii) método **Blaine** (norma UNE-EN 196-6:2010), donde se mide la permeabilidad del aire a través de la muestra en polvo. Al interpretar los resultados, se tiene en cuenta que el área asociada a las micro fisuras internas y los poros abiertos presentes no se consideran en este método, por lo que los valores son de dos a tres veces inferiores a los del **BET**. No se necesita preparación previa de la muestra para la medida.

2.2.3 Densidad real (polvo)

Con el estudio de la densidad real se cierra, junto con las dos medidas anteriores, el bloque de características físicas a considerar del material.

Las muestras se midieron en el SCAI, en un Picnómetro de Helio (Accupyc II 1340 Pycnometer, Micromeritics) cuyas características son: temperatura ambiente, 19.5 Psi de He y cámara de 10 cm^3 . Capacidad del picnómetro: entre 2 y 5 g de material. No se requiere preparación previa de la muestra para realizar la medida.

2.2.4 FRX

En el estudio de Fluorescencia de Rayos X se arroja información sobre la composición elemental de la muestra, pues se determina el porcentaje en peso de cada uno de los elementos u óxidos que constituyen el polvo seco.

Para la realización del ensayo se seca previamente la muestra a 105 °C durante 2 horas. Posteriormente se pesa aproximadamente 0.8 g de muestra, 8 g de fundente (mezcla de LiB_4O_7 66.67 %, $LiBO_2$ 32.83 %, $LiBr$ 0.5 %) y se moldea una perla mediante fusión utilizando una perladora (modelo Katanax X600 de la marca Spex Sample Prep). El quipo empleado para realizar

la medida es PERFORM'X secuencial, pertenece a la casa THERMO. Las características del equipo son: dos detectores (SC y FPC), ánodo de Rh (tubo de rayos X), goniómetro constituido por 4 colimadores, 5 cristales, los cuales tienen la función de medir desde el Be hasta del Am, y automuestreador de diferentes diámetros. Además, el equipo determina el LOI por la pesada de una muestra seca y calcinada en mufla a 950 °C durante 2 h. La medida se realiza en las instalaciones del SCAI.

2.2.5 DRX

Con el estudio de Difracción de Rayos X, en combinación con el método de Rietveld, se obtiene información de la composición mineralógica de un material. En base a esta técnica se pueden identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes en el sistema. En esta Tesis, el estudio de DRX se ha llevado a cabo en las instalaciones del SCAI y en el sincrotrón ALBA (Barcelona, España), tanto en muestras anhidras como hidratadas.

En primer lugar, se desarrollará la técnica y los equipos, y posteriormente se explicará la preparación de las muestras.

DRXLP: Difracción de Rayos-X en Laboratorio de Polvo

Las muestras medidas por DRXLP se citan en esta Tesis como muestras *exsitu*, haciendo este término alusión a la toma de datos una vez se ha realizado la parada del proceso de hidratación.

Para las muestras del cemento **BYF**, se emplea un difractómetro de PANalytical X'Pert MPD PRO, con radiación monocromática de Cobre ($\text{Cu-K}\alpha_1$), $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y geometría $\theta/2\theta$ en reflexión. En el caso de las muestras **BCSA**, los difractogramas se generaron con un equipo D8 ADVANCE (Bruker AXS) con radiación de Molibdeno ($\text{Mo-K}\alpha_1$), $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ y geometría θ/θ en transmisión en muestra plana.

Los difractogramas de polvo fueron analizados mediante el método *Rietveld* con el programa GSAS-I [157]. Para ello se empleó una forma de pico que responde a la función de *pseudo-Voigt* con corrección de divergencia axial o anisotropía por la izquierda [158], [159]. De esta forma se pudo obtener el Análisis Cualitativo de Fases por el Método *Rietveld*. Los parámetros refinados en dicho cálculo fueron: cero del goniómetro, factor de escala de cada fase, fondo del difractograma, celda unidad, forma pico y orientación preferente (en caso de ser necesario). La descripción de las estructuras cristalinas que se han empleado en dicho análisis son las que se encuentran descritas en la Tabla 0.2, del apartado Nomenclatura, Acrónimos y Reacciones de esta Tesis y se han publicado en [160,161].

Para cuantificar indirectamente las fases amorfas y cristalinas no cuantificables (ACn) se empleó el método del estándar interno [162]; los detalles sobre la preparación de las muestras se describen en las siguientes secciones.

DRXSP: Difracción de Rayos-X de Sincrotrón de Polvo

Las muestras medidas en DRXSP se citan como muestras *insitu* haciendo este término referencia a la toma de datos durante el proceso hidratación.

Las muestras *insitu* fueron medidas en el Sincrotrón de Barcelona: ALBA, concretamente en la línea MSPD-BL04 [163]. La longitud de onda utilizada fue $\lambda = 0.61907$ (1) Å. Las condiciones empleadas se citan a continuación: la temperatura de la cabaña de medida fue de $22\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ para las muestras de BYF con aditivos y $26\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ para muestras de BCSA, detector MYTHEN y capilares girados a 20 rpm a 6 min por difractograma [rango de medida de 2 a 40 ° (2 θ) en tres posiciones del capilar que se sumaban, para mejorar la estadística].

Para el análisis de los difractogramas de polvo de sincrotrón se empleó el método *Rietveld* con el software GSAS-II [164]. Para ello se usaron los parámetros instrumentales que fueron determinados con un patrón de Silicio SRM 640e, medido en las mismas condiciones [22]. Las estructuras cristalinas usadas son las mismas que en el apartado anterior DRXLP, citadas en la Tabla 0.2.

Preparación muestras anhidras

En este apartado el objetivo principal, como se ha apuntado más arriba, es garantizar la homogeneidad de la muestra ya que es mezclada con un estándar interno (cuarzo), cuya cantidad es referida siempre al peso del cemento anhidro, y que en esta Tesis ha sido el cuarzo. También es necesario garantizar un tamaño de partícula adecuado para dicha técnica para tener “infinitas” partículas desorientadas al azar.

Para homogeneizar las muestras y asegurar un tamaño relativamente pequeño, aprox. 15 μm de tamaño medio, las muestras medidas por DRXLP o bien por DRXSP son molturadas en un mortero de ágata durante 15 min en el caso de las BYF, y en el caso de las muestras BCSA se emplea un molino de cilindros específico en la preparación de muestras para DRX con cuerpos molturadores de circonia, modelo XRD mill McCrone (Retsch). En el Anexo I se muestra el protocolo establecido para la molienda.

En el caso de las muestras medidas en Sincrotrón se rellena un capilar de vidrio de borosilicato de 0.7 mm de diámetro.

Preparación muestras hidratadas

Esta sección se divide en varios apartados, ya que cada pasta se prepara de una forma distinta según la técnica de caracterización. Al igual que en las muestras anhidras, el estándar interno (cuarzo) se añade siempre referido al peso del cemento anhidro, al igual que los aditivos. El agua que se emplea en todas las pastas es destilada.

En la Tabla 2.2 se muestran todas las pastas ensayadas en esta Tesis, así como el tipo de hidratación estudiada.

Tabla 2.2. Sumario de las pastas hidratadas y anhidras, tipo de hidratación estudiada y en caso de hidratación *exsitu* se especifican las edades estudiadas.

Pasta	Hidratación <i>insitu</i>	Hidratación <i>exsitu</i> (días)
St-BYF_wc04_03SP	-	Anhidro, 7, 28 y 120
St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃	-	Anhidro, 7, 28 y 120
St-BYF_wc05	-	Anhidro, 7, 28 y 120
St-BYF_wc6	-	Anhidro, 7, 28 y 120
B-BYF_wc04_04SP	X	Anhidro, 7, 28 y 120
B-BYF_wc05_03SP	-	Anhidro, 7, 28 y 120
B-BYF_wc06	-	Anhidro, 7, 28 y 120
B-BYF_wc04_04SP_2.0CaCl ₂	X	Anhidro, 7, 28 y 120
B-BYF_wc04_04SP_0.05TIPA	X	Anhidro, 7, 28 y 120
BCSA_wc050_02Ac_20°C	X	Anhidro, 1, 7, 36, y 61
BCSA_wc065_02Ac_20°C	-	Anhidro, 7, 28 y 67
BCSA_wc065_02Ac_40°C	-	Anhidro, 1, 7, 35 y 58

Ap_1: Pastas para DRXSP

La metodología empleada para cada cemento es diferente, ya que la cinética de hidratación que plantean los BYF y el BCSA son distintas.

Dentro de la familia BYF, las pastas estudiadas en Sincrotrón fueron las de la familia B-BYF: para estas pastas se planteó un estudio a edades tempranas usando distintivos aditivos y SP.

En estas pastas, se añade 12 % peso de estándar interno al cemento anhidro. En todas las muestras donde hubo que añadir aditivo -TIPA o CaCl₂- la relación agua/cemento que se selecciona es 0.40, aplicando el protocolo establecido en la sección 8.3. Como ya se ha comentado, estos aditivos se añadieron en disolución sobre la pasta recién preparada con agua (a una relación de agua/cemento igual a 0.35) y SP; posteriormente, se alcanza la relación agua/cemento de 0.40 al añadir el aditivo disuelto en la cantidad de agua correspondiente.

A continuación, en la Figura 2.1 se muestra un esquema con la metodología aplicada:

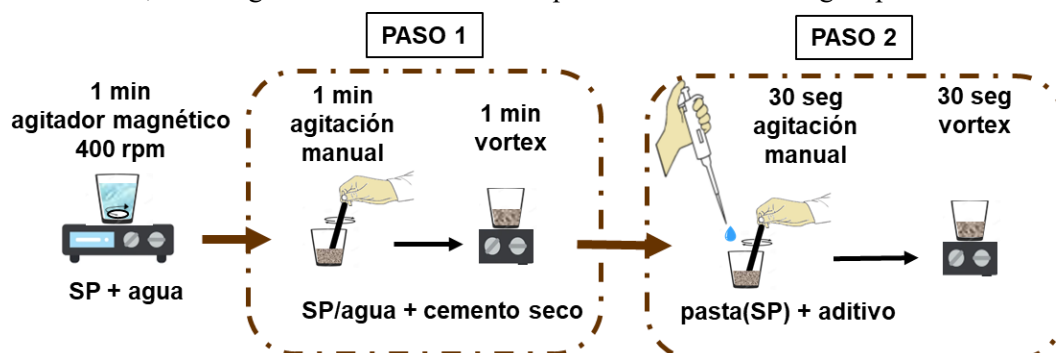


Figura 2.1. Metodología preparación de las pastas BYF con aditivos para toma de datos *insitu* en sincrotrón [elaboración propia].

Se mezcla en un mortero de ágata el estándar interno con el cemento anhidro durante 15 min. Por otro lado, se mezcla el SP y el agua según se especifica en la sección 8.1. A continuación, se vierte el agua que contiene el SP sobre la mezcla del cemento seco y estándar interno agitando un minuto manualmente con cucharilla y otro minuto en *vórtex*. Seguidamente, se añade la disolución del aditivo para finalizar con una agitación de 30 s manual y otros 30 s de *vórtex*. Una vez preparada la pasta, ésta es introducida en un capilar de 0.7 mm de diámetro con ayuda de una jeringa. El capilar es sellado con cera e introducido en el porta muestras del Sincrotrón.

Para las pastas BCSA que fueron estudiadas en Sincrotrón, se abordó el estudio de las primeras horas de hidratación del dicho cemento con ácido cítrico. Se añade un 30 % peso de patrón interno respecto al cemento anhidro y se mezcla durante 15 minutos en mortero de ágata. El proceso de preparación de la pasta consiste en añadir el agua (relación w/c 0.5) con el ácido cítrico disuelto en ella, al cemento con el estándar interno y mezclar con el agitador mecánico y la pala de pasta de triple hélice (ver Anexo I Figura 8.1). El tiempo y las velocidades se detallan a continuación: 90 s a 800 rpm, 30 s parada y 90 s a 800 rpm. Finalmente, la pasta se introduce en el capilar con jeringa y sellado con cera.

Ap_2: Pastas para DRXLP

Para el estudio de DRXLP con muestras BYF, se propone un estudio con distintas relaciones agua/cemento, 0.40, 0.50 y 0.60, y SP, por ello, se prepara el agua con el SP disuelto, teniendo en cuenta que en el cómputo final de la relación agua/cemento incluye el agua que lleva el SP.

Se añaden 20 g de cemento al agua y se agita con un agitador mecánico y pala de pasta de triple hélice (ver en Anexo I la Figura 8.1) según este protocolo: 90 s a 800 rpm, 30 s parada, 90 s a 800 rpm. Previamente, en estos gramos de agua se disuelve la cantidad de SP que corresponda, computando el agua de éste en la relación agua/cemento de la muestra. La pasta se vierte en moldes cilíndricos de PTFE, que se cierran herméticamente, y se hacen girar durante las primeras 24 h en una mesa giratoria cuyos rodillos rotan a 16 rpm. Estos cilindros se desmoldan y se introducen en un bote cerrado con agua destilada que se mantienen a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ser utilizados a las edades de hidratación seleccionadas.

Para detener el proceso de hidratación de la pasta, se tritura manualmente la muestra en un mortero de ágata; a continuación, el polvo de pasta se introduce en un filtro Whatman, donde se elimina el agua no enlazada con 3 lavados: dos de isopropanol y uno de dietiléter. La muestra parada se mezcla con un $\sim 20\%$ en peso de estándar interno mediante mortero de ágata durante 15 minutos.

Para las pastas BCSA, se plantea trabajar a dos temperaturas, $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y dos relaciones agua/cemento, 0.5 y 0.65, sin variar el porcentaje en peso de ácido cítrico añadido - 0.2 % en peso respecto al cemento anhidro - el cual se añade disuelto en agua. El procedimiento de preparación y parada de hidratación para estas muestras a ambas temperaturas es básicamente el mismo que en el Ap_1, pero con la precaución de que para el estudio a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, el material empleado en el proceso de preparación y curado debe estar previamente atemperado a esa

temperatura, para lo cual, todo los utensilios y materiales se introdujeron en una estufa a 40 °C las 24 horas previas.

Se debe destacar que, en todos los casos, desde el momento de la parada, las muestras son conservadas y transportadas en un desecador para garantizar la reproducibilidad de las medidas, tanto en difracción como en las posteriores técnicas aplicadas a la pasta parada.

2.2.6 ATD-ATG

El análisis térmico diferencial y gravimétrico aporta información acerca del calor absorbido y la masa perdida en cada reacción térmica asociada a la descomposición de las fases presentes en los materiales. Las pastas son preparadas como se describe en el Ap_2 de la sección 2.2.5.

Para realizar el análisis se empleó un equipo SDT-Q600 (TA instruments, New Castle, DE, EE.UU). Todas las muestras fueron medidas en un crisol de Pt abierto bajo flujo de aire.

En esta Tesis, con esta técnica, se persiguen dos objetivos:

- Cuantitativo: Determinación del agua libre, es decir, agua químicamente no combinada (FW). La forma de calcular el FW en las muestras de BCSA fue distinta a la de los BYF debido a que en la realización de esta Tesis se han ido optimizando/mejorando los procedimientos de análisis. En el Anexo I, apartado 8.6, se muestra con más detalle las diferencias entre ambos procesos.
- Análisis cualitativo: a través de la representación de la derivada del peso en función de la temperatura se pueden visibilizar cambios de pendientes que según la bibliografía [43,165,166], se pueden asociar a la presencia de determinadas fases, como se detallará a lo largo de los capítulos 4, 5 y 6.

A continuación, se detallan los grupos de señales, en función del rango de temperatura, más característicos para discriminar las señales de pérdida de peso por deshidratación y desidroxilación asociadas a las fases presentes en esta Tesis. Se pueden distinguir varios grupos de señales:

- Primer grupo: abarca desde los 0 °C hasta los 120 °C aproximadamente [12]. Se localizan pequeñas pérdidas de peso hasta alcanzar valores máximos de pérdida en torno a 100 °C, asociados a la pérdida de las 32 moléculas de agua de la etringita [167,168].
- Segundo grupo: abarca desde los 120 °C hasta los 220 °C. Señales asociadas a la deshidratación de las fases tipo AFm. En el caso que ocupa a los cementos BYF de esta Tesis, monosulfatos y stratlingita.
- Tercer grupo: en torno a los 250 °C. Descomposición del gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ [40].
- Cuarto grupo: en torno a las 300 °C. Descomposición de la katoita [40].

2.2.7 Pastas para calorimetría

La calorimetría se ha usado en esta Tesis para estudiar la cinética de hidratación de las pastas de cemento, pues la medida del calor liberado o absorbido por la muestra a lo largo del tiempo se puede asociar con la reacción de las fases anhidras y consecuente precipitación de hidratos. Esta técnica también permite optimizar la cantidad de aditivos a añadir a las pastas.

El calorímetro empleado es un calorímetro isotérmico con ocho canales: Activity Monitor de TA Instruments (New Castle, EE. UU). La referencia usada es agua [169]. A lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación se han empleado dos métodos para la toma de medidas en el calorímetro, lo que se justifica por la diferencia que existe en los procesos de hidratación de los cementos estudiados.

Método 1

Esta metodología es empleada para las muestras BYF sin aditivos y para St-BYF_B₂O₃. La línea base (30 min) se hace antes de introducir las referencias. Una vez que la muestra y la referencia están introducidas en el canal son necesarios 45 min para que el equipo se estabilice y empiecen a tomarse datos.

Método 2

Esta metodología se empleó para las pastas BYF con aditivos a 20 °C ± 1 y, en las pastas BCSA a 20 y 40 °C ± 1. Para el correcto desarrollo de este método, el equipo y el material deben estar a la misma temperatura durante 24 h: para 20 °C ± 1 basta con que éstos estén en la misma habitación que el calorímetro-pues el laboratorio se encuentra a 20 °C. Las referencias se introducen con varias horas de antelación para facilitar la estabilización del equipo, de tal forma que dicha línea (60 min), se hace una vez estén las referencias dentro. Una vez haya finalizado ésta, se procede a introducir la ampolla con la pasta dentro, e inmediatamente se recogen datos, evitando así los 45 min de estabilización que necesitaba el Método 1. equipo necesario para la preparación de la pasta, deben estar esas 24 h previas en una estufa a dicha temperatura, ver Figura 2.2.



Figura 2.2. Equipo y material usado en la preparación de pastas para calorimetría (dentro de la estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$).

El procedimiento general para preparar las pastas es similar para ambos métodos. Consiste en pesar 8 g del cemento anhidro, introducirlo en una jeringa de 20 ml, verter sobre el cemento seco el agua pesada -según la relación agua/cemento - y agitar 1 min con espátula y otro minuto en un *vórtex*; posteriormente se introducen 6 g de pasta en una ampolla de vidrio de 20 ml con la ayuda de una jeringa de 60 ml. A continuación, se sella la ampolla y se introduce en el calorímetro. Para las pastas BYF, el SP y los aditivos son añadidos como se describe en el Ap_2 de la sección 2.2.5. Para las pastas BCSA, el ácido cítrico se añade como se describe en la sección 2.2.5_Ap2. Para pastas BCSA a $40^{\circ}\text{C} \pm 1$, fue necesario realizar todos los pasos descritos en el interior de una estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, Figura 2.2.

2.2.8 Pastas para estudio reológico

Es importante el control de las propiedades fisicoquímicas de los materiales, como son las pastas de cemento, para asegurar la homogeneidad de los mismos, y así no perder prestaciones. Esto se puede abordar a través del estudio del comportamiento reológico. En esta Tesis se ha estudiado el efecto del contenido en superplastificante (y también de bórax) sobre el comportamiento reológico de las pastas de dos cementos diferentes.

La toma de datos se llevó a cabo en un viscosímetro rotacional Modelo VT550, Thermo Haake (Karlsruhe, Alemania), usando sensores de cilindros concéntricos perfilados de acero inoxidable, SV2P y MV2P.

Se realizaron dos tipos de medidas:

-Curvas de flujo a velocidad controlada: Previamente a la medida, las pastas se someten a un proceso de precizalla durante 30 segundos a 350 s^{-1} , y posteriormente se deja en reposo durante 5 segundos. A continuación, se comienza a medir, para lo que, se aumenta la velocidad de cizalla desde 2 a 350 s^{-1} , con un total de 12 segmentos, dejando 6 s a cada velocidad para la estabilización.

A continuación, la velocidad de cizalla se reduce de 350 a 2 s⁻¹, siguiendo los mismos tiempos de rampa que en la subida. Todas las pastas se midieron a los 8 min desde que se mezclaron el agua y el cemento anhidro.

-Medidas de viscosidad en función del tiempo: se realizaron a una velocidad de cizalla fija, de 5 s⁻¹, que es una velocidad suficientemente alta para obtener datos de manera reproducible, pero lo suficientemente baja como para no afectar demasiado en la estructura. La medida se comenzó inmediatamente después de haber finalizado la toma de datos para las curvas de flujo.

Las pastas se preparan como se describen en el Ap_2 de la sección 2.2.5.

2.2.9 Pastas para estudios de RMN

La Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos se ha aplicado en esta Tesis para la caracterización de pastas de cemento. Al ser una técnica que permite seleccionar el espín nuclear con determinados isótopos, en el caso de esta memoria ²⁷Al, ²⁹Si y ¹¹B, y tratarse de sistemas multifásicos complejos, resulta una técnica especialmente útil, ya que la resonancia de estos núcleos es sensible al ordenamiento estructural lo que aporta información tanto de fases cristalinas como amorfas.

Los espectros se registraron en los equipos del SCAI. Tanto los espectros de ²⁹Si como los de ²⁷Al y ¹¹B se tomaron a temperatura ambiente en un espectrómetro de RMN de la casa Bruker, modelo AVIII HD 600 (Karlsruhe, Alemania). Las condiciones empleadas fueron las siguientes: para los de ²⁹Si se utilizó una sonda DVT de 2.5 mm de triple resonancia movida por rotores de circona a una velocidad de giro a de 15 kHz, intensidad de campo de 14.1 T a 119.8 MHz y de referencia se empleó una disolución externa de tetrametilsilano. Para ²⁹Si los experimentos se realizan con desacoplamiento de protón aplicando un pulso único de excitación $\pi/2$ de 5 μ s, 30 s de relajación y 10800 barridos. Para los espectros de ²⁷Al se empleó una frecuencia de 156.4 MHz, los rotores trabajaron a una velocidad de 20 kHz y la disolución de referencia fue nitrato de aluminio 1 M. Para ²⁷Al los experimentos se realizan con y sin desacoplamiento de protón aplicando un pulso único de excitación $\pi/12$ de 1 μ s, 5 s de relajación y 2000 barridos. Para los espectros de ¹¹B se configuró una velocidad de giro de la sonda a 10 kHz. El campo magnético que se empleó fue de 14.1 T con una frecuencia de resonancia de 192.53 MHz. Los espectros se registraron sin desacoplamiento de protón con un pulso de excitación de 0.4 μ s y 1 s de relajación y sin. 5000 es el número de barridos totales aplicados. La disolución de referencia empleada fue H₃BO₃.

Para las pastas BYF, se analizaron espectros provenientes de ²⁷Al y ²⁹Si, tanto con desacople de protón (*Hpdec*) como sin él (*one pulse*). El Software empleado para la representación de los patrones y cálculos de área fue **Origin**. Para algunas pastas B-BYF se analizaron espectros provenientes de ¹¹B de forma directa (*one pulse*). Para las pastas BCSA, se analizaron espectros provenientes ²⁷Al y ²⁹Si mediante el Software **DMFIT**; los picos asociados a la etringita se describieron mediante una función que combina *Lorentziana* y *Gausiana*, mientras que la ye'elimita y a las fases amorfas se describieron por el modelo Czjzek. Las medidas se tomaron sin desacople de protón (*one pulse*) [170,171] para ²⁷Al y con desacople de protón para ²⁹Si.

El proceso general de preparación de las pastas para medidas de Resonancia Magnética Nuclear en sólido se realiza siguiendo el procedimiento del Ap_2 de la sección 2.2.5. Excepcionalmente, las pastas BYF con TIPA y CaCl_2 , se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en el Ap_1 de la misma sección.

2.2.10 Preparación de morteros

En este apartado se describe la técnica empleada para la preparación de morteros para medir las resistencias mecánicas (UNE-EN196-1).

En todos los casos, se emplea arena estandarizada en relación cemento/arena 1:3 y con agua destilada. En los morteros BYF, con SP y/o aditivos, la cantidad de ambos fue referida al peso del cemento.

En la tabla 2.3 se muestran los morteros preparados en esta Tesis, así como los ensayos realizados que posteriormente se expondrán.

Tabla 2.3. Sumario de los morteros preparados en esta Tesis y los ensayos realizados con los mismos.

Morteros*	Días de curado
St-BYF_wc04_03SP	7, 28 y 120
St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃	7, 28 y 120
St-BYF_wc05	7, 28 y 120
St-BYF_wc6	7, 28 y 120
B-BYF_wc04_04SP	7, 28 y 120
B-BYF_wc05_03SP	7, 28 y 120
B-BYF_wc06	7, 28 y 120
B-BYF_wc04_04SP_0.05TIPA	1
B-BYF_wc04_04SP_2.0CaCl ₂	1

* Morteros cúbicos de 3 x 3 x 3 cm³

Morteros para resistencias mecánicas

Se prepararon morteros cúbicos de 3 x 3 x 3 cm³. Todos los morteros pasaron las primeras 24 h de curado en una cámara de humedad relativa al 99 % y a 20 °C ± 1 °C. A las 24 h se desmoldaron, y se sumergieron en agua del grifo y se conservaron en una cámara a 20 ± 1 °C esperando a los ensayos mecánicos a las edades escogidas. Las resistencias mecánicas se calcularon teniendo en cuenta la fuerza aplicada y la superficie en cada tipo de mortero. Los valores de las resistencias dadas en esta Tesis son el resultado de aplicar un factor de corrección (1,78) para compararlos con los valores obtenidos con prismas estándar, 4 x 4 x 16 cm³. Para más información consultar la sección 8.4.

En la preparación de estos morteros había un condicionante que marcó la metodología: la poca cantidad de cemento disponible, por ello se prepararon morteros cúbicos de 3 x 3 x 3 cm³. Para el amasado se usó: agitador mecánico (RW20, IKA) con pala de morteros -ver Figura 8.1- y recipiente de acero inoxidable de 5 l de capacidad. La adición del SP y/o acelerantes y agitación de éstos se realiza añadiendo los aditivos por separado, como se describe en la preparación de las

pastas BYF, Ap_1 de la sección 2.2.5. Para una descripción más detallada se puede consultar la sección 8.4.

Los ensayos de resistencia a compresión se realizaron en la Fábrica de Cemento Votoratim Cimentos (Málaga España), siguiendo la norma UNE-EN196-1.

2.3 Resumen de composiciones y ensayos

En esta sección se expone un resumen de todas las composiciones preparadas en esta Tesis, así como cada uno de los ensayos practicados y parámetros estudiados a cada una de ellas.

Tabla 2.4. Sumario de todas las muestras estudiadas clasificadas según las técnicas y los parámetros estudiados.

Muestras		Parámetros estudiados	Ensayos
St-BYF	Cemento	Anhidro	
		Relación w/c (0.40, 0.50, 0.60)	PSD, BET, densidad, DRXLP,
		Optimización porcentaje SP	RMN, calorimetría, reología,
		Hidratación <i>exsitu</i> : 7, 28 y 120 días	ATD-ATG
		Relación Stratlingita/Katoita	
B-BYF	Cemento	Boro externo (0.25 % p B ₂ O ₃) vs boro interno (B-BYF)	
		Relación w/c (0.40, 0.50, 0.60)	
		SP :0.4 % p	Resistencias mecánicas
		Curado: 7, 28 y 120 días	
		Anhidro	
BCSA	Cemento	Relación w/c (0.50, 0.65)	PSD, BET, densidad, DRXLP,
		Calorimetría adición 0.2 % p ácido cítrico	DRXSP, RMN, calorimetría,
		Hidratación <i>insitu</i>	reología, ATD-ATG
		Hidratación <i>exsitu</i> : 1, 7, 28, 35, 36, 58 y 67 días	
		Temperatura de hidratación y de curado: 20 °C vs 40 °C	



3. Objetivos

El objetivo principal de esta Tesis es contribuir desde la investigación al estudio de los mecanismos de hidratación de cementos de bajas emisiones, tipo BYF y BCSA, mediante la optimización de variables que afectan a dichos mecanismos, y que a su vez deriven en resistencias competitivas. Optimizar la hidratación del material cementoso es crucial para aprovechar todo su potencial, evitar el derroche de recursos, energía y CO_2 , y para ello, es fundamental la comprensión de los mecanismos de hidratación. De forma secundaria, al pertenecer esta Tesis al Grupo de Cemento de la UMA, tiene como objetivo final a medio y largo plazo la reducción de emisiones de CO_2 que provienen de la industria cementera.

Con el objetivo de arrojar luz a los mecanismos de hidratación de estos dos cementos de bajas emisiones, se proponen los siguientes subobjetivos:

- I. Dilucidar el proceso de hidratación y controlar la viscosidad de los materiales St-BYF y B-BYF bajo las siguientes variables: variación relación w/c, porcentaje SP, uso del boro como aditivo de activación.
- II. Conocer los efectos de los parámetros del objetivo 1 en la relación stratlingita /katoita.
- III. Entender los mecanismos de aceleración de TIPA y CaCl_2 en la hidratación del cemento B-BYF, ya que la bibliografía solo refiere mecanismos para el cemento Portland.
- IV. Conocer cuáles son las condiciones termodinámicas y cinéticas óptimas que garantizan la reactividad de la belita en un cemento BCSA.



4. Cemento BYF: estudio de hidratación

Como se ha comentado anteriormente, este estudio es la continuación de trabajos previos del grupo sobre este tipo de material [15,16,46,47,75,172] donde, a pesar de optimizar el contenido y tipo de fuente de sulfato, las resistencias mecánicas resultaron insuficientes (aprox. 13, 18, 20 y 35 MPa para St-BYF, y aprox. 20, 25, 40 y 40 MPa para B-BYF, a 3, 7, 28 y 120 días, respectivamente). Esos valores corresponden a cementos preparados con 10 % p anhidrita, y w/c de 0.55. Por ello, en este capítulo se aborda el estudio, sobre ambas familias de cemento, St-BYF y B-BYF, de:

1. El efecto de la relación agua/cemento.
2. Optimización del contenido en superplastificante.

Así mismo, se estudiará el efecto del boro; en concreto, la adición externa de bórax sobre el cemento St-BYF como posible estrategia de activación, y sobre las materias primas en la síntesis de B-BYF.

En este capítulo se han realizado estudios reológicos sobre la pasta fresca, estudios de hidratación de pastas a diferentes edades, y los resultados se han relacionado con las resistencias mecánicas de los correspondientes morteros. Resumiendo, el objetivo principal de este capítulo de Tesis es conocer la influencia de los aditivos (SP y bórax), y la relación agua/cemento en los mecanismos de hidratación y resistencias mecánicas de ambas familias de cemento.

4.1 Adición del bórax

El boro se ha añadido como tetraborato sódico decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), comúnmente conocido como bórax. En la introducción, en el apartado 1.3.2.2 se describe detalladamente la reactividad de éste en el sistema cementoso. En esta sección 4.1 se plantea la adición del bórax como fuente de boro para comparar el efecto que tiene la adición de éste durante el proceso de preparación de la pasta -apartado 8.2 del Anexo I- y el carácter intrínseco de retardante que conlleva empelarlo.

El rol del boro es doble: por un lado, permite estabilizar el polimorfo $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ [19] durante la clinkerización (en la síntesis de St-BYF) y, por otro lado, como se ha mencionado ya varias veces, retarda el proceso de hidratación del cemento [141].

Bórax como activador: estabilizador del polimorfo $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$

En la Introducción, en el apartado 1.2, en la sección dedicada a la descripción de la belita, se describieron los cinco polimorfos del silicato dicálcico [61]. En la Figura 1.2, se muestran las transformaciones de estos cinco polimorfos en función de la temperatura. Como en el caso de cualquier otro cristal real, las propiedades físicas y químicas de estos polimorfos se pueden alterar al introducir imperfecciones, es decir, por inserción de elementos extraños en los huecos de las estructuras cristalinas para constituir así soluciones sólidas [173] o por tratamientos térmicos [174]. La bibliografía recoge que incluso se pueden estabilizar a temperatura ambiente los

polimorfos de alta temperatura [175,176]. En el caso que ocupa la síntesis del clínker B-BYF, los silicatos de la belita fueron sustituidos de forma parcial por iones borato con geometría plano trigonal [19].

Bórax como posible activador externo.

Se ha abordado el estudio de la adición de boro como activador externo [40,47,141], pues se pretende conocer cómo se ve afectado el proceso de hidratación de la pasta cuando el boro es añadido de forma externa.

Sin embargo, la adición de bórax conlleva una consecuencia intrínseca: retardar la cinética de hidratación por la bajada de pH: al hidratarse se libera en el medio iones tetrahidroxoboratos $B(OH)_4^-$ [57] que provocan una bajada del pH que retarda la hidratación de los aluminatos [141] en primera estancia, en el caso que nos ocupa sería la ye'elimita, pues para garantizar la electroneutralidad en la disolución de poro es necesario que el pH disminuya para neutralizar los hidroxilos. Este punto es ampliamente discutido en la sección 1.3.2.2.

4.2 Caracterización del cemento BYF: St-BYF y B-BYF

Una vez sintetizados 2 kg de ambos clínkeres, como se explica en la Sección de Experimental, éstos se mezclaron con 10 % peso de anhidrita para la preparación del cemento [16]. La composición mineralógica de los cementos, así como las características texturales (tamaños de partícula, densidad y superficie específica (*BET* y *Blaine*)) se muestran en la Tabla 4.1. Así mismo, la distribución del tamaño partícula de ambos cementos se presenta en la Figura 4.1. En cuanto a la composición mineralógica, se comprueba que el cemento St-BYF presenta el polimorfo β de la belita (β - C_2S), y ye'elimita ortorrómbica (o - $C_4A_3\bar{S}$), sin embargo, en el cemento B-BYF se ha logrado estabilizar el polimorfo α'_H de la belita (α'_H - C_2S) y ye'elimita pseudocúbica (c - $C_4A_3\bar{S}$), añadiendo bórax en las materias primas previo a su clinkerización [46]. Asimismo, ambos cementos presentan tamaños de partícula parecidos (Tabla 4.1 y Figura 4.1), siendo ligeramente superior en el caso del cemento B-BYF; lo que coincide con unos valores de superficie específica ligeramente menores.

Tabla 4.1. Características texturales y composición mineralógica de los dos cementos BYF.

*Propiedades texturales de los cementos BYF			*Composición mineralógica obtenida por DRXLP CuK α_1		
Cemento	St-BYF	B-BYF	Cemento	St-BYF	B-BYF
D _{v,10} (μm)	2.8	3.4	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	28.1	-
D _{v,50} (μm)	7.7	8.6	$\alpha'\text{-C}_2\text{S}$	-	29.4
D _{v,90} (μm)	28.8	31.6	$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	4.1	0.4
Densidad (g/cm^3)	3.12	3.01	$\text{o-C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	14.8	-
BET (m^2/g)	1.65	1.42	$\text{c-C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	-	17.0
Blaine (cm^2/g)	5650	5260	C_4AF	13.5	15.0
			C_2AS	2.4	0.7
			$\text{C}\bar{\text{S}}$	8.3	8.0
			ACn	28.8	29.5

*Análisis cuantitativo incluyendo el porcentaje en peso la fracción no cristalina (ACn) por la metodología del estándar interno [162], con un 20 % en peso de cuarzo.

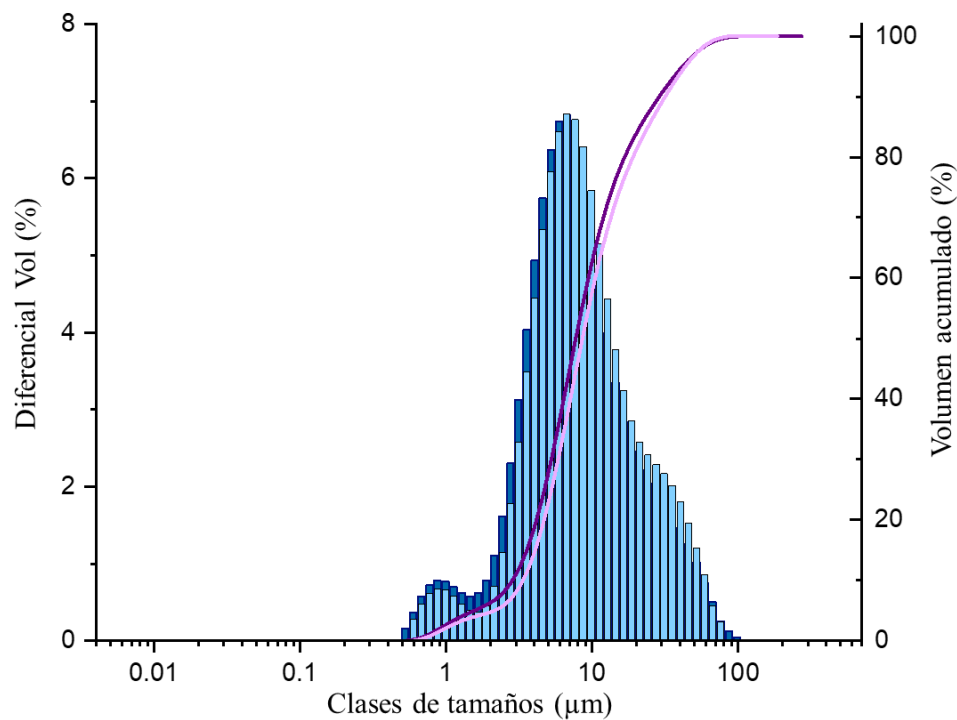


Figura 4.1. Distribución del tamaño de partículas de ambos cementos BYF. Para el diferencial de volumen se han representado los datos del cemento St-BYF en azul oscuro y en azul claro para el B-BYF; de igual forma en morado oscuro se representa la curva del volumen acumulado del St-BYF y la tonalidad clara es asociada a la curva del volumen acumulado del B-BYF.

Una vez preparados ambos cementos, se procede al estudio de su hidratación.

4.3 Estudio de hidratación del cemento St-BYF

En esta sección se van a exponer los resultados obtenidos en la hidratación del cemento St-BYF, dejando el estudio del cemento B-BYF para la sección 4.4.

La nomenclatura empleada para referirse a las muestras es la siguiente: C_wcX_YSP_&θ_σd. Cada parte indicativa de:

- C: nombre del cemento.
- wcX: relación agua cemento seco.
- YSP: porcentaje en peso de SP añadido referido al cemento anhidro.
- &: porcentaje en peso de B₂O₃ añadido referido al cemento anhidro, tal y como se describe en el apartado 8.2 del Anexo I.
- θ: aditivo empleado, en este caso B₂O₃.

Debe mencionarse que, por simplicidad, cuando la pasta no contenga B₂O₃, la última sección, _&θ, será omitida.

4.3.1 Efecto relación agua/cemento (w/c) en la hidratación del material

La relación w/c es un factor que altera el mecanismo de hidratación, ya que por un lado el agua es un medio en el que se disuelven iones, pero además es un reactivo. Una estrategia para mejorar las resistencias mecánicas es disminuir la relación w/c [177,178], pero el mecanismo que impera en la cinética del proceso de hidratación a medida que la disponibilidad del agua es menor, aún no está claro [166]. Además, no se puede disminuir en exceso la relación agua/cemento, ya que por un lado es un reactivo necesario para que las reacciones progresen y por otro es medio de transporte de los iones, lo cual es clave en la nucleación de fases hidratadas. Con la intención de arrojar luz en este mecanismo se realizan los ensayos que se describen en esta Tesis. Para el estudio de la relación agua cemento se plantean tres relaciones diferentes: w/c 0.4, 0.5 y 0.6.

4.3.1.1 Estudio reológico: relación w/c y determinación del contenido en SP.

En la Figura 4.2 (a) se muestran las curvas de flujo de las pastas de cemento frescas preparadas a diferentes relaciones de w/c (sin SP), y en la Figura 4.2(b) se observa el descenso de la viscosidad de las pastas con el aumento del contenido en agua. Los datos se han tomado de la curva de bajada a 100 s⁻¹.

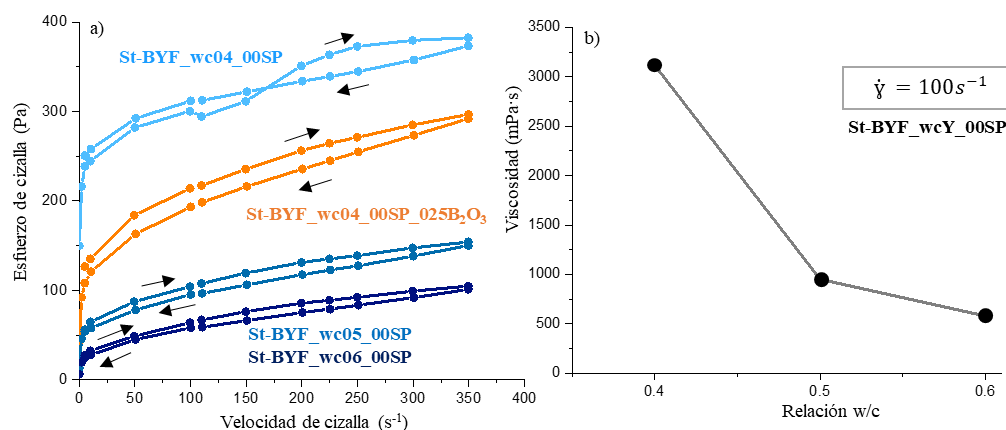


Figura 4.2. Curvas de flujo de las pastas de partida de la familia St-BYF (a), viscosidad de las pastas St-BYF (a 100 s-1) con diferentes relaciones agua/cemento (b), excluyendo en esta última la pasta con boro.

Como era de esperar, al aumentar la relación w/c, el esfuerzo de cizalla, y consecuentemente, la viscosidad, disminuyen, lo que se traduce en una mayor trabajabilidad. La adición de 0.25 % p B₂O₃ en la pasta con w/c = 0.4 (Figura 4.2 (a)) disminuyó la viscosidad (y punto de fluidez), como se discutirá más adelante. Las pastas St-BYF_wc05_00SP y St-BYF_wc06_00SP presentaban baja viscosidad, por lo que fueron consideradas como aceptables para el estudio de hidratación por DRX que posteriormente se expone en la sección 4.3.1.2, por ello no fueron ensayadas con SP. Sin embargo, cuando se trabaja a bajas relaciones w/c (ej. w/c=0.4), las pastas presentan una mayor viscosidad, y si no se controlan las interacciones entre partículas, podría desembocar en heterogeneidades y porosidad incontrolada, y por lo tanto disminución de las resistencias. Esto se controla a través de la adición de superplastificante.

Por lo tanto, se optimizó el contenido en SP (basado en PCE) para la pasta con w/c=0.4 (St-BYF_wc04_YSP). En la introducción, sección 1.3.2.2, se dan más detalles sobre cómo actúa este aditivo ampliamente usado en la industria de la construcción [147,148]. En la Figura 4.3 se muestran las curvas de flujo de la familia St-BYF_wc04 con diferentes porcentajes de SP (a), y la curva de defloculación correspondiente (b) a 100 s⁻¹ (datos tomados de las curvas de bajada).

El SP basado en PCE, interactúa con el cemento pudiéndose unir a los sitios de superficie de los hidratos del cemento con carga positiva (principalmente etringita), pero también del cemento anhidro con carga negativa (o a través del Ca²⁺) [148], reduciendo la viscosidad. Al ir aumentando el contenido en SP, el esfuerzo de cizalla (y por lo tanto la viscosidad) va disminuyendo hasta un valor mínimo, que para esta familia se alcanza con 0.3 % peso SP, que sería el “punto de saturación”. Este valor corresponde con la concentración máxima de un aditivo adsorbida con las partículas, por lo que marca el umbral a partir del cual, el exceso de aditivo permanecería en la solución. Por ello, al seguir aumentando el contenido en SP, con 0.4 %p SP, la viscosidad ya no disminuye, o incluso podría llegar a subir. Este efecto se observa mejor en la curva de defloculación, Figura 4.3.(b).

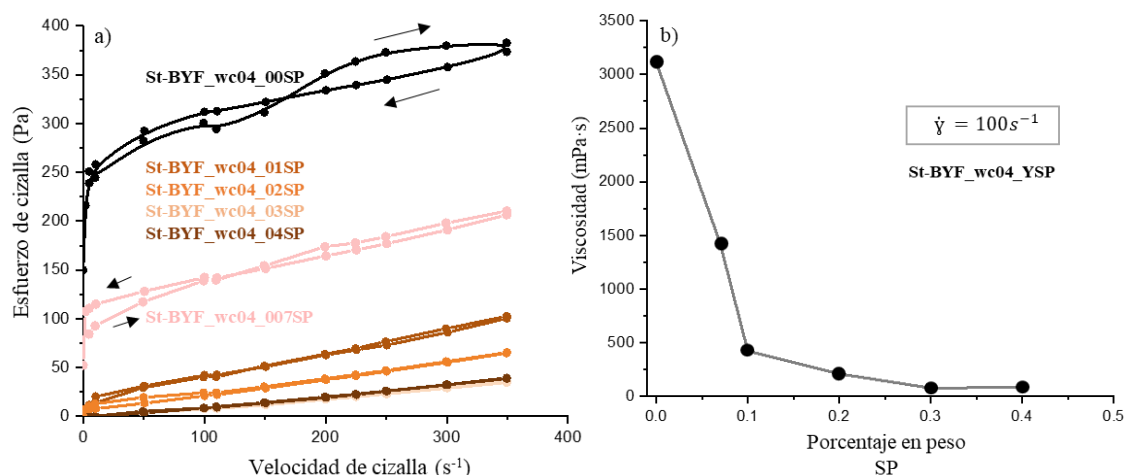


Figura 4.3. Curvas de flujo para la familia St-BYF_wc04 con distintos contenidos en SP (a), y curva de defloculación (b) a 100 s^{-1} .

Al no apreciarse segregación, se seleccionó el valor de 0.3 % peso de SP para continuar con el estudio.

En segundo lugar, se abordó el estudio de la adición de boro de forma externa como activador de las pastas de St-BYF. En un principio, se propuso una primera dosificación que igualara el contenido de la familia B-BYF, 2 % peso en B_2O_3 ; sin embargo, se observó que la pasta con ese contenido en B_2O_3 y el contenido en SP previamente optimizado, hacía que la pasta a 1 día todavía no hubiera fraguado. Como se ha citado anteriormente, sección 1.3.2.2, esto es debido a que el boro actúa como retardante (y superplastificante) en el comienzo del proceso de hidratación [57,141,179]. Por una parte, se ha reportado que la fuente de boro añadida a la pasta podría, al principio, adsorberse en la superficie de las fases amorfas de hidratación [141]. Además, podría retrasar la hidratación inhibiendo, en cierta medida, la disolución de la ye'elimita (al aumentar el contenido en boro), y reducir pH [57,141]. Por otra parte, se ha reportado [179] que el bórax podría precipitar en presencia de cationes Ca^{2+} en la proximidad inmediata de las partículas de cemento, adsorbiéndose sobre la superficie de los granos de cemento y formando una capa de borato cálcico. Esta capa sería la responsable tanto del efecto retardante como del efecto dispersante asociado al bórax [179]. Por ello, se disminuyó la adición de bórax al equivalente en 0.5 % peso de B_2O_3 , en la pasta con 0.3 % peso de SP, pero tampoco había fraguado en 24 h. Por lo tanto, el contenido en B_2O_3 se redujo nuevamente, a 0.25 % peso (0.69 % en peso de bórax referido a 100 g de cemento), y se volvió a optimizar el contenido de SP. La re-optimización del SP es necesaria porque, en presencia del PCE, se puede producir una adsorción competitiva entre el policarboxilato y el bórax [141].

En la Figura 4.4 se muestran las curvas de flujo (a) de las pastas de St-BYF_wc0.4_YSP_0.25 B_2O_3 , y la curva de defloculación, a 100 s^{-1} , tomados los datos de las curvas de bajada. El esfuerzo de cizalla (y viscosidad) disminuye drásticamente con la adición de 0.1 % p de SP, los cuales, permanecen constante al aumentar la cantidad de SP. Como la pasta con 0.1 % p de SP presentaba valores de viscosidad inicial parecidos a la pasta St-

BYF_wc0.4_0.3SP, y no se apreciaba segregación, se opta por la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ para continuar con el estudio.

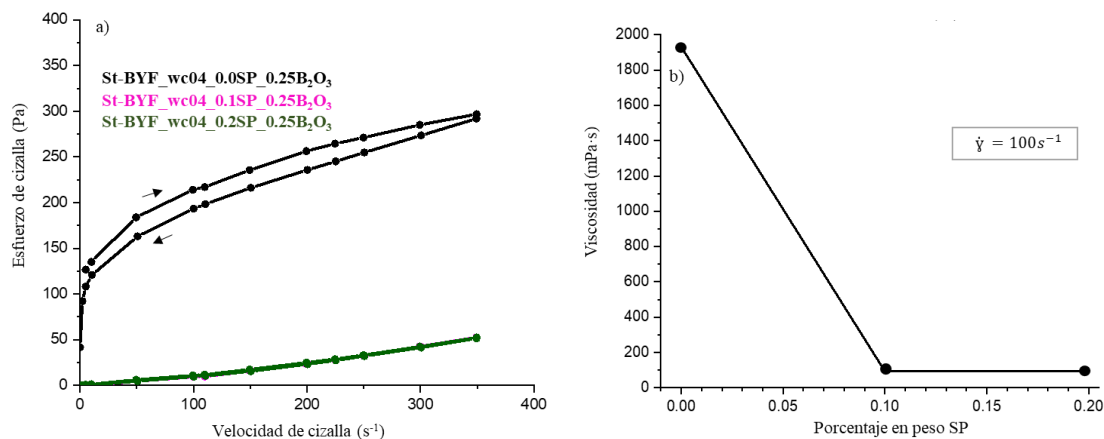


Figura 4.4. Curvas de flujo (a) y curva de defloculación (b) y de las pastas St-BYF_wc04_0.25B₂O₃ ensayadas con 0.0, 0.1 y 0.2 porcentaje en peso de SP.

Una vez seleccionado el porcentaje en SP, se estudió el efecto del B₂O₃ (0.00, 0.25 y 0.50 % p de B₂O₃, que corresponde a 0.0, 0.69 y 1.38 % en peso de bórax respecto a 100 g de cemento) sobre el comportamiento reológico inicial de estas pastas (St-BYF_wc04_01SP_&B₂O₃), fijando w/c 0.4 y 0.1 %p de SP, tal y como se muestra en la Figura 4.5. El inset de la Figura 4.5 representa las mismas gráficas a otra escala para una mejor visualización. A tiempo cero, la eficacia dispersante del sistema policarboxilato-bórax en el cemento depende de la dosificación de bórax. Así a bajas concentraciones de bórax, el efecto dispersante de éste sería dominante, lo que mejoraría la dispersión, pero al aumentar la concentración de bórax en este sistema, predominaría la adsorción competitiva, resultando en una disminución del grado de dispersión (mayor viscosidad), como se observa en la Figura 4.5, coincidiendo con la bibliografía [179]. El efecto de dispersión del bórax también se observó en las pastas sin SP (w/c=0.4) de la Figura 4.2, donde la adición de bórax disminuyó la viscosidad (y punto de fluidez) de la misma.

Debido al retraso de la hidratación que provoca la presencia de B₂O₃, se seleccionó la pasta con 0.25 %p de B₂O₃ (St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃) para continuar el estudio. En la Figura 4.6 se presenta la curva de evolución con el tiempo de esta pasta, y se compara con la pasta St-BYF sin B₂O₃ (St-BYF_wc04_03SP).

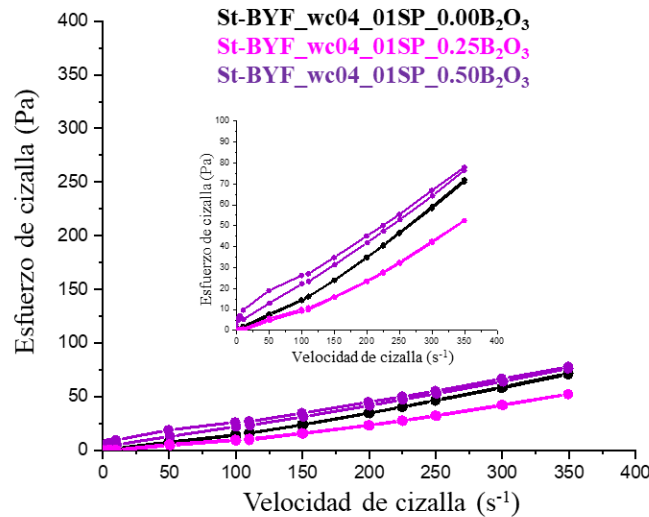


Figura 4.5. Curvas de flujo de las pastas St-BYF_wc04_01SP_&B₂O₃.

La medida se realizó a una velocidad de cizalla fija de 5 s^{-1} , porque es una velocidad lo suficientemente grande para obtener resultados fiables, pero lo suficientemente pequeña para minimizar la destrucción de la estructura. La viscosidad de ambas pastas aumenta con el tiempo, siendo más lento ese aumento para la pasta con B₂O₃, a pesar de tener menos contenido en SP, por lo que su efecto retardante es más dominante, debido al retardo del proceso de hidratación comentado anteriormente [147]. Además, la pasta St-BYF_wc04_03SP experimenta una disminución en la viscosidad entre los 28 y 32 minutos de hidratación, lo cual se atribuye a una zona estable donde los agregados podrían estar rompiéndose por efecto de la cizalla [180]. Posteriormente, la viscosidad vuelve a seguir aumentando debido a la evolución del proceso de hidratación.

Dichos resultados se discutirán en una sección común junto con los morteros de la familia B-BYF, en el punto 4.5.

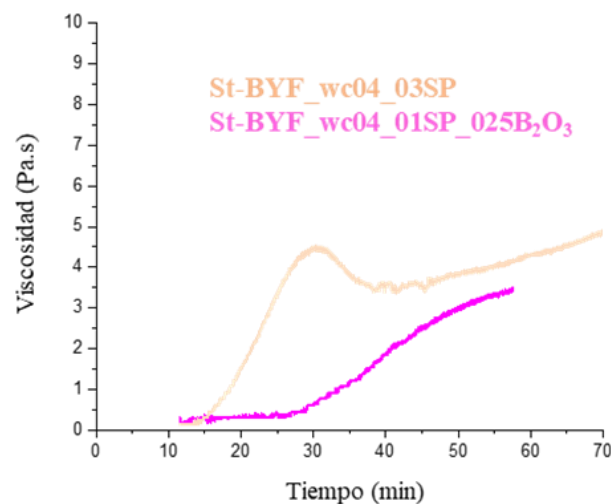


Figura 4.6. Evolución de la viscosidad con el tiempo (5 s^{-1}) para las muestras de la familia St-BYF seleccionadas para ser ensayadas mecánicamente.

4.3.1.2 Estudio por DRXLP, RMN y ATD-ATG

En esta sección se exponen los resultados obtenidos a través del estudio de DRXLP y RMN en cuatro pastas seleccionadas (St-BYF_wc04_03SP y St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, St-BYF_wc05 y St-BYF_wc06) a 3 edades (7, 28 y 120 días). Este estudio nos permitirá entender mejor el efecto de la relación agua/cemento, y el B₂O₃ en la hidratación de las pastas St-BYF. Las pastas se prepararon como se describe en el Ap_2 de la sección 2.2.5.

En las Tablas 4.2 - 4.5 se presenta la evolución mineralógica con el tiempo de dichas pastas con obtenidos por el método *Rietveld*, expresado en gramos por 100 g de cemento seco. Además, se presenta el FW, calculado como se explica en la sección 8.6 a partir de los datos de ATD-ATG, y el contenido de fases amorfas y cristalinas no cuantificadas (ACn).

La matriz de los St-BYF, a los 7 días, independientemente de la relación w/c, está compuesta por fases anhidras e hidratadas: belita, ferrita, C₂AS y etringita, katoita y fases tipo AFm. La excepción es la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, donde a 7 días aún queda anhidrita.

Tabla 4.2. RQPA de St-BYF_wc04_03SP. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco. Incluye densidad de estructuras cristalinas (ρ).

	t₀	7 días	28 días	120 días	ρ (cm³/g)
β-C₂S	28.1	19.8	12.2	11.1	3.29
γ-C₂S	4.1	2.3	2.7	3.5	2.97
o-C₄A₃$\bar{S}$	14.8	-	-	-	2.60
C₄AF	13.5	1.2	1.2	1.5	3.73
C₂AS	2.4	1.7	1.9	2.0	3.01
C$\bar{S}$	8.3	-	-	-	2.98
Etringita	-	16.2	15.1	18.2	1.78
Katoita	-	9.5	10.3	13.0	2.70
Stratlingita	-	10.2	8.4	7.4	1.86
AFm	-	0.7	0.7	0.6	1.77
ACn	28.8	72.7	84.3	82.6	3.25 [#] /2.00
FW	40.0	5.6	3.0	0.0	1.00
Total	140.0	140.0	140.0	140.0	-

[#] Valor usado para el ACn de t₀

Tabla 4.3. RQPA de St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.

	t₀	7 días	28 días	120 días
β-C₂S	28.1	24.7	14.6	12.4
γ-C₂S	4.1	2.9	2.5	2.9
o-C₄A₃$\bar{S}$	14.8	-	-	-
C₄AF	13.5	2.4	0.7	1.0
C₂AS	2.4	1.8	1.9	2.3
C$\bar{S}$	8.3	1.6	1.0	1.2
Etringita	-	16.3	19.4	18.3
Katoita	-	8.4	14.9	18.2
Stratlingita	-	8.1	10.1	9.0
ACn	28.8	69.0	74.8	74.7
FW	40.0	4.8	0.1	0.0
Total	140.0	140.0	140.0	140.0

Tabla 4.4. RQPA de St-BYF_wc05. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.

	t₀	7 días	28 días	120 días
β-C₂S	28.1	16.1	11.6	6.3
γ-C₂S	4.1	3.5	3.9	4.0
o-C₄A₃S̄	14.8	-	-	-
C₄AF	13.5	2.4	1.6	1.3
C₂AS	2.4	2.0	2.2	1.9
C$\bar{S}$	8.3	-	-	-
Etringita	0.0	13.1	12.3	16.7
Katoita	0.0	7.9	8.7	10.0
Stratlingita	0.0	9.1	8.7	6.2
AFm	0.0	1.2	2.3	2.5
ACn	28.8	82.0	86.8	95.5
FW	50.0	12.7	12.0	5.7
Total	150.0	150.0	150.0	150.0

Tabla 4.5. RQPA de St-BYF_wc06. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.

	t₀	7 días	28 días	120 días
β-C₂S	28.1	15.5	12.4	8.2
γ-C₂S	4.1	2.9	3.0	3.1
o-C₄A₃S̄	14.8	-	-	-
C₄AF	13.5	1.7	1.2	1.0
C₂AS	2.4	2.0	1.6	1.7
C$\bar{S}$	8.3	-	-	-
Etringita	-	6.7	17.4	16.4
Katoita	-	5.4	7.5	9.9
Stratlingita	-	10.0	9.6	6.8
AFm	-	1.8	3.5	4.4
ACn	28.8	89.2	83.4	93.1
FW	60.0	24.8	20.5	15.6
Total	160.0	160.0	160.0	160.0

La hidratación de la ye'elimita en las cuatro muestras, independientemente de la relación w/c de la pasta, ha sido completa a los 7 días a través de la Reacción 1, $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$ en todas las pastas, y la Reacción 5, $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$ para todas las pastas menos la que contiene boro, ver Tablas de RQPA 4.2 - 4.5.

Ya otros autores han apuntado que la cinética de hidratación de la ye'elimita es independiente de la relación w/c [166]. Se corrobora que las mayores cinéticas de hidratación las presentan los aluminatos y sulfatos frente a los silicatos [40,141]. AFm cristalino precipita en todas las pastas, siendo mayor el porcentaje en peso obtenido para mayor relación w/c, tal y como ya habían observado otros autores [166]. La pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ es la única que no presenta formación de AFm cristalino ni consumo total a 7 días de la anhidrita, donde la hidratación de ésta es del ~81 % a los 7 días y se estanca a los 28 días en el 88 %. Todo ello sugiere un mecanismo alternativo de hidratación debido a la presencia del B₂O₃ en disolución.

La ferrita no reacciona por completo en ninguna de las pastas; y es en la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ donde se registra el mayor grado de hidratación de la ferrita: ~95 % a 28 días; dicho dato será tenido en cuenta más adelante para proponer el mecanismo alternativo.

El polimorfo β -C₂S de la belita ha sido más reactivo que el γ -C₂S en todas las pastas. La pasta St-BYF_wc05 es la que presenta mayor grado de hidratación del polimorfo β -C₂S, ~77 %, seguida por las otras: St-BYF_wc06, St-BYF_wc04_03SP, St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, cuyos valores son 71 %, 61 % y 56 %, respectivamente. Dichos datos denotan la dependencia del agua en el entorno de la belita, o bien como reactivo o como medio de transporte de iones para poder propiciar la precipitación de fases. En todas las pastas la belita ha reaccionado a través de la Reacción 2, $C_2S + AH_3 \cdot 5H \rightarrow C_2ASH_8$, donde se forma stratlingita y por la Reacción 3, $C_2S + XC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x}F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)AH_3 \cdot 5H$ [47], a partir de la cual se forma katoita. Tanto stratlingita como katoita cristalina fueron cuantificadas en todas las pastas, reconociendo en ellas la misma tendencia: máximos valores de katoita a los 120 días y mínimos a los 7 días, con una tendencia inversa para la stratlingita. Excepcionalmente, la pasta con boro registra sus valores máximos de stratlingita cristalina a los 28 días, lo que de nuevo marca una vía alternativa de hidratación. La evolución de los porcentajes en peso de ambas fases denota un mecanismo de transformación entre ellas propuesto ya por otros autores [40], apoyado por la ausencia de señales de la portlandita en las curvas de ATD-ATG, ver Figura 4.7. Este aspecto será discutido más adelante.

En todas las pastas, a las tres edades de estudio, se ha cuantificado AFt cristalino, donde aumenta el porcentaje con el tiempo de hidratación, llegando a imponerse como fase mayoritaria en la matriz del cemento a los 120 días. Dicha tendencia se da a pesar de haberse disuelto toda la ye'elimita a los 7 días en todas las pastas y toda la anhidrita a los 7 días menos en la pasta con boro. Esta tendencia si bien es menos pronunciada en las pastas con w/c 0.4, en las pastas con mayor relación w/c la tendencia alcanza máximos. En la Tabla 4.6 se muestra la variación en porcentaje en peso de AFt formado entre los 7 y 120 días, calculada a partir de los datos de las Tablas 4.2 - 4.5.

Tabla 4.6. Variación del porcentaje en peso del AFt cristalino formado entre los 7 y 120 días.

	St-BYF_wc04_03SP	St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃	St-BYF_wc05	St-BYF_wc06
Variación AFt	2.0	2.0	3.6	9.7

La pasta con boro es la que alcanza los valores máximos de AFt precipitado: desde los 7 días experimenta porcentajes muy altos de AFt alcanzando el valor máximo a los 28 días, ver Tabla 4.3. En cambio, en las pastas con mayor relación w/c, a los 7 días las cantidades de AFt formadas son significativamente inferiores comparadas con las de w/c 0.4. Esta evolución denota el papel del agua para transportar iones y permitir la saturación en el poro para que siga precipitando AFt.

Antes de comenzar con las propuestas que expliquen los resultados expuestos, se quiere señalar el orden en el que se van a realizar. En primer lugar, se discutirán los resultados que impliquen la

hidratación de los aluminatos y sulfatos- los más reactivos- y posteriormente, se abordará la hipótesis planteada para la reactividad de la belita, cuya reactividad se da a edades posteriores. La ferrita será nombrada en ambas secciones ya que se ve implicada en ambos procesos.

Al realizar los cálculos teóricos, ver Tablas 4.7 - 4.10, a través de la Reacción 1 [181,182], las cantidades de AFt calculadas, considerando el reactivo limitante (RL) la ye'elimita, resultan superiores a las experimentales en todas las edades y a cualquier relación w/c. En todos los casos, el contenido de agua inicial era lo suficientemente alto para que el $C_4A_3\bar{S}$ hidratara completamente y formase AFt y AH_3 , por la Reacción 1, o AFm por la Reacción 5, ver Tablas 4.7 - 4.10. Debe puntualizarse que en dichos cálculos se asume que todo el AFm que se forma es cristalino, razón por la cual no se muestra los gramos de *AFm calc* en las Tablas 4.7- 4.10. En pastas con w/c 0.5 y w/c 0.6 el FW obtenido a 7 días es muy alto, 8.5 g y 15.5 g por 100 g de pasta respectivamente, lo que hace descartar que la falta de agua disponible fuera la responsable de que se haya obtenido menos AFt cristalino del esperado. En las pastas con w/c 0.4, el agua disponible es inferior, 4.0 g por 100 g de pasta, pero aun así es suficiente, lo que hace plantear la misma conclusión que con las anteriores. El proceso de parada de la hidratación con disolventes orgánicos destruye parcialmente la morfología las fases hidratadas como la etringita [12,183].

Tabla 4.7. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc04_03SP expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
Etringita	-	11.6	10.2	13.0
<i>Etringita_{calc}^{*#}</i>	-	20.8	20.8	20.9
AFm	-	0.5	0.5	0.5
<i>AH₃·5H_{calc}^{*#}</i>	-	9.0	9.0	8.9
ACn	28.6	51.9	60.2	59.0
FW	-	4.0	2.2	-
<i>FW_{cal}^{*#}</i>	28.6 ^{&}	13.8	13.8	13.8

*Gramos calculados por Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

#Gramos calculados por la Reacción 5 $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

& FW nominal añadido.

Tabla 4.8. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones especificadas.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
Etringita	-	11.7	13.9	13.1
<i>Etringita_{calc}[*]</i>	-	21.8	21.8	21.8
<i>AH₃·5H_{calc}[*]</i>	-	8.6	8.6	8.6
ACn	28.6	49.2	53.3	53.4
FW	-	3.5	0.1	-
<i>FW_{cal}[*]</i>	28.6 ^{&}	13.6	13.6	13.6

*Gramos calculados por Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

& FW nominal añadido.

Tabla 4.9. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc05 expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones especificadas.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
Etringita	-	8.7	8.2	11.2
<i>Etringita_{calc}[*]</i>	-	20.2	18.7	17.4
AFm	-	0.8	1.5	1.7
<i>AH₃·5H_{calc}^{*#}</i>	-	9.2	9.8	9.9
ACn	28.6	54.7	57.9	63.7
FW	-	8.5	8.0	3.9
<i>FW_{cal}^{*#}</i>	33.3 ^{&}	18.7	19.2	19.3

^{*}Gramos calculados por Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

[#]Gramos calculados por la Reacción 5 $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

[&] FW nominal añadido.

Tabla 4.10. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta St-BYF_wc06 expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones especificadas.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
Etringita	-	4.2	10.9	10.2
<i>Etringita_{calc}^{*#}</i>	-	19.5	17.4	16.3
AFm	-	1.1	2.2	2.7
<i>AH₃·5H_{calc}^{*#}</i>	-	9.5	10.3	10.7
ACn	28.6	55.8	52.1	58.2
FW	-	15.5	12.8	9.7
<i>FW_{cal}^{*#}</i>	37.5 ^{&}	23.1	13.7	24.1

^{*}Gramos calculados por Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita

[#]Gramos calculados por la Reacción 5 $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

[&] FW nominal añadido.

Ya se ha comentado que el proceso de parada destruye parcialmente la morfología AFt. Por ello, la principal hipótesis de la menor cantidad de AFt cuantificada es esta destrucción. Sin embargo, el porcentaje de destrucción es distinto entre los distintos cementos. La destrucción de la etringita será mayor en aquellas muestras y/o edades donde el grado de cristalinidad sea menor. Para justificar estas diferencias de comportamiento entre las distintas pastas de cemento se plantean varias hipótesis:

En las tablas 4.2 a la 4.5 se dan los resultados de los análisis cuantitativos de fases y se observa que el C₄AF reacciona en los primeros 7 días, en un porcentaje elevado. La reactividad de la ferrita ha sido objeto de estudio también en los últimos años [15,47,184–186] y por ello cabe plantear mecanismos alternativos de formación de AFt, concretamente dos que impliquen a la ferrita: formación de AFt a partir de la ferrita y la anhidrita por la Reacción 10, $C_4AF + 3C\bar{S} + 36H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + FH_3 + CH$ y/o formación de AFt-Fe, AFt que contiene hierro en su estructura, a través de una hipotética Reacción 10', $aC_4AF + bC\bar{S} + dH \rightarrow eC_6(A,Fe)\bar{S}_3H_{32} + fCH$, donde los átomos de hierro se quedarían alojados en la estructura del AFt-Fe. Ambas reacciones se darían con posterioridad a la Reacción 1, pues la solubilidad de la ye'elimita y anhidrita es mayor que la de la ferrita [187]. Esta hipótesis es justificada a continuación.

Sustituciones parciales de iones Al^{3+} por Fe^{3+} en la etringita son citadas por otros autores en sus trabajos [80,188], siendo más fácil la sustitución de los Al^{3+} en entorno tetraédrico que los de entorno octaédrico de la lámina ordenada. A medida que disminuye la fracción molar de aluminio, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$, los parámetros “a” y “c” de la celda unidad experimentan un aumento debido a la diferencia de radios de los iones, el volumen de la celda unidad de la etringita aumenta de forma casi lineal [189].

En las Tablas 4.11 - 4.13 se muestran los valores obtenidos de los parámetros de red y el espaciado del ajuste con GSAS I al refinar la celda unidad.

Tabla 4.11. Valores parámetro *a* (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las cuatro pastas a las tres edades estudiadas, entre paréntesis se especifica el error.

	7d	28d	120d
St-BYF_wc04_03SP	11.2370(8)	11.2374(7)	11.2331(7)
St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃	11.2288(6)	11.2274(6)	11.2278(7)
St-BYF_wc05	11.2396(16)	11.2386(11)	11.2346(9)
St-BYF_wc06	11.2411(18)	11.2378(8)	11.2347(9)

Tabla 4.12. Valores del parámetro *c* (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las cuatro pastas a las edades estudiadas, entre paréntesis se especifica el error.

	7d	28d	120d
St-BYF_wc04_03SP	21.4576(16)	21.4599(15)	21.4494(15)
St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃	21.4546(16)	21.4469(16)	21.4425(18)
St-BYF_wc05	21.4635(25)	21.4669(24)	21.4547(18)
St-BYF_wc06	21.4655(46)	21.4613(17)	21.4582(19)

Tabla 4.13. Valores del parámetro *d* (Å) de la reflexión 1 0 0 de la etringita de las cuatro pastas a las edades estudiadas.

	7d	28d	120d
St-BYF_wc04_03SP	9.7315	9.7319	9.7282
St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃	9.7244	9.7232	9.7236
St-BYF_wc05	9.7338	9.7329	9.7294
St-BYF_wc06	9.7351	9.7322	9.7296

El criterio para asumir variación en la serie numérica y, por tanto, el cambio en la relación Al/Fe de la estructura, es el mismo que se ha aplicado recientemente en un estudio [80]. En el caso de las muestras St-BYF se observa la disminución con el tiempo de los parámetros de celda *a* y *c*, así como el espaciado *d*; es decir, la celda con el tiempo está reduciendo su tamaño. En el caso de la muestra con boro la variación es bastante inferior en comparación con las otras pastas sin boro, lo que denota el mecanismo alternativo creado por el B_2O_3 disuelto en el medio. En las pastas sin boro, se plantea, por tanto, que parte de los gramos cuantificados por el *RQPA* de Aft cristalino sean de Aft-Fe, es decir, Aft con sustituciones parciales de una fracción desconocida de los Al^{3+} de posiciones tetraédricas por los iones Fe^{3+} y que debido a su inestabilidad termodinámica [80],

con el paso del tiempo los iones Al^{3+} habrían recuperado las posiciones tetraédricas. En este punto, el papel del agua como medio de transporte de iones es fundamental: las mayores variaciones tanto en parámetros de red como en espaciado se registran para las muestras con mayor relación w/c. El agua es el medio por el cual los iones migran permitiendo que se expulse el Fe^{3+} del AFt e introducir los iones Al^{3+} disueltos en el medio; obsérvese que las mayores variaciones en la fracción cristalina de AFt se da en las pastas con mayor w/c, ver Tabla 4.6. Dicha evolución también denota una ganancia en el grado de cristalinidad del AFt. De todas formas, para aceptar o rechazar esta hipótesis sería necesaria más investigaciones haciendo difracción in-situ donde no se destruyese la etringita.

Los iones Fe^{3+} serían expulsados de la estructura a través de la hipotética Reacción 11, $a\text{C}_6(\text{A},\text{Fe})\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} + b\text{H} \rightarrow d\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} + e\text{FH}_3$, donde se formaría FH_3 amorfo y por tanto indetectable por DRX. Dicha evolución es corroborada con los resultados de las curvas de ATD-TG, ver Figura 4.7. Como se describe en la sección 2.2.6, el conjunto de señales de pérdidas de peso que alcanzan valores máximos en torno a 100 °C, están asociados a la pérdida de las 32 moléculas de agua de la etringita [167,168].

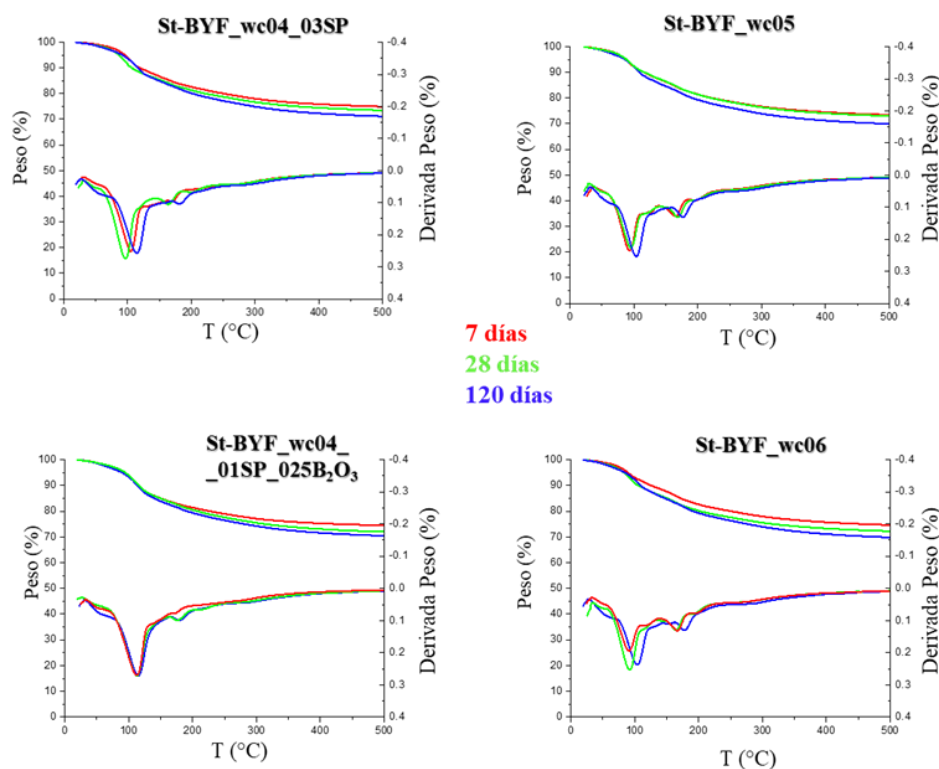


Figura 4.7. Análisis termo diferencial y gravimétrico de las muestras ensayadas de la familia St-BYF. En rojo se muestra la señal registrada a los 7 días, en verde a 28 días y en azul a 120 días. La señal localizada en torno a los 100 °C se asocia a la pérdida de peso de las 32 moléculas de agua de la etringita [167,168]. La señal localizada entre los 120 y 220 °C se asocia a la deshidratación del AFm y stratlingita. En torno a los 250 °C se localiza la descomposición del $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ [40] y en torno a 300 °C se localiza una pequeña pérdida de peso asociada a la descomposición de la katoita [40].

Al observar el conjunto de señales de deshidroxilación asociadas a la etringita en cada una de las pastas sin boro, presentan diferencias en el perfil y posición de las curvas en cada una de las tres edades. Estudios anteriores [83,85] han evidenciado que la pérdida de peso de la etringita se inicia con la deshidratación de las moléculas de agua más inestables: las moléculas de agua que están fuera de la columna. Seguidamente, la deshidratación prosigue con la pérdida de las moléculas de agua apicales, primero las adicionales y a continuación las moléculas agua llamadas principales. Posteriormente, a temperaturas mayores se da la deshidroxilación de los grupos OH^- de las columnas del AFt. La fortaleza de estos enlaces es afectada por la variación fracción molar $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ sustituida en la estructura [80]. Como se ha mencionado anteriormente, en las muestras St-BYF sin boro las señales de la pérdida de peso asociadas al AFt son diferentes, lo cual denota variación en la estructura cristalina, siendo más estables aquellas estructuras que necesitan más temperatura para desestabilizar las moléculas de agua y a los grupos hidroxilos, de ahí que las señales más estables de AFt, es decir, aquellas con una fracción $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ mayor, se localicen a temperaturas mayores [80]. En las pastas St-BYF sin boro, la señal de los 120 días se desmarca claramente de las otras localizándose a mayor temperatura. Para las pastas St-BYF_wc04_01SP_0.25B₂O₃, la formación de AFt, muy probablemente, transcurre de forma diferente a las otras ya que sus señales se superponen. Para facilitar la comprensión del conjunto de reacciones que se proponen para el transcurso de los 120 días en la matriz de las pastas St-BYF, se ha realizado una representación con flechas indicando la reactividad de las fases anhidras y la intervención de las fases hidratadas en otros equilibrios, ver Figura 4.8.

En la pasta St-BYF_wc06, a los 120 días se observa la bajada de 1.0 punto porcentual de AFt respecto al valor de los 28 días, Tablas 4.2 - 4.5. Se puede justificar atendiendo a la coexistencia de varios equilibrios que convergen en la formación de una misma fase, pues los iones que intervienen en las Reacciones 1, 10 y 10' son comunes, siendo la Reacción 1 la que cinética y termodinámicamente está favorecida frente a las otras dos.

Centrando la discusión en la fracción cristalina de AFt en la pasta St-BYF_wc04_01SP_0.25B₂O₃, como se ha descrito anteriormente, hay indicios de que se pueden proponer dos vías principales de formación de AFt, Reacciones 1 y 10.- siendo la 1 la que se da en primer lugar, pues la solubilidad de la ye'elimita y anhidrita es mayor que la de la ferrita [187]- y dos vías secundarias minoritarias: Reacción 10' y 11.

Por un lado, las variaciones de los parámetros de red son significativamente inferiores a las de las otras pastas sin boro, lo que permite plantear que la fracción de $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ en el AFt es superior a la de las otras pastas. Por otro lado, las señales asociadas a la pérdida de peso del AFt en la pasta con boro - ver Figura 4.7 - están prácticamente superpuestas para las tres edades, lo que denota similitud en la estructura e induce a considerar la Reacción 10' y 11 como minoritarias.

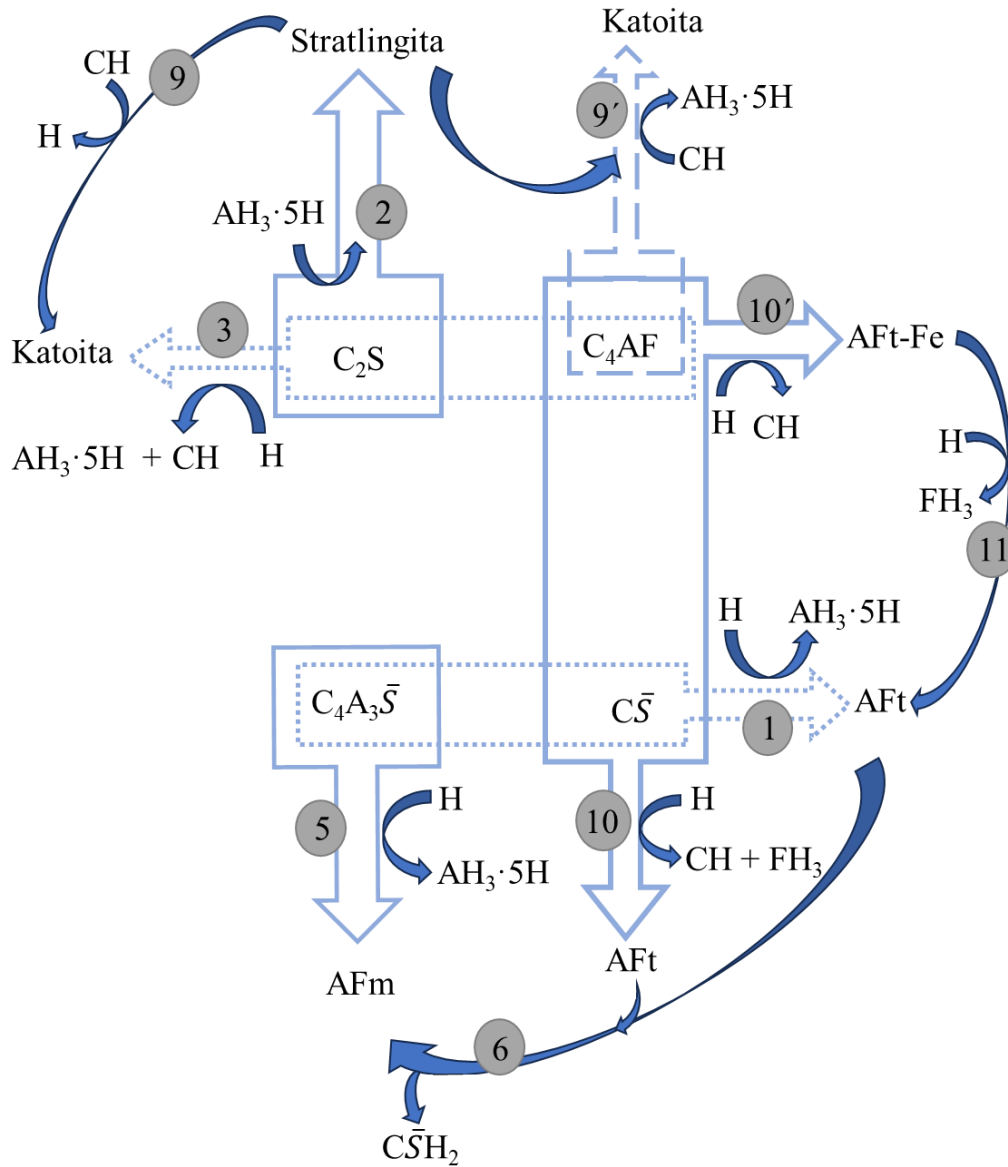


Figura 4.8. Representación esquemática de las reacciones propuestas durante los 120 días de hidratación en la matriz de las pastas St-BYF. Los recuadros indican equilibrios entre fases anhidras, diferenciados por el tipo de línea (punteada, continua o rayada) según la combinación de fases involucradas. Cada recuadro termina en una flecha acompañada de un círculo gris que señala el número correspondiente a la reacción. Las flechas rellenas pequeñas indican reactivos adicionales o productos que precipitan. Las flechas rellenas grandes representan transformaciones entre fases hidratadas, también identificadas con un número de reacción en círculo gris. [Elaboración propia].

Seguidamente, se debe señalar que a los 7 días hay anhidrita disponible: cabe plantear que se siga precipitando AFt a través de la Reacción 10 con preferencia a la 10', pues el AFt-Fe es termodinámicamente menos estable que el AFt [80], es decir, el equilibrio 10 termodinámicamente está favorecido frente al 10'. Finalmente: se propone que una vez que el boro comienza a retirarse, el pH aumenta [57], siendo este el factor que podría haber favorecido el equilibrio 10 frente al 10'. En este punto, el boro se retira de la disolución inmerso en la fracción amorfa y en el AFt mediante sustituciones parciales de los aluminatos por boratos [141], siendo los iones Fe^{3+} del AFt-Fe un posible factor que interfiriera en ese proceso. El óxido de boro en disolución provoca una bajada de pH en el medio ya que su ácido actúa como ácido de Lewis

aceptando grupos OH^- : $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{B}(\text{OH})_4]^-_{(\text{ac})} + [\text{H}_3\text{O}]^+_{(\text{ac})}$. Es la disminución del pH lo que retrasa, hasta cierto punto, la hidratación de los aluminatos [57]. La concentración de boro comienza a disminuir en las primeras 24 h [57] y lo hace al precipitar, como se ha mencionado ya, con las fases amorfas - $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ - y con los AFt y AFm [141]. No hay datos en las Tablas 4.2.-4.5 que permitan apreciar el retraso en la disolución de la ye'elimita, pero sí se aprecia a 7 días anhidrita sin disolver, lo que podría denotar que la Reacción 1 en las primeras horas se hubiera inhibido parcialmente, derivando en las horas posteriores en una precipitación masiva AFt con sustituciones parciales de sulfatos por iones borato, dejando en el medio mayor concentración de sulfatos que dificultarían la hidratación de la anhidrita. Por calorimetría, se puede observar un retardo en comparación con las otras pastas, en la franja temporal de la señal del calor liberado asociado a la precipitación del AFt. Este último aspecto se discutirá con mayor detalle en la sección 4.3.1.3.

Asumir estos cuatro equilibrios para la pasta St-BYF con y sin boro-Reacciones 1, 10, 10' y 11, Figura 4.8 - implica la formación del gel amorfo $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$, FH_3 amorfo y Portlandita. La señal del hidróxido de aluminio amorfo se ha localizado tanto en los ATD-TG- ver en Figura 4.7 la pérdida de peso en torno a los 250 °C - como en los RMN - ver Figura 4.12 banda marcada en los 5 ppm la cual corresponde al gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ [190]. No se ha encontrado información sobre la deshidroxilación de la fase FH_3 . Sin embargo, la señal asociada a la pérdida de peso por deshidroxilación de la CH no se ha visualiza en las gráficas de ATD, Figura 4.7: cuando está presente, dicha señal se localiza entre los 350 y 450 °C [21]. El exceso de iones Ca^{2+} implicados en la Reacción 10 sería expulsados a través de la precipitación de CH. Más adelante se explicará con detalle como la CH está implicada en la transformación de stratlingita a katoita por las Reacciones 9, 9' y 9'', lo que justificaría la ausencia de su señal.

La formación de AFm, como se ha mencionado anteriormente, se da en todas las pastas menos en la St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃. Tal y como se refleja en las Tablas 4.7 - 4.10, a través de la Reacción 5, se ha tenido en cuenta la ye'elimita consumida en esta reacción para hacer los cálculos del AFt formados teóricamente por la Reacción 1. Al asumir estos equilibrios se libera más gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$, pues éste es también precipitado junto con los AFm, en cambio, en la pasta con boro no se ha encontrado AFm cristalino a ninguna edad, ni tampoco hay indicios en las calorimetrías de que en las primeras 24 horas hubiera precipitado, como sí se podría asegurar en las otras por localizarse el punto de agotamiento de sulfatos -explicación en la sección 4.3.1.3. En la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ a pesar de que toda la ye'elimita ha sido disuelta a los 7 días la fracción de AFt cristalino experimental es bastante inferior a la calculada. La diferencia, en parte, se justifica por los iones disueltos en el medio: hay sulfatos y aluminatos que estarían disponible para que en edades posteriores pudiera precipitar AFm amorfo. Este último aspecto se plantea porque hay autores que justifican el aumento de las resistencias de las pastas con boro por la combinación de AFt y AFm [141]. En la sección 4.5 se abordará este punto de nuevo.

La reactividad de la ferrita en este sistema implica distintos equilibrios. Por un lado, es la fuente de iones Fe^{3+} en la formación de AFt-Fe en las pastas sin boro, por la Reacción 10' como ya se ha explicado; también es fuente de iones Fe^{3+} en la formación de katoita a través de la Reacción 3 y 9' - ver Figura 4.8 - donde los iones Fe^{3+} desplazan a una fracción de átomos de Al^{3+} ; ambas reacciones se dan en todas las pastas, pero la reacción 9' en la pasta con boro está parcialmente

limitada, lo que se detallará más adelante conjuntamente con los equilibrios de precipitación de katoita y stratlingita. Por otro lado, la ferrita es fuente de aluminatos para la formación de Aft a través de la reacción 10 y 10'.

Finalizada la discusión sobre la propuesta para la hidratación de los sulfatos y aluminatos anhidros de la matriz del cemento St-BYF, se prosigue con la de los silicatos.

Paralelamente a los equilibrios propuestos, en la matriz del cemento St-BYF la hidratación de la belita es producida a través de la Reacción 3, $C_2S + xC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x}F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)AH_3 \cdot 5H$, donde la belita y la ferrita reaccionan para dar katoita, ver Figura 4.8. En este equilibrio se asume la hipótesis de que en la solución sólida de katoita se dan sustituciones parciales de los iones Al^{3+} por Fe^{3+} provenientes de la ferrita, donde X es el valor molar de hierro en la estructura, expresada como $C_3A_{1-x}F_xSH_4$, y refleja el grado de sustitución. La relación planteada por Taylor [1] asume la variación lineal entre la celda unidad (a) y el valor de x en la fórmula: $a = 0.16X + 12.29$. La celda unidad es refinada por el software GSAS I en el RQPA para cada pasta a cada edad. En la Tabla 4.14 se muestran dichos datos. Se puede considerar que a lo largo de los 120 días el Fe^{3+} reemplaza a una fracción de Al^{3+} , expresada como X en la Tabla 4.14. De 7 a 28 días la fracción de Al^{3+} que ha sido sustituida por Fe^{3+} es mayor, siendo la tendencia alcista hasta los 120 días. Asumir la Reacción 3 implica una cinética de hidratación más lenta de la ferrita en comparación con la hidratación de ésta en un entorno rico en ye'elimita. Ya otros autores observaron este comportamiento en cementos tipo CSA [187]. La porción de belita y ferrita que reaccionan con los días va aumentando gradualmente como ya han recogido otros autores en cementos similares [166].

Tabla 4.14. Valores del parámetro de red *a* obtenido por ajuste con GSAS I al refinar la celda unidad de la katoita y fracción de aluminio-hierro en la katoita por la relación de Taylor, entre paréntesis se da el error.

	Parámetro red <i>a</i> (Å)			X ($C_3A_{1-x}F_xSH_4$)		
	7d	28d	120d	7d	28d	120d
St-BYF_wc04_03SP	12,4267(10)	12,4275(9)	12,4232(7)	0,8541	0,8595	0,8327
St-BYF_wc04_01SP_025B ₂ O ₃	12,4264(10)	12,4205(6)	12,4207(5)	0,8526	0,8159	0,8166
St-BYF_wc05	12,4287(16)	12,4238(14)	12,4153(11)	0,8667	0,8360	0,7831
St-BYF_wc06	12,4243(26)	12,4229(15)	12,4197(9)	0,8352	0,8308	0,8105

Para poder abordar el análisis cuantitativo asociado a la Reacción 3, formación de katoita, es necesario introducir la segunda reacción en la cual está implicada la belita: Reacción 2, $C_2S + AH_3 \cdot 5H \rightarrow C_2ASH_8$, en ella se consume gel $AH_3 \cdot 5H$ como fuente de aluminatos para la formación de stratlingita. Los gramos cristalinos de ambas fases obtenidos por el estudio de DRXLP revelan una relación entre ambas fases, donde la pasta con boro de nuevo marca un comportamiento diferencial: en la Figura 4.9 se ha representado con un diagrama de barras los porcentajes en peso de stratlingita y katoita cristalina recogidos en las Tablas 4.2 - 4.5. Por un lado, la suma de los porcentajes en peso de ambas fases, en las pastas sin boro, dan lugar a un valor que permanece aproximadamente constante a lo largo de las 3 edades estudiadas, siendo los valores promedio con su respectiva desviación estándar: 19.7 (0.61), 17.0 (0.16) y 16.7 (0.73) % en peso para w/c 0.4, 0.5 y 0.6 respectivamente, ver en la Figura 4.9 las líneas discontinuas. Por otro lado, la pasta

con boro presenta valores crecientes con el tiempo de la cantidad de katoita cristalina independientemente de los gramos de stratlingita cristalina precipitada. En las tres pastas sin boro, la tendencia es la misma: con el tiempo, el porcentaje en peso de stratlingita disminuye en favor de el de la katoita (véase la tendencia de las barras de colores en la Figura 4.9). Ya en bibliografía se recogen equilibrios de transformación entre ambas [15] equilibrio que en esta Tesis se ha nombrado como Reacción 9: $\text{CH} + \text{C}_2\text{ASH}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{ASH}_4 + 5\text{H}$. Como a lo largo de los 120 días en todas las pastas el consumo de ferrita ha ido disminuyendo, se plantea un hipotético equilibrio alternativo que justifique que los iones Fe^{3+} se sigan introduciendo en la solución sólida de la katoita: equilibrio 9' $a\text{CH} + b\text{C}_4\text{AF} + d\text{C}_2\text{ASH}_8 \rightarrow e\text{C}_3\text{A}_{1-x}\text{F}_x\text{SH}_4 + f(\text{AH}_3 \cdot 5\text{H})$ por el cual se consume portlandita y stratlingita para dar katoita, o incluso se podría plantear el equilibrio 9'' $a\text{CH} + b\text{C}_4\text{AF} + d\text{C}_2\text{ASH}_8 \rightarrow e\text{C}_3\text{A}_{1-x}\text{F}_x\text{SH}_4 + f(\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}) + g\text{FH}_3$. Todas estas propuestas están reflejadas en la Figura 4.8 a excepción del hipotético equilibrio 9'', excluido por simplificar.

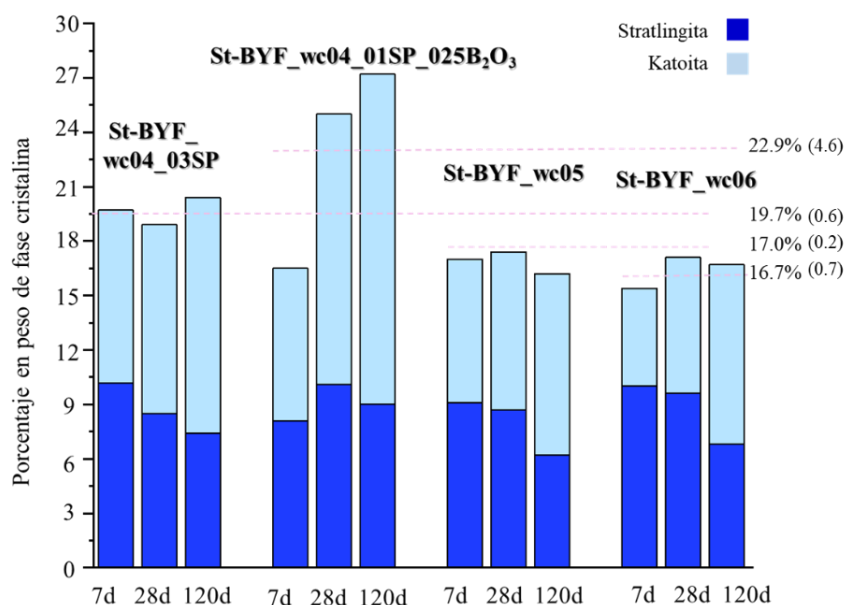


Figura 4.9. Porcentaje de stratlingita y katoita de las pastas de estudio a las diferentes edades. Entre paréntesis se especifica la desviación estándar (σ).

La reactividad de los silicatos es continua, la belita sigue reaccionando hasta los 120 días, lo que sugiere la convergencia del equilibrio 2 y 3, con el 9 e incluso con el 9'. Se debe matizar que es el polimorfo β de la belita el que reacciona hasta los 120 días, quedando el polimorfo γ -C₂S de la belita estancado a los 7 días. Mayor grado de reacción del polimorfo β frente al γ es observado por otros autores [1,18]. La belita que no ha reaccionado, tanto el polimorfo β -C₂S como el γ -C₂S podría justificarse por cuestiones de disponibilidad: la belita tiene una cinética más lenta, por lo que cuando ésta comienza a hidratarse ya hay en la matriz del cemento otras disoluciones solidas en crecimiento -AFt y AFm- que podrían dificultar la disponibilidad de los silicatos. El papel del agua como medio de transporte de iones es muy importante y así queda reflejado en las Tablas

4.2 - 4.5 donde se observa que aquellas pastas con mayor grado de reacción de la belita son las que tienen w/c más altos, véase la Figura 4.13 donde se muestran los grados de reacción del polimorfo β -C₂S de las pastas St-BYF ensayadas. Estudios recientes, artículo 3 del Anexo IV; han arrojado información sobre el comportamiento de la belita, fijando el comportamiento de ésta en base a dos parámetros: agua no enlazada químicamente y temperatura. Para las muestras St-BYF, la variable a tener en cuenta es el agua no unida disponible. En el artículo se fija un límite por debajo del cual la cantidad de agua no unida es insuficiente para continuar con el proceso de hidratación, ese límite es del 12 % de agua no unida por 100 gramos de pasta, lo que equivale al FW de esta Tesis. En las Tablas 4.7 – 4.10 se dan los valores de FW por cada 100g de pasta, tanto los experimentales como los teóricos; fijando la atención en los experimentales: únicamente alcanza el 12 % de FW la pasta con w/c 0.6 a 7 y 28 días, lo que justificaría que los productos de reacción de la belita sean máximos en 28 días. A los 120 días el FW ha caído por debajo del límite, mermando la hidratación de la belita. La pasta con w/c 0.5 presenta en todas las edades, valores de FW inferiores al 12 %, lo que justifica que en el gráfico de la Figura 4.9 los porcentajes de stratlingita sean inferiores a los de su homóloga con w/c 0.6 comparando las mismas edades.

El papel que juega el agua en la transformación de stratlingita a katoita también es diferencial; por un lado, para w/c altos la sumatoria de los porcentajes de ambas fases parece estancarse, 17.0 y 16.7 %, mientras que para menor w/c este valor es el mayor (19.7 % para w/c 0.4 sin boro y 22.9 % para w/c 0.4 con boro). Por otro lado, la formación de stratlingita se ve desfavorecida a bajas relaciones w/c como ya se había observado previamente [94,166]. En ningún caso se registran señales de formación de portlandita en las curvas de ATD-ATG expuestas en la Figura 4.7, las cuales deberían observarse entre los 350 y 450 °C [21] lo que denota que la portlandita es consumida y se propone que sea por la Reacción 9, 9' u otra hipotética 9''. Además, en la Figura 4.12 para 120 días se registra menor intensidad en la señal de la stratlingita, lo que afianza que haya una descomposición de ésta independientemente de la relación w/c.

Abordar el estudio cuantitativo de la ferrita, katoita y stratlingita resulta complicado en este sistema. Por un lado, se debería asumir un criterio para discriminar cuántos gramos de belita de los que han reaccionado están implicados en el equilibrio 2 y cuáles en el equilibrio 3. Para las pastas sin boro, se podría considerar que la stratlingita cristalina obtenida en las Tablas 4.2, 4.4 y 4.5 a los 7 días estableciera los gramos de belita implicados en el equilibrio 2; la diferencia entre estos gramos de belita y los totales se podrían asumir como gramos de belita implicados en el equilibrio 3. Por otro lado, para estimar los gramos de ferrita que participan en cada equilibrio, habría que aproximar los gramos asociados a los equilibrios 10 y 10' en un primer momento y con posterioridad los gramos de ferrita implicados en el equilibrio 3. Todas estas aproximaciones se han contemplado en esta Tesis a través de programas de cálculo que permitieran ajustar estequiométricamente las reacciones y así estimar unos gramos, pero los resultados no aportan claridad a la discusión. Lo que sí se asume es una fracción amorfa, en la cual, no solo se localizaría gel AH₃, FH₃, AFm, AFt, katoita o stratlingita, sino también otras fases hidratadas de menor grado de cristalinidad debido a las sustituciones parciales de los Al³⁺ por el ion Fe³⁺, no solo en AFt y katoita, sino también en stratlingita, tal y como se ha observado en otros sistemas [188].

Centrando la discusión sobre la hidratación de la belita para la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O, ésta presenta equilibrios de hidratación ligeramente diferente al resto

de las pastas sin boro. Los procesos de hidratación que involucran a la ferrita son muy complejos porque la sustitución parcial de iones Al^{3+} por iones Fe^{3+} implica la formación de soluciones sólidas intermedias [191]. En la Figura 4.13, se puede observar que el grado de reacción del polimorfo $\beta\text{-C}_2\text{S}$ es el más bajo de todos, a pesar de haber disuelto, la pasta con boro, mayor porcentaje en peso de ferrita entre los 7 y 28 días.

Se ha mencionado anteriormente que en sistemas con baja relación w/c la formación de stratlingita frente a la katoita se ve desfavorecida [94,166], y en la Tabla 4.3 se registran los mayores porcentajes en peso para la stratlingita en comparación con el resto de las pastas St-BYF sin boro, por lo que se propone que el boro añadido de forma externa a la pasta, con una relación w/c baja, haya potenciado la reactividad de la belita. Dicha afirmación podría justificarse por la precipitación masiva de AFt y AFm que experimentan las pastas con boro una vez el boro empieza a retirarse del medio, propiciando una disolución de poro rica en silicatos. Paralelamente, la formación de katoita aumenta con la edad sin detrimento del porcentaje en peso de stratlingita, excepto a 120 días donde experimenta una ligera caída. Dicha caída podría justificarse por la dificultad de los silicatos para difundir, pues se están formando disoluciones sólidas como son la stratlingita y la katoita en una matriz compuesta ya de AFt y AFm. En la Figura 4.11 se ha representado un esquema de flechas con los equilibrios que se proponen para la formación de stratlingita y katoita en la pasta con boro. Según los resultados de la Tabla 4.3, a los 7 días se ha consumido belita y ferrita y se ha formado un 20.3 % y un 30.8 % en peso del total de la katoita y stratlingita cristalina, respectivamente. Por tanto, a los 7 días los equilibrios propuestos como mayoritarios son el 2 y el 3. Seguidamente, al examinar los datos de la Tabla 4.14 se observa que, a los 28 días, sustituciones parciales de los Al^{3+} por una fracción de Fe^{3+} han sido producidas en la disolución sólida de katoita, proponiéndose para la pasta con boro, desde los 7 a los 28 días, que los equilibrios 2 y 3 coexistieran con el 9', por el cual se inserta el ión Fe^{3+} en la katoita. Así, la fracción de katoita seguiría aumentando, tal y como se observa en el diagrama de barras de la Figura 4.9. Para apoyar esta hipótesis se aporta- Figura 4.10- la alteración que experimenta la señal del Al (IV) de la stratlingita a los 7 y 28 días, lo que denota no solo cambios cuantitativos sino también cualitativos en la estructura de la stratlingita.

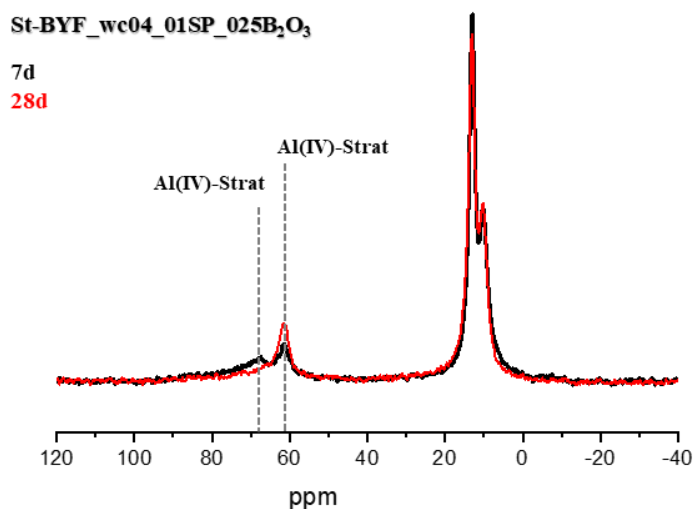


Figura 4.10. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al y One pulse de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃. En el Anexo II, en la sección 9.3 se explica el significado de la secuencia One Pulse. La señal a 61 ppm es asociada al aluminio tetraédrico de la intercapa de la stratlingita [192,193] y la señal de 70 ppm también pertenece a la stratlingita [194].

Al haberse consumido el 97 % de ferrita a los 28 días, podría esperarse que el equilibrio 9' estuviera favorecido frente al 3, lo cual se significa en la Figura 4.11 con una tonalidad inferior. Se propone que esta tendencia se mantiene hasta los 120 días: de nuevo los datos de la Tabla 4.14 reflejan una fracción de Al/Fe similar a la de los 28 días, por ello el equilibrio 9' seguiría siendo predominante frente al 3. Como la fracción de stratlingita disminuye a los 120 días, se propone la coexistencia de los equilibrios 9 y 9', con predominio de este último.

A continuación, se muestran los espectros de RMN correspondientes para apoyar los mecanismos de hidratación que se proponen. En la Figura 4.12 se muestran los espectros de ^{27}Al registrados para St-BYF_wc04_03SP y St-BYF_wc06 a las tres edades estudiadas. Se han identificado las bandas de Al (VI) hidratado a: 13 ppm AFt, 5 ppm gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ y 10.5 ppm otros Al (VI) de AFm, stratlingita y katoita [182,190,195]. La señal a 61 ppm y a 70 ppm son asociadas a la stratlingita, como se ha mencionado ya en la Figura 4.10.



Figura 4.11. Representación de los posibles equilibrios en la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ a lo largo de los 120 días para justificar la reactividad de la ferrita, stratlingita y katoita. Las tonalidades indican el predominio de unas reacciones frente a otras, siendo las de tonalidades oscuras las mayoritarias y las tonalidades claras las minoritarias. [Elaboración propia].

En la zona de Al (VI) hidratado se observa, para ambas pastas, que las señales registradas para 28 días alcanzan las intensidades máximas, tanto para AFt como la zona marcada con asterisco. Esto refuerza la variación calculada en la Tabla 4.6, donde se exponían las variaciones de los porcentajes en peso del AFt cristalino formado entre los 7 y 120 días. Ya se ha citado en la discusión de las Tablas de DRXLP que al cuantificarse menor ye'elimita cristalina de la esperada por estequiometría, se asume que hay una fracción amorfa rica en sulfatos y aluminatos.

Para el caso del Al (VI) del AFt a 13 ppm, la diferencia de las evoluciones se puede explicar por en base a dos aspectos: por un lado, formación de aluminatos amorfos o nanocristalinos que no se pueden cuantificar por *RQPA*, pues debería obtenerse en torno a un 40 % y un 53 % más de AFt a 120d, para wc04 y wc06 respectivamente, del que se recogen por DRXLP y por otro lado la destrucción de AFt cristalino en la parada de hidratación [12,183].

La banda a 5 ppm del gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ se observa en las dos muestras y en todas las edades. Ésta corresponde al gel AH_3 hidratado no cristalino [196]. Esta banda en la pasta con mayor relación w/c se presenta más ancha, lo que apoya los resultados obtenidos en el estudio de DRXLP, Tablas 4.2 - 4.5. Como se ha discutido anteriormente, a mayor relación w/c la reactividad de la belita es

favorecida, ver Figura 4.13, obteniéndose como resultado de la hidratación de esta, a través de las reacciones 3, 2 y 9', más gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ amorfo.

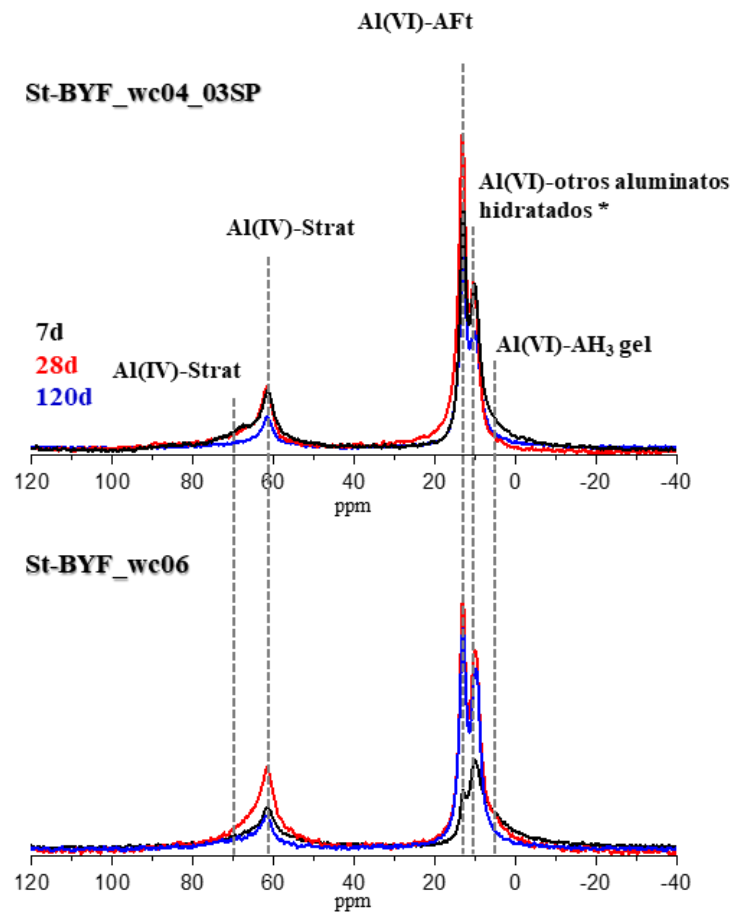


Figura 4.12. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al y Hpdec. Con* se ha marcado la banda asociada a otros Al (VI) de otras posibles fases: AFm, stralingita, katoita. En el Anexo II, en la sección 9.3 se explica el significado de Hpdec.

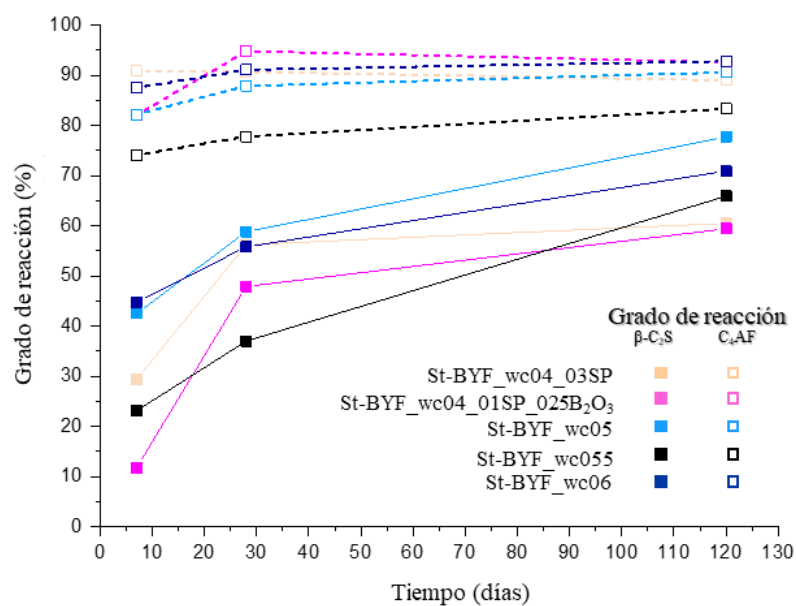


Figura 4.13. Grado de reacción de la $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y C_4AF de las pastas St-BYF calculados con dos datos de las Tablas 4.2-4.5. Se añade a la comparativa la pasta St-BYF_wc055 realizada en estudios anteriores [16].

4.3.1.3 Estudio calorimétrico

En esta sección se van a mostrar y analizar los resultados de las calorimetrías realizadas a las pastas St-BYF durante los 7 primeros días de hidratación.

El proceso de hidratación del cemento presenta varias etapas claramente diferenciadas. En el caso de los cementos que ocupan este estudio, ricos en belita y en sufoaluminatos, el proceso se describe a continuación. Téngase en cuenta que el término “pico” hace referencia al calor liberado por la muestra en el que se involucra al menos una reacción.

- Primer pico o etapa inicial: la hidratación de la muestra es producida fuera del calorímetro, lo que deja un primer pico que no se puede cuantificar [166]. Comienza el periodo de hidratación las fases donde se disuelven los sulfatos y los aluminatos; especialmente los sulfatos. Éstos tienen asociado el calor hidratación más alto en cementos tipo BYF y BCSA [41,166]. La precipitación de etringita [166] es iniciada y en menor medida la de otras fases amorfas hidratadas [57,78,197].
- Primer periodo de inducción: el calor liberado disminuye por la baja disponibilidad de sulfatos y aluminatos. La duración de este periodo está en función de la disponibilidad de los iones que queden en el medio.
- Segundo pico: Este proceso conlleva un auge del calor de hidratación observándose dicho incremento en el perfil calorimétrico. Suele ser el pico que registra mayor calor asociado [166]. Prosigue la precipitación de la etringita por la disolución de la restante ye'elimita que quede en el medio y comienza la precipitación del gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ [197,198]. En este punto, según la cantidad de sulfatos que queden en el medio, el calor liberado puede deberse a la precipitación de AFm [78,166]. El periodo en el cual han reaccionado los sulfatos fácilmente solubles y comienza la rápida reacción de aluminatos los hidratados es conocido como punto de agotamiento de sulfatos [114]. La viscosidad de la pasta comienza a aumentar por la formación del gel y de la etringita.
- Segundo periodo de inducción: el calor liberado disminuye. De nuevo, la duración de este periodo está en función de la disponibilidad de los iones que queden en la disolución de poro.
- Tercer pico: el calor de hidratación disminuye. Aquí se dan las reacciones de hidratación propias de un ambiente con baja concentración de sulfatos y aluminatos y puede seguir precipitando $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ y etringita y/o AFm [141]. En esta última etapa, al no tener las mismas condiciones que la etapa inicial, es posible que el AFt que se forme se vuelva a disolver y recrystalizar con una variación del grado de cristalinidad. También se asocia a esta última etapa una disminución del tamaño de los poros.
En este último pico intervienen también los silicatos: la belita reacciona en el tramo final siendo la disolución de los silicatos típicamente más lenta que la de los aluminatos y sulfatos. Aquí se podrían formar otras fases como stratigita y katoita [199,200].

La hidratación finaliza cuando el agua que está en los poros disminuye y deja de estar disponible para continuar con los procesos de hidratación. En la Figura 4.14 se muestran las calorimetrías de las cuatro pastas de la familia St-BYF.

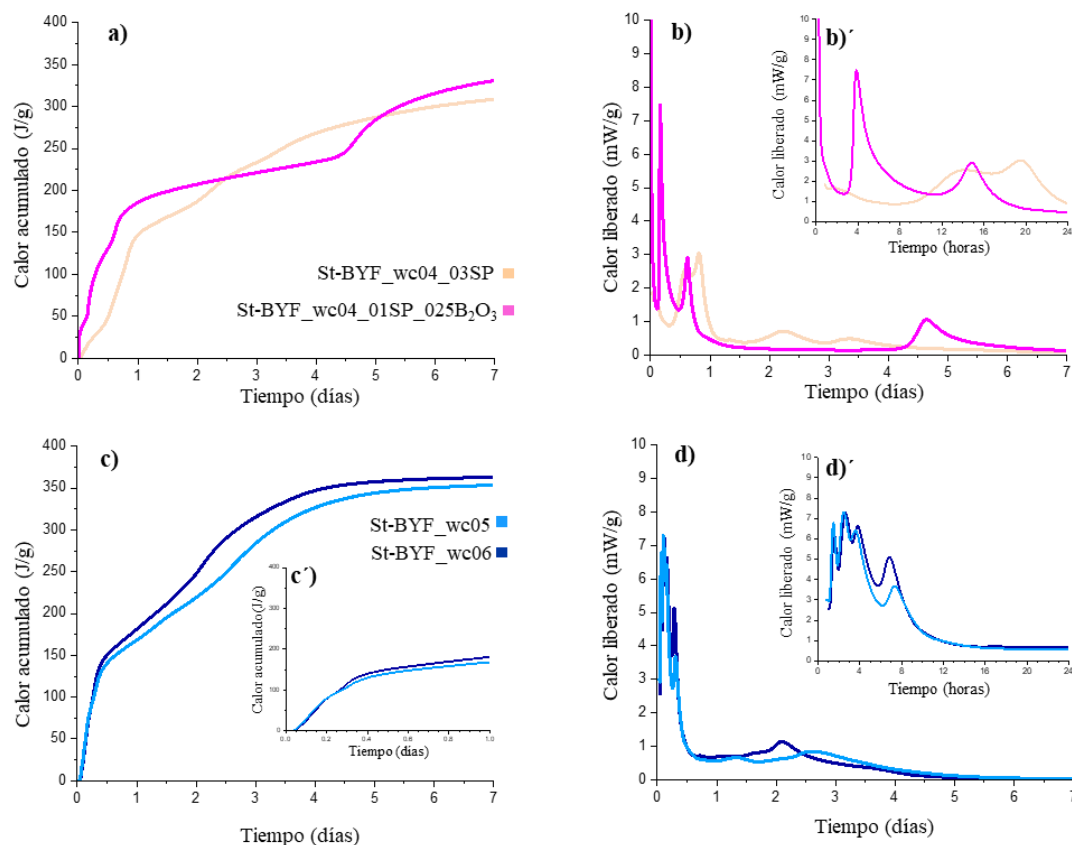


Figura 4.14. Curvas de calorimetría de la familia St-BYF. En (a) y (c) calor acumulado en 7 días, (b) y (d) calor liberado en 7 días, en (b') y (d') ampliación del calor liberado en las primeras 24h y en (c') ampliación del calor acumulado a 1 día.

En la Figura 4.14 se muestran las calorimetrías realizadas a las pastas durante las primeras 24h, Figura 4.14 (b') y (d'), y durante los 7 primeros días de hidratación, Figura 4.14 (a)-(d). En primer lugar, serán descritos los perfiles calorimétricos de las cuatro pastas y a continuación se propondrán los posibles equilibrios que expliquen dichas señales, haciendo referencia, cuando sea necesario a la sección 4.3.1.2.

En todas las pastas, independientemente de la relación w/c, se pueden localizar los tres picos de la descripción anterior, pero, únicamente en la pasta con boro se han registrado valores que permitan observar con claridad el comienzo del proceso. Esto es debido al método empleado para la toma de muestras. Se citó en la sección 2.2.7 que las muestras sin aditivos fueron medidas por el método 1 y las muestras con aditivos, en este caso, bórax añadido de forma externa, se midió con el método 2. Es decir, aunque no se pueda observar, todas las pastas tendrían una primera señal de gran intensidad correspondiente a la disolución de sulfatos y de aluminatos. En esta primera gran señal comienza la humectación de las partículas [166], que no se puede evaluar del todo porque la hidratación se inicia en la ampolla del calorímetro, y empiezan a diferenciarse las cinéticas de hidratación de las pastas: las muestras con mayor relación w/c, es decir, St-

BYF_wc05 y St-BYF_wc06, evolucionan de forma similar- ver Figura 4.14 (d') - quedando las pastas con w/c 0.4, St-BYF_wc04_03SP y St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ claramente retardadas en el proceso de hidratación- ver Figura 4.14 (b'). El hecho de que se den varias señales antes del primer periodo de inducción en las pastas con altas relaciones w/c es debido a la disponibilidad de los sulfatos y aluminatos del medio, claramente marcado por el efecto del agua, tanto en la movilidad de los iones como en su papel de reactante. En este punto, además de AFt estaría precipitando AFm en las pastas St-BYF_wc05 y St-BYF_wc06 ya que se localiza el punto de agotamiento de sulfatos. En el caso de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ se localiza un único pico que corresponde a su máximo calor liberado: 4.5 h, ver Figura 4.14 (b'), que además estaría en un tiempo posterior a su homólogo sin boro, St-BYF_wc04_03SP, donde apenas se observa calor liberado antes del primer periodo de inducción, pues en la misma Figura 4.14 (b') se observa un ligero incremento del calor liberado a las 1.6 h, coincidiendo con el primer pico de calor liberado de las pastas con w/c 0.5 y 06; de nuevo la cinética de hidratación queda marcada por el papel del agua, no solo como reactante, sino también como medio de movimiento de los iones. Las pastas con una relación w/c baja, deberían estar aceleradas [12] pero al haber añadido SP, se ven retardadas [127].

A continuación, se da el primer periodo de inducción. Entrado en la siguiente etapa de liberación de calor, en primer lugar, las pastas St-BYF_wc05 y St-BYF_wc06, aumentan el desfase entre ellas, siendo la St-BYF_wc06 la más adelantada: 7.0 h frente a 7.5 h, ver Figura 4.14 (d'). Seguidamente son las pastas con w/c 0.4 las que entran en el segundo periodo de liberación de calor, asociado a lo que se ha llamado anteriormente segundo pico, ver Figura 4.14 (b'). La pasta St-BYF_wc04_03SP presenta un desdoblamiento de la señal, ambas por debajo de las 24 h. De nuevo la pasta con boro tiene una cinética inferior a la de su homóloga. Esta afirmación será justificada más adelante.

Seguidamente comienza el segundo periodo de inducción: a las 15 h, aproximadamente, para las pastas St-BYF_wc05 y St-BYF_wc06- ver Figura 4.14 (d) y (d') - y a las 20 h para la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, ver Figura 4.14 (b) y (b'). La pasta St-BYF_wc04_03SP se diferencia al comenzar el segundo periodo de inducción pasadas las 24 h, concretamente a los 1.3 días aproximadamente, ver Figura 4.14 (b).

Finalmente, se localiza el llamado tercer pico en todas las pastas, siendo único en las pastas St-BYF_wc06 y St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, 2.2 y 4.7 días respectivamente, ver Figuras 4.14 (d) y (b) respectivamente. Las pastas St-BYF_wc05 y la St-BYF_wc04_03SP presentan dos picos de liberación de calor en esta última etapa, 1.3 y 2.7 días para St-BYF_wc05 y 2.3 y 3.4 para St-BYF_wc04_03SP., ver Figuras 4.14 (d) y (b) respectivamente.

Habiéndose realizado la descripción de los perfiles calorimétricos de las cuatro pastas, a continuación, se proponen las posibles reacciones implicadas.

En las primeras 24 h, se da la etapa inicial con una gran liberación de calor, ver Figuras 4.14 (a) y (c). Como ya se ha mencionado antes, se debe principalmente a la formación de AFt, previa disolución de la ye'elimita y la anhidrita. Posterior a las 24 h se observa en todas las pastas un aumento del calor liberado, siendo más tardío en la pasta que contiene boro [201]. Este calor se suele asociar a la formación de AFm como se ha mencionado anteriormente, pero en este sistema

se asocia a la precipitación de stratlingita y katoita [199,200] debido a la disolución de la β -C₂S, quedando entonces desfavorecida la reacción de formación de AFm en ese punto. Por bibliografía se esperaba que el bórax hubiera retrasado la precipitación de etringita a las primeras 24 h [57], al no haber sido así, se puede plantear que ha habido competición entre la adsorción del SP y de los boratos, quedando el efecto del bórax relativamente mermado.

Centrando la discusión en el primer pico, o conjunto de picos, ver Figuras 4.14 (b') y (d') se pueden observar claramente tres efectos.

- Efecto de la relación w/c: el primer conjunto de picos en las pastas con w/c alto, se ha desdoblado en varios, pudiéndose observar tres. El primero, que correspondería con el de la pasta w/c 0.4, es decir a las 1.8 h, el segundo, a 2.5 h para St-BYF_wc05 y a 2.7 h para St-BYF_wc06, donde el comportamiento del agua en las pastas con w/c altos comienza a ser diferencial y el tercero a las 3.7 h y 3.8 para St-BYF_wc05 y St-BYF_wc06 sucesivamente. El agua actúa no solo como reactante sino también como medio de transporte de iones siendo extremo el caso de la pasta St-BYF_wc04_03SP, donde no es hasta las 14 h, aproximadamente, donde se localiza un aumento del calor liberado que podría asociarse al de la formación de más AFt y AFm, ver también cambio de pendiente a las 14 h en la Figura 4.14 (a). Dicho comportamiento ya ha sido observado en ocasiones anteriores en cementos Portland [12], pues a mayor relación w/c la capacidad de completar los procesos de hidratación con el tiempo es más fácil, comparar los calores acumulados máximos de las pastas de la Figura 4.14 (a), w/c 0.4, con los de la Figura 1.14 (c), w/c altos. Sin embargo, también se ha observado que el comienzo del proceso de hidratación suele acelerarse en pastas con menor relación w/c [12], ver Figura 4.14 (b')) donde a la pasta St-BYF_wc04_03SP presenta el primer pico, a 1.8h, pero con una escasa liberación de calor.

La bibliografía refiere que el conjunto de estos picos puede asociarse a la precipitación no solo de AFt sino también de AFm, todo ello ligado al punto de agotamiento de sulfatos, que se puede distinguir en ambos conjuntos de señales por la meseta que los separa [40]. En este punto es cuando los aluminatos comienzan a estar más disponibles para formar AFm. Se considera que en las muestras St-BYF_wc05 y St-BYF_wc06 presentan este comportamiento al poder diferenciar un conjunto de picos antes del primer periodo de inducción, asociado precisamente a la precipitación masiva de AFt, seguida de escasez de sulfatos y abundancia de aluminatos para dar AFm.

La pasta St-BYF_wc05 presenta valores superiores de calor acumulado desde el inicio del proceso de hidratación hasta que llega a un tiempo de 0.22 días, donde la pasta con w/c 0.6 comienza a acumular mayores J/g ver Figura 4.14 (c') En la Tabla 4.4 y 4.5 se observan los mayores valores porcentuales de AFm de todas las muestras estudiadas. Como en la pasta St-BYF_wc04_03SP no se observa un aumento del calor liberado hasta el desdoblamiento de la señal asociada a el segundo pico, 14 y 20 h aproximadamente, no se aborda la precipitación de AFm para esta muestra hasta más adelante, pero se debe tener en cuenta el dato de la Tabla 4.3: la formación de AFm cristalino es porcentualmente pequeña.

El efecto del agua es también determinante en la estabilidad del AFt precipitado: en la sección 4.3.1.2 se proponía la hipótesis, en base a los resultados de las Tablas 4.11 - 4.13, de que parte de los gramos cuantificados por el *RQPA* de AFt cristalino fueran de AFt-Fe, es decir, AFt con sustituciones parciales de una fracción desconocida de los Al^{3+} de posiciones tetraédricas por los iones Fe^{3+} y que debido a su inestabilidad termodinámica [80], con el paso del tiempo los iones Al^{3+} habrían recuperado las posiciones tetraédricas. Se proponía que el mayor porcentaje de agua en las muestras con alta relación w/c habría sido el medio de transporte de iones, tanto para la inserción del Fe^{3+} y salida del Al^{3+} , como para lo contrario: evolución de AFt-Fe a AFt. La pasta St-BYF_wc04_03SP no presenta en esta etapa un gran pico de calor liberado - ver pequeña señal a las 1.8 h en la Figura 4.14 (b') - por lo que la precipitación de AFt queda asociada a la liberación de calor inicial, no registrada por el calorímetro y a los picos que prosiguen al primer periodo de inducción.

- Efecto del bórax: el boro, en su papel como retardante, implica movilidad de iones en el poro de la disolución para poder así, inhibir, parcialmente la hidratación de los aluminatos por bajada de pH [57,141]. La bibliografía refiere que es a partir de las 24 h [57] cuando el boro comienza a precipitar junto con los AFt y AFm que precipitan masivamente [141]. Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de SP en la muestra podría haber creado competitividad e inhibir parcialmente el efecto del bórax en disolución, aun así, el primer pico de la muestra St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, aparece después la pequeña señal de su homóloga a las 1.8 h, ver Figura 4.14 (b') curva de la pasta St-BYF_wc04_03SP. En la Tabla 4.3 no se registran valores de AFm cristalino, lo que no exime de la existencia de una fracción amorfa presente en la matriz del cemento. Se insiste en este punto porque los resultados de las resistencias así lo indican [141]. En la sección 4.4 se abordará este punto. En las Tablas 4.11 - 4.13, se obtuvieron valores que denotaban que el AFt precipitado en la pasta St-BYF_wc04_01SP_025 B₂O₃ no era rico en AFt-Fe. Observar una única señal estrecha y de valores altos de mW/g denota rápida saturación y precipitación. La cinética depende de factores como la temperatura, las condiciones de saturación, el contenido alcalino y el tratamiento térmico [202], no hay datos en esta Tesis que permitan evaluar todos esos factores, por lo que se presupone que la precipitación de AFt asociada a dicho pico será el termodinámicamente favorecido: AFt vs AFt- Fe.

Hay estudios que abordan la combinación de retardantes junto con el SP con el objetivo de que el primero mitigue la rápida dispersión del segundo [127,156,179], ya que la rápida precipitación de fases hidratadas cubre sus cadenas laterales [127]. En términos cinéticos, se puede generalizar afirmando que la combinación del SP y el retardante dilata el periodo de inducción de dichas pastas cuando son comparadas con ambas conminaciones : pasta con SP y pasta con retardante [127,179] pero, respecto al calor acumulado no se puede generalizar pues no se ha encontrado en bibliografía estudios calorimétricos del bórax en combinación SP, y los resultados recogidos en esta Tesis discrepan al ser comparados con los comparados con los del ácido cítrico [127]. Debe señalarse que la comparación

es realizada respecto al ácido cítrico ya que de los otros retardantes mencionados en la sección 8.5 no se han encontrado estudios calorimétricos combinados con SP. El mecanismo de actuación por el cual se consigue prolongar la eficacia de la dispersión de las partículas. al combinar el retardante y SP también debe ser diferenciado. Por un lado, la combinación de ácido cítrico y SP consigue prolongar la dispersión de las partículas debido al bloqueo parcial que provoca la adsorción, en un primer lugar del complejo $[Ca(citrato)_2]^{4-}$ en la superficie de los granos de cemento y posteriormente del SP, formándose una capa que previene la disolución de la ye'elimita y anhidrita. El complejo $[Ca(citrato)_2]^{4-}$ es adsorbido en un primer lugar por poseer mayor densidad de carga y mejor movilidad que el SP. Por otro lado, la combinación de bórax con SP tiene un efecto retardante en la hidratación del cemento y reducción del consumo de agua bajo un límite de dosificación: como ya se dijo en la sección 4.3.1.1, en dosificaciones superiores al 0.40 % de bórax conlleva la reducción de la dispersión de las partículas por predominio de adsorción competitiva entre el bórax y SP (pudiendo el bórax inhibir la adsorción del SP), mientras que con dosificaciones inferiores al 0.40 % de bórax en la pastas, aumenta la dispersión por predominio del efecto retardante y plastificante del bórax [179].

El mecanismo por el cual el bórax retarda la hidratación se basa en que éste es precipitado en las inmediaciones de los granos de cemento junto con los iones Ca^{2+} . Dicha precipitación propicia la adsorción, dando lugar a la formación de una capa que envuelve los granos de cemento. La formación de dicha capa tiene varias consecuencias: por aumentar la dispersión entre las partículas de cemento anhidro, retirada de iones Ca^{2+} del medio con la consecuente ralentización de la hidratación, disminución de la viscosidad al dejar más agua libre disponible y disminución de la concentración de iones en solución al aislar los granos del contacto con el agua, explicando así el efecto retardante del bórax [57,141]. En el apartado 1.3.2.2 se ofrece más información de los complejos que forma el bórax con los iones del medio. Cuando se combina bórax con SP como es el caso de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, según bibliografía [179], debe fijarse un límite de bórax añadido para discutir: como se ha mencionado anteriormente el valor es el 0.40 % de bórax añadido por 100g de pasta. Por debajo del 0.40 %, el SP puede ser adsorbido sobre los granos de cemento anhidro e hidratado, al igual que el bórax: la adsorción de ambos tiene lugar casi al mismo tiempo, dando lugar a la adsorción competitiva, dejando más partículas de SP en solución, pero esta pérdida de suspensión del del SP es compensada por el efecto plastificante del bórax y una cantidad reducida de SP adsorbido sobre las partículas hidratada. Según bibliografía la mejora aportada por el bórax es mucho más fuerte que la disminución por la pérdida de adsorción del SP, siendo dicha mejora la responsable del aumento de fluidez en la pasta y la reducción del límite elástico del que se hablaba en la sección 4.3.1.1. En cambio, para porcentajes superiores de 0.40 % de bórax añadido, las posiciones de adsorción son ocupadas en su mayoría por los boratos precipitados, dando lugar a que la mayoría de las partículas del SP queden en disolución, por lo que, tampoco podría el SP adsorberse con facilidad en las partículas hidratadas. La gran cantidad de boratos precipitados en la superficie de los granos proporciona un efecto plastificante y retardante, lo que deriva en una hidratación más lenta y por ello menor número de partículas de SP bloqueadas (ver sección se los SP de

la introducción:1.3.3), pero, debido al porcentaje tan alto de bórax la adsorción competitiva es mucho mayor, dando lugar a la pérdida de fluidez y aumento del límite elástico que se mencionaba en la sección 4.3.1.1.

- Efecto del SP: se procede a comparar el efecto del SP en las muestras sin boro. El efecto del SP es de disminución cinética, no afecta al calor emitido en las reacciones exotérmicas [152] Como era de esperar, la muestra con mayor contenido de SP es la que más retrasa su hidratación [203,204]. Las otras dos pastas sin SP, w/c 0.5 y 0.6, son las que registran un comienzo de hidratación más rápido.

Una vez finalizado el primer periodo de inducción, caracterizado por dejar atrás las señales más intensas de calor emitido -Figura 4.14 (b) y (d)- y las mayores pendientes en las curvas asociadas al calor acumulado -ver Figura 4.14 (a) y (c)- comienza a liberarse calor de nuevo. Los valores registrados son inferiores a los del primer pico, exceptuando la señal de la pasta St-BYF_wc04_03SP, que además presenta un desdoblamiento. El segundo pico, o conjunto de picos, se caracterizan por venir asociados a la precipitación de AFt y AFm en menor grado. La matriz del cemento ha cambiado: el pH es más alcalino y se están formando fases cristalinas muy expansivas [45]. Para las pastas con mayor relación w/c, las señales del segundo pico comienzan a diferenciarse como refiere la bibliografía [12]: la señal del calor emitido, ver Figura 4.14 (d'), de la pasta St-BYF_wc06 es más intensa que la de St-BYF_wc05, 5.1 frente a 3.7 mW/g respectivamente, y respecto a la cinética, aparece la señal a aproximadamente el mismo tiempo, 6.8 y 7.3 h respectivamente. A su vez, en la gráfica de calor acumulado, Figura 4.14 (c'), se observa el cambio de pendiente de St-BYF_wc05 antes que el de St-BYF_wc06, quedando esta última por encima. La pasta St-BYF_wc04_03SP presenta una clara ralentización de la cinética de hidratación por la presencia de SP [12,166]. De hecho, el segundo conjunto de picos en esta pasta, no se registra hasta las 14 y 20 h. Los dos picos se asocian a la precipitación de sulfatos y aluminatos, pudiéndose justificar el punto de agotamiento de sulfatos y formación de AFm, cristalino y amorfo. Claramente, la precipitación de AFt y/o AFm en la pasta con wc04 ha sido más desfavorable que en las pastas con mayor relación w/c, pues en el caso que nos ocupa, St-BYF_wc04_03SP la señal es menos intensa y más ancha, lo que denota menor estabilidad termodinámica de la fase precipitada. Si estas señales se pueden asociar a la precipitación de AFt, se entendería que los AFt-Fe que pudieran precipitar fueron menos estables que los precipitados en las pastas con w/c superior, y apoyaría la evolución de los datos de las Tablas 4.11 - 4.13.

Una señal de calor liberado asociada también a la precipitación de AFt y AFm es localizada en la pasta con boro, St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, en lugar de dos, como ocurre en su homóloga St-BYF_wc04_03SP. La bibliografía refiere un retardo en la hidratación de los aluminatos, en el caso del cemento que nos ocupa, la ye'elimita, lo que provoca que cuando el efecto del boro cesa, la precipitación de AFt es cinéticamente favorable y deriva en la aceleración de picos posteriores [141], dando lugar a un solo pico en lugar de dos como en su homóloga St-BYF_wc04_03SP. De esta forma se podría justificar que no se observara agotamiento de sulfatos en el segundo pico de la muestra con boro, y así, no quedara descartada la hipótesis de formación de AFm amorfo, la cual ha sido también mencionada en la sección 4.3.1.2.

El segundo periodo de inducción se caracteriza por durar más tiempo que el primero debido a que la reactividad de los silicatos, que son los mayoritarios en la disolución de poro en este punto, comienzan a hidratarse. Esto no descarta que pueda seguir precipitando AFm o incluso AFt si quedaran sulfatos y aluminatos disponibles, pero, mayoritariamente, en el tercer pico, la reacción de hidratación predominante es la de la belita para dar stratigita y katoita [199,200]. En la Figura 4.14 (b) y (d) se distinguen dichos picos a partir de los dos días: 2.1, 2.2 2.7 y 4.6 días para St-BYF_wc06, St-BYF_wc04_03SP, St-BYF_wc05 y St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ respectivamente. En la pasta St-BYF_wc04_03SP se pueden distinguir dos señales: la citada a 2.2 días y otra de menor calor liberado a los 3.3 días.

El efecto retardante del boro podría justificar de nuevo que la señal de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ apareciera más tarde, como única y de mayor calor liberado que la de su homóloga, pues por la Figura 4.14 lo que cabría esperar es una señal de menor intensidad pues es la pasta con menor grado de reacción del polimorfo β -C₂S. Esta señal se puede asociar, también en sistemas con boro, de forma mayoritaria a la precipitación de katoita [166].

A continuación, se van a presentar y discutir los resultados del cemento B-BYF. Posteriormente, se procederá a la comparación de los resultados entre St-BYF y B-BYF.

4.4 Estudio de hidratación del cemento B-BYF

El estudio del B-BYF se abordará de una manera similar al St-BYF.

4.4.1 Efecto relación agua/cemento (w/c) en la hidratación del material

4.4.1.1. Estudio reológico: relación w/c y determinación del contenido en SP

Como en el cemento anterior, en primer lugar, se plantea el estudio reológico de las pastas y selección del contenido en SP. En la Figura 4.15 (a) se presentan las curvas de flujo de las pastas B-BYF con diferentes relaciones w/c, sin SP (B-BYF_wc05 y B-BYF_wc06), donde la pasta con mayor relación w/c presenta menores valores de esfuerzo de cizalla (y, por lo tanto, viscosidad), a cualquier velocidad de cizalla, como era de esperar. La pasta B-BYF con w/c = 0.4 no aparece representada en el gráfico debido a problemas encontrados durante la medición, relacionados con su elevada viscosidad. En la Figura 4.15 (b) se representan los datos de viscosidad de estas dos pastas B-BYF, tomados de la curva de bajada, a 100 s⁻¹. En esta figura se han añadido los valores de St-BYF de la Figura 4.2 (b) a modo comparativo. Se observa que las pastas de B-BYF presentan mayores valores de viscosidad que las pastas equivalentes St-BYF, a la velocidad seleccionada, a cualquier w/c, lo que sucede también a cualquier velocidad de cizalla estudiada si se comparan las Figuras 4.2 (a) y 4.14 (a). Como ambos cementos presentan valores parecidos de tamaño de partícula y superficie específica, y las pastas se prepararon y midieron de igual forma, la diferencia entre ambas pastas estaría relacionada con la naturaleza y composición de los cementos. Así, la pasta B-BYF_wc0.6, presenta una viscosidad similar a St-BYF_wc0.5, por lo que no se añadirá SP. Sin embargo, la pasta B-BYF_wc05 presenta valores de esfuerzo de cizalla muy superiores a la St-BYF_wc05, por lo que se optimizó el contenido en SP para mejorar su trabajabilidad. Asimismo, también se procedió a optimizar el porcentaje en peso de SP en la B-BYF_wc04.

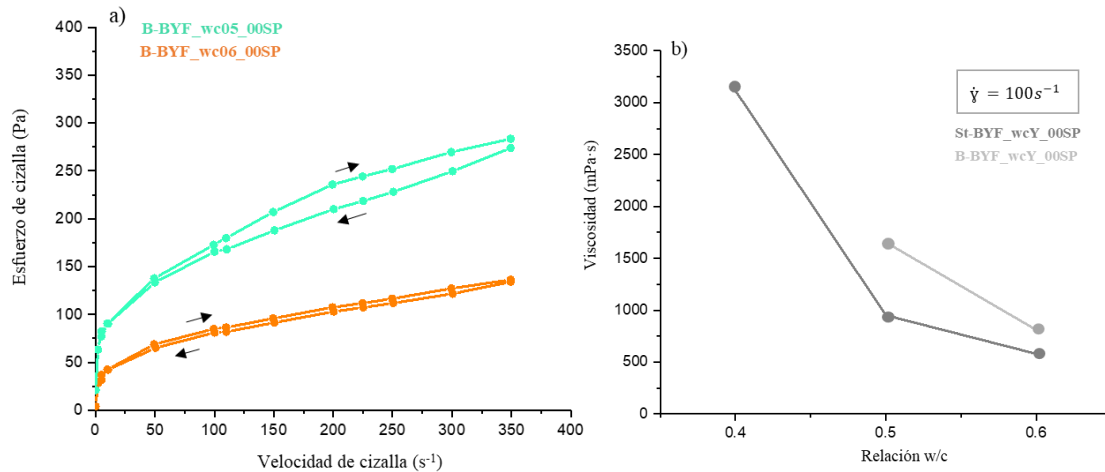


Figura 4.15. Curvas de flujo de pastas B-BYF con w/c 0.5 y 0.6, preparadas sin SP. (a), viscosidad de las pastas con diferente relación w/c (b). Datos tomados de la curva de bajada a 100 s⁻¹. Se han añadido los valores equivalentes de St-BYF a modo comparativo.

El porcentaje en SP se seleccionó combinando las curvas de flujo de las pastas (con diferentes contenidos en SP), y las curvas de evolución de la viscosidad con el tiempo (medidas a 5 s⁻¹). Así, por una parte, se estudiaron las pastas con el menor contenido en agua, B-BYF_wc04, y cantidades de SP entre 0.2 y 0.5 % en peso, Figura 4.16. En el rango de SP, no se detectó “punto de saturación”; ya que seguía disminuyendo la viscosidad con el aumento de aditivo. Sin embargo, no se estudiaron mayores porcentajes de SP debido al carácter retardante del mismo.

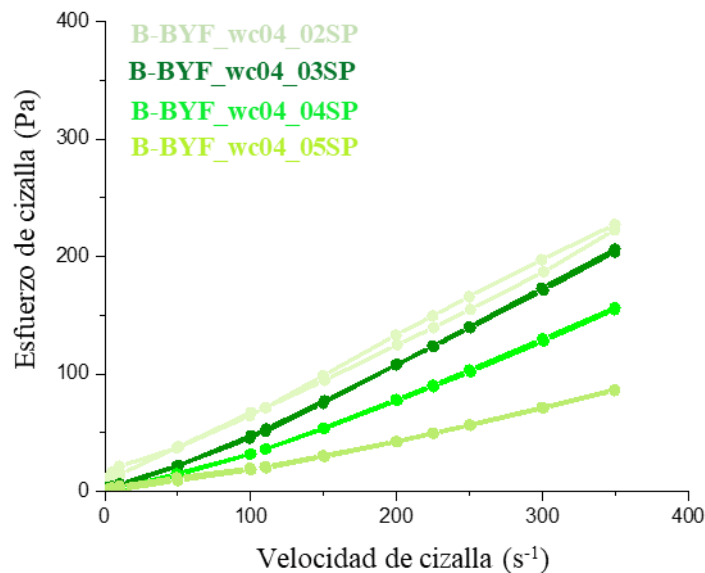


Figura 4.16. Curva de flujo de las pastas B-BYF_wc04 con diferentes contenidos en SP.

Por otra parte, se estudió la evolución de la viscosidad con el tiempo de las pastas B-BYF con relación w/c igual a 0.5 y 0.4 y diferentes contenidos en SP seleccionados, Figura 4.17 (a) y (b),

respectivamente. En ambos casos, debido al efecto retardante del SP, el aumento de la viscosidad de las pastas sucedía más tarde cuanto mayor contenido en SP había, como era de esperar.

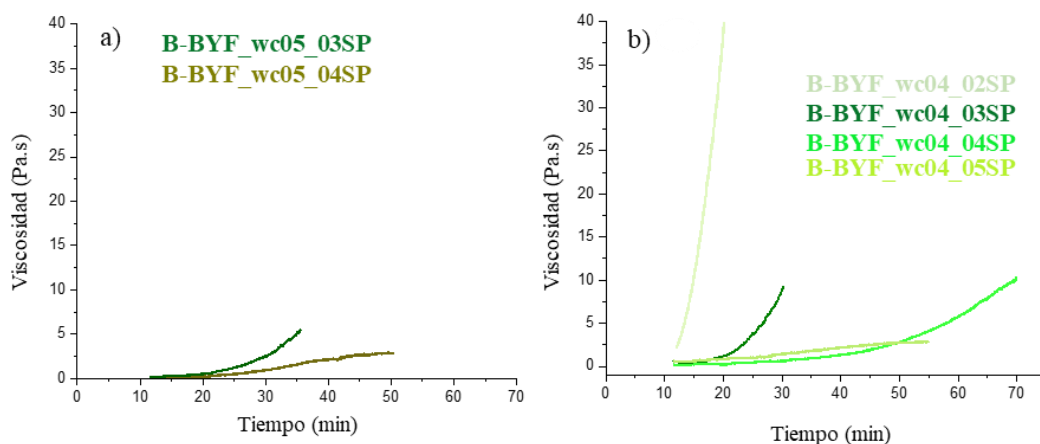


Figura 4.17. Curvas de viscosidad con el tiempo para las pastas B-BYF ($w/c = 0.5$ y 0.4) diferentes contenidos de SP. (Medidas realizadas a 5 s^{-1}).

Las pastas B-BYF con w/c 0.5, y los dos porcentajes de SP ensayados (0.3 y 0.4 %) serían pastas aptas, ya que ambas tienen fluidez adecuada durante un tiempo suficiente para garantizar la trabajabilidad. Nótese que hasta los 20 min aproximadamente, ambas pastas se comportan de forma muy parecida a pesar de tener porcentajes en peso diferentes de SP. Se opta por la B-BYF_wc05_03SP como la pasta escogida para continuar el estudio. Para las pastas B-BYF con relación w/c 0.4, el contenido en SP marca un comportamiento diferencial en los primeros minutos de medida, donde las pastas con 0.2 y 0.3 % p de SP aumentan rápidamente su viscosidad, en comparación con las otras dos, alcanzándose, a 30 min de hidratación, más de 40 Pa.s para 0.2 %p de SP, y 10 Pa.s en el caso de 0.3 %p SP; por lo que ambos porcentajes fueron descartados. A pesar de esto, por debajo de los 16 min, todas las pastas tienen viscosidades muy parecidas. A los 40 min, aproximadamente, la pasta B-BYF_wc04_04SP, cambia la tendencia y aumenta su viscosidad. Así, al comparar los resultados de las curvas de evolución de la viscosidad de ambas familias (Figura 4.18 (b)), la evolución de la pasta B-BYF_wc04_04SP sería parecida a la de la pasta St-BYF-wc04_01SP_025B₂O₃, durante los primeros 50 min de hidratación, y el comportamiento de las pastas B-BYF_wc05_03SP estaría entre las dos St-BYF ensayadas. Finalmente, la Figura 4.18(a) muestra las curvas de flujo de las pastas seleccionadas de ambas familias, donde se observa que el esfuerzo de cizalla (y por lo tanto la viscosidad) de tres de las cuatro pastas es muy parecida, siendo ligeramente superior la de BYF_wc04_04SP; como se ha comentado anteriormente, se evitaron cantidades mayores de SP en esta pasta para evitar retraso en hidratación.

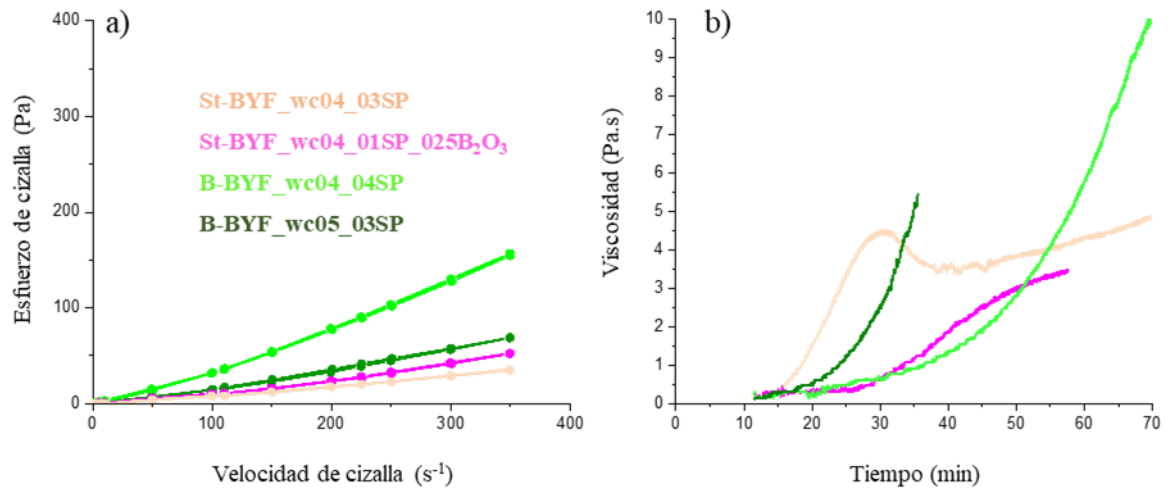


Figura 4.18. Curvas de flujo (a) y curvas de viscosidad con el tiempo (b) a $5 s^{-1}$ de pastas BYF seleccionadas para los ensayos mecánicos de los morteros equivalentes.

4.3.1.2. Estudio DRX, RMN y ATD-TG

En la sección serán expuestos los resultados que se han obtenido al practicar a las muestras B-BYF-wc04_04SP, B-BYF_wc05_03SP y B-BYF_wc06 un estudio de DRXLP, RMN y ATD-TG. Las edades seleccionadas para el estudio han sido las mismas que en la familia St-BYF para poder comparar los resultados; es decir: 7, 28 y 120 días. Al igual que en el estudio de la familia St-BYF el objetivo es conocer cómo afecta la relación w/c al mecanismo de hidratación, prestando especial atención a la reactividad de la belita y a sus productos de reacción: stratlingita y katoita. Las pastas para este estudio se prepararon como se describe en el Ap_2 de la sección 3.2.5.

En las Tablas 4.15 - 4.17 se muestra el ensamblaje de fases a las edades estudiadas. Los resultados son obtenidos por el método *Rietveld*. Las Tablas muestran las cantidades en gramos, por 100 g de cemento seco. Además, se refleja el FW, calculado como se explica en la sección 8.6, y el contenido de fases amorfas y cristalinas no cuantificadas: ACn.

Tabla 4.15. RQPA de B_BYF_wc04_04SP. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco. Incluye densidad de estructuras cristalinas (ρ).

	t_0	7 días	28 días	120 días	ρ (cm ³ /g)
α' -H-C ₂ S	29.4	23.2	23.7	14.7	3.21
γ -C ₂ S	0.4	0.5	0.6	0.4	2.97
c-C ₄ A ₃ $\bar{S}$	17.0	1.7	1.7	1.1	2.60
C ₄ AF	15.0	11.6	12.2	8.6	3.73
C ₂ AS	0.7	-	-	-	3.01
C $\bar{S}$	8.0	-	-	-	2.98
Etringita	-	22.8	25.9	30.8	1.78
Katoita	-	0.8	0.7	3.5	2.70
Stratlingita	-	-	-	-	1.86
ACn	29.5	67.3	65.7	81.0	3.28 [#] /2.00
FW	40.0	12.1	9.5	0.0	1.00
Total	140.0	140.0	140.0	140.0	-

[#] Valor usado para el ACn de t_0 .

Tabla 4.16. RQPA de B-BYF_wc05_03SP. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.

	t_0	7 días	28 días	120 días
α' -H-C ₂ S	29.4	25.1	21.6	13.3
γ -C ₂ S	0.4	0.5	0.4	0.7
c-C ₄ A ₃ $\bar{S}$	17.0	1.5	0.9	0.5
C ₄ AF	15.0	12.0	10.8	8.6
C ₂ AS	0.7	-	-	-
C $\bar{S}$	8.0	-	-	-
Etringita	-	21.8	24.9	29.9
Katoita	-	-	-	-
Stratlingita	-	0.0	2.5	3.6
CNS $\bar{S}$	-	0.8	-	-
Hc	-	-	-	0.3
AFm	-	-	0.6	0.6
ACn	29.5	66.7	72.7	87.4
FW	50.0	21.7	15.6	5.2
Total	150.0	150.0	150.0	150.0

Tabla 4.17. RQPA de B-BYF_wc06. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de cemento seco.

	t₀	7 días	28 días	120 días
α'-C₂S	29.4	25.6	21.3	17.2
γ-C₂S	0.4	0.7	0.7	0.4
c-C₄A₃$\bar{S}$	17.0	0.5	-	-
C₄AF	15.0	13.3	12.4	12.8
C₂AS	0.7	-	-	-
C$\bar{S}$	8.0	-	-	-
Etringita	-	21.6	27.3	33.4
Katoita	-	-	0.8	1.2
Stratlingita	-	0.5	4.2	5.0
CNS	-	2.4	0.8	0.6
AFm	-	0.5	1.0	0.5
ACn	29.5	64.7	65.6	68.5
FW	60.0	30.2	25.8	20.4
Total	160.0	160.0	160.0	160.0

Las fases anhidras que constituyen la matriz del cemento B-BYF a los 120 días es común independientemente de la relación w/c: ambos polimorfos de la belita, α' -C₂S y γ -C₂S y ferrita. Es en la pasta con mayor w/c donde se ha hidratado menos ferrita, concretamente un 14 % a los 120 días, frente a un grado de hidratación mayor del doble para las otras dos pastas a 120 días: ~ 43 %, por lo que se descarta la falta de agua libre como la razón para inhibir la disolución. En la Figura 4.19 se han representado los grados de hidratación del polimorfo α' -C₂S, donde a los 7 y 28 días se localizan tendencias similares para las pastas con relación w/c alta, es decir w/c 0.5 y 0.6, mientras que la pasta con inferior relación w/c presenta menor grado de hidratación. Es a los 120 días cuando el polimorfo α' -C₂S de la pasta con w/c 0.4 presenta su mayor grado de hidratación, siendo inferior al de la pasta con w/c 0.5. La ye'elimita, únicamente es consumida por completo en la pasta con mayor relación w/c, pues a los 120 días ha reaccionado el 93.4 %, el 97.3 % y el 100 % en las pastas B-BYF_wc04_04SP, B-BYF_wc05_03SP y B-BYF_wc06 respectivamente. La C $\bar{S}$ no está presente en la matriz hidratada del cemento a ninguna edad, es decir ha reaccionado por completo a baja edad. Respecto a las fases cristalinas hidratadas presentes en la matriz, la mayoritaria es la etringita, quedando la stratlingita y la katoita presentes conjuntamente sólo en la pasta con w/c 0.6, mientras que, en las otras pastas, w/c 0.5 y w/c 0.4 o hay stratlingita o hay katoita: no se localizan conjuntamente de forma cristalina estas dos fases. Se cuantifica AFm cristalino y un sulfato de sodio y calcio hidratado en aquellas pastas donde hay stratlingita cristalina. En la pasta B-BYF_wc06 estas fases tienden a perder cristalinidad y los porcentajes registrados a edades posteriores son cada vez menores. También se localiza de forma

aislada a los 7 días en la matriz hidratada de la pasta B-BYF_wc05_03SP el CNS y a los 28 y 120 días AFm.

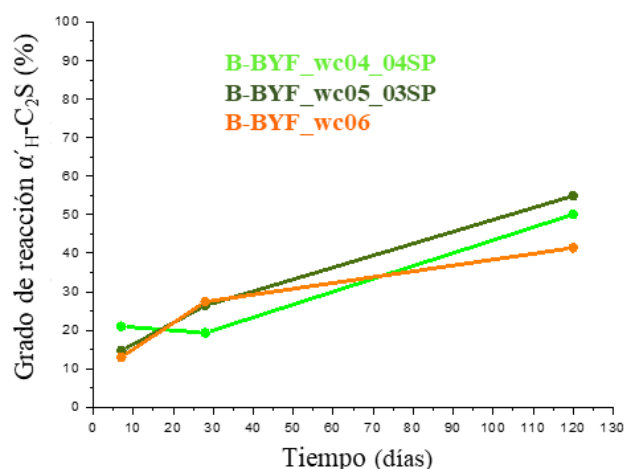


Figura 4.19. Grado de reacción del polimorfo α' -H-C₂S en las muestras B-BYF. Datos obtenidos de las Tablas 4.15-4.17.

La evolución de la ye'elimita no es la esperada según la bibliografía [166]. En la Figura 4.20 se observa una dependencia clara de la hidratación de la ye'elimita con la relación w/c: en pastas de cementos B-BYF la hidratación de la ye'elimita es dependiente del agua, es más, a mayor relación w/c, mayor es el grado de hidratación de esta. Llegados a este punto es importante puntualizar que el parámetro que más afecta a la reactividad de cualquier fase es el tamaño de partícula. La finura de los cementos, tanto del St-BYF como el B-BYF son similares, Figura 4.1 y Tabla 4.1. Sin embargo, hay diferencias importantes en los tamaños de partícula primaria estos cementos. La familia St-BYF presenta tamaños de partículas primaria menores que en el caso de la familia B-BYF, como se observa en la figura 4 del artículo de Álvarez-Pinazo y col. [75].

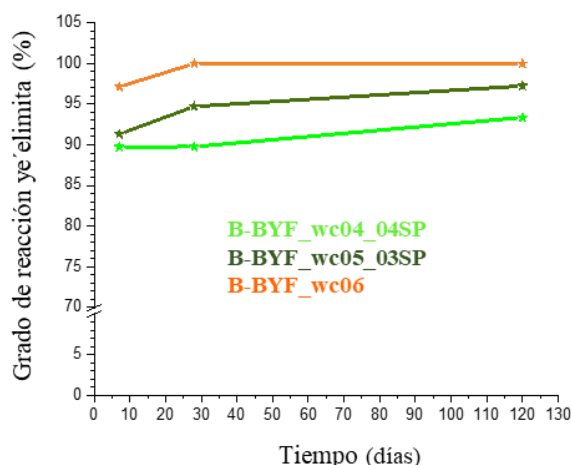


Figura 4.20. Grado de reacción de la ye'elimita en las tres pastas B-BYF. Datos obtenidos de las Tablas 4.15 - 4.17.

Se corrobora, al igual que en el estudio de hidratación del St-BYF, la velocidad de reacción superior de los sulfatos y aluminatos frente a los silicatos. Es lo que cabría esperar por bibliografía [40,141], pudiendo concluirse que la adición de boro interno no es una variable que afecte en este sentido. La hidratación de la ye'elimita junto con la anhidrita se dan vía Reacción 1, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 2\text{C}\bar{\text{S}}$

+ 48H $\rightarrow$ C₆A $\bar{S}$ ₃H₃₂ + 2(AH₃·5H) en todas las pastas. En las Tablas 4.18 - 4.20 se muestran los gramos de AFt calculados frente a los experimentales por la Reacción 1, [181,182], habiendo asumido previamente que todo el AFm precipitado es cristalino. Para todas las pastas las cantidades de AFt experimentales son inferiores a las calculadas, lo que puede justificarse considerando que hay una fracción amorfa de AFt debido principalmente a la destrucción de esta fase por la parada de la hidratación. Para todas las pastas, es a los 7 días donde se localizan las mayores diferencias entre los gramos teóricos y experimentales; a medida que transcurre la hidratación disminuyen. El papel del agua también es determinante: las mayores diferencias entre los gramos de AFt calculados y experimentales se registran en las pastas con w/c altos. La posible fracción amorfa de AFt sería mayor, en términos de días de hidratación, a los 7 días, y términos de porcentaje de agua añadido, para la relación w/c 0.6. Posteriormente se demostrará que parte del AFt es realmente AFt-Fe, dejando en evidencia el papel del agua no solo como reactante sino también como medio de transporte de iones.

La formación de AFm y C $\bar{S}$ podría justificarse por la completa disolución de la anhidrita y la parcial hidratación de la ferrita ya que tiene una hidratación más lenta que la ye'elimita y la anhidrita [187], lo cual, sumado a una disolución parcialmente inhibida de la ferrita- aún sin justifica- y a los 0.6 y 0.5 gramos de anhidrita sin reaccionar en las pastas B-BYF_wc05_03SP y B-BYF_wc06 respectivamente, crea una disolución de poro con sulfatos disponibles, propiciando la precipitación de estos, en primer lugar a la través de la Reacción 1, pues el producto de solubilidad de la etringita es menor, y posteriormente a través de otros sulfatos: Reacción 5 C₄A $\bar{S}$ + 28H $\rightarrow$ C₄A $\bar{S}$ H₁₂ + 2(AH₃·5H). De acuerdo con los estudios de Cuesta y col [205] la fase ye'elimita en el clinker preparado con bórax es una disolución sólida con Na y Si. Por ello se puede justificar la formación del sulfato de calcio y sodio cuando reacciona la ye'elimita tanto por la Reacción 1 como la 5.

Tabla 4.18. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta B-BYF_wc04_04SP expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas. ACn y FW expresados por 100 g de pasta.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
Ye'elimita	12.1	1.2	1.2	0.8
C$\bar{S}$	5.7	0.0	0.0	0.0
C$\bar{S}$_{calc}[*]	-	0.8	0.8	0.6
@C₄AF	10.7	8.3	8.7	6.1
Etringita	-	16.3	18.5	22.0
Etringita_{calc}[*]	-	22.4	22.5	23.4
AH₃·5H_{calc}[*]	-	8.8	8.8	9.2
ACn	21.1	48.1	47.0	57.8
FW	28.6	8.6	6.8	0.0
FW_{cal}[*]	28.6 ^κ	13.1	13.1	12.5

^{*}Gramos de anhidrita sin reaccionar calculados por Reacción 1: C₄A $\bar{S}$ + 2C $\bar{S}$ + 48H $\rightarrow$ C₆A $\bar{S}$ ₃H₃₂ + 2(AH₃·5H). R.L ye'elimita.

@No se plantean cálculos en base a la ferrita y katoita por la Reacción 3 (C₂S + XC₄AF + (20x-5)H $\rightarrow$ C₃A_{1-x} F_xSH₄ + (4x-1)CH + (2x-1)(AH₃·5H) porque, más adelante en las Tablas 4.23-4.25 se demuestra que ferrita está implicada en la formación de AFt-Fe predominantemente.

^κ FW nominal añadido.

Tabla 4.19. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta B-BYF_wc05_04SP expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas. ACn y FW expresados por 100 g de pasta.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
Ye'elimita	12.1	1.0	0.6	0.3
C$\bar{S}$	5.7	0.0	0.0	0.0
C$\bar{S}$_{calc}[*]	-	0.7	0.5	0.6
@C₄AF	10.7	8.0	7.2	5.7
Etringita	-	14.5	16.6	19.9
Etringita_{calc}[*]	-	23.0	23.8	23.6
AFm	-	-	-	0.4
AH₃·5H_{calc}^{*#}	-	9.0	9.4	9.6
ACn	21.1	44.4	48.5	58.3
FW	33.3	14.5	10.4	3.5
FW_{cal}^{*#}	33.3 ^{&}	17.5	16.9	16.7

*Gramos de anhidrita sin reaccionar calculados por Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

#Gramos calculados teniendo en cuenta la formación de AFm cristalino, Reacción 5: $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$.

@No se plantean cálculos en base a la ferrita y katoita por la Reacción 3 ($C_2S + XC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x}F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)(AH_3 \cdot 5H)$) porque, más adelante en las Tablas 4.23-4.25 se demuestra que ferrita está implicada en la formación de AFt-Fe predominantemente.

& FW nominal añadido.

Tabla 4.20. Gramos de las fases obtenidas por RQPA de la pasta B-BYF_wc06 expresados por 100 g de pasta. En cursiva se expresan, por 100 g de pasta, los gramos teóricos obtenidos según las distintas reacciones indicadas. ACn y FW expresados por 100 g de pasta.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
Ye'elimita	12.4	0.3	0.0	0.0
C$\bar{S}$	5.7	0.0	0.0	0.0
C$\bar{S}$_{calc}[*]	-	0.5	0.5	0.4
@C₄AF	10.7	8.3	7.7	8.0
Etringita	-	13.5	17.1	20.9
Etringita_{calc}[*]	-	23.8	23.7	24.2
AFm	-	0.3	0.6	0.4
AH₃·5H_{calc}^{*#}	-	9.6	9.8	9.8
ACn	21.1	40.5	41.1	12.8
FW	37.5	18.9	16.1	12.3
FW_{cal}^{*#}	37.5 ^{&}	20.9	20.6	20.5

*Gramos de anhidrita sin reaccionar calculados por Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

#Gramos calculados teniendo en cuenta la formación de AFm cristalino, Reacción 5: $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$.

@No se plantean cálculos en base a la ferrita y katoita por la Reacción 3 ($C_2S + XC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x}F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)(AH_3 \cdot 5H)$) porque, más adelante en las Tablas 4.23-4.25, se plantea la implicación de la ferrita en la formación de AFt-Fe predominantemente.

& FW nominal añadido.

El agua parece ser un factor discriminante en la formación de las fases hidratadas cristalinas provenientes de la belita. La belita, se hidrata vía Reacción 2 para formar stratlingita $C_2S + AH_3 \cdot 5H \rightarrow C_2ASH_8$, y por Reacción 3, $C_2S + XC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x}F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)AH_3 \cdot 5H$ para dar katoita. Se puede observar en las pastas con mayor relación w/c coexisten las dos fases, stratlingita y katoita, mientras que para la pasta con w/c 0.5, solo se localiza stratlingita cristalina y para w/c 0.4 solo katoita. En la Figura 4.21 se observa que el consumo de ferrita no evoluciona como cabría esperar por la Reacción 3: en la pasta B-BYF_wc05_03SP se registran los mayores gramos hidratados de ferrita, véase línea verde oscura, y sin embargo no presenta gramos cristalinos de katoita.

En la Figura 4.19 se podía observar que el polimorfo α'_H-C_2S en B-BYF_wc05_03SP es el que presenta mayor grado de reacción a pesar de que no se cuantifica katoita cristalina y de que los gramos cristalinos de stratlingita registrados en las Tablas 4.15 - 4.17 no justifiquen la reactividad del polimorfo α'_H-C_2S . Por bibliografía cabría esperar que la reactividad del polimorfo α'_H-C_2S fuera proporcional a la precipitación de stratlingita y katoita [40]; no es así en la matriz de los cementos B-BYF. En la Tabla 4.21 se han calculado los gramos de α'_H-C_2S que hubieran reaccionado si únicamente se hubiera formado la stratlingita cristalina cuantificada por *RQPA* en la pasta B_BYF_wc05_03SP donde no se cuantifica katoita cristalina.

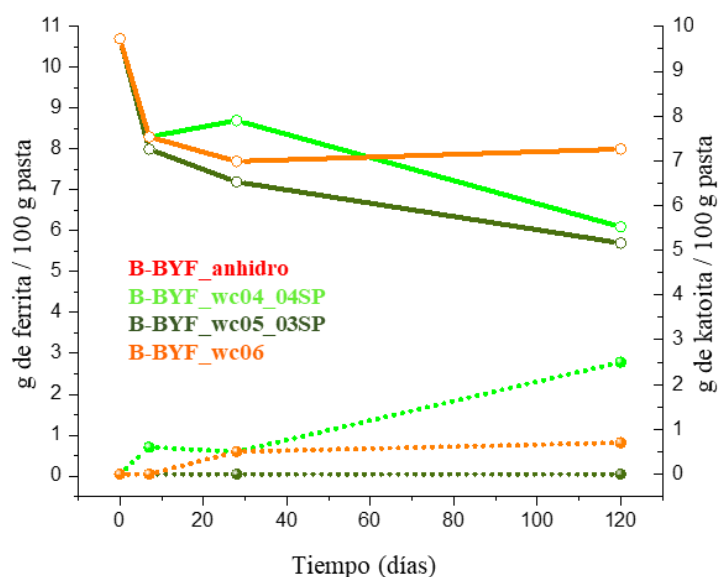


Figura 4.21. Gramos de ferrita (círculo relleno blanco) y katoita (círculo relleno de color), en las tres pastas B-BYF ensayadas a las tres edades. Datos obtenidos de las Tablas 4.18-4.20 expresados en esta figura por 100 g de pasta. En rojo se marcan los gramos de ferrita presentes en el B-BYF anhidro expresados por 100 g de pasta.

Tabla 4.21. Gramos del polimorfo α' -C₂S calculados según los gramos de stratlingita cuantificado en la Tabla 4.16, Gramos expresados por 100g de pasta.

Fases/tiempo	t ₀	7 días	28 días	120 días
α' -C ₂ S	21.0	16.7	14.4	8.8
α' -C ₂ S _{calc} *	-	-	0.7	1.0

*Gramos de α' -C₂S calculados a partir de los gramos de stratlingita cristalina formada en la pasta B-BYF_wc05_03SP por la Reacción 2: C₂S + AH₃ 5H → C₂ASH₈

Hay autores que afirman que el grado de reactividad de la belita parece ligado al consumo total de ye'elimita; en el caso de las pastas B-BYF no es así, pues la ye'elimita ha sido consumida por completo a los 7 días en todas las pastas. Hay otros autores que hablan del entorno de la belita, más que del polimorfo en sí como factor para justificar el grado de reacción de la belita y más recientemente, se ha visto que un factor crítico que afecta a la reactividad es el tamaño de partícula de las fases [206]. En estudios anteriores del grupo, [75], se pudo demostrar que el tamaño de partícula de los cristales de belita α' -C₂S eran mayores que los de la β -C₂S; también se pudo demostrar que el tamaño de partícula de los cristales de ye'elimita en el cemento que en esta Tesis es llamado St-BYF, eran ligeramente menores a los cristales de ye'elimita del B-BYF, aportando la autora un dato significativo en términos de velocidad de disolución: 25 % disuelto en 1 hora (ye'elimita en St-BYF) frente a 10 % (ye'elimita en B-BYF). No se dispone de información cuantitativa sobre el tamaño de partícula de las otras fases anhidras, pero se podrían plantear dos posibles justificaciones para explicar que el polimorfo α' -C₂S haya visto su reactividad disminuida : por un lado un tamaño de partícula mayor que el polimorfo β -C₂S [75], y por otro lado, que las partículas α' -C₂S sean las que presentan mayor tamaño en comparación con los cristales de las otras dos fases anhidras mayoritarias en B-BYF, pudiéndose establecer claramente un orden cualitativo: belita > ye'elimita > ferrita [75].

Se proponen tres alternativas para justificar las diferencias que existen en el consumo de ferrita y reactividad de la belita en la matriz de las tres pastas: formación de katoita amorfa, formación de AFt-Fe y formación de stratlingita cristalina. En la matriz de los B-BYF no se localiza un patrón común de hidratación como sí ocurría en las pastas St-BYF sin boro, por ello, se plantea el estudio individual del mecanismo de cada pasta en los siguientes apartados:

I. Formación de katoita amorfa: en la sección 4.3.1.2 se proponía el estudio de la celda unidad de la katoita. Al asumir la Reacción 3, $C_2S + XC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x} F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)AH_3 \cdot 5H$, se asumen sustituciones parciales de los iones Al³⁺ por Fe³⁺ provenientes de la ferrita en la disolución sólida de la katoita. En la sección 4.3.1.2 se localiza la bibliografía, el fundamento y el procedimiento que justifica la forma de proceder para este estudio [1]. En la Tabla 4.22 se muestran los valores del parámetro de red *a* obtenido por ajuste con GSAS I, de las pastas B-BYF ensayadas a las tres edades, al refinar la celda unidad de la katoita y fracción de aluminio-hierro en la katoita por la relación de Taylor [1]. Sin embargo, en esta familia, los valores que se obtienen de *x* asumiendo la fórmula C₃A_{1-x} F_xSH₄ no tienen sentido. Estos resultados arrojan indicios de la formación de un miembro diferente de la disolución sólida denominada hidrogrosular, C₃AH₆-C₃AS₃ en la que los iones hidroxilos han sido totalmente reemplazados por iones Si⁴⁺ [91]. En la

sección 2.2 se describió brevemente la estructura de la serie hidroglosular. Por el valor de a de la celda unidad obtenido, la hipótesis que se plantea es que la fase que se está formando sea más cercana a esta estequiometría $C_3AS_{(3-x)}H_{4x}$ con un valor de x entre 2 y 2.5 [91]. No se descarta, por los valores de X de la tabla 4.22, las sustituciones parciales de iones Fe^{3+} en las posiciones de los Al^{3+} de la disolución sólida hidroglosular.

Según otros autores que han realizado estudios en cementos similares [166], al igual que ocurre en los St-BYF, la tendencia esperada sería que la porción de belita y ferrita que reaccionan con los días fuera aumentando gradualmente; en este caso, la pasta B-BYF_wc06 rompe esa tendencia estancándose el consumo de ferrita a los 28 días, Figura 4.21, pero el grado de reacción del polimorfo α'_H-C_2S sigue aumentando aunque en menor proporción de 28 a 120 días, en comparación con la tendencia en edades inferiores, Figura 4.19, lo que puede justificarse por la formación de stratlingita, Tabla 4.17. De hecho, la señal a 28 y 120 días obtenida con núcleo de ^{29}Si en los espectros de RMN, muestra aumento de la stratlingita precipitada en estos dos días respecto a los 7 días, ver Figura 4.26 (b) banda a -82 ppm. Este comportamiento también es compatible con la hipótesis de formación de una fase diferente de la disolución sólida C_3AH_6 - C_3AS_3 con una mayor relación de aluminio que de hierro, lo que es coherente con el estancamiento en consumo de ferrita que se observa en la Figura 4.21 a los 28 días. Este cambio se ha reflejado en la Figura 4.22, con diferencias en la intensidad de la tonalidad de la flecha en la Reacción 3' $C_2S + 2C_4AF + 25H \rightarrow C_3ASH_4 + 7CH + AH_3 \cdot 5H + 2FH_3$. y Reacción 3, asumiendo, por tanto, la inserción del ion Fe^{3+} en la katoita a baja edad y a partir de los 7 días con otro mecanismo alternativo.

La formación de katoita amorfa no es descartada pues como se expone más adelante, se puede localizar la señal de deshidroxilación de la katoita en los ensayos de ATD-TG de las muestras B-BYF_wc06, lo cual no descarta la posibilidad que dicha señal pudiera corresponder a disolución sólida del hidroglosular.

Tabla 4.22. Valores del parámetro de red a obtenido por ajuste con GSAS I al refinar la celda unidad de la katoita de las tres pastas B-BYF de este estudio en las tres edades estudiadas. También se muestra fracción de aluminio-hierro en la katoita por la relación de Taylor, entre paréntesis se da el error.

	Parámetro red a (Å)			X ($C_3Al_{1-x}Fe_xSH_4$)		
	7d	28d	120d	7d	28d	120d
B-BYF_wc04_04SP	12.4919(65)	12.4705(76)	12.4260(17)	1.2619	1.1280	0.8501
B-BYF_wc05_03SP	-	-	-	-	-	-
B-BYF_wc06	-	12.4462(73)	12.4537(49)	-	0.9762	1.0233

Para la pasta B-BYF_wc05_03SP no se identifica katoita cristalina por *RQPA*, por eso no hay datos de esta en la Tabla 4.22; esto no excluye que se pueda dar la Reacción 3 con formación de katoita amorfa. Lo que es un hecho es que la ferrita ha disuelto parte de sus iones, aunque no se traduzca en formación de katoita cristalina, por ello se plantea el estudio de la celda unidad de la

etringita para saber si parte de la fracción cristalina de AFt formado es AFt-Fe. Este estudio se realiza en el siguiente apartado.

La pasta B-BYF_wc04_04SP presenta una única tendencia: disminución de la fracción molar de Al^{3+} al largo de los 120 días, es decir, a medida que transcurre la hidratación la disolución sólida de katoita o hidroglosular, se va enriqueciendo en iones Fe^{3+} por sustituciones parciales de los Al^{3+} : dicha fracción es mayor que uno a los 7 y 28 días, lo que hace plantear formación de katoita sin iones Fe^{3+} por la reacción Reacción 3', $C_2S + 2C_4AF + 25H \rightarrow C_3ASH_4 + 7CH + AH_3 \cdot 5H + 2FH_3$, de forma mayoritaria frente a la Reacción 3, $C_2S + XC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x}F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)AH_3 \cdot 5H$. Por simplicidad no se adaptan las reacciones 3 y 3' para la formación del hidroglosural, pero se asume que, de formarse, lo haría a partir de las mismas fases anhidras que la katoita. A medida que transcurre la hidratación dicha fracción se aproxima a uno siendo menor a los 120 días, lo que hace plantear que entre los 28 y 120 días se van produciendo sustituciones parciales de Fe^{3+} en las posiciones de los Al^{3+} , siendo predominante en estas edades la Reacción 3 frente a la 3', tanto para la katoita como para la hipótesis planteada del hidroglosural. Dicha evolución resulta coherente con las pendientes de la Figura 4.21 según los gramos de ferrita desde los 28 a los 120 días. Para justificar la disolución de la ferrita entre el inicio de la hidratación y los 28 días se recurrirá a la formación de AFt-Fe. Estos cambios se han reflejado en la Figura 4.22 con los cambios de tonalidad en las Reacciones 3 y 3'.

Claramente, la relación w/c ha marcado la precipitación de una disolución sólida de katoita o hidroglosular más o menos rica en sustituciones parciales de Fe^{3+} , pues lo que se puede concluir de los datos de la Tabla 4.22 es que el comportamiento de la pasta B-BYF_wc04_04SP es opuesto al de la B-BYF_wc06.

II. Formación de AFt-Fe [80,188]. En las Tablas 4.23 - 4.25 se muestran los parámetros de red, a , c y espaciado d , respectivamente, obtenidos por ajuste con GSAS I al refinar la celda unidad del AFt.

Tabla 4.23. Valores parámetro a (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las tres pastas a las tres edades estudiadas, entre paréntesis se da el error.

	7d	28d	120d
B-BYF_wc04_04SP	11,2211(6)	11,2275(6)	11,2203(5)
B-BYF_wc05_03SP	11,2275(6)	11,2275(6)	11,2213(6)
B-BYF_wc06	11,2280(6)	11,2290(6)	11,2221(6)

Tabla 4.24. Valores parámetro c (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las tres pastas a las tres edades estudiadas, entre paréntesis se da el error.

	7d	28d	120d
B-BYF_wc04_04SP	21,4674(12)	21,4667(12)	21,4641(11)
B-BYF_wc05_03SP	21,4663(13)	21,4716(13)	21,4588(12)
B-BYF_wc06	21,4661(14)	21,4697(13)	21,4604(13)

Tabla 4.25. Valores parámetro d (Å) de la celda unidad refinada de la etringita. Datos de las tres pastas a las tres edades estudiadas.

	7d	28d	120d
B-BYF_wc04_04SP	9,7235	9,7232	9,7170
B-BYF_wc05_03SP	9,7233	9,7233	9,7179
B-BYF_wc06	9,7237	9,7246	9,7186

Para considerar variación en el parámetro se aplica el mismo criterio que en la sección 4.3.1.2 [80].

En las tres pastas, a las tres edades se observa variación en los parámetros estudiados, por lo que podría decirse que hay variación en la relación Al/Fe en la disolución sólida cristalina de AFt. En las tres pastas la misma tendencia es observada respecto al parámetro “c”, Tabla 4.24: mayores datos se dan a los 7 días y los menores a los 120 días; esto indica que la celda se está comprimiendo debido a la expulsión de iones Fe^{3+} de las posiciones tetraédricas. Al ser expulsados los iones Fe^{3+} , los Al^{3+} deben ocupar dichas posiciones para así garantizar el balance de cargas de la estructura. Como se justificó en la sección 4.3.1.2, lo que está ocurriendo es que el equilibrio de intercambio de iones se está estabilizando en términos termodinámicos [80] por la entrada de iones Al^{3+} . Los datos del parámetro “a” de la Tabla 4.23, solo muestran una tendencia común para w/c altos: de 7 a 28 días el parámetro “a” no varía mientras que de 28 a 120 días experimenta una bajada. En la pasta B-BYF_wc04_03SP de 7 a 28 días el valor de “a” aumenta considerablemente y de 28 a 120 días experimenta una caída de mayor proporción que a la subida anterior. La entrada de iones Al^{3+} a la disolución sólida de AFt-Fe, no es suficiente para compensar la compresión debido a la expulsión de los iones Fe^{3+} debido a que los datos de “a” a 120 días resultan siempre inferiores a los de 7 días. En términos generales, de 7 a 120 días, lo que se observa en las tres pastas B-BYF es una disminución en el tamaño de la celda, tanto en las columnas como en la lámina ordenada. Es decir, el Fe^{3+} de la ferrita se inserta en el AFt únicamente a baja edad, es decir, hasta los 7 días la reacción mayoritaria dada sería la Reacción 10': $a\text{C}_4\text{AF} + b\text{C}\bar{\text{S}} + d\text{H} \rightarrow e\text{C}_6(\text{A},\text{Fe})\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} + f\text{CH}$, pero de 7 a 120 días la Reacción 11 sería predominante: $a\text{C}_6(\text{A},\text{Fe})\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} + b\text{H} \rightarrow d\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} + e\text{FH}_3$. Ambas reacciones competirían con la Reacción 1, siendo ésta predominante, pues la cinética de hidratación de la ye'elimita y anhidrita es mayor que la de la ferrita [187]. En la Figura 4.22 se ha realizado un diagrama de flechas representando las reacciones propuestas que tienen lugar durante los 120 días de hidratación en cada pasta.

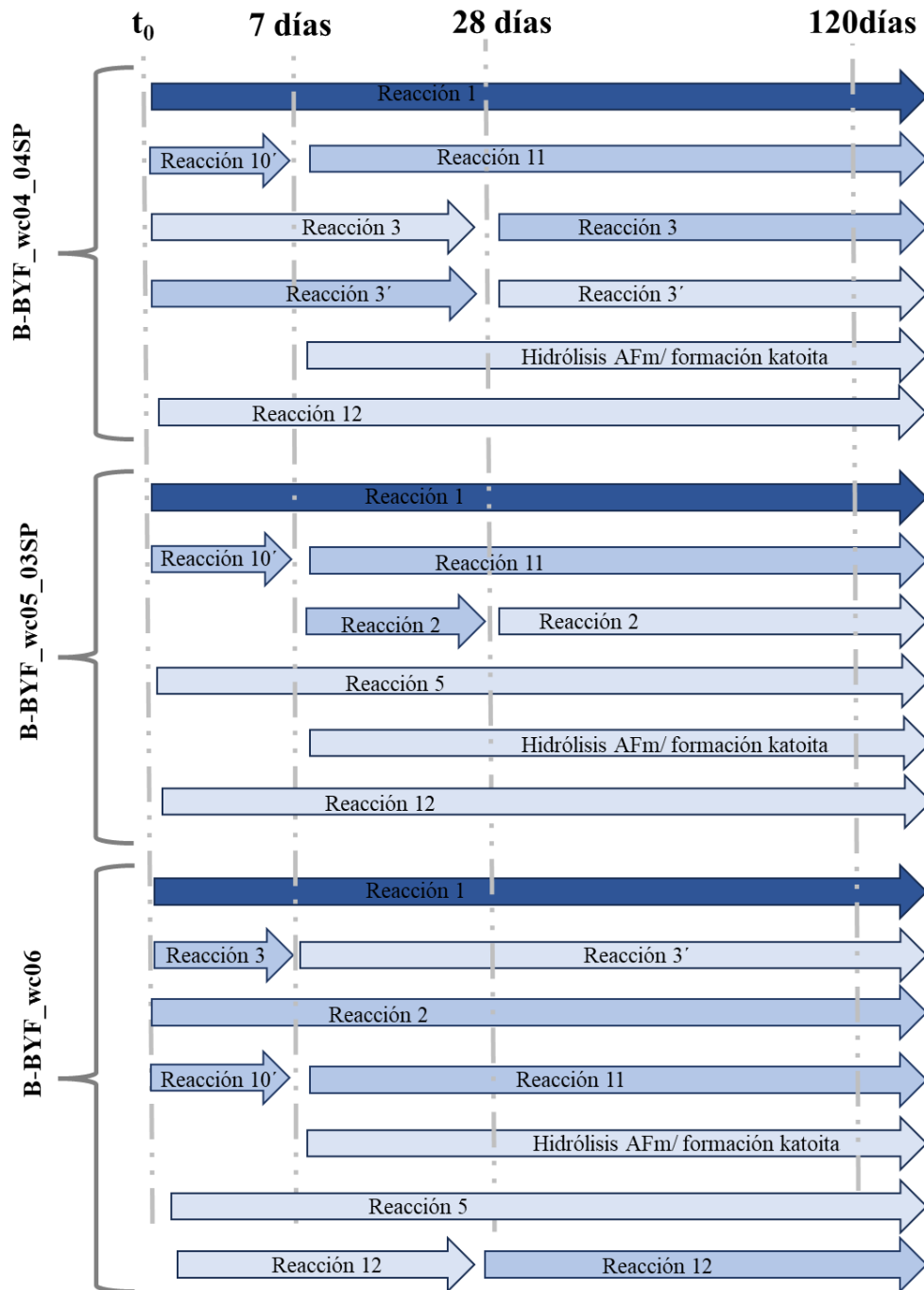


Figura 4.22. Esquema de flechas para representar los mecanismos de hidratación predominantes en las tres pastas B-BYF. Con la longitud de las flechas se especifica el periodo de hidratación donde impera dicho equilibrio. Con la escala de colores se sugiere el predominio de un equilibrio frente a otro, siendo el azul oscuro para el mayoritario y el azul más claro para minoritario. [Elaboración propia].

Otro dato más que refuerza la formación de AFt-Fe es que, en las tres pastas, a las tres edades se puede observar como la señal de deshidroxilación en los ATD-TG del AFt es distintita; es decir, en una misma pasta, para las tres edades la señal de deshidroxilación asociada al AFt, señal en torno a 100 °C, presentan diferencias de intensidad y de concavidad, ver Figura 4.23. Esto denota

los cambios que está sufriendo la celda por el intercambio iónico entre los Al^{3+} y Fe^{3+} como ya se explicó en el apartado 4.3.1.2.

Comparando los parámetros con los de las Tablas 4.11 - 4.13 de las pastas St-BYF sin boro, con los de la Tablas 4.23 - 4.25 de las pastas B-BYF, se puede describir una celda unidad de AFt menos comprimida [189], pues los valores de “c” en las pastas B-BYF son por lo general mayores que en la pasta St-BYF, mientras que el tamaño de la lámina ordenada es más pequeño en las pastas B-BYF, pues los datos de “a” por lo general en las pastas B-BYF son más pequeños que en las pastas St-BYF.

Asumir estos mecanismos de formación de AFt-Fe en las tres pastas B-BYF, implica: la formación del gel amorfo $AH_3 \cdot 5H$, FH_3 amorfo y CH en la matriz de las pastas, precipitados junto con AFt-Fe hasta los 7 días. Al igual que en la sección 4.3.1.2 se recurre a las señales registradas en los ensayos de RMN y ATD-TG para justificar la evolución de estas fases. Dicha justificación no es tan inmediata como en la anterior sección, pues en el sistema St-BYF se proponían dos equilibrios, 9 y 9', en base a la relación de los porcentajes en peso registrados para stratlingita y katoita; en la matriz B-BYF hay pastas que no registran stratlingita cristalina. Por un lado, la señal de $AH_3 \cdot 5H$ es localizada en los ATD-TG en torno a los 250 °C [190], Figura 4.23, y en los Al-RMN medidos a 7 días se ha identificado la señal a 5 ppm del hidróxido de aluminio amorfo, ver Figura 4.24. La señal por la deshidroxilación de la portadita no es registrada en los ATD-TG de la Figura 4.23, pues de darse dicha señal debiera estar entre los 350 y 450 °C [21]. Si no se registra la señal de CH puede ser por dos razones:

- No hay formación de CH en el cemento de la matriz B-BYF.
- La CH es consumida por otra reacción.

Asumir que no hay formación de CH es negar la formación de AFt-Fe y de katoita, y los datos de las Tablas 4.23 - 4.25 son concluyentes, por lo que se asume la segunda razón: la CH formada es consumida en la formación de una nueva fase hidratada. Como se ha dicho antes, en el caso de los St-BYF se proponía los equilibrios 9 y 9' en base a la tendencia inversa que se localizaba entre la stratlingita y la katoita cristalina. En la matriz de los B-BYF dicha tendencia no se da, pero lo que es un hecho es la variación del tamaño de celda del AFt-Fe en las tres pastas y la formación de katoita o/y hidroglosular con sustituciones parciales de Fe^{3+} .

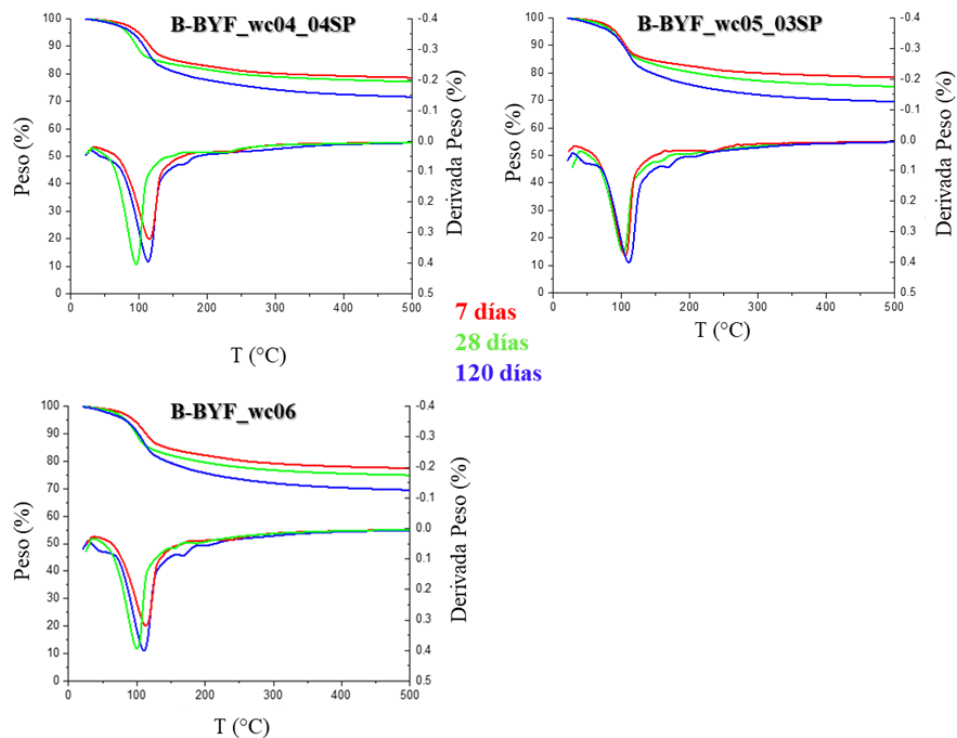


Figura 4.23. Análisis termo diferencial y gravimétrico de las muestras ensayadas de la familia B-BYF. En rojo se muestra la señal registrada a los 7 días, en verde a 28 días y en azul a 120 días.

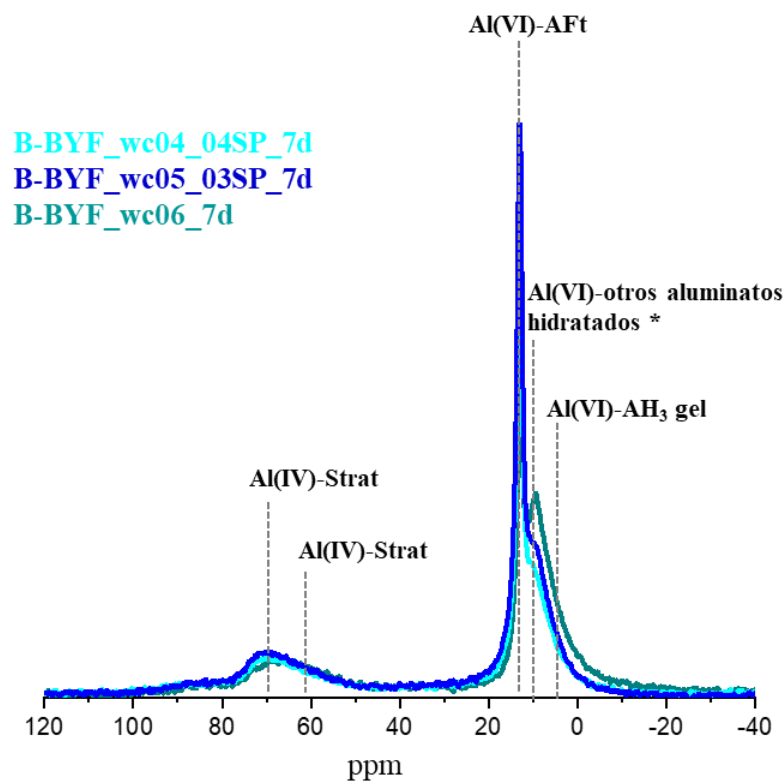


Figura 4.24. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al y Hfdec de las pastas B-BYF a los 7 días. Se han identificado las bandas de Al (VI) hidratado a: 13 ppm para AFt, 5 ppm para gel AH3 y con* a 10.5 ppm, se ha identificado la banda de otros Al (VI) hidratados de otras posibles fases no cristalinas: AFm, stratlingita y katoita [182,190,195]. En la zona tetraédrica se identifican las bandas asociadas a la stratlingita cristalina, 68.1 y 61.5 ppm [194].

En el apartado siguiente, donde se discutirá la formación de stratlingita amorfa, se propondrá una hipótesis para el consumo de CH en las tres pastas, pues como se pretende reflejar en la Tabla 4.26, se precipita CH como subproducto de varias reacciones.

Tabla 4.26. Productos de reacciones precipitados en la matriz B-BYF. Se especifica cuáles de ellos han sido precipitados en cada pasta y a través de qué reacción. La presencia o consumo de estos productos debe quedar justificada para que la propuesta de mecanismo resumida en la Figura 4.22 sea aceptada.

Fase y Reacción	B-BYF_wc04_04SP	B-BYF_wc05_03SP	B-BYF_wc06
CH por Reacción 3	x		x
CH por Reacción 3'	x		x
CH por Reacción 10'	x	x	x
AH ₃ ·5H por Reacción 3	x		x
AH ₃ ·5H por Reacción 3'	x		x
FH ₃ por Reacción 3	x		x
FH ₃ por Reacción 3'	x		x
FH ₃ por Reacción 11	x	x	x

III. Formación de stratlingita no cristalina: al contrario que en las pastas St-BYF no se puede plantear un comportamiento general en la formación de stratlingita para las pastas B-BYF.

En la pasta B-BYF_wc04_04SP se realizaron las medidas de ²⁹Si-RMN que se muestran en la Figura 4.25. Se confirma que no hay formación de stratlingita ya que no se localizan las señales más significativas de la misma marcada como Q²(1Al)-Strat, ~ -82 ppm, y Q³(2Al)-Strat, ~ -86 ppm [76]. No se asume que la reactividad del polimorfo α'-H-C₂S sea dada exclusivamente para la formación de katoita y/o hidroglosular- Reacción 3- porque es necesario plantear un hipotético mecanismo que justifique el consumo de la CH, no solo en B-BYF_wc04_04SP sino en todas las pastas. La hipótesis propuesta es: formación de algún tipo de AFm amorfo que aporte los aluminatos necesarios, junto con los silicatos de la belita para justificar el consumo de CH dando lugar a katoita. En la Figura 4.23 se pueden localizar las señales de deshidroxilación de las fases tipo AFm: abarca desde los 120°C hasta los 220°C [166,207] y se localiza en las tres edades en las tres pastas, es decir hay AFm en todas las pastas, aunque *RQPA* solo cuantifique el cristalino.

El hipotético equilibrio podría expresarse así: $aC_2S + bC_4A\bar{S}H_{12} + dCH \rightarrow eC_3ASH_4 + dC\bar{S}H_2 + e(AH_3 \cdot 5H)$ quedando el C $\bar{S}H_2$ y el gel AH₃·5H inmersos en la fracción amorfa. En los ATD-TG, la deshidroxilación de la katoita muestra pérdidas de peso a las siguientes temperaturas: 250, 410, 750 y 1015 °C, pudiendo ser la concavidad de la curva variable en cada una de ellas, pero la pérdida de peso mayor en el proceso de deshidroxilación de la katoita está ~ 250 °C [208]. En ese tramo se localizan pérdidas de peso, anteriormente asociadas únicamente al gel AH₃·5H y ahora a las katoitas más o menos amorfas. La bibliografía especifica que la descomposición del yeso se produce entre 110 y 130 °C [209] pudiendo quedar ésta solapada con la deshidroxilación del AFt, más aún cuando el grado de concavidad y posición de la curva es tan variable dentro de una misma muestra a distintas edades por la formación de AFt-Fe.

Este equilibrio está representado en la Figura 4.22 bajo el nombre: Hidrólisis AFm/ formación katoita, y serán citados con este nombre para posteriores explicaciones. Se representan a partir de los 7 días pues, por un lado, es cuando se tienen los primeros datos en las curvas de ATD-TG, Figura 4.23, y porque en la sección 4.3.1.3 se justificará la casi total ausencia de AFm en los 7 primeros días de hidratación. De esta forma el consumo de CH queda justificado.

En la pasta B-BYF_wc05_03SP se localiza stratlingita cristalina a partir de los 28 días, Tabla 4.16. Al observar las señales de los espectros de ^{29}Si -RMN de las tres edades de esta pasta, Figura 4.26 (a), se puede observar con claridad el $\text{Q}^3(2\text{Al})$ de la stratlingita, ~ -86 ppm, que se puede calificar como el pico más significativo de la stratlingita [76], a los 28 y 120 días. Llegados a este punto nada hace descartar la formación de stratlingita amorfa, por lo que se asume como parte del ACn. En la Figura 4.22, se plantea que la formación de stratlingita, Reacción $2\text{C}_2\text{S} + \text{AH}_3 \cdot 5\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{ASH}_8$, desde los 7 hasta los 28 días con mayor intensidad que de los 28 hasta los 120 días, pues así lo reflejan las bandas asociadas a la stratlingita en ^{29}Si -RMN Figura 4.26 (a) y la pendiente del grado de reacción del polimorfo α' - C_2S , Figura 4.19. La señal del $\text{Q}^3(2\text{Al})$ de la stratlingita, de 28 a 120 días experimenta un cambio significativo en el perfil, ya otros autores han apuntado en trabajos anteriores el reagrupamiento de algunos grupos condensados más bajos en la estructura para alcanzar estabilidad termodinámica [192]. Se plantea el mecanismo de Hidrólisis AFm/ formación katoita para justificar el consumo de CH y posterior formación de una disolución sólida de katoita que hubiera consumido la CH liberada por la pasta hasta los 7 días. Esta CH es liberada por la Reacción 10', ver Tabla 4.26.

En la pasta B-BYF_wc06 se cuantifica stratlingita cristalina en todas las edades, Tabla 4.17. Al observar las señales de los espectros de ^{29}Si -RMN de las tres edades de esta pasta, Figura 4.26 (b), se puede observar con claridad el pico más característico de la stratlingita, $\text{Q}^3(2\text{Al})$ -Strat, ~ -86 ppm [76]. Dicho pico es significativamente más ancho en la Figura 4.26 (b) que el de su homóloga B-BYF_wc05_03SP, Figura 4.26 (a). Este ensanchamiento denota mayor desorden en la estructura a mayor relación w/c, lo que conduce a la hipótesis de que hay stratlingita amorfa en la fracción del ACn. De nuevo, se plantea el mecanismo de Hidrólisis AFm/ formación katoita para justificar el consumo de CH y posterior formación de una disolución sólida de katoita que hubiera consumido la CH liberada por la pasta.

En la Figura 4.27 se representan los porcentajes en peso de stratlingita y etringita obtenidos por el estudio de DRX para todas las pastas estudiadas. En ella se ve como los porcentajes en peso de AFt son superiores a los de la stratlingita en ambas familias a las tres edades, exceptuando St-BYF a los 7 días con w/c 0.6. Se puede observar también como en la familia B-BYF donde los porcentajes de AFt son los más altos, los porcentajes en peso recogidos para stratlingita son los más bajos, en cambio en la familia St-BYF donde los datos para AFt son más moderados la diferencia de porcentajes entre ambas fases no es tan acusada.

Al comparar los porcentajes en peso de stratlingita cristalina cuantificados a lo largo de las tres edades en las diferentes w/c en la familia B-BYF -representado en la Figura 4.27 con las circunferencias-, como apuntan estudios anteriores [210], la fracción cristalina de stratlingita aumenta con mayores w/c. En la familia B-BYF esta tendencia es mucho más acusada que en St-BYF lo que puede estar relacionado con el porcentaje en peso de AFt formado: es bien sabido que el AFt es una fase que precipita en primer lugar por tener el producto de solubilidad menor y que

densifica la matriz, lo que limita la difusión de iones, pues recubre los granos de cemento anhidro y liga químicamente el agua [210]. Habiendo precipitado más Aft en B-BYF que en St-BYF -ver Figura 4.27- la difusión de los silicatos habría sido obstaculizada.

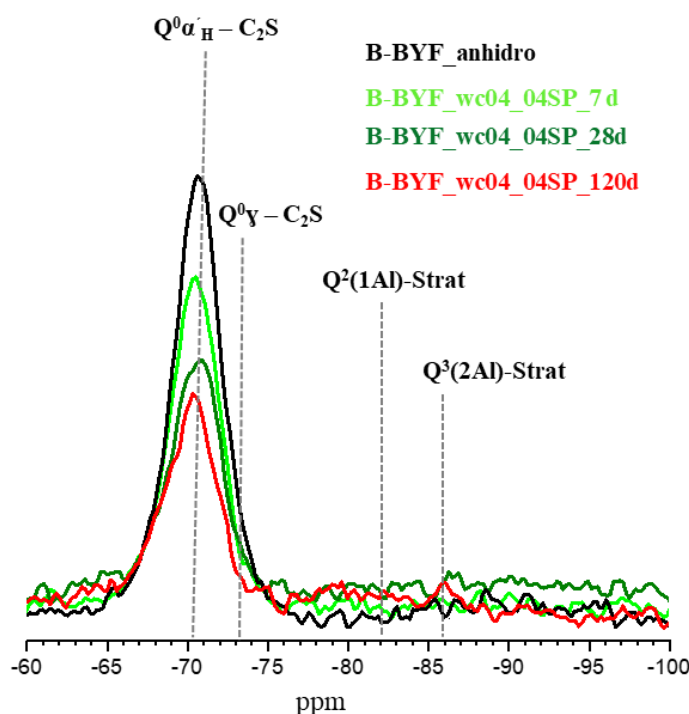


Figura 4.25. Espectros de RMN con núcleo de ^{29}Si y Hpdec realizados en las tres edades de la pasta B-BYF_wc04_03P y en el cemento anhidro. Las bandas de la stratlingita se han nombrado como Strat.

En general, en esta familia, la formación de katoita cristalina no está favorecida. No se tienen datos en este estudio que justifiquen por qué el polimorfo $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ no se ha conseguido activar como se indicaba en otros estudios [44,211], ni tampoco por qué el grado de hidratación de la ferrita no ha sido el esperado. Se plantea la hipótesis de bloqueo de la ferrita en los poros: en el cemento B-BYF, donde la formación de etringita se ha visto especialmente favorecida, se puede concebir una matriz parcialmente ligada en cuyos poros los iones de la ferrita no han podido difundir con la facilidad, incluso en relaciones w/c altas. De hecho, con los datos de las Tablas 4.15 - 4.17 se ha construido el gráfico de la Figura 4.28 para dar cuenta de los distintos grados de reacción de esta fase en ambos cementos. De nuevo se plantea el papel fundamental en la difusión de los iones en la matriz del cemento.

De cara a la formación de los geles y otras posibles fases aglutinantes, se debe decir que el papel de la stratlingita y katoita en la cohesión es aún incierto por lo que resulta conveniente seguir planteando estudios que aclaren este aspecto.

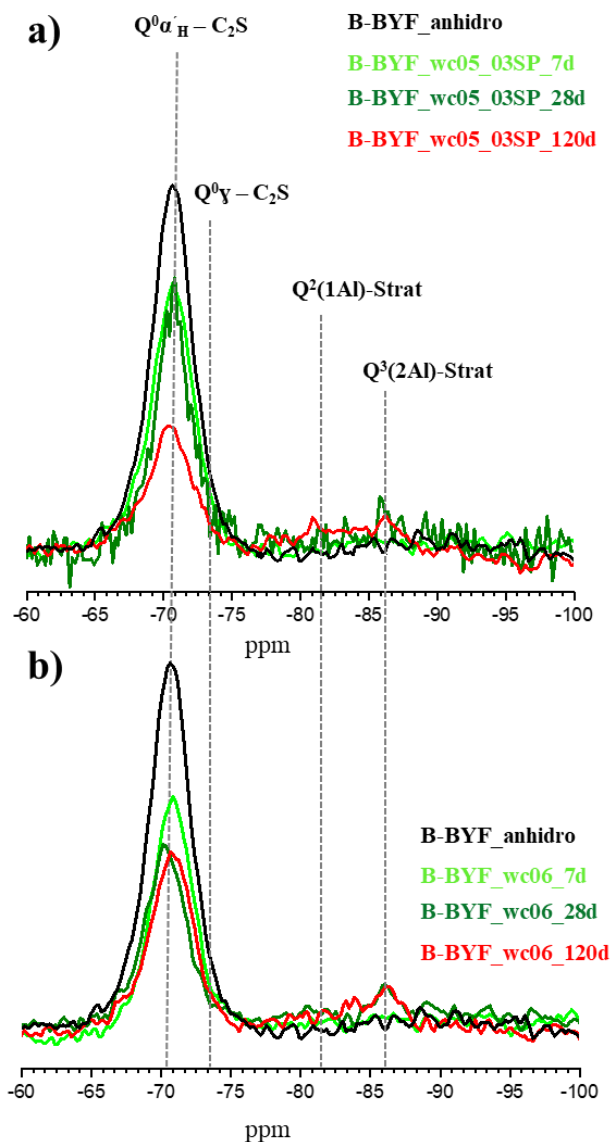


Figura 4.26. Espectros de RMN con núcleo de ^{29}Si y Hpdcc realizados en las tres edades de la pasta B-BYF_wc04_03P y en el cemento anhidro. Las bandas de la stratlingita se han nombrado como Strat. Se identifican las señales más significativas: $Q^2(1Al)-Strat$, ~ -82 ppm, y $Q^3(2Al)-Strat$, ~ -86 ppm [76].

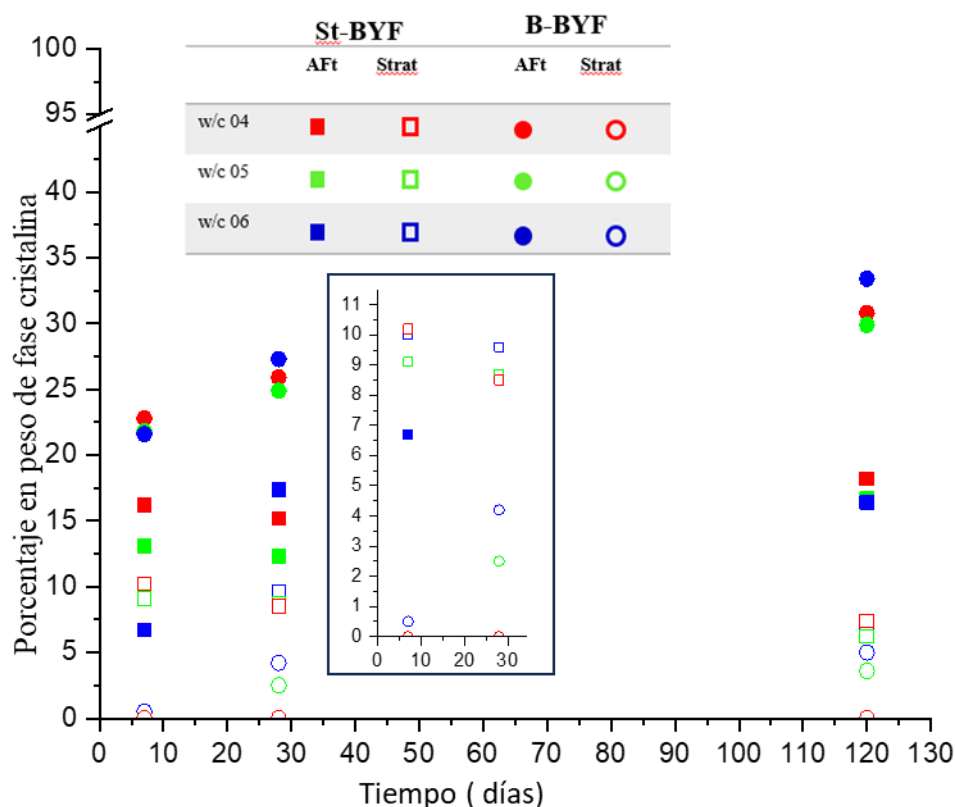


Figura 4.27. Representación de los porcentajes en peso de AFt y stratlingita obtenidos por RQPA. Con cuadrados se representan los datos de la familia St-BYF, con círculos se representan los datos de la familia B-BYF. Dichas figuras geométricas rellenas se asocian al porcentaje en peso del AFt y vacías a la stratlingita. El criterio de color es: rojo para w/c 0.4, verde para w/c 0.5 y azul para w/c 0.6.

Una vez planteado los posibles mecanismos que imperan en la matriz de cada pasta, se plantea la realización de los cálculos teóricos para así poder compararlos con los experimentales. El cálculo de AFt-Fe, que es donde se aloja el Fe^{3+} proveniente de la ferrita, sobre todo hasta los 7 días, plantea ya una primera limitación, pues la reacción 10' no presenta unos únicos coeficientes estequiométricos, pues por programas de cálculos aplicados a la ecuación 10', los resultados arrojaron varias soluciones. Es la ferrita consumida en la formación de AFt a 7 días, la base para plantear el resto de los cálculos, pues ésta se distribuye entre las reacciones 3, 3' y 10', impidiendo hacer el cálculo del resto de fases hidratadas. Ésta es la razón por la que dichos cálculos no se muestran, pues a pesar de haberse planteado todas las posibilidades no aportan claridad a la discusión.

Finalmente se aborda el análisis comparativo entre la reactividad de la belita presente de forma mayoritaria en las pastas St-BYF con el polimorfo mayoritario en las pastas B-BYF.

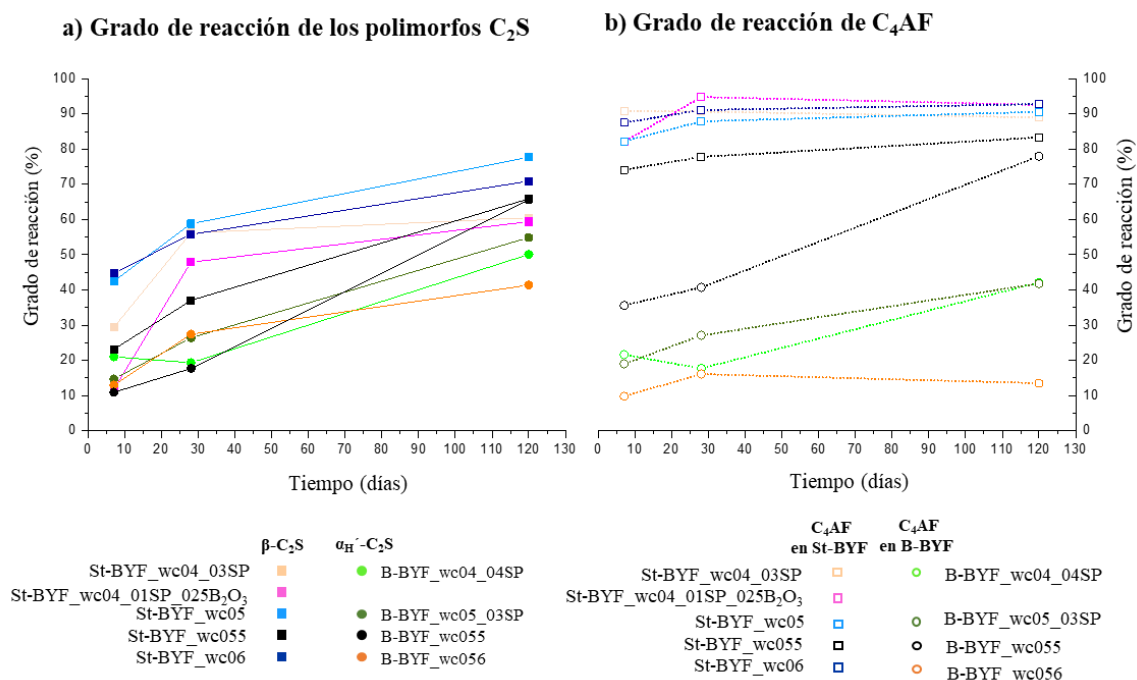


Figura 4.28. Representación del grado de reacción de los polimorfos de la belita (a) y de las ferritas (b), agrupando en una misma gráfica las dos familias. Se aporta también información de ensayos anteriores [16] realizados con el mismo cemento: color negro en la leyenda.

Para justificar por qué la β - C_2S es más reactiva que la α'_H - C_2S se plantean dos hipótesis: (1) el tamaño de partícula de los granos del polimorfo β - C_2S son menores y por ende, más reactivos. Esto se comprobó en un trabajo publicado en 2014 [75] donde se observó que las partículas del polimorfo α'_H - C_2S eran del orden de ~ 10 - $20 \mu m$ mientras que en St-BYF eran menores a $5 \mu m$; y (2) la estructura del polimorfo β - C_2S presenta un grado de distorsión más elevado, debido a las sustituciones isomórficas en su estructura, probablemente del azufre [212,213]. De hecho, el volumen de la celda unidad es $347.1 \text{ \AA}^3$, mayor que el volumen del polimorfo β - C_2S estabilizada con Cr_2O_3 , $345.8 \text{ \AA}^3$ [210]. Así, se puede concluir, que los resultados recogidos en este estudio de hidratación van en la dirección contraria de lo publicado por Lafarge [44,211], donde se indicaba que el polimorfo α'_H - C_2S es el más reactivo. Como se puede observar en la Figura 4.28 el polimorfo β - C_2S es más reactivo a cualquier relación w/c que se compare con la α'_H - C_2S .

Al comparar los espectros de RMN de ambas familias, se va a centrar el análisis en aquellas muestras cuyas resistencias mecánicas serían ensayadas. En la Figura 4.29, se muestran los espectros de RMN tanto de ^{27}Al como de ^{29}Si de las pastas St-BYF_wc04_03SP, St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, B-BYF_wc05_03SP y B-BYF_wc04_03SP.

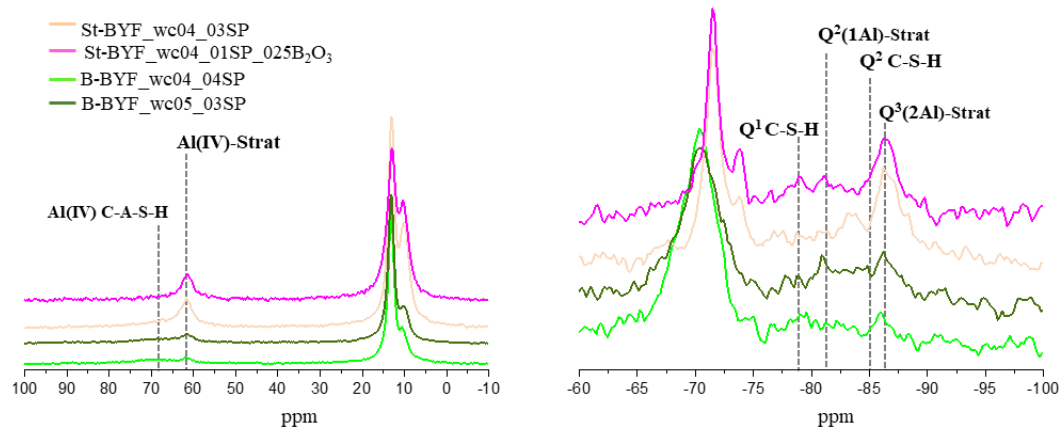
a) ^{27}Al -RMN a 120db) ^{29}Si -RMN a 120d

Figura 4.29. Representación espectros de ^{27}Al -RMN y ^{29}Si -RMN para muestras de ambas familias a 120d. Las señales en ^{27}Al son, aproximadamente, 69 y 61 ppm. Para ^{29}Si las señales marcadas son, aproximadamente a: -77, -82, -85 y -86 ppm.

El análisis de RMN es coincidente con el de DRX pues los espectros vienen a corroborar la baja reactividad del polimorfo α'_H frente al β , pues la banda asociada a la stratlingita a 61 ppm en ^{27}Al es inferior para la familia B-BYF. Lo mismo ocurre en ^{29}Si para las dos señales en -82 y sobre todo con la de -86 ppm [194] asociadas a la stratlingita. Además, al haber reaccionado menos el polimorfo α'_H -C₂S, en el medio de reacción de la familia B-BYF hay más silicatos disponibles por eso, únicamente se registra, la señal de Al (IV) hidratado para el gel C-A-S-H, a 71 pm, para las dos pastas B-BYF, en cambio, la banda asociada al Q¹ y Q²(1Al) del gel C-S-H está presente en todas las pastas analizadas por ^{29}Si -RMN. No se aprecia una diferencia sustancial entre las señales del C-S-H de la familia St-BYF y de las del B-BYF, por lo que tampoco se podría decir que la Reacción 4 se haya visto especialmente favorecida por el polimorfo β , ver Figura 4.29. Dichas reacciones no son reflejadas ni en la Figura 4.8 ni en la 4.22, pues únicamente se tienen datos de las cuatro pastas de la Figura 4.29.

Cabe mencionar antes de finalizar este apartado, que en estudios anteriores [14] se ha observado que el polimorfo c-C₄A₃ $\bar{\text{S}}$ (B-BYF) presenta una cinética de reacción más rápida que su polimorfo o-C₄A₃ $\bar{\text{S}}$ (St-BYF). Al ser la ye'elimita una fase cuya hidratación es muy rápida y no tener este estudio datos inferiores a 7 días de hidratación, no se considera una variable decisiva a la hora de determinar la reactividad de cada familia.

4.3.1.3. Estudio calorimétrico

En este apartado se van a mostrar los resultados de las calorimetrías practicadas a las pastas B-BYF, al mismo tiempo que una comparativa con la familia St-BYF.

En la Figura 4.30 se muestran los resultados de las calorimetrías realizadas a las pastas de la familia B-BYF. Al analizar las primeras 24 h, se puede recoger el mismo patrón que se observaba en la familia St-BYF: intensa señal asociada a la disolución de la anhidrita ye'elimita para dar AFt. Al comparar la hidratación de las tres pastas, se observa, como era de esperar que las dos que contienen SP han retrasado su inicio de hidratación. Se entiende pues, que el primer pico, asociado de la liberación de AFt a 0.15 días en w/c 0.6 haya sido desdoblado en otros dos, el primero con menor liberación de calor que el segundo, en las dos muestras con SP.

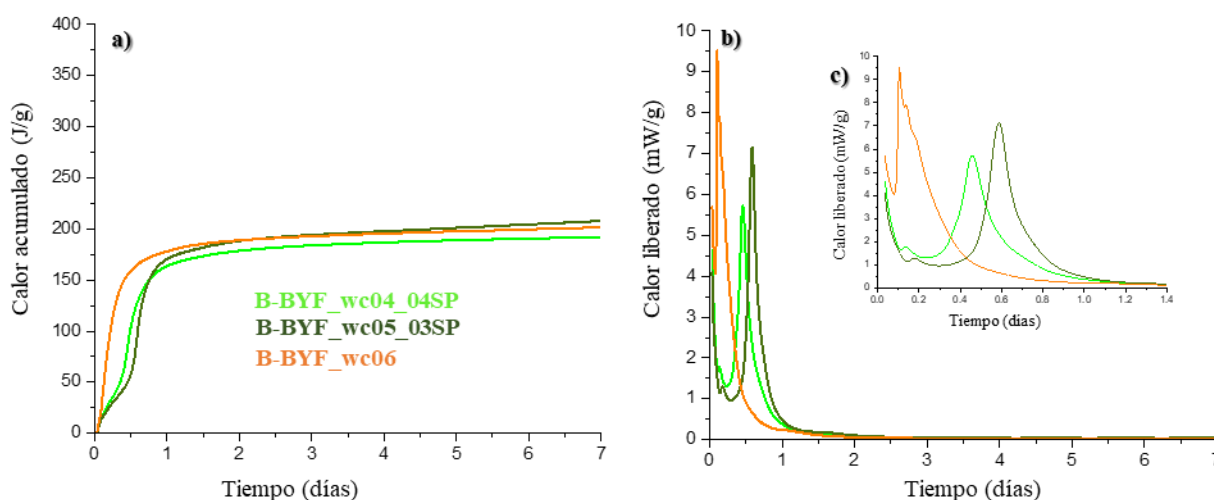


Figura 4.30. Curvas de calorimetría de la familia B-BYF. En a) calor acumulado en 7 días, b) calor liberado en 7 días y c) ampliación del calor liberado en el primer día y medio.

Una vez pasadas las 24 h, el calor liberado cae, Figura 4.30 (b), estancándose en un valor de 200 J/g, Figura 4.30 (a). Como ya se ha dicho anteriormente en la sección 4.3.1.2 se observa que el polimorfo β -C₂S es más reactivo que la α' -C₂S lo que puede comprobarse también en las calorimetrías, pues el calor acumulado a 7 días en las pastas St-BYF supera con creces los 200 J/g recogidos para la familia B-BYF. Si comparamos la DRX de las dos familias a los 7 días, podemos observar que en la familia B-BYF prácticamente no ha precipitado AFm cristalino a los 7 días; esto justificaría la ausencia de señales de liberación de calor después de las 24 horas. Se concluye, por tanto, lo mismo que en secciones anteriores: el polimorfo β -C₂S es más reactivo que el α' -C₂S.

El primer pico de liberación de calor, asociado a la precipitación de sulfatos y aluminatos, resulta irregular en la pasta B-BYF_wc06 al compararlo con el de sus homólogas: es la única pasta que registra AFm cristalino a los 7 días, por lo que han debido precipitar juntamente con el AFt dando lugar en el poro a un agotamiento de sulfatos, reflejándose en el perfil calorimétricos con los pequeños hombros al disminuir el calor liberado.

4.3.1.4 Estudio del efecto del boro añadido de forma externa

Es este apartado se discute el efecto que tiene el haber añadido el boro de forma externa a la pasta, St-BYF_wc04_01SP_0.25B₂O₃ frente a las pastas B-BYF donde fue añadido el boro de forma interna: en el proceso de clinkerización.

En términos mineralógicos, la adición de boro de forma interna se tradujo en la formación de polimorfos distintos tanto en la belita como en la ye'elimita, a modo de ejemplo comparar las Tablas 4.3 con la 4.18, sin embargo, en términos de proporciones, se puede decir que las fases formadas son similares, pues la diferencia mayor que se localiza entre los porcentajes en peso para una misma fase en los dos cementos anhidros es de 2.2 para las ye'elimita.

El mecanismo de hidratación de la pasta St-BYF_wc04_01SP_0.25B₂O₃ es similar al de las pastas B-BYF en términos de formación de AFt: ambas precipitan AFt a todas las edades, aunque estas últimas siempre en porcentajes superiores para una misma edad. Por lo contrario, se asumía como muy probable que no se diera formación de AFt-Fe en la pasta St-BYF_wc04_01SP_0.25B₂O₃ mientras que en sus homólogas B-BYF, se localiza AFt-Fe en todas hasta los 7 días.

Tanto la pasta St-BYF_wc04_01SP_0.25 B₂O₃ como las tres pastas B-BYF, no tienden a competir con la Reacción 1 por la formación de AFm.

En cuanto a las demás reacciones que se dan en estas pastas, no se puede establecer una norma general, pues, en cada una de ella existen diferencias:

Formación stratlingita y katoita: estas se dan en la pasta St-BYF_wc04_01SP_0.25B₂O₃ por las reacciones 3, 2, 9 y 9', dejando en evidencia la relación inversa en cuanto a la formación de la stratlingita y la katoita. Dicha relación no se localiza en las pastas B-BYF, pues en cada una de ellas la formación de katoita y stralingita transcurre por vías distintas, ver Figura 4.22. En términos generales, como puede observarse en la Figura 4.31, la reactividad de la belita en la pasta St-BYF_wc04_01SP_0.25 B₂O₃ es mayor que en el resto de las pastas, revelándose como un posible activador especialmente a edades intermedias. Este aspecto ya se justificó en la sección 4.3.1.2, por lo que se prevén resistencias mejores, ver Figura 4.34.

Consumo de ferrita: existe una clara diferencia en la hidratación de esta fase. En la pasta St-BYF_wc04_01SP_0.25B₂O₃, al ser añadido el boro de forma externa y éste se encuentra presenta en los poros de la pasta desde el inicio del proceso de hidratación inhibiendo parcialmente la hidratación de ferrita y sabiendo que esta inhibición finaliza en las primeras 24h pues es cuando estos iones han precipitado inmersos en la fracción amorfa, con los AFm o AFt. En las pastas B-BYF se observa un grafo de inhibición de la ferrita que va en aumento a medida que la relación w/c es mayor.

En la bibliografía citado a lo largo de la sección 4.1 y 4.2, no se hace referencia el entorno del boro una vez que es precipitado, pues estos estudios están enfocados al rol que tiene como retardante. Este estudio permite concluir que, una vez que el boro es expulsado del medio de reacción, es precipitado con un entorno tetraédrico, ver ampliación Figura 4.32.

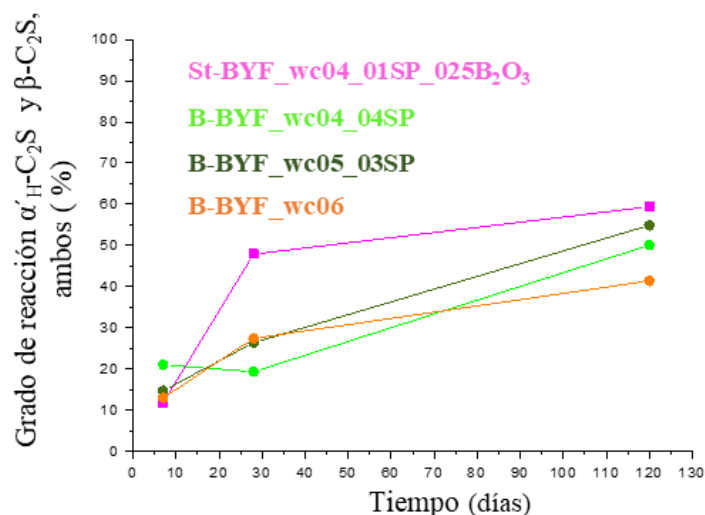


Figura 4.31. Grado hidratación de los distintos polimorfos de la belita en las pastas St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃ y las tres pastas B-BYF estudiadas.

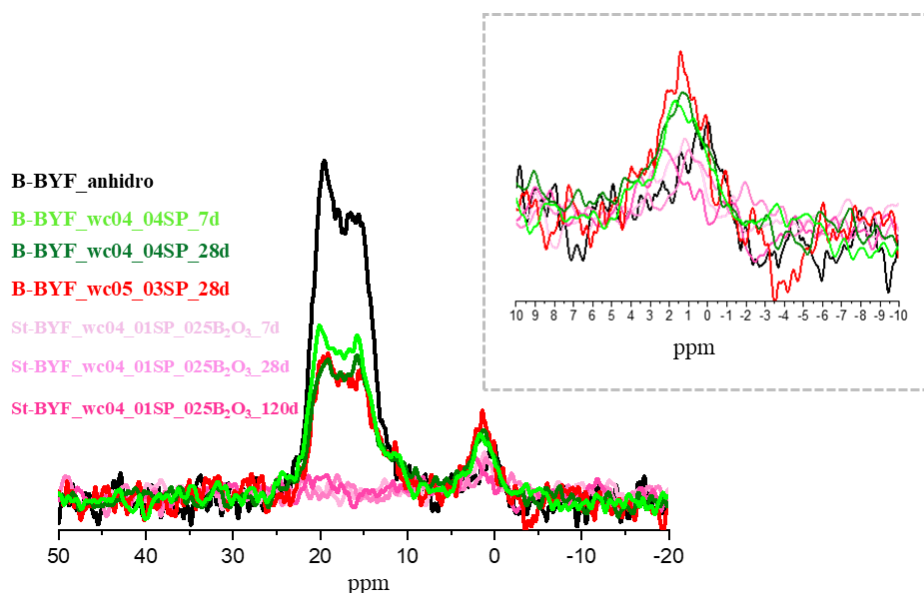


Figura 4.32. Espectros de RMN con núcleo de ¹¹B y One Pulse. Entre 30 y 10 ppm se localiza la señal de boro en entorno trigonal, iones BO₃³⁻, mientras que a ~ 0 ppm se localiza la señal del boro en un entorno tetraédrico, iones BO₄⁵⁻ [19]. A la derecha, en la zona superior se muestra la ampliación de la zona tetraédrica.

4.5 Resistencias mecánicas

En esta sección se van a analizar los resultados que presentan los morteros de las dos familias comparando parámetros expuestos previamente por separado.

Anteriormente en la sección 4.3.1.1, se ha mencionado la importancia de la viscosidad inicial y de la evolución de la viscosidad en el mortero para asegurar la homogeneidad de los materiales comparándose el comportamiento reológico de las pastas seleccionadas (Figura 4.18).

Teniendo en cuenta la discusión de resultados que se ha realizado en los apartados 4.2 y 4.3, podría esperarse que los morteros de la familia St-BYF presentasen las mejores resistencias, sobre todo a 120d, pues la reacción de la Belita a temperatura ambiente es propia de altas edades. Como la reactividad de la Ye'elimita es similar en las dos familias, se recurre a la Belita como factor determinante.

Antes de mostrar los resultados de los ensayos mecánicos se quiere mencionar la relación directa que hay entre la tensión que puede soportar un material y las imperfecciones de éste. Es bien sabido que las imperfecciones de un sistema cristalino pueden mejorar las resistencias que material ofrece. En el caso que ocupa a esta Tesis, se refiere a las tensiones internas creadas en el material cuando, una vez ya fraguado el mortero, el crecimiento cristalino de fases hidratadas prosigue. Para ilustrar este aspecto se ha creado la Figura 4.33. En ella se muestra la evolución del volumen con el tiempo para las pastas St-BYF_wc04_03SP y B-BYF_wc04_04SP. En cementos ricos en Ye'elimita, la formación de AFt, Reacción 1, es la fase que precipita primero por tener menor producto de solubilidad. Se puede observar cómo el volumen aumenta debido a la formación de AFt cristalino, concretamente un 12.5 % y 35.3 %, desde 7 a 120 días, para St-BYF_wc04_03SP y B-BYF_wc04_04SP, respectivamente. El crecimiento de AFt se puede describir como una cristalización que va desde la fracción amorfa/nanocristalina hacia la fracción cristalina de AFt. Este crecimiento lleva intrínseco introducir tensiones internas en el sistema lo que pueden mejorar las propiedades mecánicas [214] o empeorarlas si el cúmulo de tensiones es tal que provoca peores resistencias o incluso la fractura [37]. En este punto, es importante mencionar la fuente de sulfato: hay autores que han estudiado el efecto de la superficie del sulfato de calcio en la cinética de formación de la etringita, [215], según sus conclusiones emplear anhidrita como fuente de sulfatos es garantía de crecimiento arbitrario de cristales desde la solución y han reportado que no se produce expansión.

A continuación, en la Figura 4.34, se muestran los resultados de los ensayos mecánicos realizados en los morteros. Como se ha venido haciendo en apartados anteriores, se añade a la comparativa los resultados de muestras St-BYF_wc055 y B-BYF_wc055 ensayadas anteriormente en [16]. Lo primero destacable es que las formulaciones con menor relación w/c siempre ofrecen mejores resistencias: los dos morteros de St-BYF con w/c 0.4, tanto el que tiene B₂O₃, como el que no, presentan resistencias superiores a las ensayadas anteriormente con w/c 0.55, a cualquier edad. Lo mismo ocurre en la familia B-BYF a excepción de 28 días: para 7 y 120 días el mortero B-BYF_wc04_04SP y B-BYF_wc05_03SP presenta mejores resistencias que el homólogo B-BYF_wc055, pero a 28 días el w/c 0.55 es similar al B-BYF_wc05_03SP. Estas mejoras en las resistencias respecto al trabajo anterior [16], se pueden justificar por el mayor grado de reacción de la familia St-BYF y por la optimización de los parámetros reológicos. Ya otros trabajos [216] apuntaban en esta dirección. Por otro lado, se ha publicado que la formación de AFt en sistemas de CSA con anhidrita y bórax, presentan una morfología diferente a la de la AFt precipitada en ese mismo sistema sin bórax [57]. Aunque no tenemos estudios de microscopía electrónica que permitan analizar la morfología de las agujas, se especula que éste podría ser un dato influyente en el aumento de las resistencias.

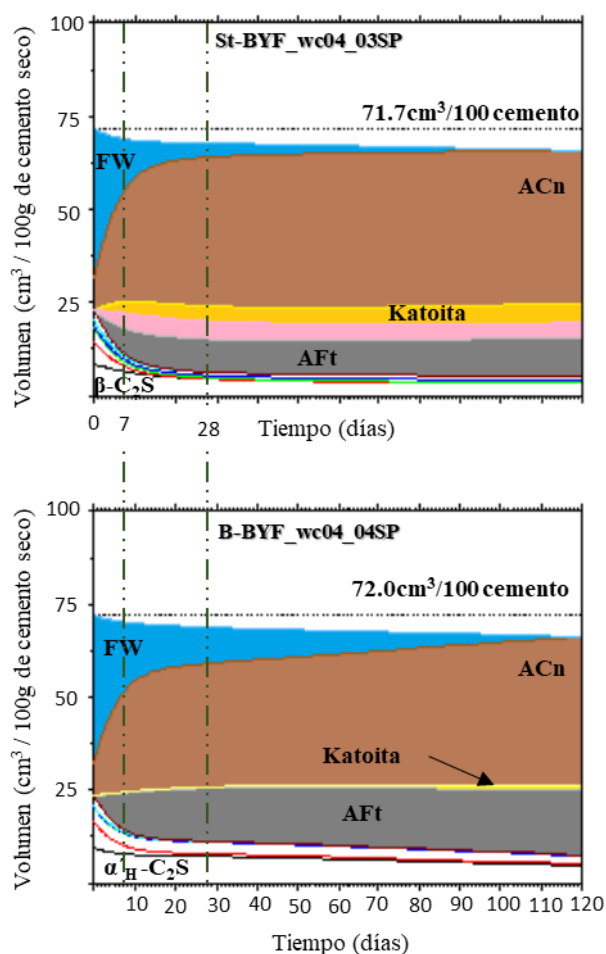


Figura 4.33. Representación del volumen por 100 g de cemento seco con el tiempo. Para el cálculo del volumen se han usado los valores de densidades que vienen en las Tablas 4.2 y 4.15.

Otra hipótesis compatible con la anterior y que ya se mencionó en la sección 4.3.1.2, es que se ha comprobado que en los sistemas que añaden de forma externa boro, el solapamiento de las dos reacciones de precipitación de AFt y AFm es lo que se traduce en un aumento posterior de las resistencias [141], pues en la medida en la que el boro comienza a precipitar en las fases amorfas, el pH aumenta y comienza la precipitación masiva de etringita y gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$. Ni la fuente de sulfato [57], ni la fuente de boro [141] interfiere en el mecanismo de actuación del retardante, por lo que no hay impedimento para aplicar este razonamiento al mortero St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃.

Al comparar las resistencias mecánicas de ambas familias BYF ensayadas en esta Tesis, se observa una tendencia general: las resistencias de la familia St-BYF son mayores que las de B-BYF. Por un lado, el menor grado de reacción de la α'_H frente a la β es el factor clave. Por otro lado, el mayor aumento de volumen sufrido en B-BYF por la formación de AFt podría justificar menores resistencias. En este punto se debe mencionar la necesidad de desarrollar técnicas cuantitativas que permitan tener un conocimiento de la evolución microestructural del material desde escala nanométrica a milimétrica [217,218].

Hay estudios que afirman que una relación w/c inferior se traduce en mayores resistencias mecánicas [177,178], dicho patrón es reproducido en ambas familias.

En cualquier caso, el material resulta competitivo con un PC 42.5, que finalmente es el objetivo perseguido: resistencias competitivas con formulaciones menos contaminantes. De forma especial, se alcanza el objetivo con la formulación St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃, pues es cierto, como se ha mencionado anteriormente, que es necesario profundizar más en el papel que juega la katoita en la cohesión de estos morteros, así como el de otras fases hidratadas como las tipo AFm y la morfología de los AFt.

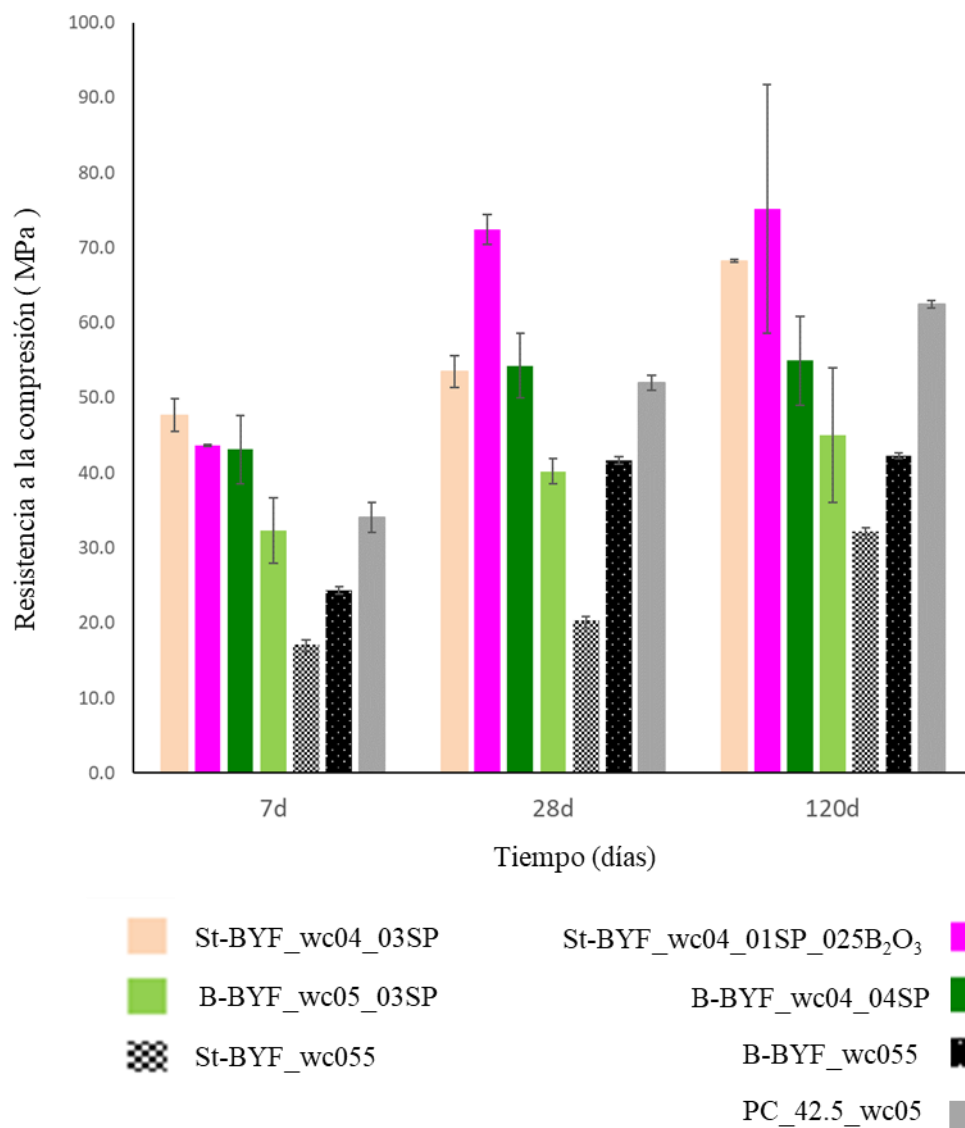


Figura 4.34. Resistencias mecánicas de muestras St-BYF y B-BYF. Adicionalmente se agregan muestras con w/c 0.55 [16] de ambas familias. También incluye resistencias PC_42.5_wc05 preparadas según la UNE-EN 195-1 en color gris.



5. Cemento B-BYF: efecto de los aditivos en la hidratación

Dentro de los diferentes tipos de aditivo explicados en la Introducción (superplastificantes, acelerantes, retardantes, etc.), en este apartado se abordará el estudio de la hidratación de pastas de cemento B-BYF en presencia del superplastificante junto con acelerantes (CaCl_2 y TIPA). Esto se ha realizado a través de estudios de difracción de rayos X en polvo mediante radiación sincrotrón durante las primeras 24 h de hidratación para esclarecer el efecto de los aditivos en la cinética de hidratación de este cemento. Además, estos resultados, en combinación con los obtenidos mediante ^{27}Al -RMN, calorimetría, reología y análisis termogravimétrico, se han correlacionado con las resistencias mecánicas a 1 día de hidratación de los morteros correspondientes.

Como ya se explicó en la sección 1.3, los aditivos, son sustancias orgánicas o inorgánicas que se añaden tanto en forma de sólidos como en disolución para incidir o bien, en el proceso de molienda, en la preparación de las muestras, o en el proceso de hidratación. Esto último es clave para el rendimiento de los hormigones y morteros, pues éstos junto con la formulación y procesamiento, determinan la optimización de las propiedades que rigen el comportamiento de la pastas y morteros: propiedades reológicas, trabajabilidad, capacidad de asentamiento, demanda de agua, propiedades mecánicas, etc. [219].

El efecto del aditivo es variable en función del tipo, composición, dosificación y del tipo de cemento, pues no solo es determinante la composición mineralógica de las fases mayoritarias, sino que también, la minoritarias [219] pueden activar determinadas reacciones de hidratación. Lo más frecuente es que estos aditivos se añadan en baja dosificación ($< 0.5\%$ en peso por gramo de cemento seco) [98].

En general, el estudio de los aditivos está más desarrollado entorno al cemento Portland, pero en los últimos años se están desarrollando aditivos específicos para cementos de baja huella de carbono donde se incluyen los BYF de esta Tesis. Tal y como se redactó en el apartado 1.3, los aditivos son clasificados en tres grupos: aditivos que mejoran las resistencias mecánicas, aditivos que inhiben parcialmente el proceso de hidratación y superplastificante a base de policarboxilato: PC.

Para el estudio de hidratación con el cemento BYF, concretamente con el B-BYF, se escogen dos aditivos con el objetivo de intentar mejorar las propiedades mecánicas: TIPA y CaCl_2 .

5.1 Estudio del efecto de los acelerantes

En esta sección se exponen los resultados y propuestas de mecanismos de hidratación del cemento B-BYF en presencia de los acelerantes descritos: TIPA y CaCl_2 .

La nomenclatura empleada para referirse a las muestras con acelerantes es la siguiente: $\text{C_wcX_YSP_}\theta_\sigma\text{h}$, siendo cada parte indicativa de:

- C: nombre del cemento.
- wcX: relación agua cemento seco.
- YSP: porcentaje en peso de SP añadido referido al cemento anhidro.
- &: porcentaje en peso de aditivo añadido, tal y como se describe en el Anexo I, sección 8.3.
- θ : aditivo empleado.
- ϕh : horas de hidratación de la pasta transcurridas cuando se realiza la medida de DRX *in situ*.

5.1.1 Optimización del porcentaje en peso del acelerante añadido

El efecto del aditivo en un mismo cemento viene determinado por el porcentaje añadido de éste [107] y la forma en que es añadido [220]. Con relación a cómo se añaden los aditivos, en un estudio interno [220] se analizaron dos modalidades: **mezclados conjuntamente** o **añadidos por separado**. En la primera modalidad, los aditivos sólidos se incorporaron directamente al agua junto con el superplastificante antes de añadir el cemento. En la modalidad separada, el cemento y el superplastificante se mezclaron inicialmente con una cantidad parcial de agua, y luego se añadió una solución líquida del acelerante para completar la proporción de agua requerida. Este enfoque permitió estudiar la interacción entre el superplastificante y los aditivos, así como su influencia en la reología de las pastas y en la cinética de hidratación. La preparación de las mezclas siguió un procedimiento estandarizado, detallado en la sección experimental 8.3, en la modalidad **mezclados por separado** para garantizar homogeneidad y reproducibilidad en los resultados. En base a la bibliografía, fueron propuestos los porcentajes de aditivos acelerantes a añadir al sistema B-BYF [1,101,107,114], y se tuvieron en cuenta como punto de partida. Las calorimetrías de las pastas B-BYF_wc04_04 SP con diferentes contenidos en TIPA y en CaCl_2 , se muestra en las Figuras 5.1 y 5.2, respectivamente, esta medida permite ajustar el porcentaje en peso añadido de los mismos en nuestro sistema en concreto.

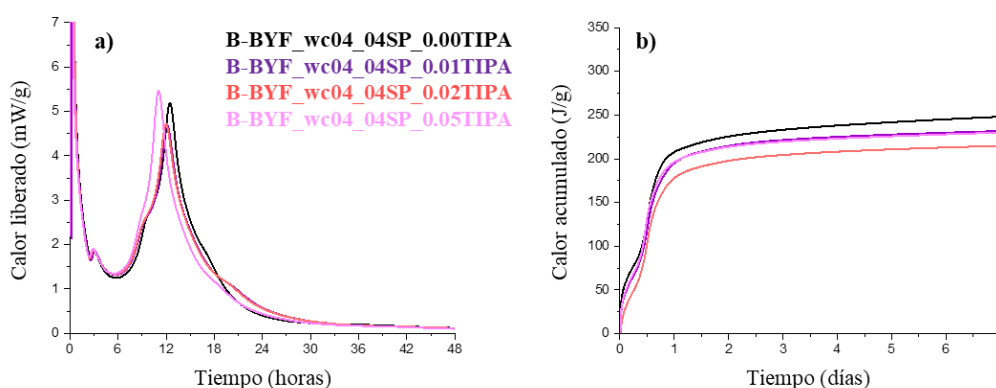


Figura 5.1. Calorimetrías practicadas a la pasta B-BYF_wc04_04SP con distinto porcentajes en peso de TIPA para optimización de éste: (a) calor liberado hasta las 48 horas de hidratación (b) calor acumulado hasta 7 días.

En la Figura 5.1 (a) se puede observar cómo la adición de 0.05 % p de TIPA acelera un poco más la hidratación de la pasta B-BYF_wc04_04SP en las primeras 24 horas. El mecanismo de hidratación se discutirá más adelante a lo largo de las secciones 5.1.2-5.1.4. Sin embargo, cuando se observa el calor acumulado a 7 días, Figura 5.1 (b), la pasta que contiene una cantidad intermedia de TIPA, concretamente 0.02 % p, es la que menor calor desprende; pero las pastas con 0.01 y 0.05 % p de TIPA, desprenden una cantidad mayor de calor y parecida para ambas pastas, a 7 días.

Por lo tanto, el porcentaje seleccionado para el estudio es de 0.050 % p de TIPA, es decir, la pasta seleccionada es B-BYF_wc04_04SP_0.05TIPA.

En la Figura 5.2 se representan las calorimetrías realizadas para seleccionar el porcentaje en peso adecuado del otro acelerante, CaCl_2 . Las tres pastas con CaCl_2 muestran una aceleración del proceso de hidratación, respecto a la pasta sin CaCl_2 a 1 día de hidratación, ver Figura 5.2 (a) y (c). Las pastas con 2.0 y 2.5 % en peso de CaCl_2 han acelerado el proceso de hidratación de tal forma que el hombro localizado en la pasta de referencia, debido al punto de agotamiento de sulfatos, no se observa, ver Figura 5.2 (b) Tampoco se observa la señal registrada en la pasta de referencia a las 12 h. Este cambio podría denotar alteración del mecanismo de hidratación como prevé la bibliografía [103] En la introducción, en la sección 1.3.1 se planteaba el mecanismo propuesto por la bibliografía; en la sección 5.1.2 se planteará un nuevo mecanismo de hidratación. El calor acumulado desprendido a 7 días por las pastas con CaCl_2 es menor que la pasta de referencia sin acelerante.

Se ha seleccionado la cantidad de 2.0 % en peso de CaCl_2 para continuar el estudio (B-BYF_wc04_04SP_2.0 CaCl_2).

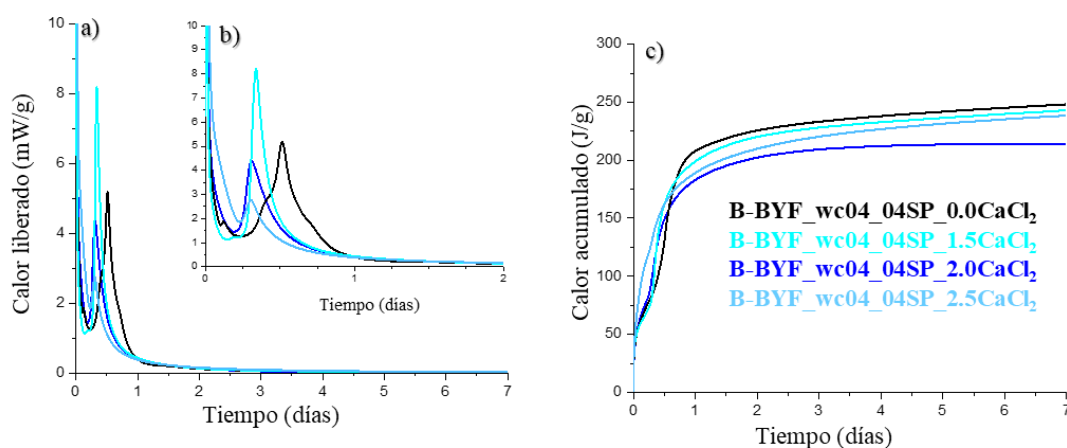


Figura 5.2. Calorimetrías practicadas a la pasta B-BYF_wc04_04SP con distinto porcentajes en peso de CaCl_2 para optimización de éste: (a) calor liberado hasta las 48 horas de hidratación, (b) ampliación del calor liberado hasta dos días, (c) calor acumulado hasta 7 días.

Finalmente, por simplicidad, como la relación w/c 0.4 y el porcentaje en peso del SP añadido (0.4 % en peso) son comunes, las pastas serán nombradas de la siguiente forma: la pasta sin aditivo B-BYF_REF (de referencia), la pasta con TIPA será nombrada B-BYF_TIPA y la pasta con CaCl_2 será citada como B-BYF_ CaCl_2 .

5.1.2 Estudio de DRX por radiación Sincrotrón

Las pastas empleadas para este estudio se prepararon como se describe en la sección DRXSP del apartado 2.2.5.

A continuación, serán expuestos los resultados recogidos en el estudio de DRX por radiación Sincrotrón realizado en las pastas de la familia B-BYF con aditivos. Un estudio de, aproximadamente, las primeras 24 horas de hidratación fue llevado a cabo en las tres pastas B-BYF. Para hacer la exposición de los datos más amena, los datos crudos se han representado en forma de gráficos, Figuras 5.3 - 5.5. Estos datos de DRXSP fueron analizados por el método de *Rietveld* mediante GSAS II para obtener el ensamblaje de fases con el tiempo. Estos resultados se incluyen en las Tablas 10.1-10.3, dadas en el apartado 10.1 del Anexo III. Estas Tablas, contienen también el ACn, pero se debe mencionar que en el caso de muestras medidas con radiación Sincrotrón la fracción amorfa incluye, además de las fases amorfas/nanocristalinas no cuantificables, el agua químicamente no enlazada, lo que se ha llamado FW. En el apartado 10.2 del Anexo III, a modo de ejemplo, se adjuntan algunos ajustes *Rietveld* realizados con GSAS II a las tres pastas para dar cuenta del buen ajuste de los datos.

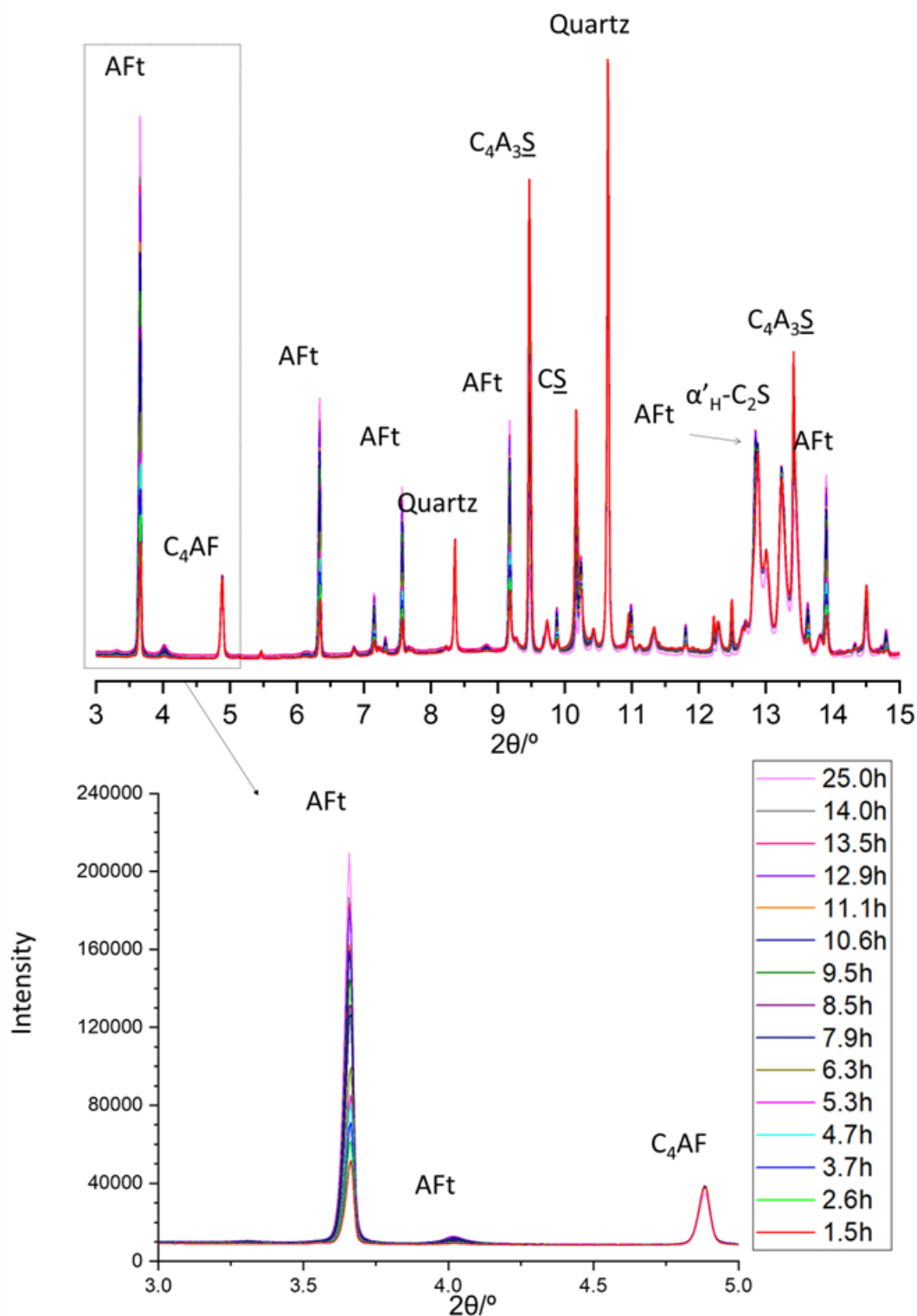


Figura 5.3. Difractogramas procedentes del análisis SXRPD ($\lambda = 0.62 \text{ \AA}$) de la pasta B-BYF_REF. Región de bajo ángulo ampliada. Esta imagen ha sido tomada del artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista.

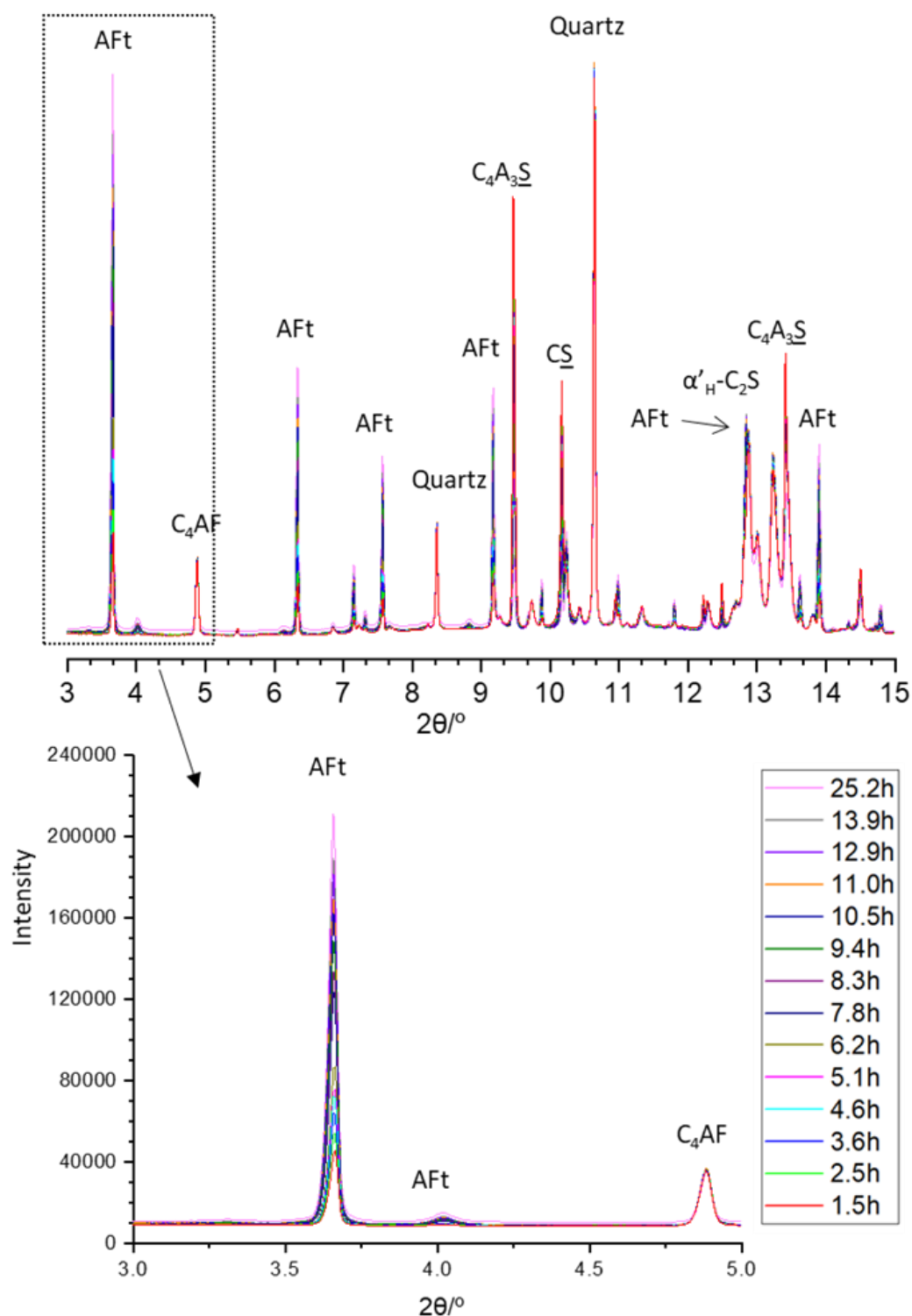


Figura 5.4. Difractogramas procedentes del análisis SXRPD ($\lambda = 0.62 \text{ \AA}$) de la pasta B-BYF_TIPA. Región de bajo ángulo ampliada. Esta imagen ha sido tomada de artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista.

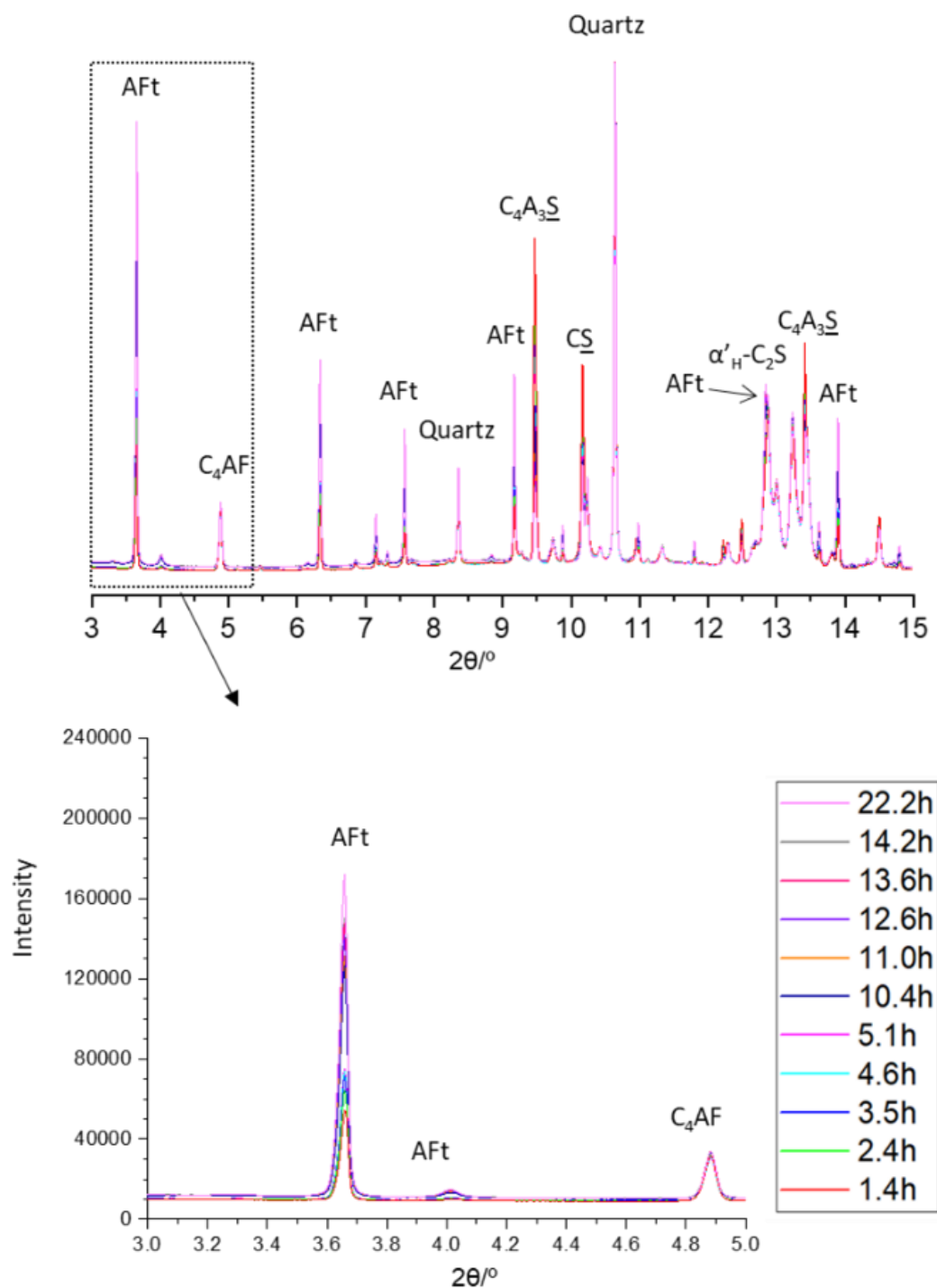


Figura 5.5. Difractogramas procedentes del análisis SXRPD ($\lambda = 0.62 \text{ \AA}$) de la pasta B-BYF_CaCl₂. Región de bajo ángulo ampliada. Esta imagen ha sido tomada de artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista.

La evolución de los datos en las tres Figuras, 5.3 - 5.5, es común: consumo de ye'elimita junto con anhidrita y formación de etringita, Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$, sin formación de AFm cristalino en ninguna de las tres pastas, Reacción 5: $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. Una de las cuestiones que se pretende resolver en este estudio es si la belita es acelerada con estos aditivos en las primeras 24 h: en la región ampliada de bajo ángulo de las Figuras 5.3 - 5.5 se puede observar como la ferrita no reacciona y tampoco hay formación de stratlingita, al no visualizarse el pico de bajo ángulo de la capa ordenada; es decir ni la Reacción 2, $C_2S + AH_3 \cdot 5H \rightarrow C_2ASH_8$, ni la Reacción 3, $C_2S + XC_4AF + (20x-5)H \rightarrow C_3A_{1-x}F_xSH_4 + (4x-1)CH + (2x-1)AH_3 \cdot 5H$, están teniendo lugar en las primeras 24 horas de hidratación.

En un primer análisis, la pasta con TIPA se podría analizar en base al mecanismo propuesto por Gartner y Myers [114]. Se debería observar el consumo de ferrita y no es así, ver la señal de difracción a 4.9° ($2\theta - \lambda = 0.62 \text{ \AA}$). Según la bibliografía, hay dos posibles justificaciones: la primera, debido a que los cementos BYF tienen un pH inferior al de los cementos Portland [78], lo cual ya fue señalado por otros autores como aspecto básico para que el TIPA pudiera formar complejos estables con Fe^{3+} [114]; y la segunda razón, podría ser la baja dosificación de TIPA añadido [111,221], pues una dosificación incorrecta conlleva [107] la desestabilización de los iones acomplejados. Hay autores que señalan la importancia de los complejos de la alcanolamina al ser adsorbida en la superficie de los silicatos para poder acelerar dicha reacción [222], como la belita no ha sido activada, se presupone que dicho complejo no es estable, de nuevo, debido a una dosificación incorrecta.

Continuando con el análisis preliminar, la discusión del mecanismo de hidratación en la pasta con $CaCl_2$, independientemente del propuesto por Balonis [120], se puede analizar en base a otros mecanismos no mencionados en la sección 1.3.1 [103], porque parten de la aceleración de los silicatos del C_3S , pero que convergen en un mismo punto: la mayor capacidad de difusión que tienen los iones cloruros en comparación con sus cationes. Los cloruros penetran fácilmente en la capa hidratada que recubre los granos anhidros de silicato cálcico [223], y se produce una difusión contraria para mantener la neutralidad de la carga, en este caso, se propone que se sean los sulfatos [120], en consecuencia, la rápida formación de etringita estaría justificada y derivaría en un medio rico en silicatos que favoreciera la reactividad de la belita. A primera vista, se puede decir que los mecanismos que se acaban de citar propuestos por la bibliografía no justifican la evolución de fases que se recogen en este estudio, pues, aunque la precipitación de etringita sí es acelerada en las primeras horas, la belita no lo es. Tampoco se observan en la zona de bajo ángulo las sales derivadas de los AFm descritas por Balonis [120]: sal de Friedel o de Kuzel. Se puede plantear que estén en la fracción amorfa, lo que hace no descartar del todo este mecanismo. Más adelante, se propondrá un mecanismo alternativo.

A continuación, se aborda el estudio de forma detallada del mecanismo de hidratación de las tres pastas. En la Figura 5.6, se muestran unos rangos específicos de los difractogramas obtenidos por SXRPD de, aproximadamente las primeras 24 horas de hidratación, de las tres pastas estudiadas, donde se han señalado los picos más importantes.

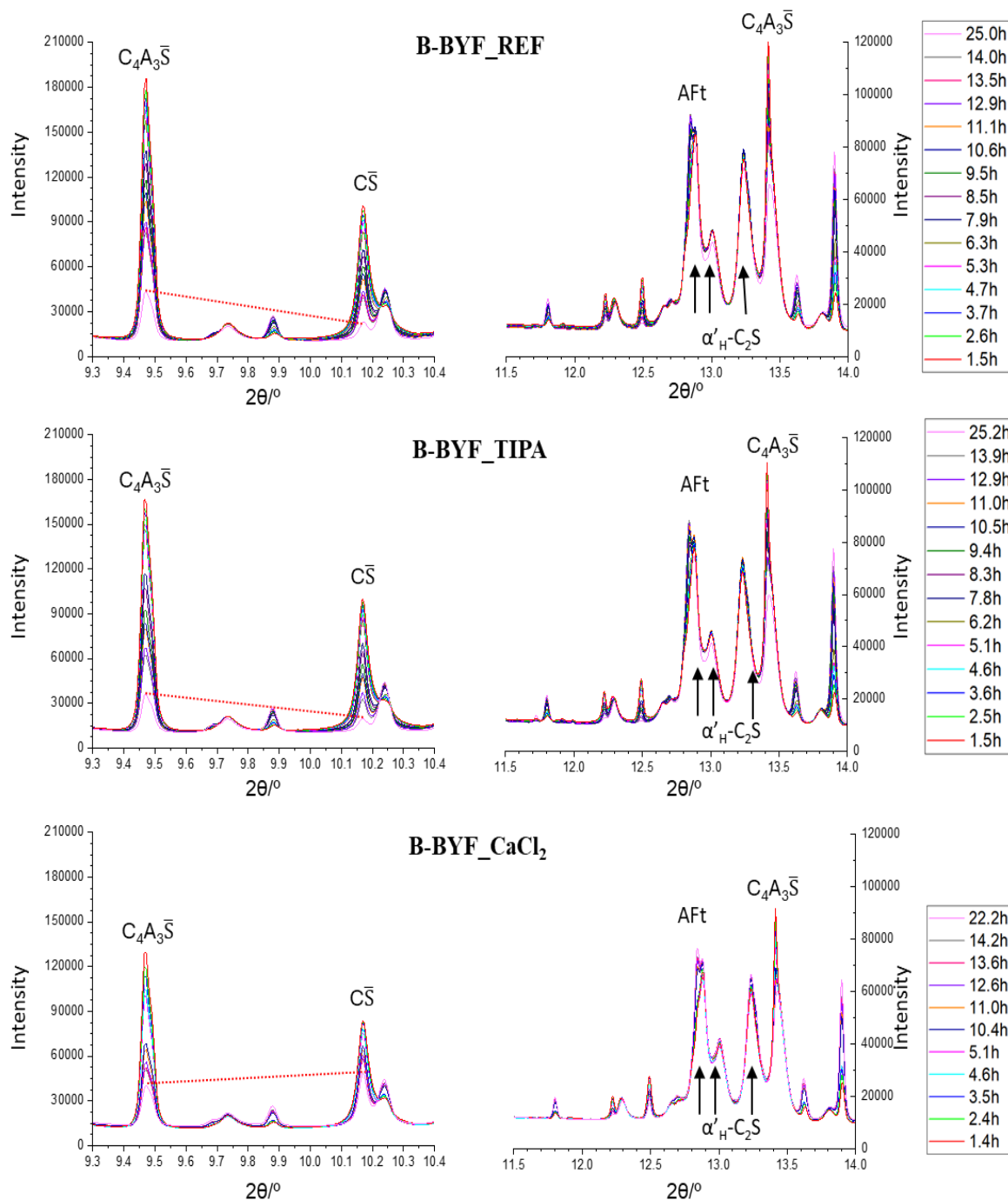


Figura 5.6. Sección específica de regiones de los difractogramas obtenidos por SXRPD ($\lambda=0.62\text{\AA}$) de las primeras 24h, aproximadamente, de las tres pastas estudiadas. Esta imagen ha sido tomada del artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Únicamente se ha editado el nombre de la pasta para que sean citadas según esta Tesis.

En la Figura 5.6 se representan las distintas tendencias del proceso de hidratación que imperan en las pastas mediante el trazo de una línea punteada roja entre la ye'elimita y la anhidrita en la última medida realizada (para ver la tendencia de disolución de ambas fases). Por un lado, en las pastas B-BYF-REF y B-BYF_TIPA la línea punteada es descendente, mientras que en la pasta con CaCl₂ es claramente ascendente. La pasta acelerada con CaCl₂ presenta disolución de

anhidrita, pero a una velocidad inferior a las otras dos, mientras que la ye'elimita sí que está disuelta en una proporción y velocidad similar a la de las otras pastas. Según los datos de las Tablas 10.1 - 10.3 del Anexo III, el grado de hidratación de la ye'elimita a las ~ 24 horas, es: 80 %, 82 % y 82 % para B-BYF-REF, B-BYF_TIPA y B-BYF_CaCl₂ respectivamente, mientras que el grado de hidratación de la anhidrita es: 89 %, 92 % y 66 %, para B-BYF-REF, B-BYF_TIPA y B-BYF_CaCl₂ respectivamente. Se plantea la hipótesis de un mecanismo alternativo de hidratación en la pasta con CaCl₂ que se discutirá más adelante. A su vez, en los paneles de la derecha, se han marcado con unas flechas los principales picos asociados a la belita $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$, confirmando lo observado en las Figuras 5.3 - 5.5: la belita no es acelerada en las primeras 24 h ni con TIPA ni con CaCl₂.

En la Figura 5.7, se representa la evolución, en porcentaje en peso respecto al tiempo, de las fases cristalinas implicadas en la Reacción 1, haciendo uso de los datos de las Tablas 10.1-10.3.

El comportamiento de la ye'elimita y anhidrita son analizados en base a los cambios de pendientes observados en la Figura 5.7. Grados de hidratación similares son observados en la pasta de referencia y la acelerada con TIPA hasta ~ 7 h. Ya otros autores [109] apuntaron que el impacto de las alcanolaminas puede ser variable en función de la fuente de sulfatos empleada, concretamente: al usar anhidrita, la velocidad de disolución en comparación con otros sulfatos es inferior. Hirsch [109] sostiene que un mismo cemento, cuya fuente de sulfatos sea anhidrita, y sea tratado con y sin alcanolaminas, aquel que contiene la alcanolamina en su matriz es capaz de disolver la anhidrita antes que su homólogo sin alcanolamina. Se puede justificar que ambas pastas, B-BYF_REF y B-BYF_TIPA se comporten igual en las primeras horas de hidratación por la diferencia de pH: teniendo en cuenta que el autor realiza el ensayo en un Portland y que los cementos BYF tienen un pH inferior. Pasadas las ~ 7 h, la hidratación de la anhidrita en la pasta con TIPA responde al comportamiento esperado por bibliografía [109], mientras que la hidratación de la ye'elimita sigue siendo prácticamente similar entre ambas pastas. El mecanismo de Gartner y Myers queda descartado al no observar consumo de ferrita.

Al analizar los cambios de pendiente representados para el AFt en la Figura 5.7, similitud en la evolución es observada en las tres pastas hasta las ~ 7 horas. Una vez pasadas, comienza a precipitar más AFt en la pasta acelerada con TIPA que en las otras. Se ha documentado que en presencia de TIPA los AFm pueden formar conglomerados gruesos en la matriz del cemento y que a medida que aumenta la concentración de sulfatos en el medio, éstos pueden transformar el AFm en AFt que refina la microestructura [122]. Este planteamiento sería aplicable en la pasta B-BYF_TIPA bajo dos supuestos: i) existencia de AFm amorfos y ii) TIPA debe haber desencadenado la reacción inicial a través de la adsorción de ésta en la fracción amorfa. Es decir, la formación de AFt vendría por dos vías: a través de la formación de AFm, Reacción $5\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 28\text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12} + 2(\text{AH}_3 \cdot 5\text{H})$ y posteriormente transformación del AFm al AFt, o directamente por la Reacción 1.

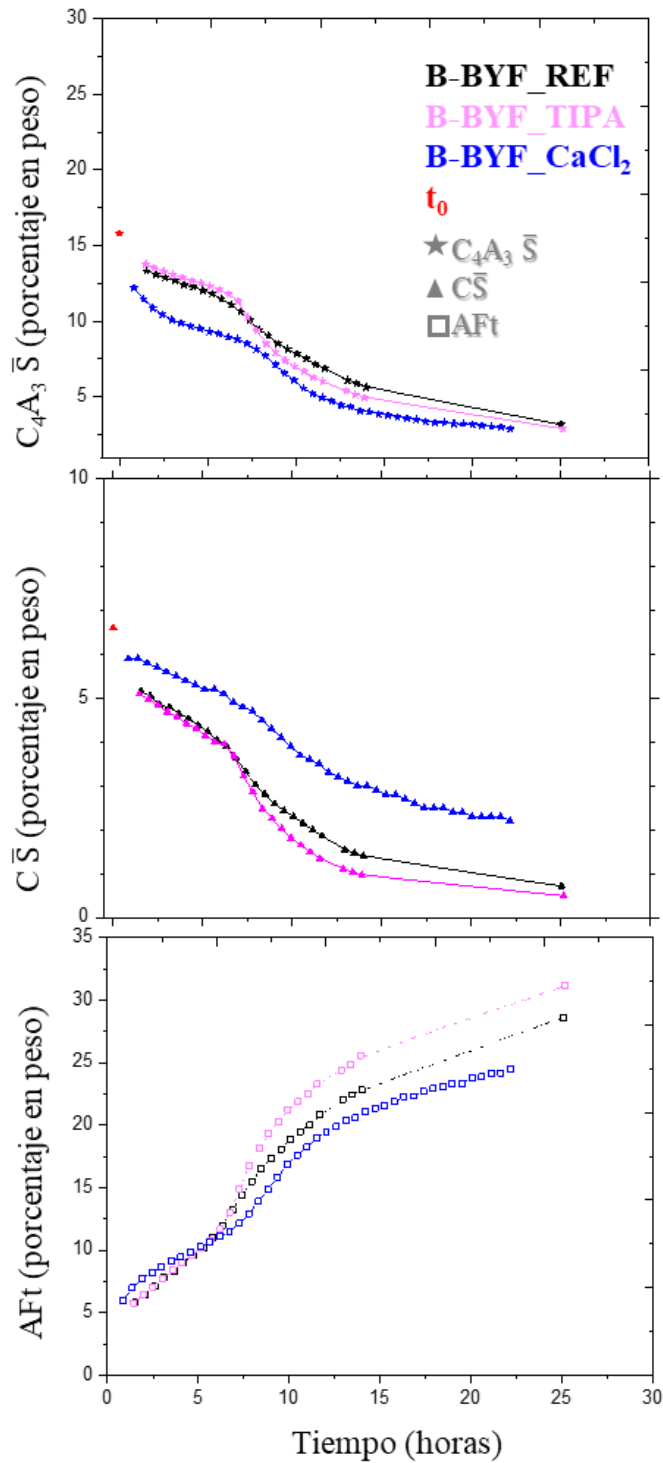


Figura 5.7. Evolución del porcentaje en peso de la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita, anhidrita y AFt, de arriba abajo, en función del tiempo. En rojo se ha señalado el valor inicial del cemento anhidro. Con estrella se han marcado los datos correspondientes a la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita, con un triángulo los datos de la anhidrita y con el contorno de un cuadrado la etringita.

La formación de AFm amorfos, se podría justificar en base a:

1. Ausencia de señal a bajo ángulo en el estudio realizado SXRPD.
2. Leve pérdida de peso asociada a los AFm: ver Figura 5.13 ampliación (a) en torno a los 150°C.

Dos hombros en la señal de calor liberado en la calorimetría practicada B-BYF_TIPA, ver Figura 5.8 líneas punteadas numeradas como 2 y 3, marcan en la Figura 5.8 (b) las 9.17 horas y 11.11 horas en la calorimetría practicada a la pasta B-BYF_TIPA. Estos dos hombros denotarían dos vías de precipitación de sulfatos, Reacción 1 y Reacción 5, siendo mayoritaria la Reacción 1: calor liberado asociado a las 11.11 horas. En la Figura 5.8, a través de las líneas punteadas, se pretende diferenciar los dos periodos en los que propone precipitación de AFt por dos vías en base a cambios de pendientes coincidentes en las tres secciones de la Figura 5.8: (a), (b), (c). El periodo marcado entre las líneas punteadas 1 y 2' coincide con el mayor consumo de ye'elimita y con el hombro localizado en la señal del calor liberado en la calorimetría de la Figura 5.8 (b); podría plantearse la hipótesis de que es en ese tramo donde se forma AFt a través de AFm. En la Figura 5.8 (a) y (c) se observa un claro cambio de pendiente en torno a la línea punteada 2' pudiendo asociar este cambio de pendiente al inicio de formación de AFt por Reacción1, de forma mayoritaria.

Lo que sí es un dato es que el cambio de pendiente que experimenta la formación de AFt entorno a las ~ 7 horas, coincide con el que experimenta la anhidrita, pudiendo ésta proporcionar los sulfatos necesarios para la Reacción 1, ver Figura 5.7.

En definitiva, se propone que la fracción amorfa de la pasta B-BYF_TIPA moviliza los sulfatos por la acción del TIPA, y haya derivado en una aceleración de precipitación de AFt, pues es la diferencia reseñable respecto a la pasta B-BYF_REF. El TIPA puede formar complejos con otros cationes [124], lo que podría haber ocurrido debido a una posible dosificación inadecuada provocando que el complejo con el ion Fe^{3+} se hubiera visto despreciado a favor de otros más estables. La ineficiencia para acelerar la hidratación de la belita es también justificada por la inestabilidad del complejo: otros autores apuntan que si la constante de enlace entre el Fe^{3+} y la alcanolamina no es lo suficientemente estable [114], la difusión del ion no se llevaría a cabo y por tanto la ferrita no se disolvería.

Continuando con el análisis de los cambios de pendientes de la Figura 5.7, la adición de CaCl_2 ha provocado la mayor velocidad de disolución de la ye'elimita de las tres pastas, en cambio la anhidrita, en la pasta con CaCl_2 , es la que menor velocidad de disolución presenta. Se ha descrito [224] que la adición de sales que contengan Ca^{2+} afecta a la concentración de sulfatos en el medio, alterando la normal disolución de la anhidrita, lo cual puede entenderse también por el efecto del ion común que haya desplazado el equilibrio de la Reacción 1 hacia los reactivos. Al igual que en las otras dos pastas, se pueden distinguir dos etapas entorno a ~ 7 h. Desde el inicio hasta ~ 7 h se precipita más AFt que en las pastas B-BYF_REF y B-BYF_TIPA y otra, en la que la velocidad de precipitación es inferior a la de las otras dos pastas. De nuevo, esto hace plantearse que hay otro mecanismo de hidratación transcurriendo en la matriz del cemento en presencia del CaCl_2 , distinto a los que se han descrito anteriormente por bibliografía.

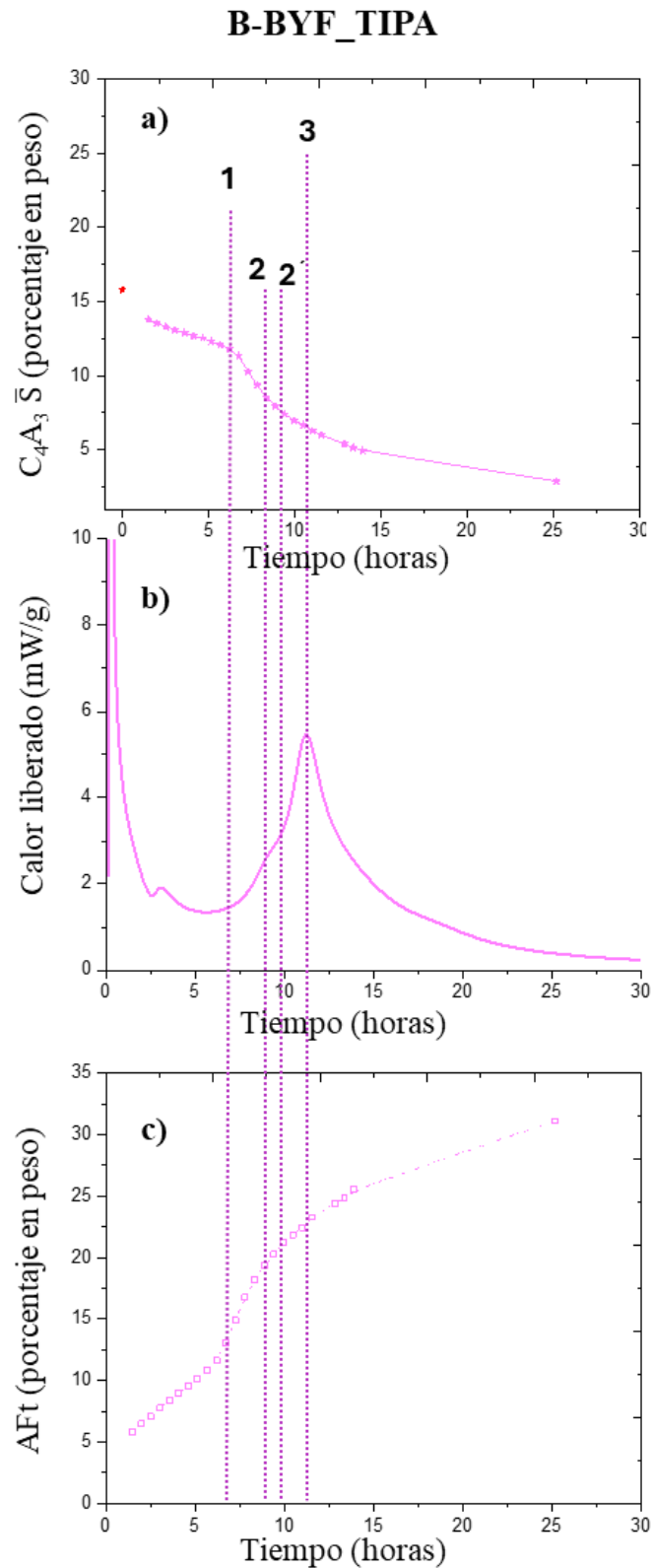


Figura 5.8. Datos correspondientes a la pasta B-BYF_TIPA durante las primeras 30 horas de hidratación. Evolución del porcentaje en peso de la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita 5.8 a)- con una estrella se ha marcado el dato del anhidro- y AFt 5.8c). En la 5.8b) se representa el calor liberado en las primeras 30 horas de hidratación.

Para poder explicar este mecanismo alternativo que se observa en la pasta B-BYF_CaCl₂, previamente, se plantea un estudio de las relaciones molares de la Reacción 1: por un lado, se busca conocer si el consumo de anhidrita y ye'elimita guarda la relación estequiométrica impuesta por dicha reacción, y, en segundo lugar, se va a plantear un estudio del AFt experimental y calculado. Todo ello en base a las Tablas de *RQPA* recogidas en el apartado 10.1 del Anexo III.

En la Figura 5.9 (a) se ha marcado con una línea verde la relación molar dada por la Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$ entre la anhidrita y ye'elimita. Para B-BYF-REF dicha relación es superior a 2 pero con tendencia convergente a lo largo de las 24 horas de hidratación, mientras que B-BYF_TIPA, al igual que la pasta B-BYF_REF parte de relaciones molares superiores, pero tiende a aproximarse a ese valor teórico marcado por la Reacción 1, especialmente a partir de ~7 h. Ambas pastas terminan convergiendo en este valor teórico. La tendencia del CaCl₂ es bien distinta, no solo no llega a alcanzar la relación teórica marcada por la Reacción 1, sino que es siempre inferior. En la Figura 5.9 (b) y Figura 5.9 (c) se muestran para B-BYF_REF y B-BYF_TIPA los porcentajes en peso de AFt teórico que cabrían esperar en base a la ye'elimita consumida, asumiendo exceso de anhidrita, y, al contrario: porcentaje en peso de AFt teórico en base a la anhidrita como reactivo limitante. Se incluyen también los porcentajes en peso de AFt cristalino experimental de las Tablas 10.1 y 10.2. Como puede verse en ambos gráficos los porcentajes de AFt calculados son muy próximos a los experimentales, por lo que podemos decir que la pasta B-BYF-REF y la pasta B-BYF-TIPA sigue la relación estequiométrica marcada por la Reacción 1, especialmente en las primeras horas. En horas posteriores, sobre todo al final y en B-BYF_TIPA, los porcentajes en peso de AFt calculados se van alejando de los experimentales, quedando los primeros con porcentajes inferiores a los segundos. En este punto se plantea de nuevo la hipótesis de que la fracción amorfa está jugando un papel importante en la precipitación del AFt cristalino, pues es rica en sulfatos y aluminatos, y como ya se ha mencionado en el apartado 4.4, el crecimiento del AFt puede entenderse desde la fracción amorfa hacia la cristalina, y todo ello, lo estaría promoviendo la adsorción del TIPA en la superficie amorfa, que al no estar formando complejo estable con el Fe³⁺, estaría disponible para este fin. Cabe entonces plantear que el TIPA está formando complejo con otros cationes del medio promoviendo la disolución de fases amorfas y por ende la precipitación de más AFt cristalino, por lo que muy probablemente, se pueda descartar cualquier otra vía de precipitación de AFt que no sea por la Reacción 1, quedando así descartada la hipótesis planteada anteriormente de un doble mecanismo de formación de AFt. No hay datos experimentales para corroborar la movilización de la fracción amorfa por el TIPA, pero los mecanismos planteados por otros autores [108,114] proponen que los AFt están involucrados de alguna u otra forma cuando el aditivo es TIPA, por lo que sería necesario investigar más sobre este aspecto; aunque, en bibliografía se encuentran autores cuyos resultados van en esta misma línea [122] y justifican que en cementos ensayados con cantidades relativamente altas de sulfatos la formación de AFt está más favorecida.

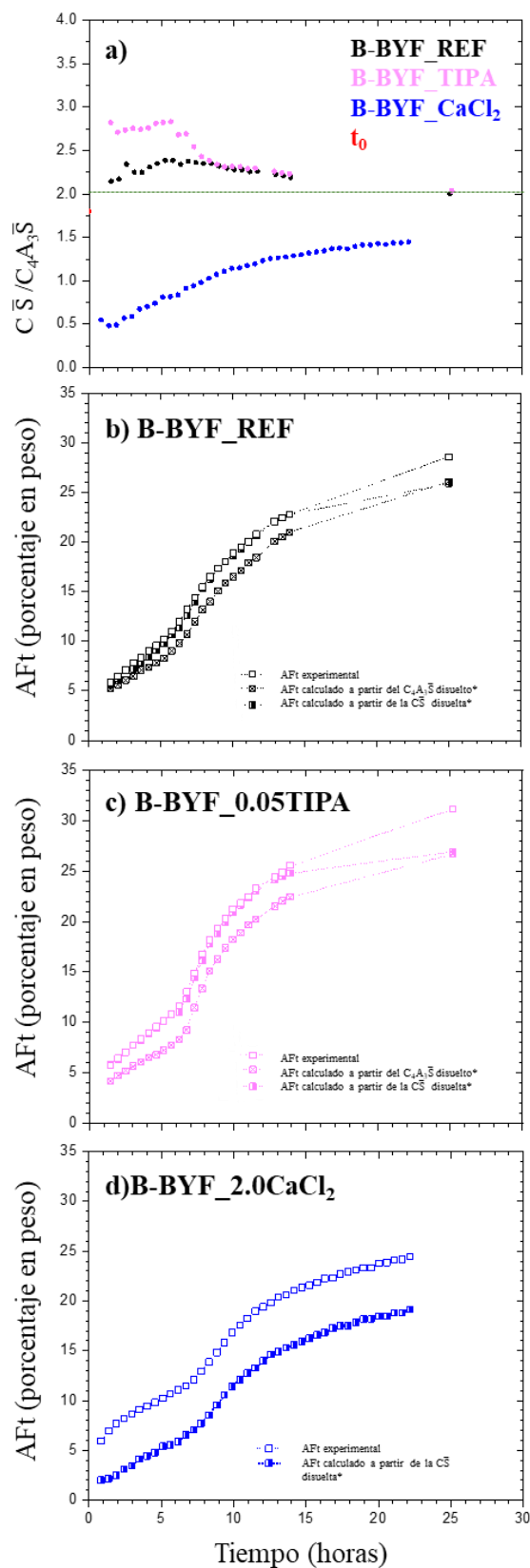


Figura 5.9. Representación gráfica de (a) moles de la relación anhidrita/ye'elimita, (b) porcentaje en peso de AFt experimental y teórico en pasta B-BYF_REF, (c) porcentaje en peso de AFt experimental y teórico en pasta B-BYF_TIPA, d) porcentaje en peso de AFt experimental y teórico en pasta B-BYF_CaCl₂. Con* se indica que los cálculos se han realizado asumiendo que las otras posibles especies implicadas en la Reacción 1 como reactivos, están en exceso.

Siguiendo con la discusión, los porcentajes en peso de la Figura 5.9 (d) reflejan unos valores de AFt calculados- a través de la estequiometría de la Reacción 1- muy alejados de los experimentales. Los datos teóricos usando la ye'elimita como reactivo limitante no ha sido calculados, ya que en la Figura 5.7 la anhidrita se disuelve mucho menos que la ye'elimita. Queda patente que el CaCl_2 ha alterado la cinética de este proceso. Se propone la coexistencia de dos reacciones simultáneas: por un lado, la Reacción 1, por la cual, la anhidrita que se disuelve reacciona con la ye'elimita según la estequiometría de esta reacción para dar AFt, cuyas cantidades son las representadas en la Figura 5.9 (d), y, por otro lado, el *extra AFt* necesario para alcanzar los valores experimentales recogidos. Éstos serían formados en un ambiente pobre en sulfatos y se ha observado anteriormente [14] en otros trabajos con ye'elimita pura, la precipitación de una mezcla de AFt y AFm en un ambiente pobre en sulfatos. Como en el estudio de DRXSP no se localizan picos de AFm, cabe deducir que de darse la Reacción 5.1 que se plantea en [14], éstos estarían inmersos en la fracción amorfa junto con el gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$, por lo que debe localizarse mayor fracción amorfa en la pasta B-BYF- CaCl_2 . Este aspecto se aborda a continuación a través de la Figura 5.10 y posteriormente, en la sección 5.1.3 con la Figura 5.13.

A continuación, se plantea otro posible mecanismo alternativo al propuesto por Cuesta [14]. En la Figura 5.10 se muestran tres gráficas con los valores experimentales y calculados tanto de FW como de ACn según la Reacción 1 para las pastas B-BYF_REF y B-BYF_TIPA, y según las Reacciones 7 [225] y Reacción 1 para la pasta B-BYF- CaCl_2 . Como fracción amorfa/nanocristalina de fases hidratadas no cuantificables se ha contabilizado el gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$. Como en Sincrotrón, el valor experimental de la fracción amorfa-representada con triángulos en la Figura 5.10 - incluye el porcentaje en peso de agua libre y la fracción de fases amorfas/nanocristalinas no cuantificables, se han diferenciado ambos porcentajes con la tonalidad en el diagrama de barras. La Reacción 7, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 104\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} + 6\text{CAH}_{10} + 2\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$, fue descrita por Winnefeld & Lothenbach [225] a través de cálculos termodinámicos del ensamblaje de fases hidratadas estables presentes en cementos de sulfoaluminato de calcio partiendo de distintas cantidades de ye'elimita, sulfatos de calcio y belita. Tal y como describen Winnefeld & Lothenbach, la ye'elimita puede hidratarse sin presencia de sulfatos para dar gel de hidróxido de aluminio-con la misma estequiometría que la Reacción 1- y otras dos fases: AFt y aluminato de calcio decahidratado. Por tanto, para la sección (c) de la Figura 5.10: el $\text{FW}_{\text{calculado}}$, es la suma de los porcentajes de FW obtenidos en las Reacciones 1. y 7, y el $\text{ACn}_{\text{calculado}}$ es la suma de los porcentajes de gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ en ambas Reacciones junto con los gramos teóricos de CAH_{10} , pues al no observarse señal en el estudio DRXSP se considera una fase amorfa.

La primera hipótesis planteada con la Reacción 5.1 es descartada pues los cálculos relativos al agua y al amorfo no son convergentes con los experimentales, pero conceptualmente el *extra AFt* sigue siendo válido, sólo que proviene de la Reacción 7. Queda por tanto descartado el planteamiento descrito por Balonis como mecanismo de hidratación para la pasta B-BYF- CaCl_2 pues considerando dicha hipótesis las cantidades de $\text{ACn}_{\text{calculado}}$ y $\text{FW}_{\text{calculado}}$ no cuadrarían.

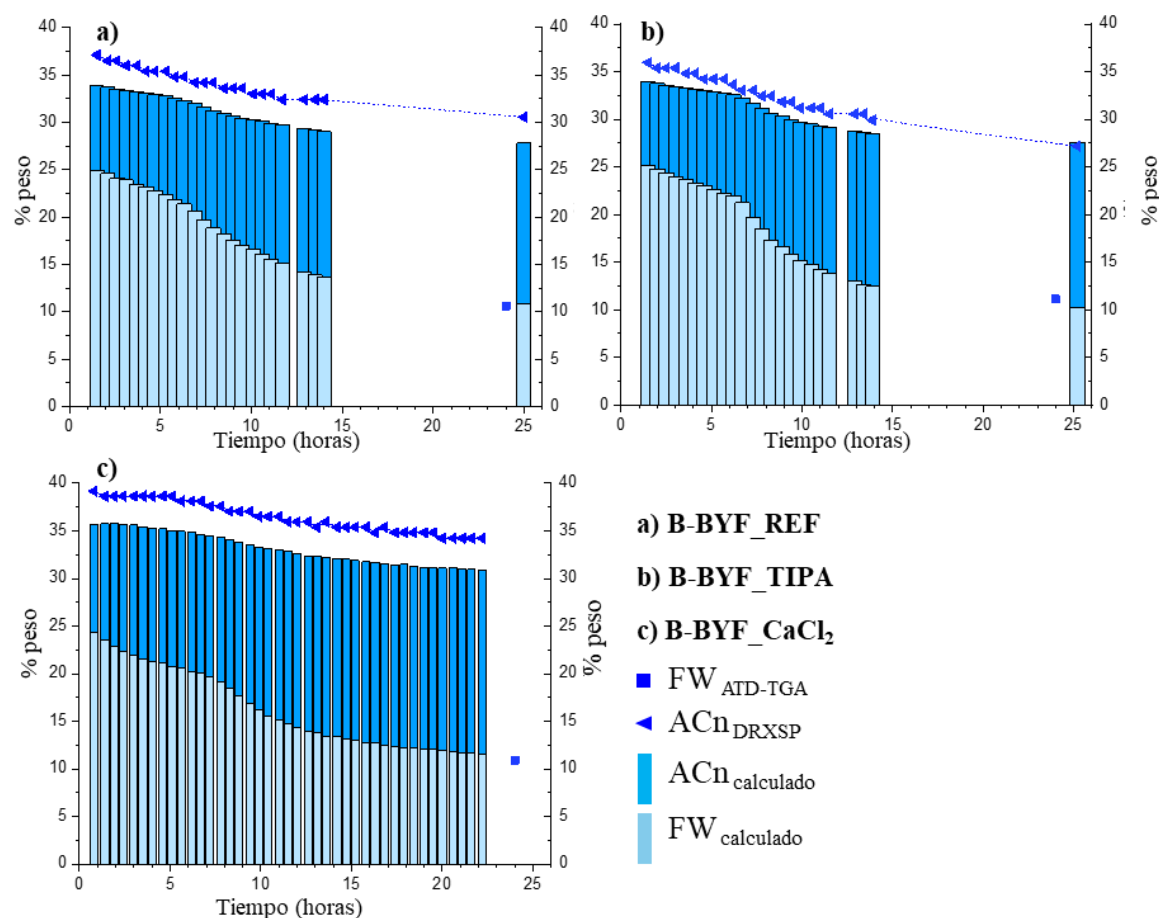


Figura 5.10. Valor de ACn obtenido por el estudio de DRXSP representado con triángulos azules. Cálculo de fases amorfas/nanocrystalinas hidratadas y agua químicamente no enlazada, FW, según la Reacción 1 para (a) y (b). En el caso de (c) se emplea, además, la Reacción 7. Ambos valores representados con barras. Con un cuadrado azul se representa el valor del agua libre a las 24h calculado por ATD-TGA.

Los cálculos para las tres pastas concuerdan bastante bien con los datos experimentales. Incluso el valor del FW a 24 h. Todo esto es un aval sobre la robustez de la metodología empleada en el análisis para investigaciones posteriores.

A continuación, se muestra una tabla con los gramos de AFt calculados a partir de la Reacción 1 y los *extra-AFt* calculados a partir de la Reacción 7. A su vez, se muestran los gramos experimentales de AFt que han sido cuantificados por el estudio DRXSP y expuestos en la Tabla 10.3. La suma de los AFt calculados por la Reacción 1 y 7 son muy similares a los experimentales (DRXSP).

Siguiendo con la discusión de los datos de la Tabla 5.1, al comparar los datos de la segunda columna con los de la tercera, la mayor diferencia se encuentra en 2.8 g a las 21.6 horas y la menor a las 0.8 horas con 2.0 g. De nuevo la similitud de los resultados refuerza la metodología empleada para futuras investigaciones.

Tabla 5.1. Representación de los valores de *AFt* experimentales y teóricos calculados por la Reacción 1 y 7 para la pasta B-BYF₋CaCl₂.

Tiempo (horas)	<i>AFt</i> experimental (DRXSP)	Suma <i>AFt</i> de Reacción 1 y 7.	<i>AFt</i> *	<i>AFt-extra</i> [#]
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.8	5.9	3.9	2.0	1.8
1.4	7.0	4.5	2.2	2.3
1.9	7.7	5.1	2.5	2.6
2.4	8.2	5.8	3.1	2.7
3.0	8.7	6.3	3.5	2.8
3.5	9.1	6.8	4.1	2.7
4.0	9.5	7.2	4.4	2.8
4.6	9.8	7.5	5.0	2.8
5.1	10.2	8.1	5.4	2.7
5.6	10.7	8.3	5.6	2.7
6.2	11.1	8.7	5.9	2.8
6.7	11.5	9.2	6.6	2.7
7.2	12.1	9.7	7.1	2.7
7.8	12.9	10.4	7.7	2.7
8.3	13.9	11.3	8.5	2.7
8.8	14.8	12.4	9.5	2.8
9.4	15.8	13.4	10.5	2.9
9.9	16.8	14.3	11.4	2.9
10.4	17.6	15.1	12.1	3.0
11.0	18.2	15.8	12.8	3.1
11.5	19.0	16.4	13.3	3.1
12.0	19.4	17.0	14.0	3.0
12.6	19.8	17.6	14.7	3.0
13.1	20.4	17.9	14.9	3.0
13.6	20.6	18.3	15.3	3.0
14.2	21.0	18.5	15.6	2.9
14.7	21.3	18.8	15.9	2.9
15.2	21.6	19.1	16.2	2.9
15.8	21.9	19.4	16.6	2.9
16.3	22.3	19.6	16.8	2.8
16.8	22.3	20.0	17.3	2.7
17.4	22.7	20.3	17.5	2.7
17.9	22.9	20.3	17.5	2.8
18.4	23.1	20.5	17.9	2.7
19.0	23.3	20.8	18.2	2.6
19.5	23.3	20.8	18.2	2.6
20.0	23.8	21.0	18.5	2.6
20.6	23.9	21.1	18.5	2.6
21.1	24.1	21.4	18.8	2.5
21.6	24.2	21.4	18.8	2.5
22.2	24.5	21.7	19.2	2.5

* *AFt* calculado en base a la Reacción 1, $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$ empleando como R.L la anhidrita cuantificada en la Tabla 10.3.

[#] * *AFt-extra* calculado en base a la Reacción 7, $C_4A_3\bar{S} + 104H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 6CAH_{10} + 2AH_3 \cdot 5H$, usando la ye'elimita que queda sin reaccionar con la anhidrita de la Reacción 1.

Finalmente, se muestra la Figura 5.11 donde se representan los porcentajes en peso de AFt calculados para la pasta B-BYF_CaCl₂. Al igual que ocurría con las pastas B-BYF_REF y B-BYF_TIPA, cuando se toma la anhidrita como reactivo limitante hay, dos puntos de diferencia entre los valores experimentales y calculados por lo que, de nuevo, los cálculos realizados bajo la hipótesis de este doble mecanismo de hidratación para la ye'elimita en la pasta B-BYF_CaCl₂ resulta una aproximación muy buena.

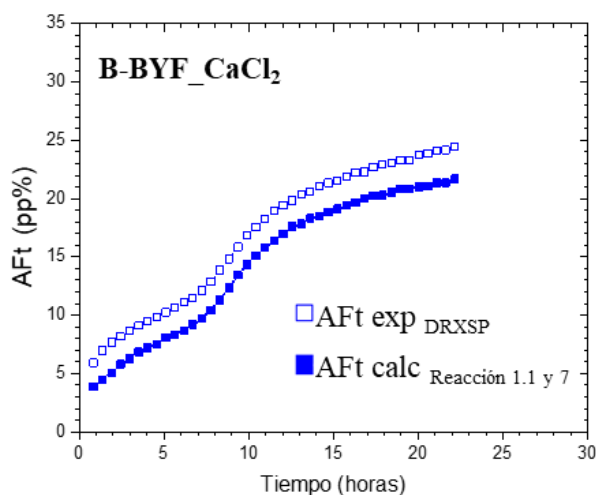


Figura 5.11. Pasta B-BYF_CaCl₂. Representación del AFt experimental obtenido por estudio de DRXSP. Representación de AFt calculado a partir de la sumatoria de los porcentajes en peso provenientes de la Reacción 1 y del “Extra de AFt” obtenido por la Reacción 7.

5.1.3 Estudio de RMN y ATD-ATG

Esta sección busca corroborar la hipótesis planteada en la sección 5.1.2: justificar que el mecanismo de Balonis [120] no es aplicable a cementos BYF y aportar datos que justifiquen la combinación de las Reacciones 1 y 7 para cementos BYF acelerados con CaCl₂.

Con este objetivo se plantea un estudio cualitativo y cuantitativo de RMN con núcleo de ²⁷Al de las áreas asociadas a las bandas más representativas, con la finalidad de corroborar la evolución de fases descritas según el nuevo mecanismo de hidratación planteado para la ye'elimita de la pasta B-BYF_CaCl₂. Paralelamente, se plantea un estudio de ATD-ATG para apoyar las conclusiones.

Para este estudio y con la finalidad de que los resultados fuesen comparables, las pastas B-BYF_REF y B-BYF_CaCl₂ se prepararon exactamente igual que aquellas para realizar las medidas de DRXSP, tal y como se describe en la sección 2.2.5_Ap1. Las pastas fueron paradas a 4 y 24 h. Las muestras son paradas a estas edades para obtener más información sobre el ensamblaje y así justificar el cambio en la cinética que ocurre ~ 7 h de hidratación -ver Figuras 5.7 - 5.9.

En la Figura 5.12 se muestran los resultados del estudio de RMN: deconvolución de los espectros con ²⁷Al sin desacople de protón. En ellos se han deconvolucionado las señales de la ye'elimita (~ 70 ppm), etringita (~ 13 ppm) y una señal cuya banda es menos intensa pero más ancha que

engloba a otros aluminatos hidratados nanocrystalinos/amorfos, ~ 12 ppm, como gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ y AFm [190].

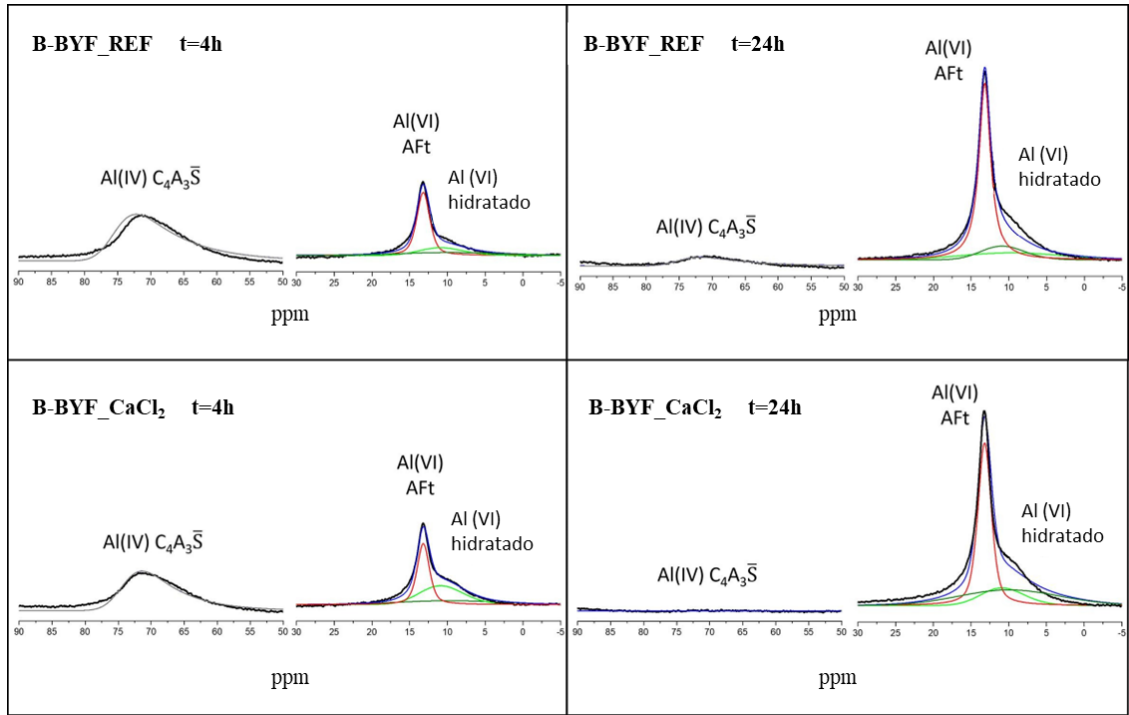


Figura 5.12. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al deconvolucionados para pastas B-BYF_REF y B-BYF_CaCl₂ a las 4 y 24 h de hidratación. El criterio de color en las bandas es el siguiente: negro para el espectro original, azul para la suma de todos los picos ajustados en la zona de Al (VI) hidratado, gris el ajuste en la zona anhidra de Al (IV), rojo para el ajuste del Al (VI) de la Etringita, y verde oscuro y claro para los aluminatos octaédricos hidratados amorfos (gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ y AFm). Esta imagen ha sido tomada del artículo 2 del anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Las etiquetas y leyendas se han traducido al español.

Como puede verse en la Figura 5.12, la etringita tiene una señal muy estrecha que da cuenta del grado de cristalinidad de esta fase, mientras que la señal centrada en torno a los 12 ppm, que se asigna a los aluminatos hidratados amorfos del gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$, es mucho más ancha por la naturaleza amorfa de dichas fases. Esta banda, en el caso del CaCl_2 incluiría también al CAH_{10} de la Reacción 7.

El resultado de la deconvolución practicada a los espectros de RMN arroja los porcentajes de áreas asociadas a las bandas ajustadas dados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Porcentajes relativos asociados a las áreas de las bandas de deconvolución para las pastas B-BYF_REF y B-BYF_CaCl₂ paradas a las 4 y 24 h.

Nombre pasta	Tiempo (h)	% Ye'lemita ~ 70 ppm	% AFt ~ 13 ppm	% Amorfos ~ 12 ppm
B-BYF_REF	4	66.4	21.7	12.0
B-BYF_CaCl ₂	4	54.8	19.5	25.7
B-BYF_REF	24	12.1	64.0	23.9
B-BYF_CaCl ₂	24	0.0	58.4	41.6

Los porcentajes asociados a las fracciones amorfas son superiores tanto a 4 como a 24 h en la pasta con CaCl_2 , confirmando la hipótesis planteada en la sección 5.2.2, donde se proponía que la pasta con CaCl_2 hidrataba a través de las Reacciones 1 y 7, debiéndose obtener mayor fracción de fases amorfas/nanocrystalinas, pues se consideraban como fases amorfas tanto el $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ como el CAH_{10} . Debido a que la banda de 12 ppm es muy ancha, no se puede determinar directamente la naturaleza química de esas fases, pero teniendo en cuenta que los resultados de la Tabla 5.2 son coherentes con los de la Figura 5.11, puede plantearse que la estequiometría de las fases cristalinas amorfas asociadas a la banda de 12 ppm en B-BYF_ CaCl_2 tiene una estequiometría cercana al gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ y al CAH_{10} , mientras que los amorfos asociados a la pasta B-BYF_REF tendrían una estequiometría cercana al gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$.

Al analizar las curvas de ATD-ATG, Figura 5.13, de las tres pastas paradas en las primeras 24 horas, se puede comprobar que las tres pastas contienen la señal de deshidroxilación del gel $\cdot \text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$, $\sim 250^\circ\text{C}$, aunque, la señal de la pasta con CaCl_2 presenta una señal mucho más ancha, que se puede centrar $\sim 190^\circ\text{C}$ Figura 5.13 b). El hecho de que la señal de B-BYF_ CaCl_2 sea mucho más ancha se puede justificar porque, por un lado, hay autores [165] que describen en cementos con baja cantidad de yeso o anhidrita, la señal asociada a la deshidroxilación puede ser más ancha, bien por tener un cemento con pequeña distribución del tamaño de partícula o por la naturaleza amorfa de la fase, o, por otro lado, porque en torno a $180 - 200^\circ\text{C}$ hay más señal de pérdida para B-BYF_ CaCl_2 que para las otras dos. Esta señal $\sim 190^\circ\text{C}$ tan ancha también podría asociarse a los AFm amorfos [165], lo cual, han corroborado otros autores en sistemas con bajo contenido en sulfato [43,166], pero como la señal de 100°C a alta temperatura casi no tiene hombro, la cantidad de AFm formada en la pasta con CaCl_2 sería muy poco, lo que una vez más descarta el mecanismo propuesto por Balonis. El hecho de que, en TIPA a 190°C presente una caída muy leve asociada a los AFm plantea que en la fracción amorfa de la pasta con TIPA los sulfatos.

En la sección 5.1.2, se citó una ligera pérdida de peso en la pasta B-BYF_TIPA en torno a los $\sim 150^\circ\text{C}$ que se asocia a una pequeña fracción amorfa de AFm, Figura 5.13 a). La presencia de pequeñas cantidades de AFm amorfo se propuso como mecanismo de formación de AFt juntamente con la Reacción 1. Esta hipótesis queda descartada en base a los resultados expuestos en la Figura 5.10 y 5.9.

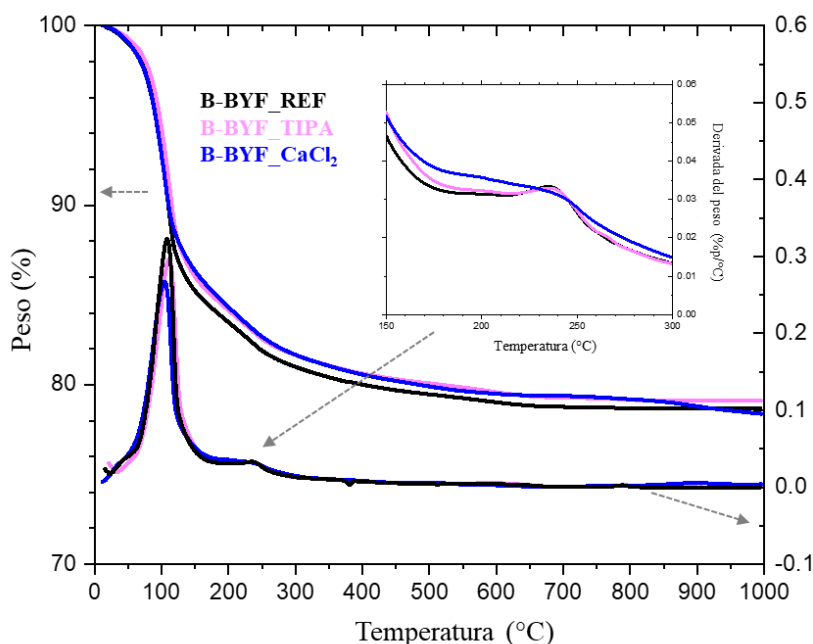


Figura 5.13. Curvas de ATD-ATG de las tres pastas cuya hidratación fue parada a las 24 h. Ampliación de dos zonas: a) abarca desde los 100 a los 250 °C y b) abarca desde los 150 a los 300 °C.

5.1.4 Calorimetrías

En esta sección se exponen los resultados obtenidos tras practicar las calorimetrías a las tres pastas. Dichas pastas fueron preparadas con la misma metodología de Sincrotrón, es decir, tal y como se describe el Ap_2 de muestras hidratadas en la sección 2.2.5. Para la toma de medidas se empleó el Método 2, descrito en la sección 2.2.7.

En la Figura 5.14 se representan los datos obtenidos por calorimetría de las pastas B-BYF_CaCl₂, B-BYF_REF y B-BYF_TIPA. Las tres pastas presentan calores liberados superiores a los 50 mW/g durante los primeros 10 min, ver Figura 5.14 (a), seguidos de una rápida disminución de calor que precede al primer periodo de inducción. Estos calores liberados se asocian al mojado de los granos anhidros.

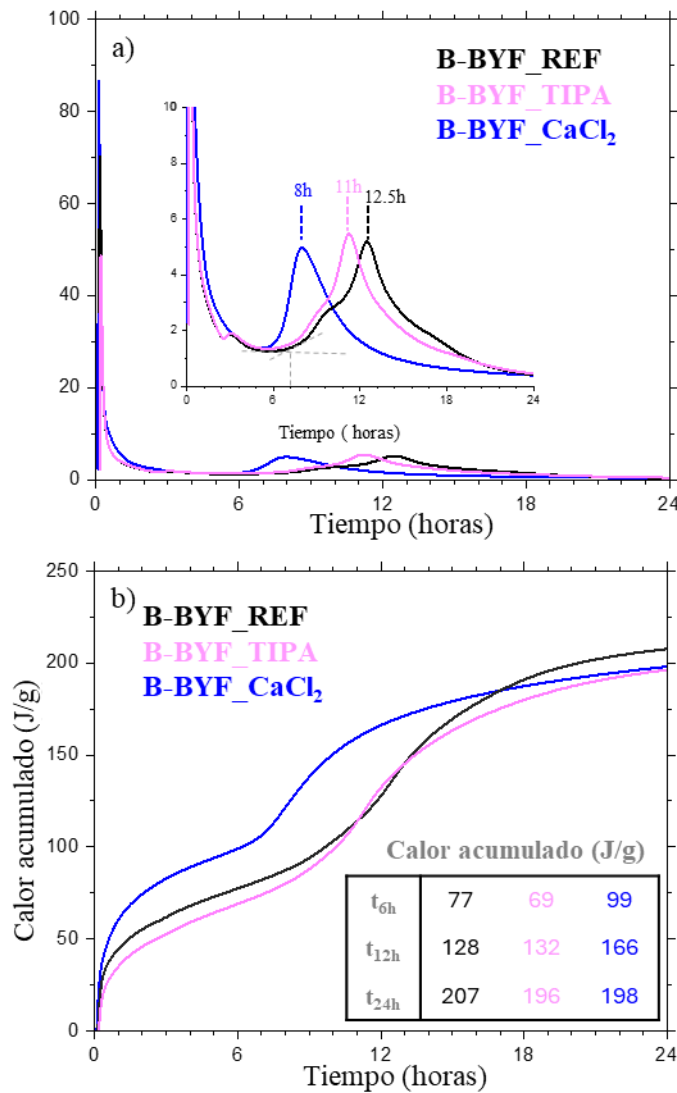


Figura 5.14. Curvas calorimétricas de las primeras 24 h para las tres pastas BYF. En la Figura 5.14 (a) se muestra el calor liberado, con una pequeña ampliación hasta los 10 mW/g. En la Figura 5.14 (b) el calor acumulado junto con una Tabla de dichos valores para las tres pastas a las 6, 12 y 24h.

Posteriormente, comienza el período de inducción, en el cual la velocidad de disolución de ye'elimita y anhidrita disminuye gradualmente, mientras que la formación de etringita e hidratos amorfos continúa [197]. Antes del primer periodo de inducción, se observa una pequeña señal a las ~ 3 horas en las muestras B-BYF_REF y B-BYF_TIPA, que desaparece en la pasta con CaCl₂. Esto se debe principalmente al efecto del ion común provocado por el Ca²⁺, el cual inhibe la disolución de la anhidrita, que se retrasa parcialmente. Las pastas B-BYF_REF y B-BYF_TIPA, por tanto, presentan perfiles prácticamente similares, aunque acelerado en TIPA a partir de las 7 h aproximadamente. Esto es coherente con los datos expuestos en la sección 5.1.2 donde finalmente, tras los datos representados en la Figura 5.10 (a) – (c) se concluyó que ambas pastas hidrataban a través del mismo mecanismo. El periodo de inducción finaliza a las 7.4, 7.2 y 6.4 horas, respectivamente para las pastas B-BYF_REF, B-BYF_TIPA y B-BYF_CaCl₂, respectivamente, ver líneas discontinuas grises en Figura 5.14 (a).

No es hasta el segundo pico cuando se hace notorio el efecto de los acelerantes, siendo el CaCl_2 el que más acelera la hidratación. Para el caso del TIPA, la aceleración no llega hasta que finalizar el hombro a la izquierda de la segunda señal, 9.8 h, punto de agotamiento de sulfatos que es cuando el TIPA comienza a actuar [114] y se da la posterior aceleración del pico principal: 5.4 mW/g a las 11 h de la pasta B-BYF_TIPA frente a los 5.2 mW/g a las 12.5 h para la pasta B-BYF_REF. El final del primer periodo de inducción en las tres pastas finaliza a los 7.4, 7.2 y 6.4 horas para B-BYF_REF, B-BYF_TIPA y B-BYF_ CaCl_2 respectivamente. Estos tiempos se pueden comparar con los cambios de pendientes que hay en las Figuras 5.7 y 5.9; es cierto que los datos del estudio hecho con radiación sincrotrón es con muestras que contienen Q como estándar interno y esto puede provocar el efecto *Filler* [226,227], pero, aun así, los cambios de pendientes que se dan en dichas Figuras resultan coincidentes en el tiempo con los cambios de pendientes experimentados por las mismas muestras en las calorimetrías, por tanto, la señal más importante de liberación de calor es la hidratación de la anhidrita y ye'elimita y formación masiva de etringita tal y como se ha apuntado en el capítulo 4 en la sección de calorimetría 4.3.1.3. Ya en otros ensayos se ha observado que tampoco existen diferencias significativas en las primeras horas de hidratación al comparar un cemento Portland hidratado con TIPA y sin él [113].

El efecto del TIPA en la hidratación de la pasta ha sido el de acelerar ligeramente la Reacción 1. El perfil de la pasta con TIPA y la pasta REF son prácticamente similares. Hay autores que ya apuntaron que no debía de haber diferencias al principio del proceso de hidratación [109,114], en cambio, otros sí registraron retrasos en el periodo de inducción [228]. La discordancia se salva haciendo referencia a lo enunciado en la introducción [109,110]: cada alcanolamina tiene un efecto distinto según la dosificación y el tipo de cemento. Como se ha mencionado antes, los cambios de pendientes que experimentan las pastas B-BYF_TIPA y B-BYF_REF en las Figuras 5.7 y 5.9 para anhidrita y Aft son coincidentes en el tiempo con los cambios de pendientes que están representados en los calores acumulados para estas dos pastas en la Figura 5.14, pues desde las 7 horas ~ y hasta las 11 horas para B-BYF_TIPA y 12.5 horas para B-BYF_REF, la pendiente era prácticamente la misma y una vez llegados al punto de agotamiento de sulfatos, dicha pendiente disminuye. Una vez alcanzado este punto es cuando debe entrar en juego el TIPA para movilizar la ferrita. Teniendo en cuenta que la ferrita no ha reaccionado y que el punto de agotamiento de sulfatos en la pasta con TIPA se haya registrado una hora y media antes, cabe plantear que el TIPA ha interactuado de alguna forma con los sulfatos y aluminatos de forma previa al punto de agotamiento, lo que lleva de nuevo a sugerir que la fracción amorfa es movilizadora por el TIPA a través de la formación de complejos. Por otro lado, en torno a las 20 horas se observa un pequeño hombro que se puede asociar a la transformación de Aft-AFm [122] citada en la sección de ATD-ATG.

Centrando la discusión en la pasta con CaCl_2 previamente se ha mencionado que hay autores que defienden que el CaCl_2 puede no alterar el mecanismo de hidratación, pero lo que sí altera en cualquier caso es la cinética del proceso [223]. Por ello, el perfil calorimétrico, a las 24h, que presentan los cementos que se han acelerado con CaCl_2 son similares a los correspondientes no acelerados, únicamente el primer pico calor asociado a la formación de etringita se localiza de forma más temprana en los que tiene CaCl_2 [103]. En nuestro caso los datos recogidos apoyan aquellos trabajos que defienden la alteración del mecanismo de hidratación: por un lado, en la primera etapa, la pasta con cloruro cálcico ha perdido la señal que tienen las otras en torno a las

~ 3 horas lo que puede entenderse porque la presencia de los iones Ca^{2+} ha frenado la hidratación de la anhidrita por efecto del ion común y, por otro lado, en el periodo de inducción del CaCl_2 es el que más corto. Otros autores apuntan que uno de los efectos del CaCl_2 en un cemento Portland es la de precipitar al yeso [101], por lo que no es de extrañar que la disolución de la anhidrita se vea obstaculizada. Esta forma de acelerar el sistema ya se ha descrito anteriormente [166] en sistemas tipo BYF con baja relación w/c, donde las señales no solo se adelantaban, sino que también se estrechaban. El hecho de que se retrase la hidratación de la anhidrita resulta muy importante porque justifica que la ye'elimita presente dos mecanismos de hidratación diferentes, tal y como se planteaba en la sección anterior 5.1.2.

5.1.5 Estudio reológico

El objetivo de esta sección es conocer cómo afectan ambos aditivos acelerantes sobre las propiedades reológicas de las pastas.

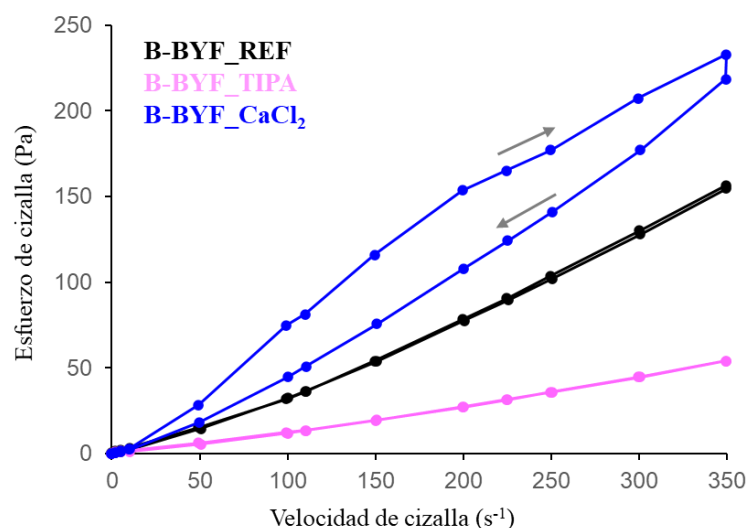


Figura 5.15. Curvas de flujo de las tres pastas estudiadas.

En la Figura 5.15 se muestran las curvas de flujo de las tres pastas de estudio.

La cantidad y el tipo de aditivo acelerante, así como el tiempo de hidratación, agitación, etc, son parámetros que afectan sobre el comportamiento reológico de las pastas. Todas estas pastas siguen el modelo de *Herschel-Bulkley* ($\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$) donde τ es el esfuerzo de cizalla (Pa), τ_0 es el punto de fluidez (Pa), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla (s^{-1}), k es el coeficiente de consistencia ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), y n es el índice de comportamiento de flujo (adimensional). Las tres pastas presentan un valor del índice n mayor a 1 (concretamente 1.26, 1.23 y 1.24 para B-BYF_REF, B-BYF_TIPA y B-BYF_CaCl₂, respectivamente, tomando los datos de la curva de bajada), lo que indica un ligero comportamiento dilatante. Por un lado, la adición de 0.05 % en peso de TIPA disminuyó el esfuerzo de cizalla y, por lo tanto, la viscosidad de la pasta B-BYF_REF a cualquier velocidad de cizalla (por ejemplo, se obtuvieron datos de viscosidad de 323 mPas y 118 mPas a 100 s^{-1} , sin y

con TIPA, respectivamente, a partir de la curva de bajada). La menor viscosidad que presentan las pastas frías con TIPA, puede explicarse [229] por la disminución de los aglomerados de cemento a través de la modificación de las fuerzas interpartículas. Este aditivo podría, por una parte, estar en la solución intersticial de la pasta y, por lo tanto, no adsorbido en la superficie de las partículas de cemento [230], o bien podría interactuar con las partículas de cemento [231]. Por otra parte, la adición de CaCl_2 provocó un aumento la viscosidad de la pasta (midiéndose 446 mPas a 100 s^{-1} , a partir de la curva descendente) y del ciclo tixotrópico (104 Pa/s para la pasta con CaCl_2 , pero casi despreciable para las otras dos pastas) con respecto a la pasta de referencia. Se ha descrito en la bibliografía [224,232] que la adición de CaCl_2 en pastas de cemento Portland (PC) reduce la solubilidad del sulfato de calcio y, en consecuencia, la concentración de aniones sulfato en la fase acuosa disminuye. Dado que la adsorción del superplastificante (SP) basado en policarboxilatos sobre el sulfato y las partículas de PC (por ejemplo, C_3A) es competitiva, esto favorecería la adsorción sobre estas últimas, disminuyendo la fluidez (y aumentando la viscosidad). Sin embargo, al aumentar el contenido de CaCl_2 por encima de una cierta cantidad (ej. 1.1 % respecto al cemento para PC con una relación w/c igual a 0.3 [224], el efecto de la fuerza iónica gana protagonismo con la consiguiente reducción en la fluidez. Por lo tanto, el aumento de viscosidad y del ciclo tixotrópico aquí observado podría atribuirse tanto al aumento de la fuerza iónica en la pasta (ya que se añadió una cantidad relativamente alta de CaCl_2) como a la mayor precipitación de AFt desde edades muy tempranas. De hecho, a las 0.8 h de hidratación, se cuantificaron contenidos más altos de AFt cristalino para B-BYF_2.0 CaCl_2 en comparación con las otras dos pastas, incluso a tiempos más largos (por ejemplo, 1.5 horas, ver Tablas 10.1 – 10.3).

5.1.6 Resistencias mecánicas

Con el estudio de las resistencias mecánicas se culmina la sección de aditivos en la pasta B-BYF. En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos para los morteros ensayados a compresión a las 24 h.

Tabla 5.3. Valores de resistencias mecánicas a compresión (medidos a 24 h) de los morteros preparados a partir de las pastas estudiadas.

	B-BYF_REF / MPa	B-BYF_TIPA / MPa	B-BYF_CaCl ₂ / MPa
1 día	16.6 (2)	28 (3)	30 (1)

Según la bibliografía, era de esperar que la adición de CaCl_2 aumentara las resistencias [101] a corta edad. Este hecho se puede atribuir a la formación de etringita que tiene la capacidad de sellar poros [120]. Según la bibliografía, no cabría esperar mejoras de las resistencias en el TIPA hasta pasadas las 48 horas [107,115], pero como el efecto del TIPA no ha transcurrido por los mecanismos esperados [114] no es de extrañar que las resistencias hayan mejorado.

Sin embargo, en nuestro sistema de estudio, a las 24 horas de hidratación, la adición de ambos acelerantes ha mejorado considerablemente los valores de resistencias a compresión de los

morteros: el mortero con TIPA presenta una mejoría de más del 68 % respecto al mortero sin aditivos, mientras que el mortero con CaCl_2 presenta una mejoría de más del 80 % respecto al mortero de referencia.

Aunque la correlación directa entre los resultados obtenidos en pastas y aquellos obtenidos en morteros no es sencilla y debe tomarse con precaución, se incluye aquí una discusión/correlación.

Por un lado, la menor viscosidad de la pasta con TIPA a edades muy tempranas podría haber dado lugar a un mortero más homogéneo y, en consecuencia, a resistencias mecánicas más altas, junto con el hecho de que se cuantificaron contenidos ligeramente mayores valores de AFt en la pasta con TIPA que en la de referencia (31.1 % y 28.6 % en peso a un día, respectivamente, Tablas 10.1 y 10.2 del Anexo III). Por otro lado, la adición de CaCl_2 ha provocado un grado de hidratación ligeramente mayor de la ye'elimita, generando una mayor cantidad de fases hidratadas amorfas. El elevado valor de resistencia a compresión a 1 día para la muestra con CaCl_2 parece indicar que la fase amorfa hidratada de aluminato de calcio tiene altas propiedades ligantes. Sin embargo, se necesitan más estudios para corroborar esta hipótesis. Finalmente, cabe señalar que las tres pastas de estudio muestran calores acumulados muy similares a las 24 horas (entre 196 y 207 J/g), lo que indica que aquí, el calor liberado no sería un buen descriptor para predecir las resistencias mecánicas.



6. Hidratación de la belita en cementos de base de sulfoaluminato de calcio

En los capítulos anteriores se ha mostrado cómo afecta la relación agua/cemento, los aditivos y la mineralogía de los cementos a la hidratación de los mismos, habiéndose determinado los mecanismos de reacción de la ye'elimita para formar etringita en cada caso. Pero queda una pregunta por responder, ¿en qué condiciones reacciona la belita? Estudios actuales demuestran la importancia de la termodinámica de las soluciones acuosas en la hidratación de materiales cementosos [233], y en este capítulo se revela este factor junto con la cinética, claves para responder a la pregunta planteada.

En el Capítulo 4 se ha visto que dependiendo del tamaño de partícula y el polimorfo presente la belita reacciona en mayor o menor grado. Para tratar de responder a esta pregunta se ha realizado un estudio de la hidratación de cementos comerciales de belita sulfoaluminato de calcio (BCSA) bajo diferentes relaciones agua/cemento (w/c) y temperaturas (20°C y 40°C). Se utilizaron métodos avanzados como calorimetría, difracción de rayos X, análisis térmico y espectroscopía MAS-RMN para evaluar la reactividad de la belita, una fase con una cinética de hidratación típicamente lenta.

Como se ha descrito en la Introducción, los cementos belíticos de sulfoaluminato de calcio, tienen como fase principal la belita y como fase secundaria aquella que aportan sulfoaluminatos de calcio, en el caso del BCSA que ocupa este capítulo es ye'elimita ortorrómbica (orto- $C_4A_3\bar{S}$). Las belitas presentes en este cemento comercial son los polimorfos beta y alfa prima (β - C_2S y α' - C_2S), siendo el polimorfo beta el mayoritario como se puede ver en la Tabla 6.1.

En la Tabla 6.1 se muestran las características texturales, composición química y mineralógica del cemento BCSA.

Tabla 6.1. Propiedades texturales, composición elemental expresada como porcentaje en peso de óxidos determinados por FRX incluyendo el LOI y composición mineralógica obtenida por el método Rietveld a partir del estudio DRXSP.

Características texturales			
Dv₁₀ (μm)	0.9 ^{&}	Densidad (g/cm³)	2.98
Dv₅₀ (μm)	8.6 ^{&}	BET (m²/g)	2.06
Dv₉₀ (μm)	39.2 ^{&}	Blaine (m²/kg)	5909
Composición química obtenida por FRX (p %)		*Composición mineralógica obtenida por DRXSP (p %)	
CaO	50.1	β - C_2S	45.1
Al ₂ O ₃	14.9	α' - C_2S	5.8
SiO ₂	14.3	Orto- $C_4A_3\bar{S}$	27.9
SO ₃	14.1	$C\bar{S}$	8.4
MgO	1.8	$C\bar{S}H_{0.5}$	3.3
Fe ₂ O ₃	0.9	Minoritarias	9.4
K ₂ O	0.6		
Minoritarios	1.4		
LoI	1.9		

*Análisis cuantitativo incluyendo el porcentaje en peso la fracción no cristalina (ACn) por la metodología del estándar interno[162], con un 30.02% de Q.

[&]Teoría MIE, partículas no esféricas- RI= 1.68, AI= 0.1.

6.1 Estudio de la hidratación de la belita

Se estudiaron dos relaciones w/c: 0.50 y 0.65, y dos temperaturas, 20 °C y 40 °C, para comprender cómo estas variables influyen en la hidratación de la belita. Se prepararon pastas de cemento, se detuvo la hidratación en momentos clave (1 día, 7 días, 1-2 meses) y se analizaron mediante varias técnicas:

1. Calorimetría: para estudiar la cinética de hidratación inicial.
2. Difracción de rayos X (DRXLP): para identificar fases cristalinas y amorfas.
3. Espectroscopía RMN: para analizar los entornos locales de Si y Al.
4. Análisis térmico: para cuantificar el agua no unida y los productos de hidratación.

Para la manipulación de las pastas y morteros del BCSA fue necesario el uso de retardantes. Este cemento presentaba una velocidad de fraguado muy alta, siendo imposible manipularlo para los ensayos sin el uso de un retardante. Por bibliografía se sabe que cementos con composiciones similares tienen el mismo comportamiento [168]. El retardante seleccionado fue el ácido cítrico ya que en base a la bibliografía proporcionaba una ventana de trabajo razonable y es muy económico [143]. Además, en el caso que ocupa a esta Tesis, el BCSA un cemento con un porcentaje muy alto de sulfoaluminatos, por lo que se preveían altos porcentajes de etringita precipitada y resulta interesante plantear el uso de un retardante que no condicione la morfología de las agujas [129]. La cantidad de ácido cítrico a añadir se seleccionó en base a la bibliografía [132,133], habiendo comprobado por calorimetría que la ventana de trabajo era suficiente para el desarrollo de los ensayos, se dio por válido el 0.2 % p de ácido cítrico respecto al peso de cemento en seco. La relación w/c seleccionada fue 0.5, pues es una relación muy usada en este tipo de cemento [166,234].

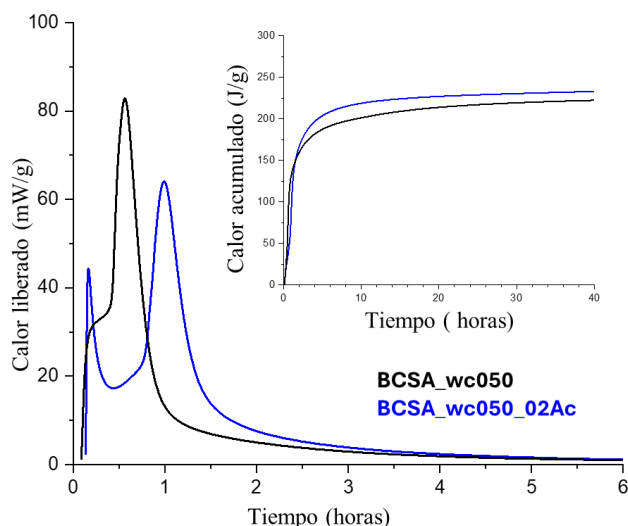


Figura 6.1. Calorimetría del BCSA con y sin ácido cítrico. Las medidas de calor liberado se comienzan a tomar en el momento en que se introduce la muestra, es decir, sin esperar 45min de estabilización. La gráfica de mayor tamaño corresponde al calor liberado (mW/g) mientras que la insertada, más pequeña, corresponde al calor acumulado (J/g).

Como se ha dicho en la sección de los retardantes, éstos inciden en el tiempo del fraguado. En términos calorimétricos, para el cítrico, se traduce en el aumento del periodo de inducción y la

reducción de la velocidad de hidratación en un tiempo determinado, dando paso al posterior aumento en la misma una vez haya pasado el efecto del aditivo [132]. En la Figura 6.1 se puede observar, la gráfica del calor liberado por las pastas con y sin cítrico, donde el cambio de pendiente en la curva con cítrico sucede en torno a la hora de hidratación frente a los 30 minutos de la pasta sin retardante, lo que reflejaría estos cambios. La precipitación masiva de AFt en la pasta con cítrico ocurre en torno a la hora, aunque previamente hay otra precipitación, lo que denota que los citratos han bloqueado parcialmente la disolución de las fases anhidras o inhibido la precipitación de las hidratos hasta casi 0.5 horas. Habiendo precipitado parte de AFt o incluso AFm en el primer pico de calor liberado, consigo lleva, según bibliografía, la posible precipitación de parte de citrato [130]. La disminución de citratos disponibles en disolución conlleva, también documentado, al aumento del grado de hidratación [130,132], lo que se traduce en el segundo pico de calor liberado en torno a la hora. Se observa también en la pasta con cítrico la retirada de éste a muy baja edad [130,132]. Además, tal y como recoge la bibliografía [132], en la pasta con cítrico los calores liberados disminuyen y los picos se ensanchan en comparación con la pasta sin cítrico. Centrando el análisis en el calor acumulado, se puede observar como el uso del cítrico no se traduce en una pérdida del calor liberado total, pues los valores finales son prácticamente similares al igual que se recoge en la bibliografía para un sistema CSA con cítrico [131].

Una vez conocido el efecto del ácido cítrico en la hidratación del cemento BCSA, se aborda la estrategia para intentar activar la belita a través de la temperatura de curado [103,235,236] y de la relación w/c [78,237]; dos parámetros que marcan la termodinámica y la cinética, respectivamente, del proceso de hidratación.

Con fines aclaratorios, se explica brevemente el papel del agua como factor termodinámico:

- Por un lado, el principio de *Le Chatelier* dice que, si un sistema en equilibrio es sometido a un cambio de concentración, temperatura o presión, el sistema se desplazará en la dirección que tienda a contrarrestar ese cambio y a establecer un nuevo equilibrio.
- Por otro lado, cuando en la Tesis se emplea el término “cantidad de agua” se está haciendo referencia a moles de agua, es decir, a uno de los factores que alteran el equilibrio del sistema pudiendo determinar la evolución del mismo y por ende el grado de reactividad de los productos de reacción.
- Además, la cantidad de agua en una solución sólida, es decir, los moles implicados en los equilibrios de hidratación del sistema cementoso, son un factor termodinámico porque afectan la energía y la entropía del sistema: a la energía porque modifica las interacciones intermoleculares entre los componentes de la solución, y la entropía porque la adición de agua a una solución sólida puede aumentar el desorden si el agua se distribuye de manera aleatoria entre los componentes, o disminuirlo si el agua se orienta para formar estructuras más ordenadas. El cambio en la entropía, junto con el cambio en la energía, determina la espontaneidad del proceso de disolución y la estabilidad de la solución.

Igualmente, el agua tiene un papel cinético al ser el medio por el cual se difunden los iones, limitando también a su vez la velocidad de reacción según la cantidad y disponibilidad de la misma.

Por simplicidad, a partir de este punto en el Capítulo 6, las pastas serán nombradas sin especificar el porcentaje en peso de ácido cítrico añadido.

Por un lado, como ya se ha mencionado, se proponen dos relaciones w/c a estudiar: 0.5 y 0.65. La relación 0.5 supone una cantidad de agua teóricamente inferior a la necesaria para que todo el cemento reaccione y, por otro lado, la relación 0.65 se introduce en el estudio por la razón contraria: el cálculo de la cantidad teórica de agua que necesitaría toda la ye'elimita y las belitas del BCSA para reaccionar a través de la Reacción 1 y 4, respectivamente, es suficiente para una relación 0.65, quedando según los cálculos ~3.2 g de agua remanente en el medio una vez se hubiera hidratado el 100 % de estas dos fases. Por otro lado, como ya se ha dicho, dos temperaturas son propuestas: 20 °C y 40°C. La temperatura estándar es 20 °C: suele ser la temperatura empleada en la mayoría de los estudios publicados para cementos de esta composición. Por otro lado, se propone aumentar la temperatura no solo de curado, sino de trabajo, a 40 °C, para favorecer la cinética de hidratación sin pretender alterar ni las fases ni la morfología de los precipitados hidratados.

La nomenclatura empleada para referirse a las muestras es la siguiente BCSA_wcX_Y°C_&d, siendo cada parte indicativa de:

- wcX: relación agua cemento.
- Y°C: temperatura de curado.
- &d: número de días en los que se ha parado la hidratación de la muestra. Este último término se pondrá en el nombre cuando proceda.

Todas las pastas, independientemente del estudio que se realice contendrán un 0.2 % p de ácido cítrico referido a los gramos de BCSA en seco. Se excluye del nombre por simplicidad.

6.2 Calorimetrías

Se preparan cuatro muestras con sendas variables especificadas. En la Figura 6.2 se recogen los resultados. En primera instancia, los estudios se practicaron hasta los 7 días y posteriormente, las pastas a 40 °C fueron estudiadas hasta los 14 días.

La bibliografía predice una hidratación rápida para este tipo de cemento al ser su contenido en ye'elimita tan alto [168], en la Figura 6.2 (a) se observa que los principales picos de calor liberado se producen antes de las 2 horas; evidentemente afectados por el efecto del retardante.

La pasta BCSA_wc050_20 °C presenta un único primer pico asociado a la precipitación de etringita por la Reacción 1 [238], mientras que la pasta BCSA_wc065_20 °C presenta un desdoblamiento de la señal y una aceleración de aproximadamente 0.5 h respecto a su homóloga: la bibliografía ha recogido este comportamiento anteriormente [197] justificando una disolución más rápida de la ye'elimita con mayor relación w/c, llevando este sistema a gradientes de concentración de AFt mayores y a la mayor solubilidad de la misma [239]. Al comparar el calor acumulado en ambas pastas BCSA a 20 °C, se observa el ligero aumento del calor acumulado, que

recoge la bibliografía, a las 72 horas, ver Figura 6.2 (b), debido al mayor grado de hidratación que presenta la ye'elimita [238].

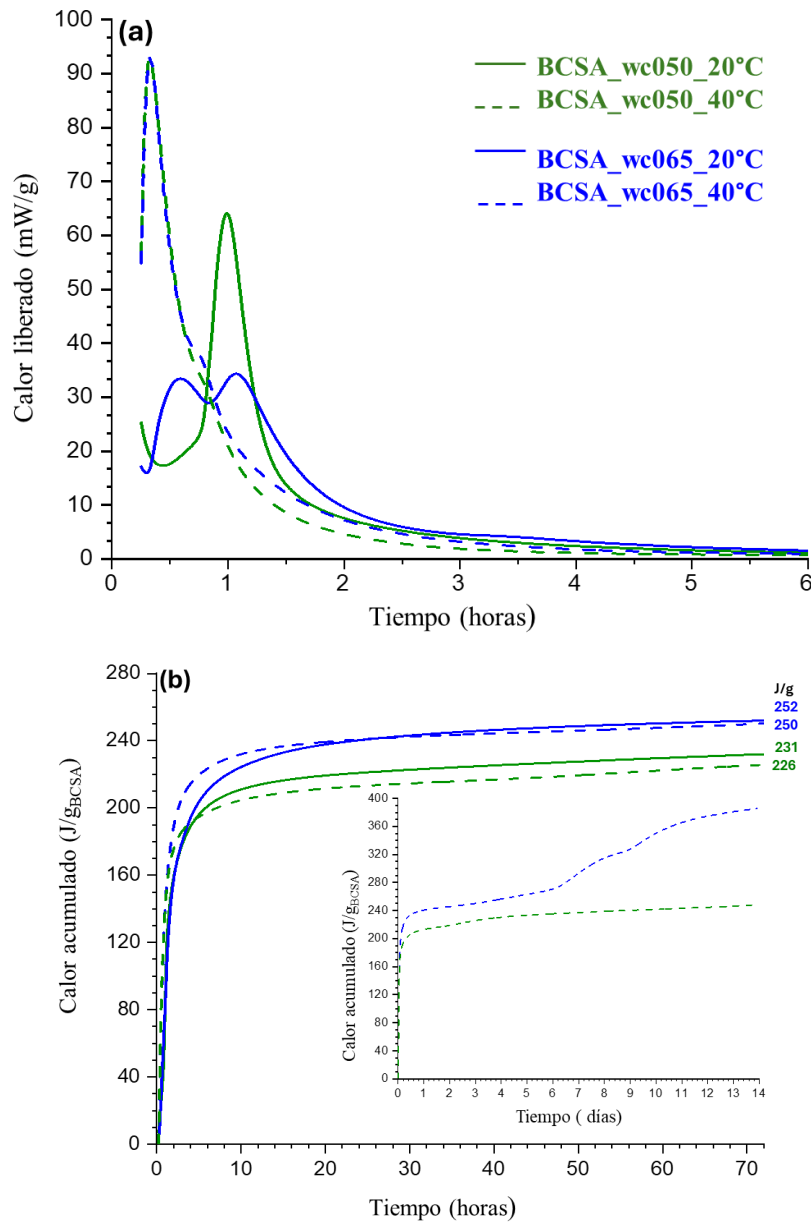


Figura 6.2. Calorimetrías realizadas a las pastas BCSA con relación w/c igual a 0.5 y 0.6 ensayadas ambas a 20 °C y 40 °C. En la Figura 6.2 (a) se muestra el calor liberado a 6 horas; en (b) se representa el calor acumulado a 72 horas y a 14 días. La imagen ha sido tomada del artículo 3 del Anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Únicamente se han traducido los ejes.

Seguidamente, al comparar ambas pastas con sus homólogas a 40 °C, se puede observar que el aumento de la temperatura provocó una aceleración del proceso de hidratación de ambas, siendo casi idénticas la aceleración producida pues ni BCSA_wc050_40 °C ni BCSA_wc065_40 °C

presentan periodo de inducción ni desdoblamiento de la señal, ver Figura 6.2 (a), exhibiendo unos máximos cuyas pendientes son las mayores; además, estas señales son máximas en valores de calor liberado y resultan ser también las que primero aparecen. En cambio, en la Figura 6.2 (b) se puede observar cómo los calores acumulados de las pastas a 40 °C se mantienen prácticamente constantes hasta las 72 horas, razón por la cual se amplió el estudio hasta los 14 días, ver imagen insertada dentro de la Figura 6.2 (b). Al no observar aumento del calor acumulado entre las 24 y 72 horas se asume que no ha reaccionado la belita y se amplía el marco temporal para buscar estas señales.

En la figura insertada de la Figura 6.2 (b) se localiza variación del calor acumulado a los 6 días en la pasta BCSA_wc065_40 °C, registrando un ligero aumento de éste en la pasta BCSA_wc050_40 °C, pudiéndose deducir que en dicha pasta la belita no es acelerada, presumiblemente, por insuficiente agua para mantener la hidratación. De esta forma se puede concluir que la belita es acelerada a 40 °C únicamente si la matriz de dicha pasta dispone de agua libre suficiente para que ésta realice su doble papel: disolución y transporte de iones y reactivo.

6.3 Estudio por DRXLP, RMN y ATD-ATG.

Las pastas seleccionadas para ser estudiadas por DRX fueron BCSA_wc050_20 °C, BCSA_wc065_20 °C, BCSA_wc065_40 °C. Estas tres pastas se pararon en las edades seleccionadas para ser mezcladas con cuarzo como estándar interno y poder así realizar un análisis cuantitativo por el método *Rietveld* de los porcentajes de fases cristalinas y deducir las amorfas no cuantificables que integran dicha pasta. Como preveía la bibliografía, las distintas temperaturas de curado modifican el tipo de hidratos y sus cantidades [240].

El resultado del estudio es mostrado en la Figura 6.3 y en las Tablas 6.2-6.4.

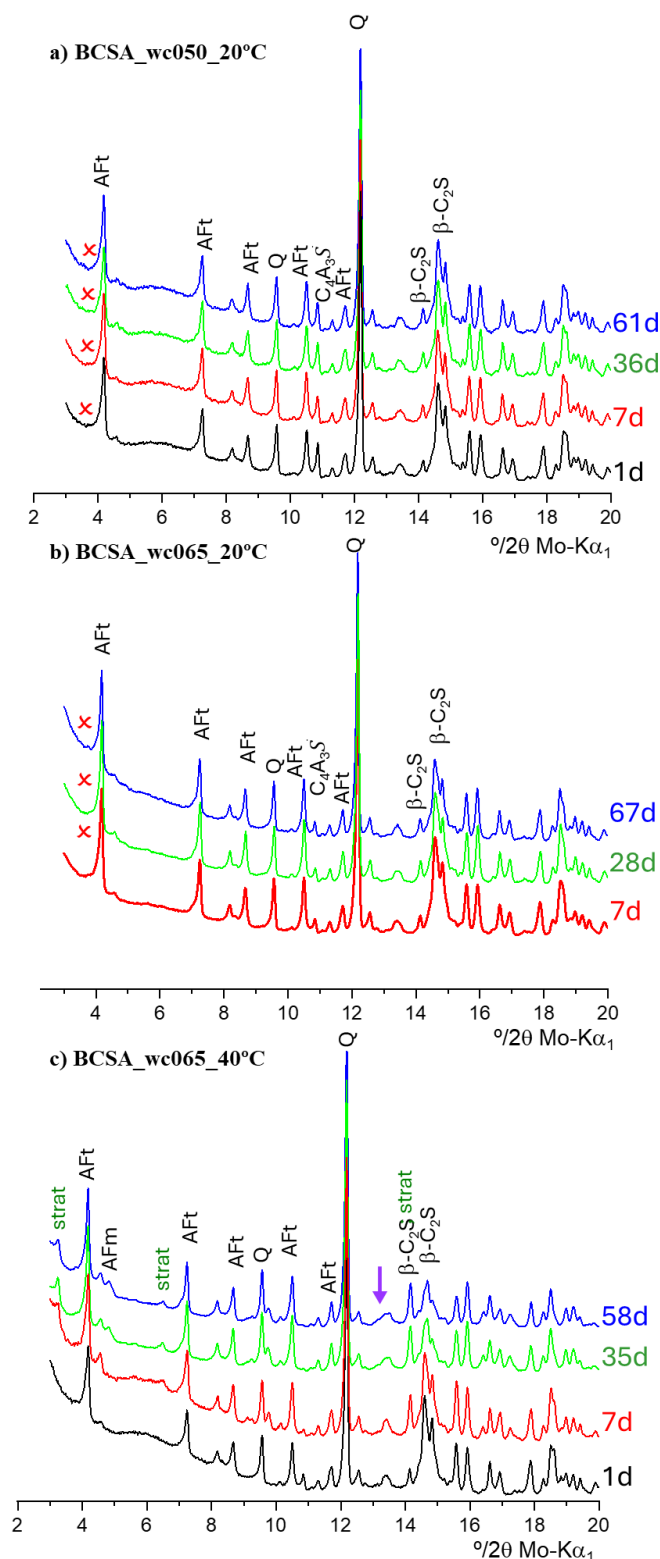


Figura 6.3. Difractogramas de DRXLP realizado a las pastas BCSA wc050_20 °C (a), BCSA wc065_20 °C (b), BCSA_wc065_40 °C (c) paradas a las edades seleccionadas. Se indican los principales picos de las fases cristalinas identificadas por el Método Rietveld. En la Figura 6.3 (a) y (b) se marca con una cruz roja a bajo ángulo la ausencia de señal de la stratlingita, mientras que en Figura 6.3 (c) con una flecha morada se marca el pico ancho y bajo del gel C-S-H. La imagen ha sido tomada del artículo 3 del Anexo IV, con la correspondiente autorización de la revista. Únicamente se ha modificado la leyenda para adaptar el nombre de la muestra a la nomenclatura de esta Tesis.

Tabla 6.2. ROPA de BCSA_0.50wc_20°C. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de pasta. En cursiva se muestran los porcentajes de fases calculados de forma teórica por sus correspondientes reacciones.

Fases\tiempo (días)	t ₀	1	7	36	61
β -C ₂ S	30.1	28.1	28.5	27.6	26.4
α' -C ₂ S	3.9	0.8	0.7	0.5	0.4
o-C ₄ A ₃ $\bar{S}$	18.6	3.6	3.0	3.2	3.0
C $\bar{S}$	5.6	1.3	1.3	1.2	1.1
C $\bar{S}$ H _{0.5}	2.2	-	-	-	-
Otras minoritarias	6.3	3.8	3.7	3.6	3.7
AFt	-	26.7	29.5	26.6	28.2
*AFt _{calc}		30.9	32.1	31.8	32.1
Strat	-	-	-	-	-
#Strat _{calc}		12.5	11.7	14.1	17.6
AFm	-	-	-	-	-
AFm _{calc}		-	-	-	-
ACn	-	22.1	21.5	24.1	24.8
ACn _{calc}		17.3	17.4	18.3	19.9
&AH ₃ ·5H _{calc}		4.9	5.7	4.2	2.3
UW	33.3	13.6	11.9	13.0	12.4
&UW _{calc}		12.0	11.2	11.4	11.2

*Gramos de AFt calculados por Reacción 1: C₄A₃ $\bar{S}$ + 2C $\bar{S}$ + 48H → C₆A $\bar{S}$ ₃H₃₂ + 2(AH₃·5H). R.L ye'elimita.

Gramos de stratlingita calculados por Reacción 2: C₂S + AH₃ 5H → C₂ASH₈. R.L C₂S.

& Gramos calculados según Reacción 1 y 2.

Tabla 6.3. RQPA de BCSA_0.65wc_20°C. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de pasta. En cursiva se muestran los porcentajes de fases calculados de forma teórica por sus correspondientes reacciones.

Fases\ tiempo (días)	t ₀	7	28	67
β -C ₂ S	27.4	26.2	23.8	23.1
α' -C ₂ S	3.5	0.5	0.4	0.4
o-C ₄ A ₃ $\bar{S}$	16.8	1.3	1.2	1.4
C $\bar{S}$	5.1	1.0	0.9	1.0
C $\bar{S}$ H _{0.5}	2.0	-	-	-
Otras minoritarias	5.6	3.1	3.2	3.9
AFt	-	28.5	31.7	31.7
*AFt _{calc}		32.1	32.3	31.9
Strat	-	-	-	-
#Strat _{calc}		10.3	16.5	17.9
AFm	-	-	-	-
AFm _{calc}		-	-	-
ACn	-	19.6	20.6	22.1
ACn _{calc}	-	16.9	19.4	19.9
&AH ₃ ·5H _{calc}		6.5	3.1	1.9
UW	39.4	19.7	18.2	16.3
&UW _{calc}		17.3	17.2	17.4

*Gramos de AFt calculados por Reacción 1: C₄A₃ $\bar{S}$ + 2C $\bar{S}$ + 48H → C₆A $\bar{S}$ ₃H₃₂ + 2(AH₃·5H). R.L. ye'elimita.

Gramos de stratlingita calculados por Reacción 2: C₂S + AH₃ 5H → C₂ASH₈. R.L. C₂S.

& Gramos calculados según Reacción 1 y 2.

Tabla 6.4. RQPA de BCSA_0.65wc_40°C. Incluye ACn, FW, expresado por 100 g de pasta. En cursiva se muestran los porcentajes de fases calculados de forma teórica por sus correspondientes reacciones.

Fases\ tiempo (días)	t ₀	1	7	35	58
β -C ₂ S	27.4	26.9	21.6	11.4	8.6
α' -C ₂ S	3.5	0.5	-	-	-
o-C ₄ A ₃ $\bar{S}$	16.8	1.5	0.6	-	-
C $\bar{S}$	5.1	1.0	-	-	-
C $\bar{S}$ H _{0.5}	2.0	-	-	-	-
Otras minoritarias	5.6	3.9	4.2	3.4	3.2
AFt	-	24.3	27.6	28.9	26.5
*AFt _{calc}	-	31.6	31.6	31.6	31.6
Strat	-	-	6.9	9.8	7.5
#Strat _{calc}	-	8.6	22.8	22.8	22.8
AFm	-	-	3.6	6.2	7.1
@AFm _{calc}	-	-	0.9	1.5	1.5
ACn	-	21.3	15.9	29.0	33.5
ACn _{calc}	-	16.0	15.6	27.8	34.2
&AH ₃ ·5H _{calc}	-	7.3	0.0	0.0	0.0
°C-S-H _{calc}	-	-	-	13.7	17.6
°CH _{calc}	-	-	-	0.9	1.1
UW	39.4	21.1	19.7	11.4	13.6
UW _{calc}	-	17.6	16.9	11.8	10.5

*Gramos de AFt calculados por Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

Gramos de stratlingita calculados por Reacción 2: $C_2S + AH_3 \cdot 5H \rightarrow C_2ASH_8$. R.L C₂S.

& Gramos calculados según Reacción 1, 2 y 5.

@ Gramos de AFm calculados por la Reacción 5: $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$. R.L ye'elimita.

° Gramos calculados por reacción $C_2S + 4.3H \rightarrow 0.2CH + C_{1.8}SH_{4.0}$ usando la belita que queda sin reaccionar por Reacción 2.

Antes de proceder a la discusión de los resultados se exponen las aclaraciones correspondientes para el cálculo teórico de las fases expuestas en las Tablas 6.2-6.4:

1. La ye'elimita es considerada el R.L para calcular la cantidad teórica precipitada de AFt cristalino y gel $AH_3 \cdot 5H$, por la Reacción 1: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 48H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2(AH_3 \cdot 5H)$.
2. Cuando se cuantifica AFm cristalino, el AFm teórico es calculado a partir de la Reacción 5, $C_4A_3\bar{S} + 28H \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} + 2(AH_3 \cdot 5H)$, partiendo de la ye'elimita consumida en la edad anterior a la formación de AFm. De esta Reacción 5 se calculan los gramos teóricos de gel $AH_3 \cdot 5H$.
3. Se calculan los gramos teóricos de startlingita precipitada a partir de la belita consumida por la Reacción 2: $C_2S + AH_3 \cdot 5H \rightarrow C_2ASH_8$. El $AH_3 \cdot 5H$ teórico es la suma de los

calculados por el paso 1 y 2. De esta forma: si al realizar los cálculos, empleando la belita como R.L, el $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ es totalmente consumido, se procede al paso 4; si no lo es, los cálculos respecto a la reactividad de la belita terminan en este paso 3.

4. La belita que queda sin reaccionar en el paso 3, y que no dispone de más gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ para reaccionar, forma gel C-S-H y CH a través de la Reacción $4:\text{C}_2\text{S} + 4.3\text{H} \rightarrow 0.2\text{CH} + \text{C}_{1.8}\text{SH}_{4.0}$.

A su vez, debe puntualizarse que la fracción amorfa, es decir el ACn de las Tablas 6.2-6.4, es calculado de forma distinta ya que la reactividad de las pastas es diferente. Por un lado, en las pastas BCSA_wc050_20°C y BCSA_wc065_20°C, Tablas 6.2 y 6.3, la fase cristalina hidratada es AFt, pero como la belita es consumida se asume formación de startlingita amorfa para BCSA_wc065_20°C, es decir, las reacciones implicadas en BCSA_wc050_20°C y en BCSA_wc065_20°C son las Reacciones 1 y 2, de tal forma que los gramos de ACn calculados son: los gramos de $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ que fueron formados por la Reacción 1 y no han sido consumidos por la Reacción 2, junto con los gramos de startlingita amorfa calculados también por la Reacción 2. Por otro lado, en la pasta BCSA_wc065_40°C, se cuantifican las siguientes fases cristalinas hidratadas: AFt, AFm y startlingita, ver Tabla 6.4, y por tanto se dan las Reacciones 1,2,4 y 5. Por tanto, la fracción de ACn en esta pasta es integrada por: los gramos de $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ que fueron formados por la Reacción 1 y no han sido consumidos por la Reacción 2, junto con los gramos de startlingita amorfa, calculados también por la Reacción 2, a los cuales se debe restar los gramos experimentales de la Tabla 6.4 de startlingita cristalina, y los gramos calculados por la Reacción 4 de CH y gel C-S-H.

Finalmente, deben indicarse dos aspectos en relación con el agua implicada en estos cálculos:

1. Los gramos de agua consumidos en cada pasta, lo que en el apartado 8.6 es llamado BW (*bound water*), agua químicamente enlazada, es decir, en agua en su papel de reactivo, es calculada según las Reacciones 1,4 y 5.
2. En las Tablas 6.2 y 6.4 se ha cambiado el término empleado para referirse a el agua químicamente no enlazada, que en el capítulo 4 y 5 era llamada agua libre y simbolizada por las letras FW del inglés *free water*. En este capítulo, se cambia la forma de referirse ella como agua no enlazada, con las siglas en inglés UW: *unbound water*. El cambio es explicado al final de esta sección 6.1.2.

Al comparar los resultados de las Tablas 6.2-6.4, se puede observar ciertas similitudes en la matriz de las pastas a 20 °C en comparación con la pasta a 40 °C. En cuanto a las fases anhidras: en las pastas a 20 °C, independientemente de la relación w/c, la ye'elimita y la anhidra no son consumidas por completo, mientras que en la pasta a 40 °C sí son consumidas a 35 y a 7 días, respectivamente, ya no se cuantifican estas fases anhidras. Respecto a la belita: tal y como cabría esperar por los resultados de las calorimetrías practicadas en la sección 6.1.1, la pasta BCSA_wc065_40°C presenta un grado de reactividad mayor que dicha fase en sus homólogas a 20 °C: a 7 días el polimorfo más reactivo, $\alpha'_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$, presenta un grado de hidratación del 100 % para la pasta BCSA_wc065_40 °C, 88 % y 89 % es el máximo grado de hidratación que presenta el polimorfo $\alpha'_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$ en las pastas BCSA_wc065_20°C y BCSA_wc050_20°C, respectivamente,

volviéndose a verificar lo concluido en la sección 6.1.1, para activar la belita es necesario unas condiciones adecuadas tanto en términos cinéticos como termodinámicos.

En la Figura 6.4 se han representado los grados de hidratación de la belita y ye'elimita de las tres pastas.

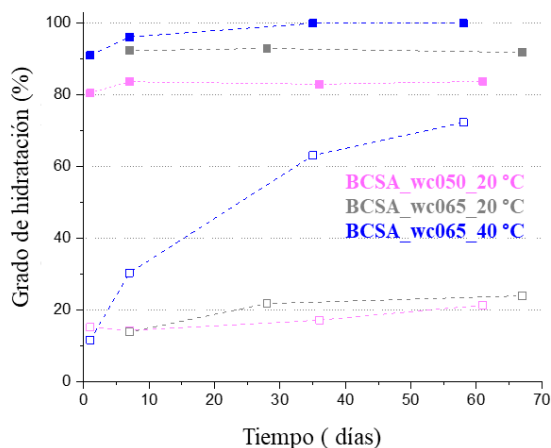


Figura 6.4. Grados de reacción de la ye'elimita (figuras geométricas rellenas) y del grado de reacción del cómputo total de las belitas (figuras geométricas vacías). Figura realizada en base a los datos de las Tablas 6.2-6.4.

Tal y como se espera por bibliografía, el grado de la ye'elimita es muy alto, ratificando la velocidad de los sulfatos y aluminatos frente a los silicatos, al igual que en el Capítulo 4 [40,141], aunque, el grado de hidratación de la ye'elimita si se ha visto afectado, ligeramente, por la relación w/c, al contrario de lo que se observó en el capítulo 4 y recoge la bibliografía [166]. El grado de hidratación de la ye'elimita para la pasta BCSA_wc05_20°C es superior al 80 %, aumentando hasta el 85 % para la pasta BCSA_wc065_40°C. La pasta BCSA_wc065_20°C presenta un comportamiento intermedio. Es el aumento de temperatura lo que provoca una activación del grado de reactividad de la belita, pudiendo cuantificarse un 100 % para la pasta a mayor temperatura: BCSA_wc065_40°C.

Al analizar la composición de las fases hidratadas que componen las tres muestras, de nuevo se observa una similitud en las pastas según la temperatura ensayada: para las muestras a 20 °C, las fases hidratadas no han precipitado ningún tipo de AFm cristalino, únicamente se localizan AFt y gel de hidróxido de aluminio amorfo hidratado, ver Tablas 6.2 y 6.3. En cambio, en la pasta BCSA_wc065_40°C, no solo se localizan distintos tipos de AFm cristalinos (stratlingita, por Reacción 2, y AFm por Reacción 5), sino también se localizan dos geles amorfos: $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ provenientes de las Reacciones 1 y 2-, y gel C-S-H, proveniente de la Reacción 4, $\text{C}_2\text{S} + 4.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.2\text{CH} + \text{C}_{1.8}\text{SH}_{4.0}$, ver Tabla 6.4. Los resultados concuerdan con estudios anteriores en los que se recoge que el aumento de la temperatura el porcentaje en peso de AFt resulta inferior debido a su aumento de solubilidad, a la par que, se cuantifica más AFm [240]. En dicho trabajo la fracción de stratlingita precipitada disminuye con el aumento de temperatura a la vez que aumenta la de katoita, la discrepancia se salva por la composición del clínker: contiene Fe_2O_3 , lo que justifica la competencia en la reactividad de la belita para dar katoita o stratlingita.

Al realizar el cálculo del número de moles de sulfatos que se localizan en el cemento anhidro de la pasta BCSA_wc065_40°C – sulfatos provenientes de la anhidrita y la basanita- se puede establecer una relación molar entre la ye'elimita y los sulfatos de la matriz anhidra de 1:1.8. Una vez todos esos sulfatos han sido consumidos por la Reacción 1, la ye'elimita remanente reacciona con el agua para dar AFm como se ha observado en otros sistemas [241].

Al comparar los gramos de AFt calculados por DRX los teóricos, en la pasta RQPA de BCSA_050wc_20°C se puede observar una discrepancia de unos 4 gramos, aproximadamente, que puede entenderse por la fracción de AFt que se pierde en el proceso de parada de hidratación y por formación de AFt amorfo [12,183], en cambio en la pasta BCSA_065wc_20°C los valores experimentales y teóricos cuadran y es de nuevo en la pasta BCSA_065wc_40°C donde se vuelve a observar una diferencia de varios gramos entre el experimental y el calculado. En este último caso, se puede justificar, no solo por haberse destruido parte de AFt en la parada de hidratación (referencia) sino también por la formación de AFm que, si se da en esta pasta, pues es bien sabido que la formación de ésta implica introducir en los cálculos teóricos de masas otra variable más, y de ahí el aumento de incertidumbre en los resultados, dejando en evidencia las limitaciones de los balances de masas. Por bibliografía se sabe que estas estructuras pueden tener una composición muy variable entre sus capas ordenadas [242] lo que dificulta el ajuste por DRX y por ende su cuantificación.

Si se comparan los datos experimentales con los calculados de la fracción amorfa, ACn, se puede observar una buena concordancia, a pesar de las limitaciones de dichos cálculos. En un párrafo anterior de esta sección 6.1.2 se ha expuesto cómo se han realizado estos cálculos.

La misma evaluación puede hacerse al calcular los valores de UW calculados en cada pasta con los datos experimentales obtenidos a partir de las curvas de ATD-ATG: los resultados son coherentes y la diferencia es asumible. Cabe plantearse por qué los valores, tanto experimentales como calculados en las pastas BCSA_wc065_40°C y BCSA_wc050_20°C se estancan en un valor próximo, pudiendo redondearlo al 12 % en peso. La explicación se dará más adelante una vez se haya analizado la composición de las pastas estudiadas.

Los efectos de la cantidad de agua y la temperatura sobre la belita son parecidos a los que presenta la ye'elimita; es decir, al aumentar la relación w/c se puede registrar un ligero aumento, en el grado de reactividad de la belita en la pasta BCSA_wc065_20°C vs BCSA_wc050_20°C, ver Figura 6.4. Ese pequeño incremento se también se ha registrado en trabajos anteriores [236]. En estas dos pastas, se asume que los pocos gramos de belita que reaccionan lo hacen por la Reacción 2, consumiendo AH_3 5H y pudiéndose formar stratlingita amorfa, la cual no se puede cuantificar por DRX, ver Figura 6.3 (a) y (b) pero si por RMN y ATD. En la Figura 6.5 y Figura 6.6 se muestran, consecutivamente, los ensayos de RMN con núcleo de ^{27}Al y ^{29}Si realizado a las pastas BCSA_wc050_20°C, BCSA_wc065_20°C, BCSA_wc065_40°C y las curvas obtenidas en los análisis de ADT-ATG para las pastas BCSA_wc050_20°C y BCSA_wc065_40°C. En ellas se han identificado las señales de las fases cristalinas que se han localizado.

Atendiendo a la reactividad de la belita se va a evaluar la evolución de las señales relacionadas con ella, es decir: evolución señal de la belita, formación de stratlingita (Reacción 2) y formación de gel C-S-H (Reacción 5).

La evolución de la señal de la belita a través de la Figura 6.5 denota la lenta cinética que caracteriza a este silicato: para la pasta BCSA_wc050_20°C, no se observa reactividad en la belita, pues como ya se muestra en la pendiente de la Figura 6.4, la belita ha sido disuelta en una fracción muy pequeña, pero tanto los resultados de la Tabla 6.2 y los espectros de RMN para núcleo de ^{29}Si y ^{27}Al a las tres edades estudiadas de esta pasta, ver Figura 6.5 (a), denotan que esos silicatos no han podido ser movilizados para reaccionar, lo cual apunta, de nuevo, lo que se ha venido observando en capítulos anteriores: el papel fundamental del agua como medio de transporte de iones y la importancia de la disponibilidad de la misma en el poro como reactivo. La pasta BCSA_wc065_20°C ha sido capaz disolver una fracción superior de belita a la de su homólogo con menor relación w/c, ver Figura 6.4, lo que se ha traducido en la formación de una pequeña fracción de stratlingita amorfa, ver Figura 6.5 (b), pues por DRX no se ha cuantificado, ver Tabla 6.3. Se puede concluir que la reactividad de la belita se ve ligeramente favorecida al mejorar las condiciones termodinámicas del sistema, pues el aumento de la relación w/c favorece que el equilibrio de la Reacción 2 se haya desplazado a la derecha. Finalmente, es al combinar mayor relación w/c con un aumento de la temperatura lo que se traduce en un contundente cambio en la reactividad de la belita: al igual que ocurrió con los resultados recogidos en la sección 6.1.1, es la pasta BCSA_wc065_40°C cuyos silicatos han experimentado un grado de hidratación muy alto, ver Figura 6.4, lo que se ha traducido en la formación no solo de stratlingita cristalina, sino también en la formación de gel C-S-H, ver Figura 6.5 (c), Tabla 6.4, y Figura 6.6 (b), de tal forma que se puede concluir lo mismo que en la sección anterior: las condiciones óptimas para que la belita reacciones son parámetros termodinámicos y cinéticos favorables: w/c 0.65 y 40 °C.

Respecto a la stratlingita, se observa una tendencia similar a la de las pasta BYF en cuanto a la evolución del grado de cristalinidad de dicha fase con el tiempo: pues en las primeras edades estudiadas las señales de RMN para ^{27}Al asociadas a la stratlingita de la pasta BCSA_wc065_40°C se localizan las dos señales características de la misma, 70 y 62 ppm aproximadamente, y con el paso de los días la señal en torno a los 70 ppm desaparece, la señal del Al(IV)-AH_3 también disminuye, y la señal asociada a la lámina ordenada de la stratlingita, en torno a 62 ppm, aumenta. Se puede justificar que la pasta BCSA_wc065_20°C no presente esta evolución en base a que la stratlingita registrada no es cristalina.

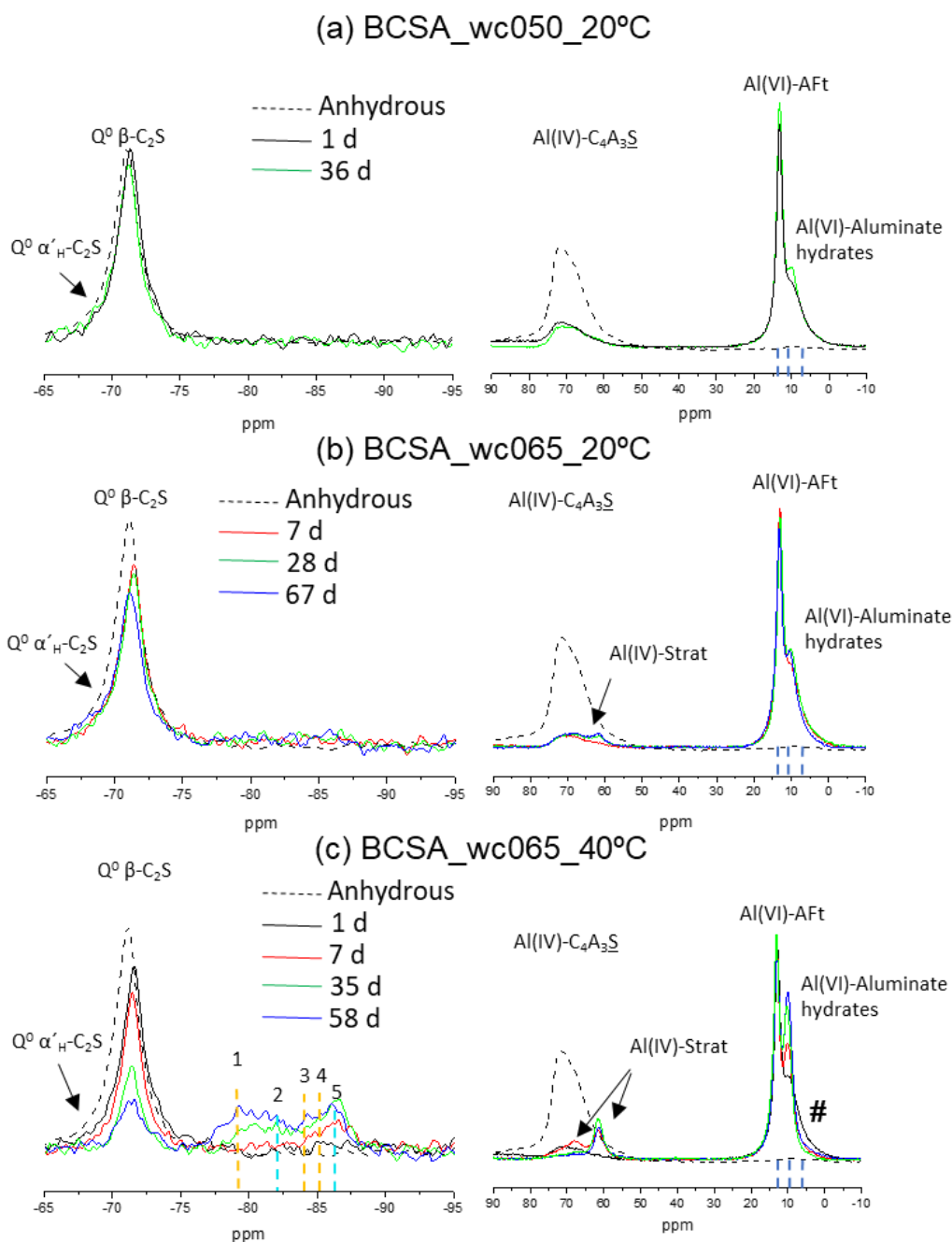


Figura 6.5. Espectros de RMN con núcleo de ^{27}Al one pulse (paneles de la derecha) y ^{29}Si Hpdex (paneles de la izquierda). En los espectros de ^{27}Al se ha marcado con tres rayas discontinuas azules, en la parte inferior, las bandas de Al (VI) hidratado: 13 ppm para Aft, 5 ppm para gel $\text{AH}_3 \cdot 5\text{H}$ y 10.5 ppm para otros Al (VI) hidratados [182,190,195]. En la zona tetraédrica de los ^{27}Al se identifican, cuando procede, las bandas asociadas a la stratlingita cristalina, 68.1 y 61.5 ppm [194]. En los espectros de ^{29}Si , se localizan las bandas asociadas a la belita sin reaccionar, - 2 ppm: todas Q^0 . En la imagen 6.5 (c) se identifican las señales asociadas al gel C-S-H en amarillo y en celeste las asociadas a la stratlingita. Q^1 , $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y Q^2 para el C-S-H asociadas a las líneas 1, 3 y 4 [216,236], $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y $\text{Q}^3(2\text{Al})$ para la stratlingita asociadas a las líneas 2 y 5 [76]. La figura ha sido tomada del artículo 3 del Anexo IV con la correspondiente autorización de la revista. Se ha modificado la leyenda para que la nomenclatura de las pastas coincida con la de esta Tesis.

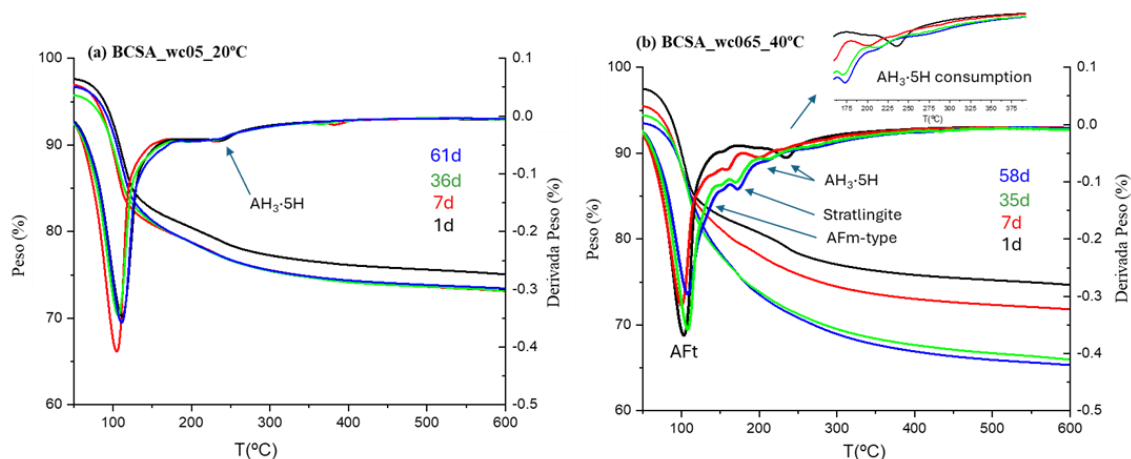


Figura 6.6. Análisis termo diferencial y gravimétrico de las muestras ensayadas de la familia BCSA. Las imágenes (a) y (b) han sido tomadas del artículo 3 del Anexo IV con la correspondiente autorización de la revista. Se han traducido los ejes y se ha modificado la leyenda para que la nomenclatura de las pastas coincida con la de esta Tesis.

Finalmente cabe plantear por qué las pastas que presentan un valor menor de UW, es decir, BCSA_wc065_40°C y BCSA_wc050_20°C, han dejado de consumir agua entorno a un mismo porcentaje: 12 % en peso.

Para poder abordar este punto debe tenerse en cuenta el doble papel que posee el agua. Ya se ha mencionado varias veces en esta Tesis que el agua es un reactivo y a la vez es el medio de transporte de iones que previamente ha disuelto: en primer lugar, el agua disuelve las fases cristalinas y amorfas a la vez que es el medio de transporte de los iones que están en la disolución de poro y, seguidamente, se propicia así la sobresaturación y precipitación de una fase cristalina hidratada, formando por tanto parte de dicha fase el agua como reactivo. Según bibliografía, se encuentra llenando grandes poros [53, 54]. Por otro lado, debe tenerse en cuenta también que, en la superficie de las partículas del medio, hay una fracción de agua adsorbida en la disolución de poro que, en el caso de las fases amorfas, es la encargada de llenar los poros de las mismas. Esta agua no puede ser usada como reactivo pues está retenida por adsorción superficial, y es precisamente este tipo de agua al que este estudio asocia ese 12 % p de agua no enlazada: agua no disponible para facilitar la progresión de las reacciones de hidratación.

En capítulos anteriores de esta tesis se hablaba de FW en vez de UW: a raíz de esta conclusión se considera más adecuado el término de agua no enlazada, *unbound water*, que el de agua libre, *free water*, evitando así erróneas asociaciones de ideas.



7. Conclusiones

7.1 Optimización del procesado de pastas y morteros

Ha resultado clave en la obtención de buenos resultados la utilización/optimización de diferentes parámetros, como han sido la relación w/c, el contenido en superplastificante, y la presencia de acelerantes/retardantes. Se ha controlado el comportamiento reológico de las pastas para garantizar morteros homogéneos con buenas resistencias. Así, la optimización de la cantidad de SP ha sido la clave para reducir la relación w/c y poder mejorar las resistencias en las dos familias BYF, respecto a los estudios previos realizados en el grupo con este material. Concretamente, las resistencias han mejorado en 30.6 MPa, 33.1 MPa y 36.0 MPa a 7, 28 y 120 días en la familia St-BYF cuando se ha usado 0.3 % en peso de SP y 18.8 MPa, 12.7 MPa y 12.6 MPa a 7, 28 y 120 días en la familia B-BYF al haber usado un porcentaje en peso de SP de 0.4 %.

7.2 Reactividad de la belita

Se han mostrado cuales son los factores que afectan a la reactividad de la belita: factor termodinámico (cantidad de agua) y factor cinético (temperatura). A estos dos factores hay que añadir que el tamaño de partícula y las distorsiones en las redes cristalinas afectan directamente a la reactividad de la belita. Concretamente, cuanto menor es el tamaño de partícula y más distorsionada esté la estructura, más reactiva será la fase en cuestión.

- i) Variable termodinámica: el agua juega un doble papel, el de medio de transporte de iones en disolución y además es un reactivo ya que forma parte de los productos de hidratación. Se ha mostrado que existe un umbral de contenido de agua, en el que ya no puede realizar ninguna de las dos funciones y la reacción se para. Ese umbral ha resultado ser aprox. 12 %. Este factor ha afectado principalmente a la belita y no a la ye'elimita, porque es la fase de cinética más lenta. Por experiencia del equipo de investigación, este número también se ha observado en sistemas cementantes con PC y SCM.
- ii) Variable cinética: la cinética de hidratación de la belita es lenta. Por ello, sólo a 40°C, y con agua suficiente, se ha acelerado su reactividad.

Estos resultados son de gran utilidad a la hora de diseñar la relación w/c de pastas y morteros.

7.3 Hidratación de la ye'elimita

Se corrobora que su reactividad resulta independiente de la relación w/c del medio cuando se compara con muestras de un mismo cemento.

La ye'elimita de la pasta St-BYF resulta más reactiva que la de la pasta B-BYF. No se puede concluir que sea por el polimorfo porque en el estudio realizado con radiación sincrotrón con el cemento B-BYF se identificaron los dos polimorfos. Esta diferencia en solubilidad ha afectado al comportamiento de la belita y ferrita, pues las cantidades de stratlingita y AFm registradas en St-BYF son superiores a las de B-BYF.

La hidratación de la ye'elimita en sistemas con aditivos se ve influenciada por el tipo de aditivo, ver apartado 7.6.

7.4 Stratlingita y katoita

La relación stratlingita/katoita aumenta a medida que lo hace la relación w/c. Cómo influyen estas dos fases en la evolución de la microestructura es algo que no se ha podido. La suma de los gramos cristalinos precipitados de stratlingita y katoita se estancan en un valor próximo, independientemente de la relación w/c, siendo este valor mayor a medida que disminuye la relación w/c. Dicho comportamiento no se observa para pasta tratada con boro de forma externa. Reseñable es la estabilización de la katoita por parte del boro.

Grado de cristalinidad de la stratlingita: para los tres cementos estudiados en esta tesis, se observa una evolución en el grado de cristalinidad de dicha fase, pues en las primeras edades estudiadas las señales de RMN para ^{27}Al asociadas a la stratlingita muestran las dos señales características de la misma, y con el paso de los días la señal en torno a los 70 ppm disminuye o desaparece, la señal del Al(VI)-AH_3 también disminuye, y la señal asociada a la lámina ordenada de la stratlingita, en torno a 62 ppm aumenta.

7.5 Activación de la pasta (St-BYF) con boro externo

La adicción de boro (0.25 % en peso en forma de B_2O_3) de forma externa resulta exitosa para activar el mecanismo de hidratación de la pasta en comparación con las activadas en el proceso de clinkerización (B-BYF), sobre todo a edades intermedias.

7.6 Mecanismo de actuación de aditivos con cemento B-BYF para mejora de las resistencias mecánicas

TIPA y CaCl_2 han sido los aditivos seleccionados para el estudio del proceso de hidratación en el cemento B-BYF.

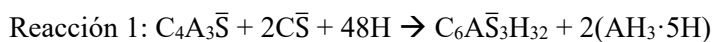
Los mecanismos de hidratación, en presencia de TIPA, tradicionalmente propuestos por Gartner y Myers [114] para cementos Portland, no son válidos para cementos BYF, pues en la pasta B-BYF no se observa consumo de ferrita. Este resultado plantea la necesidad de continuar con un estudio para determinar si la causa ha sido la diferencia de pH [78], o la baja dosificación de TIPA añadido [111,221]. De hecho, se ha corroborado el mismo mecanismo de actuación para la pasta acelerada con TIPA como para la pasta sin este acelerante en las primeras 24 horas, siendo dicho mecanismo la Reacción 1. Esta reacción sí se ha visto acelerada para la pasta con TIPA a partir de las 7 horas.

La pasta B-BYF con CaCl_2 muestra un mecanismo de hidratación diferente al que la bibliografía ofrece para un Portland [103,120]. El mecanismo por el cual la pasta B-BYF con CaCl_2 es acelerada más que sus homólogas, con TIPA y sin aditivos, es mediante dos equilibrios que permiten, de forma simultánea la precipitación de AFt : por un lado, AFt por la Reacción 1 y por

otro, una fracción extra de AFt, formada por la Reacción 7. La concordancia entre FW y ACn experimental con sus correspondientes calculados por estas dos ecuaciones, avalan dicho mecanismo.

El objetivo final de estos aditivos, que es la mejora de las resistencias en edades tempranas, se ha conseguido, ofreciendo dichos morteros mejores resistencias que sus homólogos sin aditivos, pues las pastas B-BYF_TIPA (0.050 % en peso de TIPA) y B-BYF_CaCl₂ (2 % en peso de CaCl₂) registran valores que son 11.4 MPa y 13.4 MPa mayores, respectivamente, que su homóloga no acelerada.

A pesar de acelerar más el mecanismo de hidratación el CaCl₂ que el TIPA, las resistencias del mortero acelerado con TIPA es el que mejores resistencias ofrece, lo que pone de manifiesto la importancia de la optimización del procesamiento.



El estudio de hidratación con estos aditivos en el cemento B-BYF contribuye a la creación de conocimiento sobre el mecanismo de hidratación de cementos de bajas emisiones con TIPA y CaCl₂ siendo una novedad frente al cemento Portland.

7.7 Ampliación de la investigación

Una de las conclusiones de esta Tesis es la necesidad de profundizar más en nuevos interrogantes que se plantean tras la realización de este trabajo. Para ello, se propone continuar el estudio en las posteriores horas de hidratación con las pastas B-BYF aceleradas para corroborar que dicha tendencia se mantiene pasadas las 24 h. Dicho estudio tendría los siguientes objetivos: i) conocer si el mecanismo de hidratación de B-BYF_CaCl₂ y B-BYF_TIPA pasadas las 24 horas, es el mismo que el de su homóloga B-BYF_REF, ii) conocer si el mecanismo de hidratación de la pasta B-BYF se ve alterado al modificar el porcentaje en peso de TIPA. A su vez, se propone que se realice un estudio en las primeras 24 horas de hidratación en el caso de que el TIPA pudiera activar la ferrita. Además, de cara a la relación stratlingita/katoita se podría llevar a cabo un estudio de microtomografía de rayos X para entender cómo afecta esto a la microestructura.

Se propone también el estudio del B-BYF por SEM para así poder medir el tamaño de partícula de los cristales de las principales fases anhidras del cemento B-BYF y poder así complementar el estudio de trabajos anteriores [75].



8. Anexo I

En este anexo se van a detallar aspectos del proceso de manipulación de los materiales y detalles de las técnicas empleadas que no se describen en la memoria principal.

8.1 Superplastificante

El SP se añade previamente al agua y se agita 60 s a 400 rpm con el agitador mecánico (RW20, IKA) y la pala de pastas, Figura 8.1. El proceso de manipulación se hace con la precaución de no introducir ninguna burbuja de aire. A continuación, se añade el cemento.

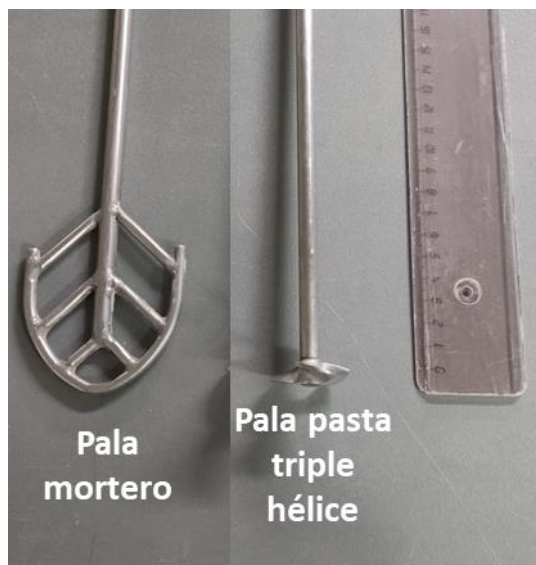


Figura 8.1. Palas usadas con el agitador mecánico en la preparación de pastas y morteros.

8.2 Bórax

La disolución de bórax se añade al agua después del SP y por separado (previo a la adición del cemento). El bórax se disuelve totalmente agitando con el agitador mecánico y la pala de pastas a 400 rpm hasta total disolución. A continuación, se añade el cemento.

8.3 CaCl_2 y TIPA

Estos aditivos se añadieron disueltos previamente en agua, y por separado, la cual se considera para el cómputo total de la relación agua-cemento. Concretamente: el agua pesada para un teórico w/c, se calcula en una relación 0.05 puntos inferior a la deseada, teniendo también en cuenta el agua del SP. La pasta alcanza la relación agua cemento deseada al añadir el aditivo disuelto en agua. Es decir, se preparó una pasta (agua, SP y cemento) en una relación $w/c = 0.35$, y posteriormente se añade la disolución de CaCl_2 o TIPA en la concentración necesaria para añadir el agua y el aditivo necesario para obtener finalmente una relación w/c de 0.40. La disolución se prepara previamente, donde se han tenido en cuenta los valores de solubilidad de los aditivos (74.5 y 83.0 g/100 g de agua para CaCl_2 y TIPA, respectivamente a 20 °C) para asegurar la correcta disolución.

8.4 Morteros BYF

Las cantidades que se describen a continuación están optimizadas para la preparación de 9 morteros cúbicos de $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$: 150 g de cemento y 450 g de arena. Dichos materiales se mezclaron manualmente antes de comenzar el proceso. A continuación, se añade el agua que contiene el SP disuelto y se agita: 60 s a 140 rpm, 30 s a 285 rpm, 90 s parada -en este tiempo de parada se añade la disolución con aditivo si la hubiera- y finalmente 60 s 285 rpm.

8.5 Protocolo para molino de cilindros con cuerpos molturadores molturantes de circonia, modelo XRD mil McCrone (Retsch)

Para homogeneizar las muestras y asegurar un tamaño relativamente pequeño, aprox. $15 \mu\text{m}$ de tamaño medio, para las muestras medidas por DRXLP se empleó el mortero de ágata durante 15 min en el caso de las BYF, y en el caso de las muestras BCSA se empleó un molino de cilindros específico para preparación de muestras para DRX con cuerpos molturantes de circonia, modelo XRD mill McCrone (Retsch). En el Anexo I se muestra el protocolo establecido para dicha molienda.

Con las muestras BCSA anhidras una homogeneización óptima y un tamaño relativamente pequeño. Como medio de dispersión se emplearon 15 ml de isopropanol con dos ciclos distintos de molienda. El primer ciclo de molienda es: 5 s a velocidad 1, parada, 5 s velocidad 2, parada, 5 s a velocidad 3, parada y finalmente, 10 min y 5 s a velocidad 4. El segundo ciclo de molienda es: 5 s a velocidad 2 y 15 s a velocidad 4. Entre ambos ciclos se realiza el secado con bomba de vacío.

8.6 ATD-ATG

Como ya se ha mencionado en la Sección 2.2.6, el cálculo del FW en los cementos BYF se realizó de una forma distinta al de los cementos BCSA. En los cementos BYF el FW se calcula por estas dos ecuaciones [216]:

$$\text{Ecuación 1: } BW = (BW_{\text{ATD}} * CM) / (100 - BW_{\text{ATD}})$$

$$\text{Ecuación 2: } FW = TW - BW$$

Donde BW_{ATD} es la pérdida de peso de las muestras obtenidas por las curvas del ATD-ATG, CM es la cantidad de cemento, BW es el agua químicamente enlazada y TW es el contenido total de agua. Todos estos datos son en porcentaje en peso.

Para los cementos BYF las rampas de calentamiento, tanto en muestras anhidras como hidratadas eran las mismas: rampa hasta 1000°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Desde temperatura ambiente, donde el BW_{ATD} es tomado desde 40°C a 600°C [216]. El FW de las pastas BCSA se calcula de forma diferente en la rampa de calentamiento. En la Figura 8.2 se muestra la pérdida de peso, en porcentaje en

peso, a medida que aumenta la temperatura. Al principio de dicha curva se observa una isoterma que se introduce con el objetivo de estabilizar la muestra, y como el BW_{ATD} es tomado desde 45 °C a 550 °C [20] para desprejar la pérdida de peso asociada a la isoterma ($WL_{isotherm}$), dicho valor debe renormalizarse antes de ser introducido en la Ecuación 1. Por tanto, para muestras BCSA las ecuaciones quedan así:

Ecuación 0: $\&BW_{ATD} = ((BW_{ATD} * 100) / (100 - WL_{isotherm}))$

Ecuación 1: $BW = (\&BW_{ATD} * CM) / (100 - \&BW_{ATD})$

Ecuación 2: $FW = TW - BW$

$\&BW_{ATD}$ renormalizado.

$WL_{isotherm}$ es tomado desde T ambiente hasta 45 °C

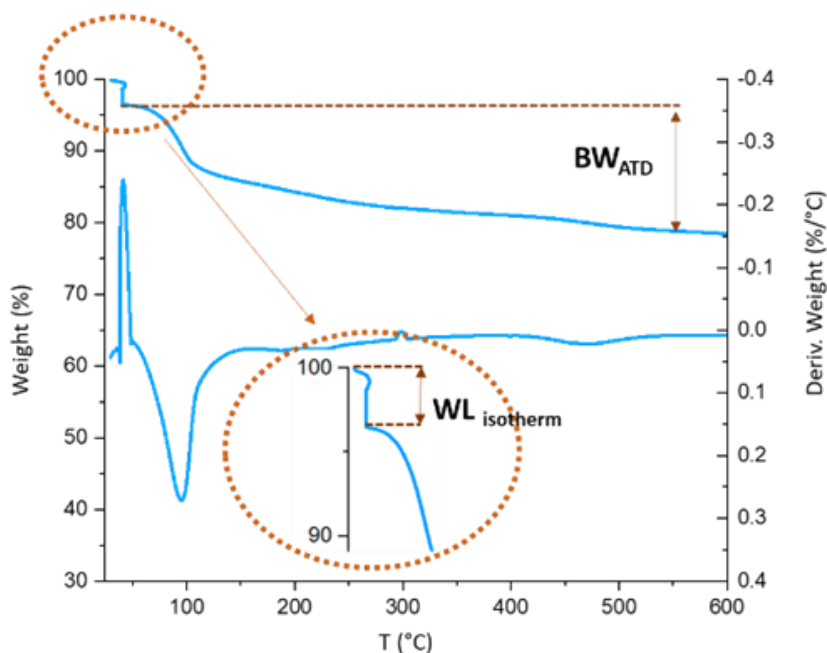


Figura 8.2. Cálculo del BW_{ATD} renormalizado. [Elaboración propia]



9. Anexo II

En este anexo se encuentra toda la información relacionada con los cementos BYF son acelerantes, capítulo 4, que no se ha querido mostrar en la memoria principal por hacer la lectura de esta Tesis más amena.

9.1 Difractogramas muestras BYF crudos.

Es esta sección se muestran los difractogramas crudos de las pastas St-BYF y B-BYF obtenidos por DRXLP.

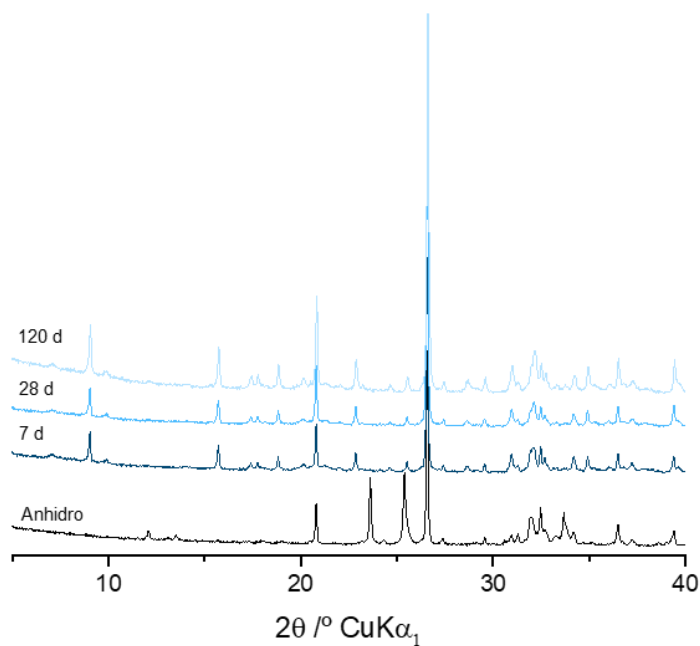


Figura 9.1. Difractogramas crudos de St-BYF_wc04_03SP.

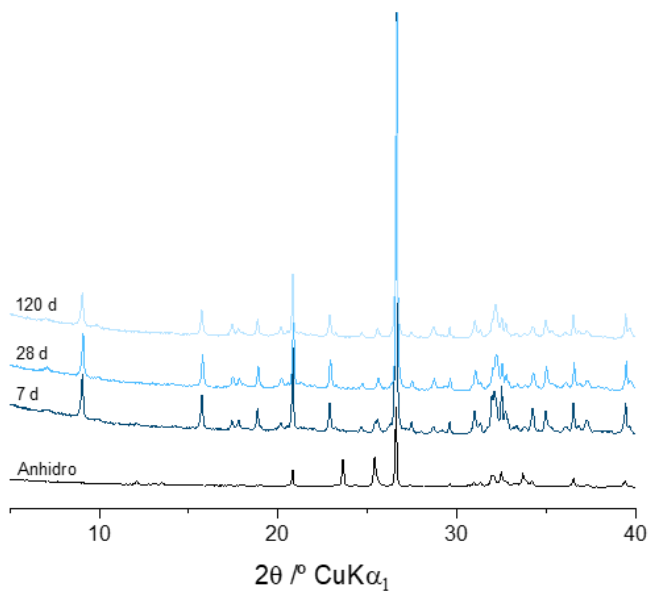


Figura 9.2. Difractogramas crudos de St-BYF_wc04_01SP_025B₂O₃.

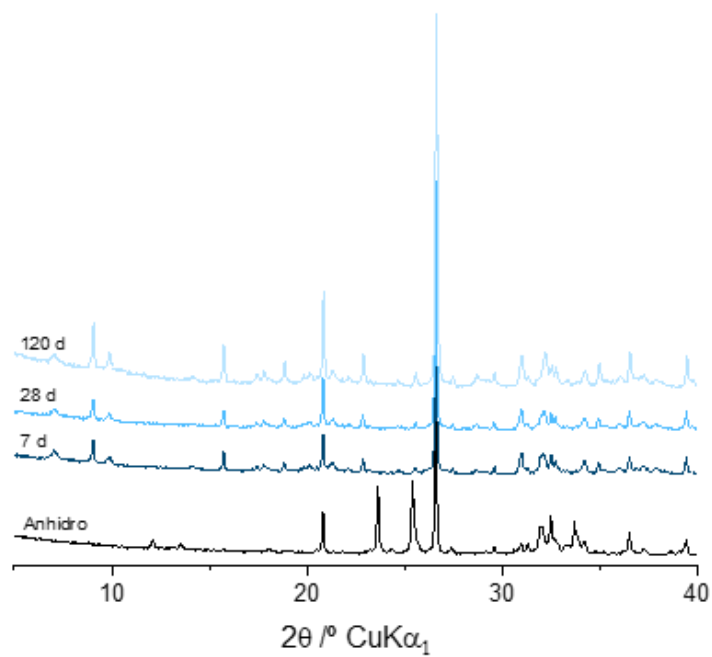


Figura 9.3. Difractogramas crudos de St-BYF_wc05.

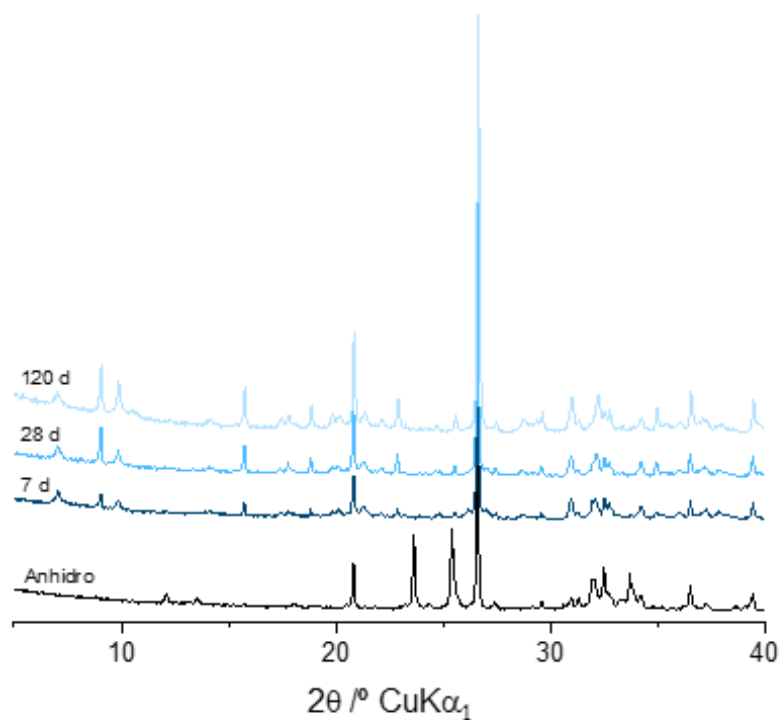


Figura 9.4. Difractogramas crudos de St-BYF_wc06.

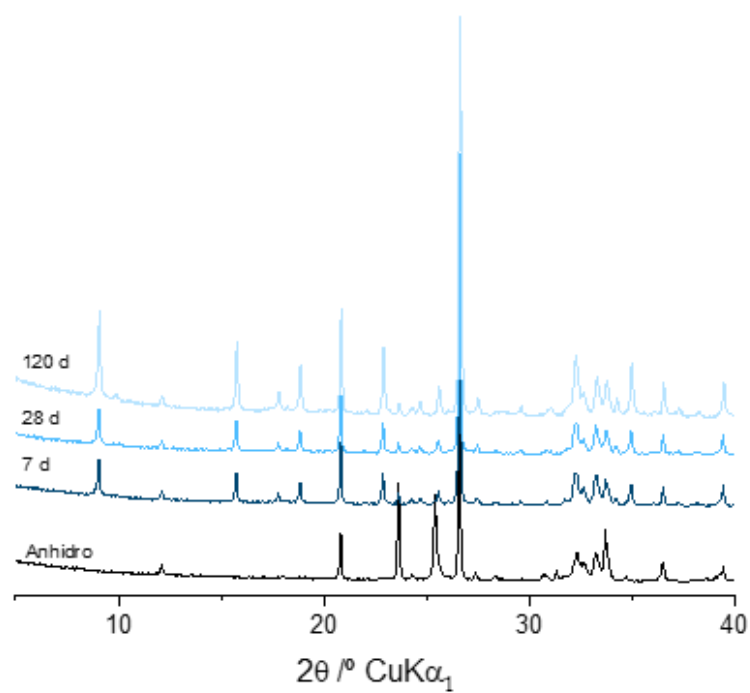


Figura 9.5 Difractogramas crudos de B-BYF_wc04_04SP.

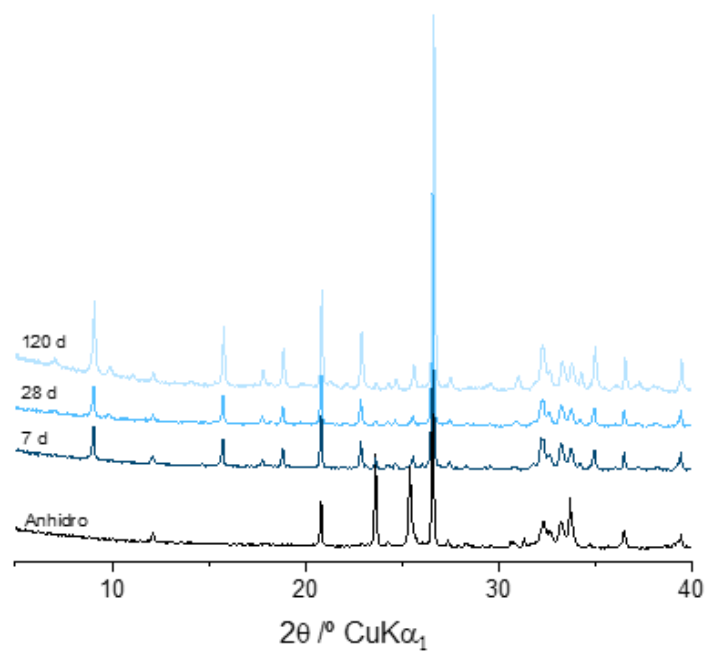


Figura 9.6 Difractogramas crudos de B-BYF_wc05_03SP.

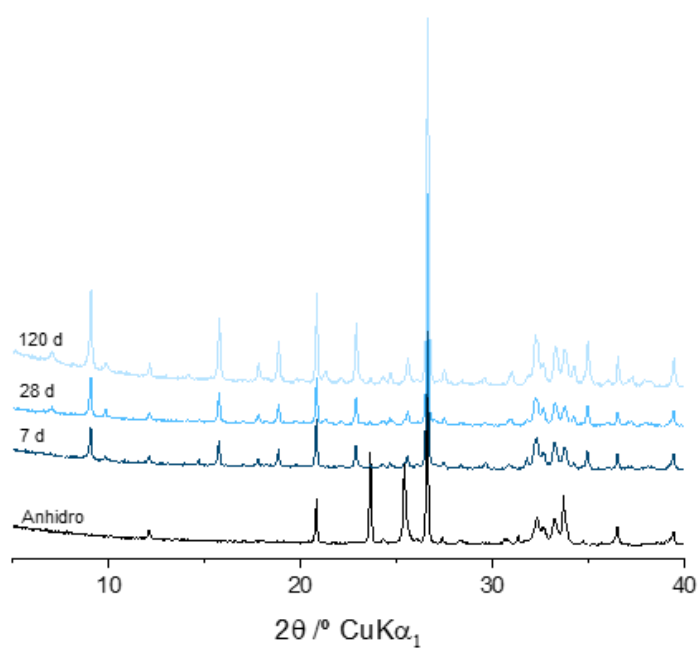


Figura 9.7. Difractogramas crudos de B-BYF_wc06.

9.2 Difractogramas analizados por el método *Rietveld* muestras BYF

En este apartado se van a mostrar los difractogramas analizados por el método *Rietveld* de las muestras ensayadas de ambas familias: St-BYF y B-BYF. Éstos fueron usados para realizar el RQFA de cada una de las muestras.

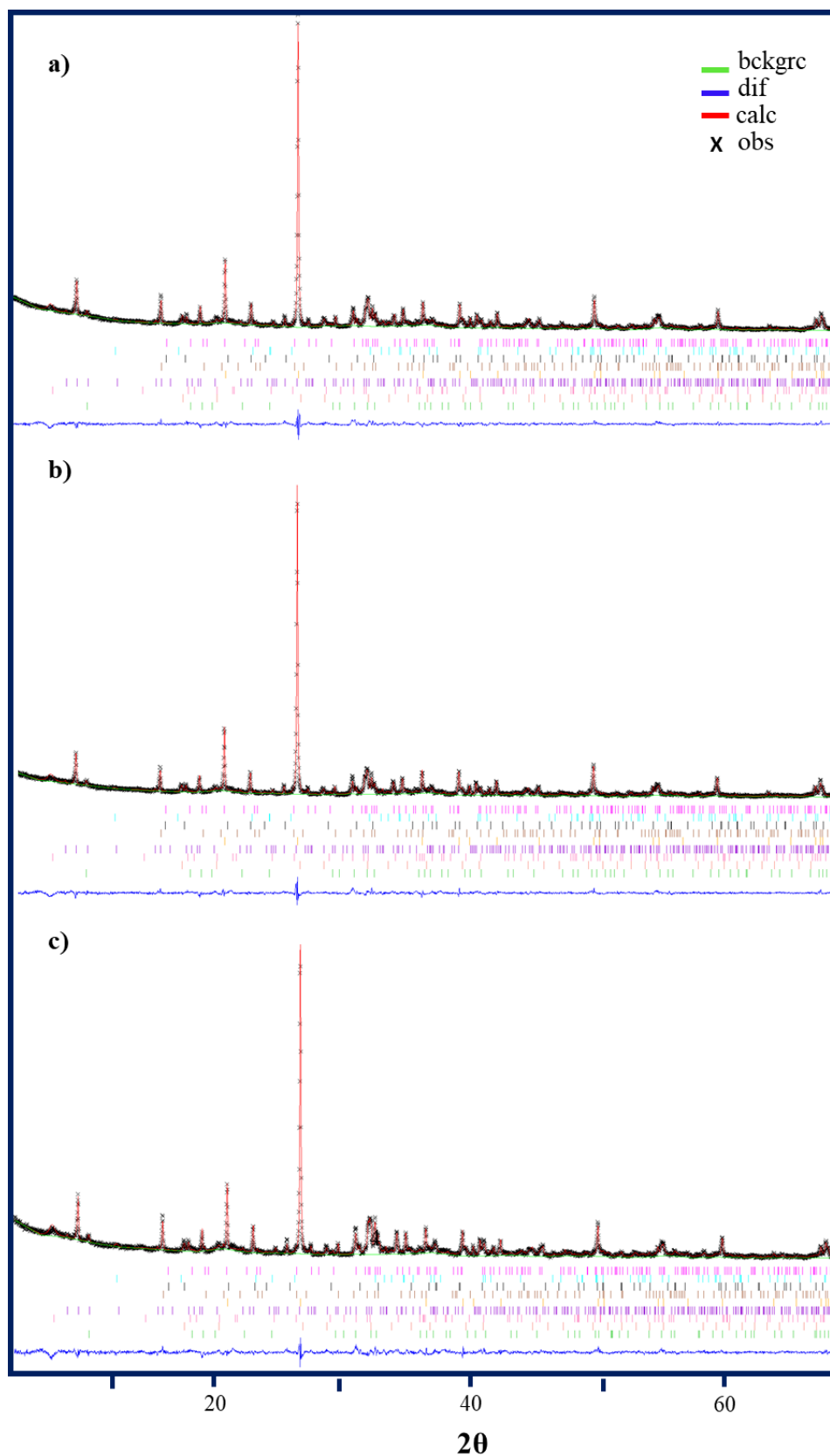


Figura 9.8. Análisis Rietveld con $\text{CuK}\alpha_1$ de la pasta St-BYF_wc04_03SP. a) distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.

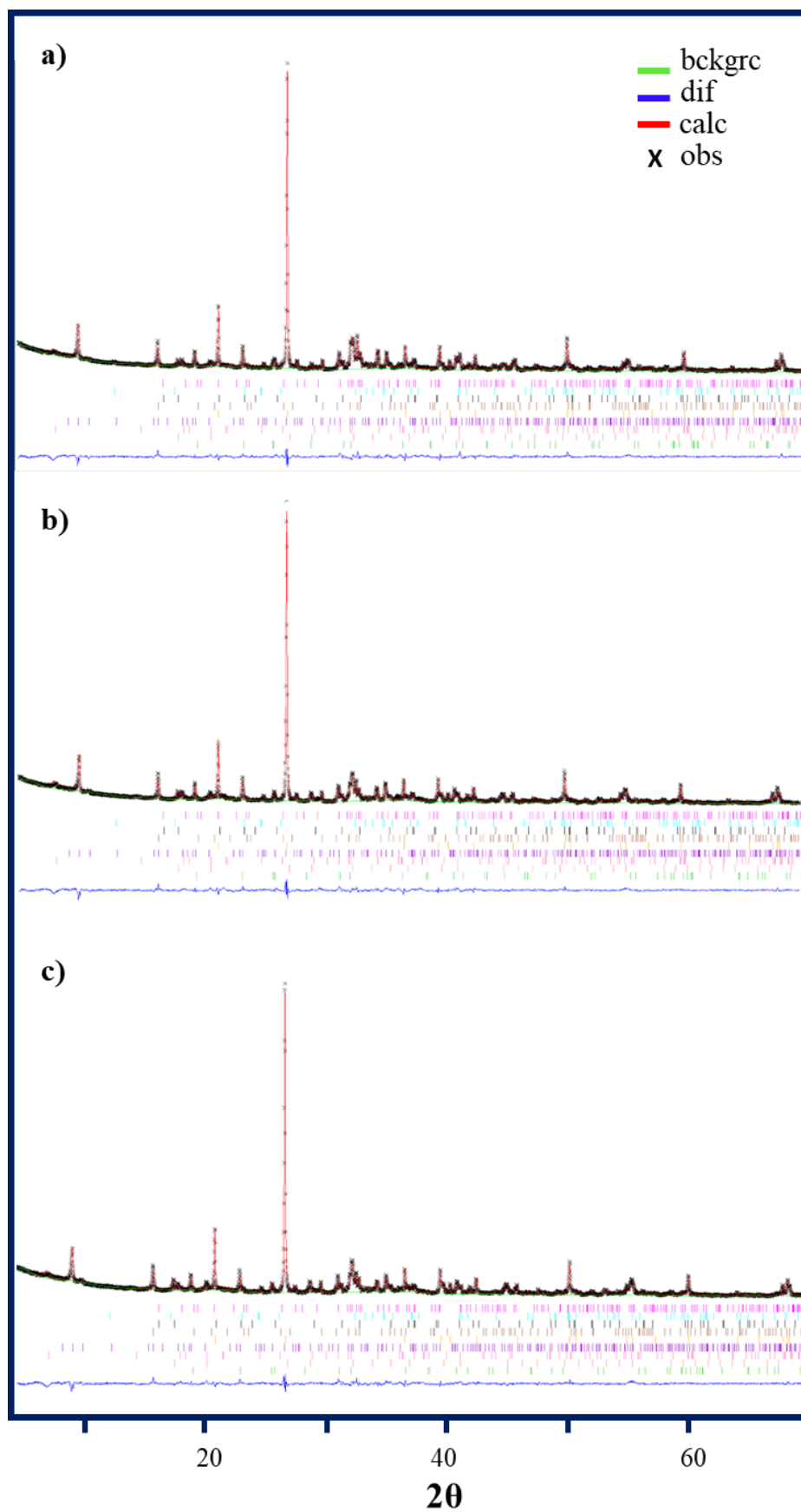


Figura 9.9. Análisis Rietveld con CuK α 1 de la pasta St-BYF_wc04_01SP_025B2O3, a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.

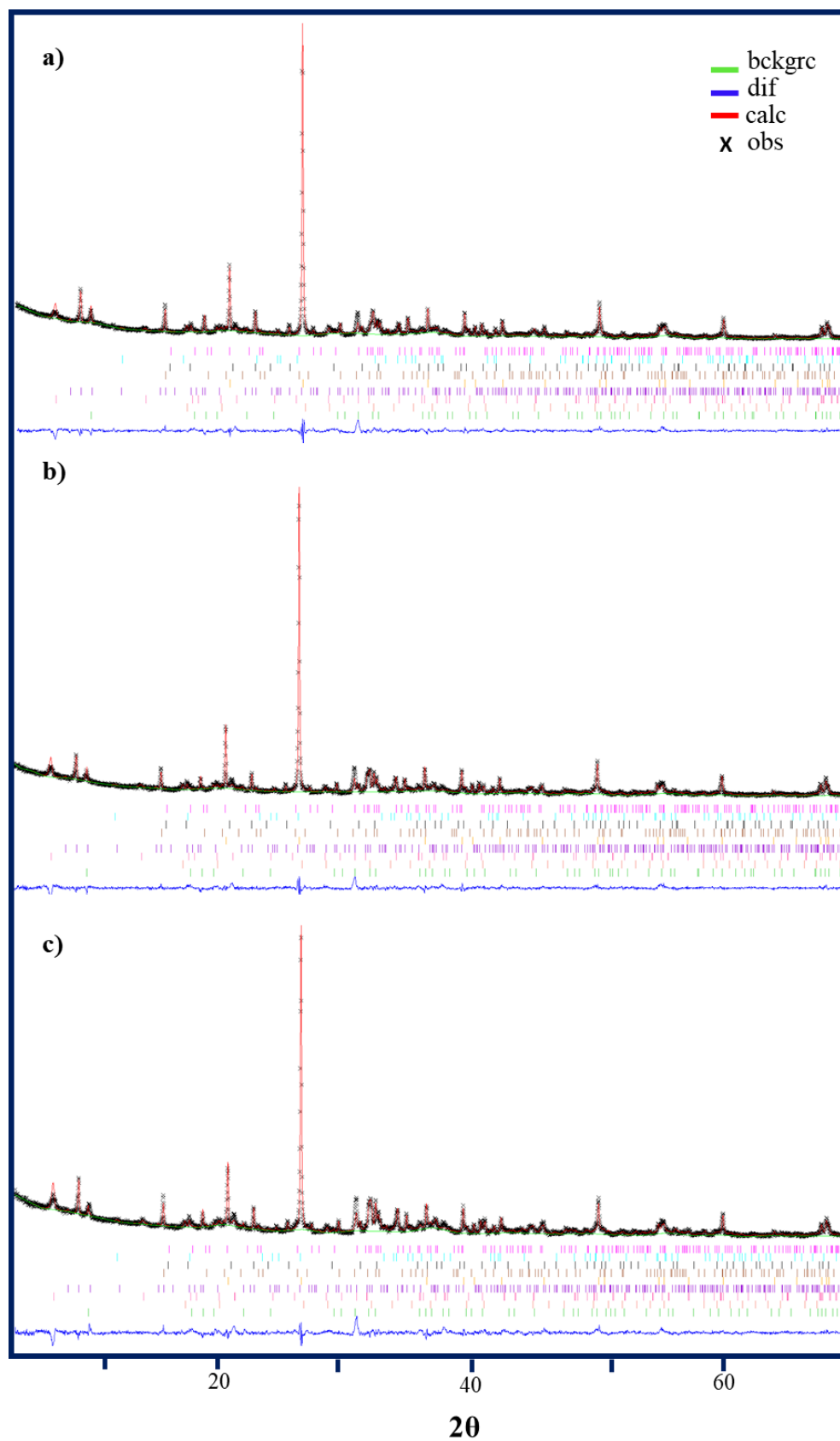


Figura 9.10. Análisis Rietveld con $\text{CuK}\alpha_1$ de la pasta St-BYF_wc05. a) distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.

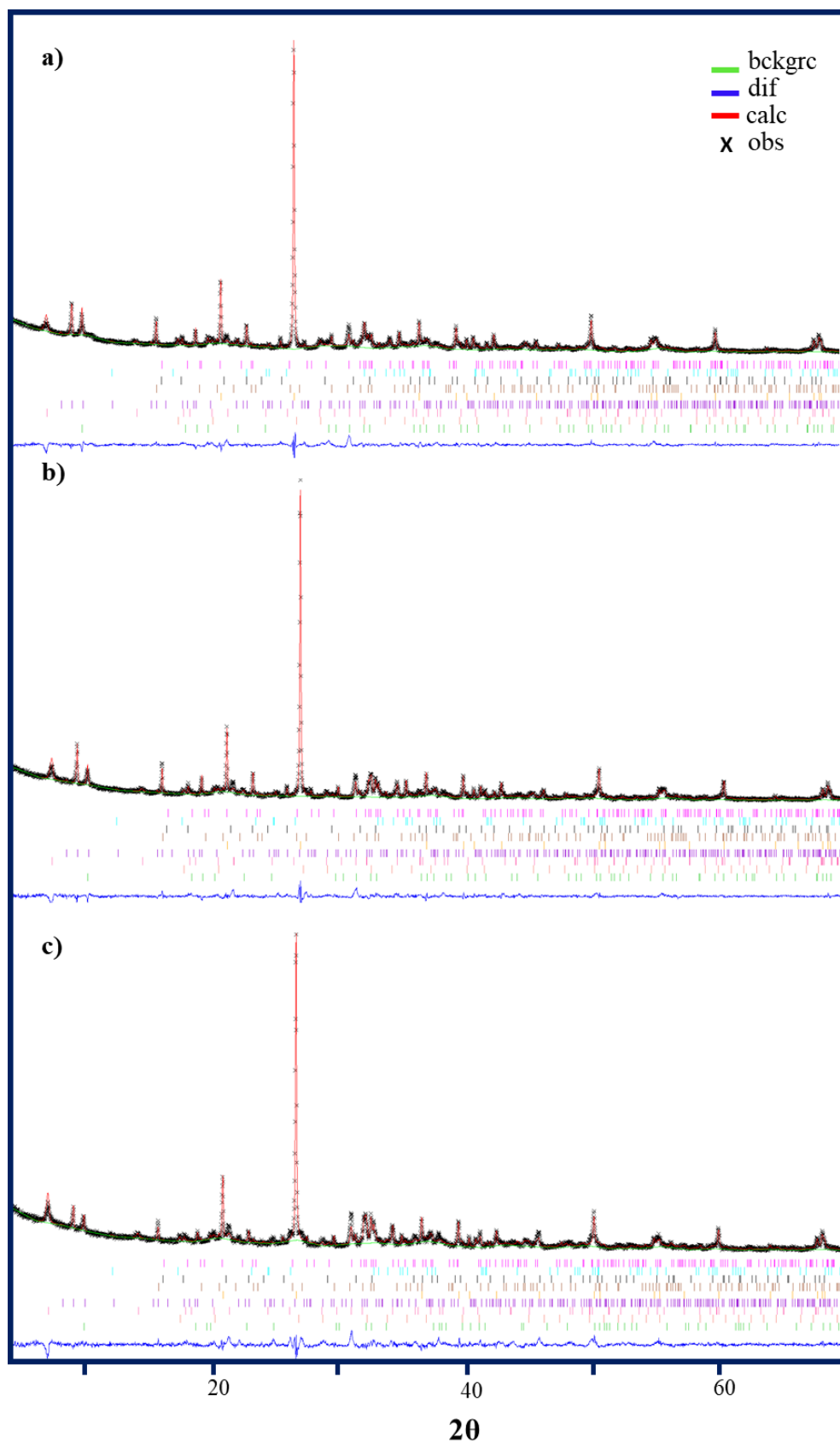


Figura 9.11. Análisis Rietveld con CuK α 1 de la pasta St-BYF_wc06. a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.

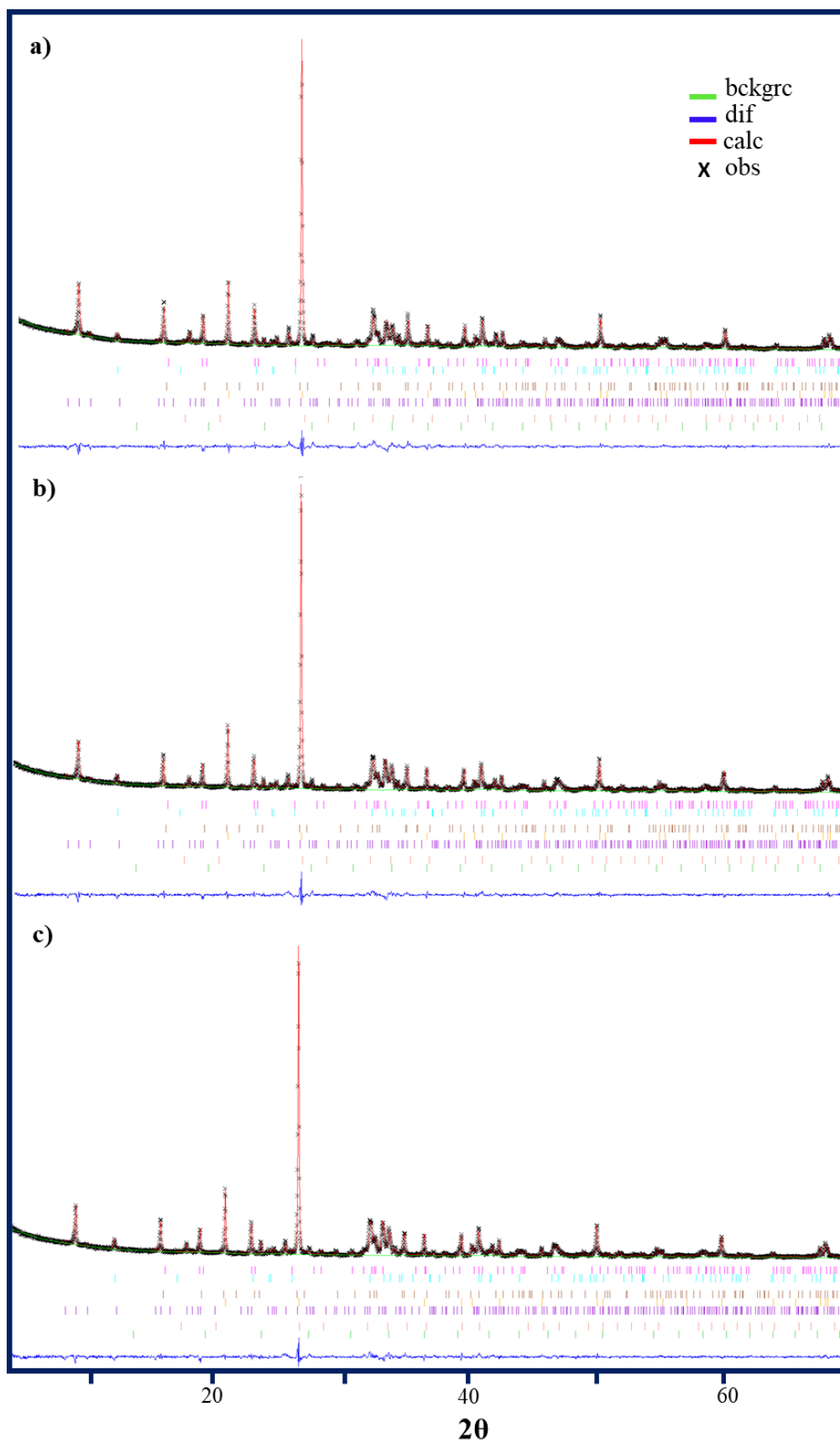


Figura 9.12. Análisis Rietveld con CuK α 1 de la pasta B-BYF_wc04_04SP. a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.

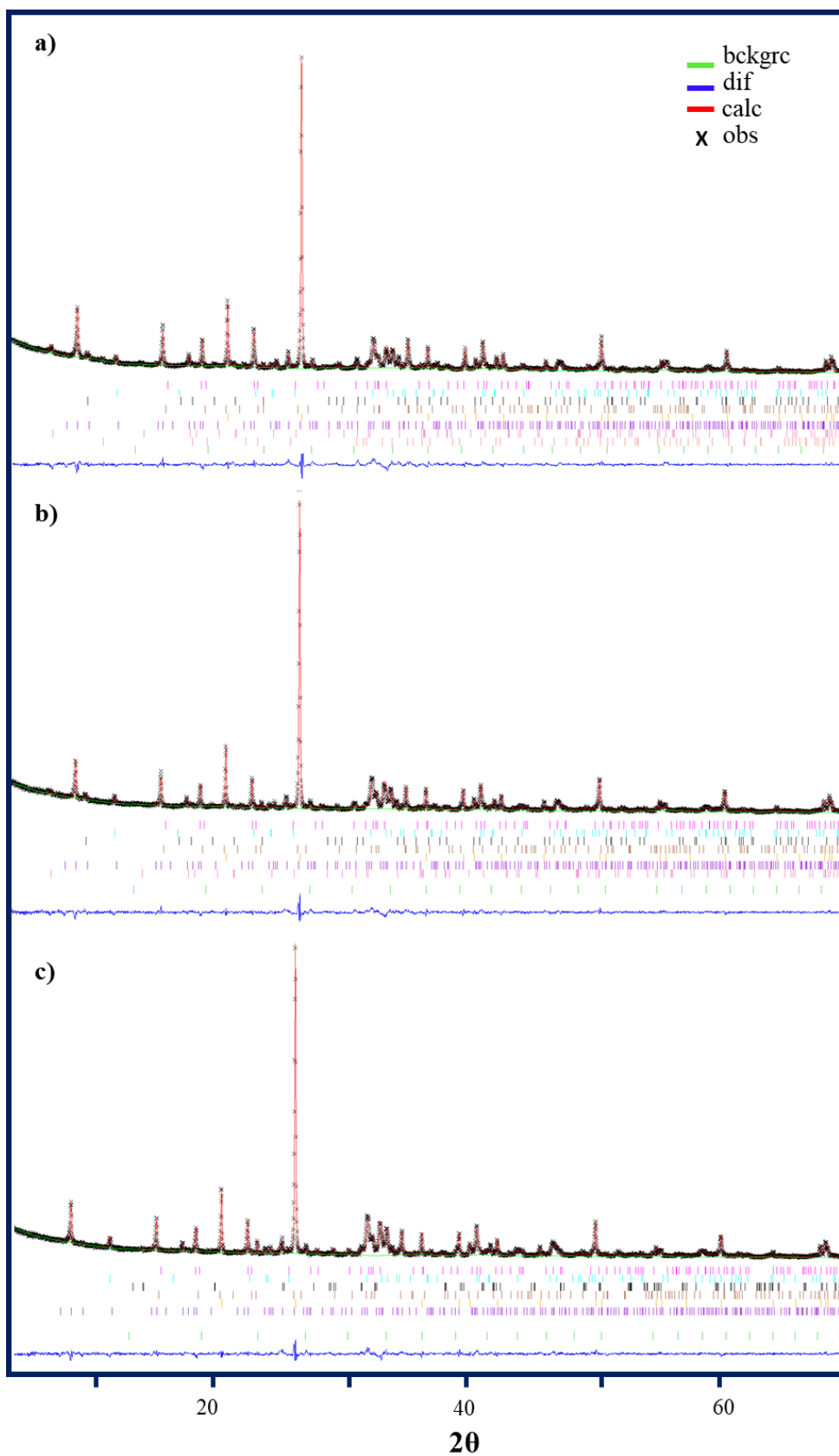


Figura 9.13. Análisis Rietveld con CuK α 1 de la pasta B-BYF_wc05_03SP. a) distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.

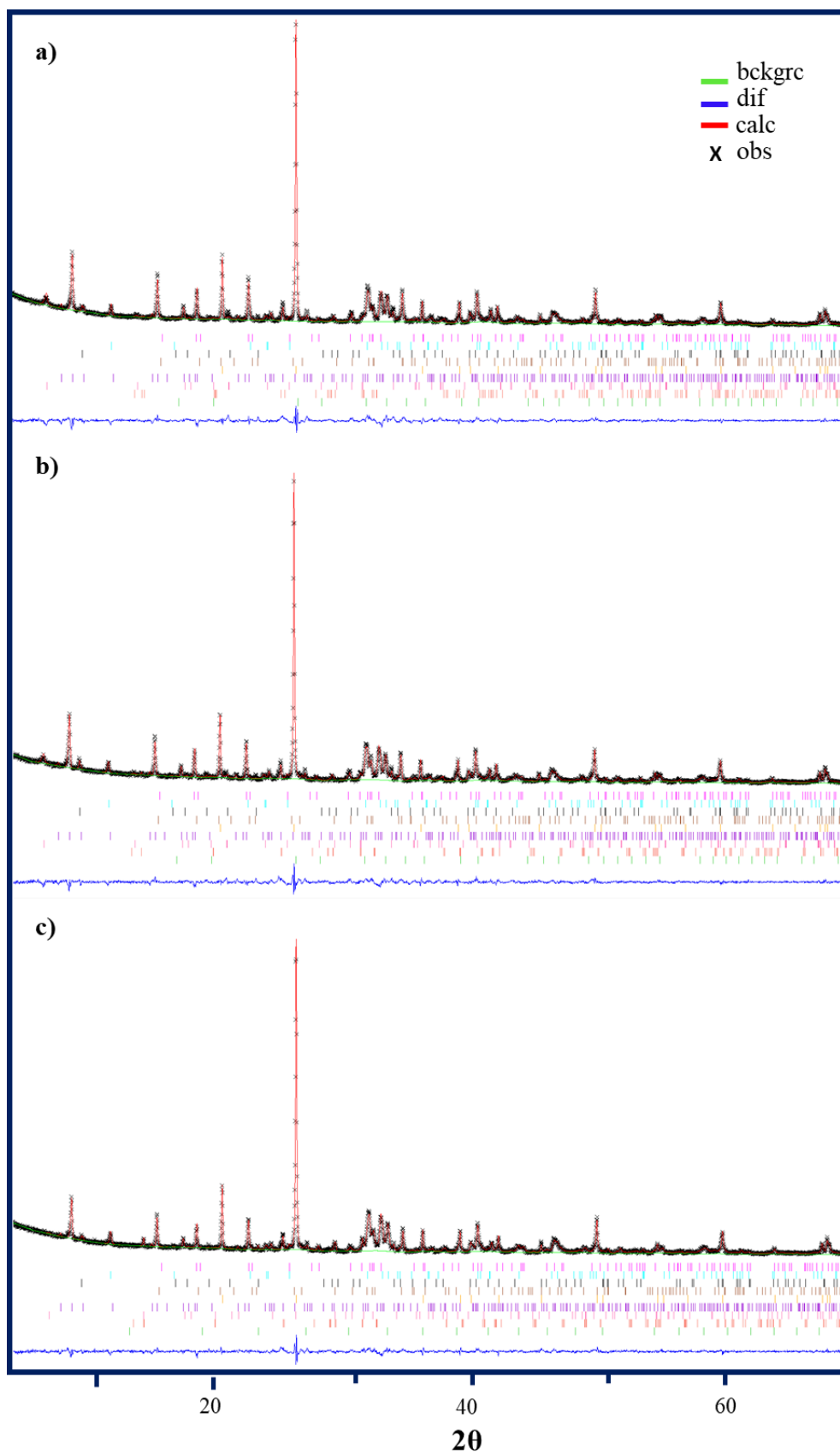


Figura 9.14. Análisis Rietveld con CuK α 1 de la pasta B-BYF_wc06. a distintas edades: a) 120 días, b) 28 días, c) 7 días.

9.3 *Hpdec* vs *One Pulse* en RMN

En este apartado se explica las diferencias entre una medida de RMN tomada con secuencia *One Pulse* o con *Hpdec*.

Para poder explicar las diferencias, es necesario explicar los fundamentos básicos de la técnica de RMN.

En términos mecanocuánticos, hay un fermión asociado a cada partícula de forma intrínseca, que es el número de espín. El espín de los electrones, S , y el espín de un núcleo, I , al ser fermiones tienen valores fraccionarios. Asociado al espín de los núcleos, que son los que resuenan en esta técnica, se distinguen otros dos números cuánticos llamados m_I —en el caso de los electrones m_s —cuyos valores tienen asociada una función de onda: alfa y beta. En la Figura 9.15 se muestran valores y las funciones asociadas al núcleo de hidrógeno, el más simple que se puede plantear en esta técnica: H^+ .

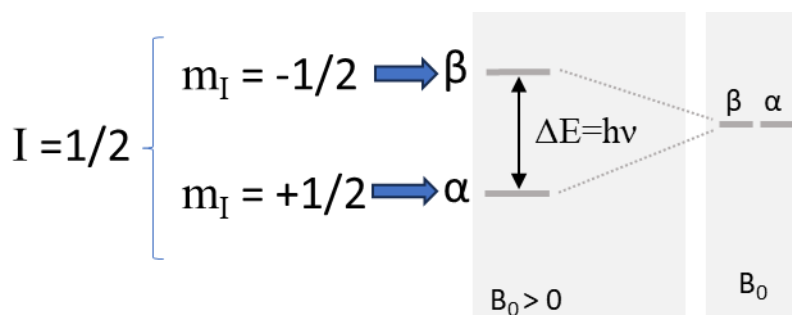


Figura 9.15. Valores del espín y funciones de onda asociados al núcleo de hidrógeno. Desdoblamiento de niveles energéticos en presencia de un campo magnético donde h es la cte de Plank y ν es la intensidad de la frecuencia de la radiación empleada. [Elaboración propia].

Los niveles energéticos asociados a un protón con espín α ó β son degenerados. Cuando se aplica un campo magnético B , los niveles energéticos discretos se desdoblan, quedando el nivel β con mayor energía que el α . El desdoblamiento de los niveles energéticos depende de la intensidad del campo magnético. Al aplicar una radiación electromagnética, cuya energía sea igual al espaciado, el protón asciende de nivel energético, pasado del α al β . La frecuencia de dicha energía pertenece a la región de las radiofrecuencias del espectro electromagnético y es cuando el núcleo ha entrado en resonancia. Se dice que se ha aplicado un pulso de radiofrecuencia. La diferencia entre la intensidad de radiofrecuencia emitida y recibida por el detector corresponde a la frecuencia absorbida por la muestra. Dichas diferencias son representadas en los llamados espectros de RMN.

Trabajar con campos magnéticos intensos aporta una ventaja a la técnica: mayor separación en el espectro de las señales asociadas a cada núcleo, es decir, mayor resolución al disminuir el solapamiento de las señales. De esta forma queda reducido el número de señales no resueltas. Debe añadirse que el campo magnético que hace entrar en resonancia a los núcleos (H) es la diferencia entre el campo magnético aplicado por el electroimán (H_0) y el generado por la densidad electrónica localizada en torno al núcleo (H_{loc}), ver Figura 9.16. De esta forma queda

determinada la intensidad de la radiofrecuencia (ν) real sufrida por el núcleo en resonancia y así la posición (ppm) de la señal en el espectro.

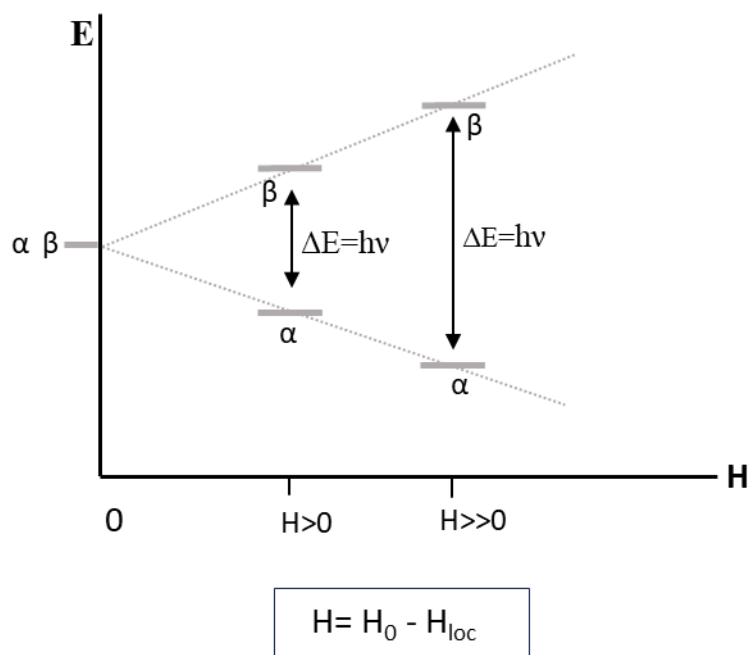


Figura 9.16. Representación del desdoblamiento de niveles energéticos sufrido por un núcleo de hidrógeno en distintos entornos electrónicos. [Elaboración propia].

El RMN de sólidos presenta una particularidad en comparación con el RMN de muestras líquidas: el sólido presenta poca movilidad de rotación y traslación, lo que da lugar a que no sean capaces de eliminar interacciones que provocan el ensanchamiento de la señal, en comparación con las señales de RMN en muestras líquidas. Para ello, se rota la muestra en un determinado ángulo con respecto al campo magnético, es el llamado ángulo mágico: 54.7° .

Para el estudio de los núcleos se suele usar o bien pulsos simples, consistentes en la aplicación de un único pulso de radiofrecuencia antes de la toma de datos, o bien, se pueden usar secuencias programadas de pulsos, donde se aplican distintos pulsos pudiendo establecer un determinado programa donde es posible variar el número y potencia de los mismos, la diferencia de tiempo entre ellos y otros parámetros, ver apartado 2.2.9 para conocer esos parámetros. Para mejorar las resoluciones de los resultados, se recurre a la aplicación de secuencias sobre la señal recibida por el equipo informático, de tal forma que según la manera en que se adquiera dicha señal, las secuencias reciben un nombre u otro. En esta Tesis, se han empleado dos secuencias:

- *H_pdec*: esta secuencia se utiliza para eliminar interacciones de los núcleos que persisten al rotar la muestra. Inicialmente la señal es emitida partiendo de un pulso de radiofrecuencia único donde se introduce la secuencia de desacople en el software de forma previa a la adquisición.
- *One pulse*. Es la toma de resultados de forma directa, es decir, sin desacople de protón a través de un pulso único.

10. Anexo III

En este anexo se encuentra toda la información relacionada con la pasta B-BYF-REF, con y sin aditivos, que no se ha querido mostrar en el capítulo 5 por hacer la lectura de esta Tesis más amena.

10.1 Tablas RQPA aplicado al estudio de las muestras en sincrotrón

Tabla 10.1. Composición mineralógica, expresada en porcentaje en peso, de la pasta B-BYF_REF durante las primeras ~24 h de hidratación mediante el RQPA, incluyendo el porcentaje en peso de fracción amorfa o fracción nanocristalina no cuantificable: ACn.

Tiempo (horas)	α_H' -C ₂ S	C ₄ A ₃ $\bar{S}$ *	C ₄ AF	C ₂ AS	C $\bar{S}$	Etringita	ACn ^{Total} @
0.0	27.2	15.8	14.7	0.4	6.4	-	6.8 ^{&} +28.6 [#]
1.5	24.5	13.3	13.9	0.3	5.2	5.8	37.1
2.1	24.6	13.1	14.0	0.3	5.1	6.4	36.5
2.6	24.5	12.9	13.9	0.3	4.8	7.1	36.5
3.1	24.6	12.7	13.9	0.3	4.8	7.8	36.0
3.7	24.5	12.4	13.9	0.2	4.6	8.3	36.0
4.2	24.6	12.3	14.0	0.2	4.5	9.0	35.4
4.7	24.5	12.0	13.9	0.2	4.4	9.6	35.4
5.3	24.3	11.8	13.8	0.2	4.2	10.2	35.4
5.8	24.5	11.5	13.9	0.2	4.0	11.0	34.8
6.3	24.4	11.1	13.9	0.0	3.9	12.0	34.8
6.9	24.5	10.6	13.8	0.0	3.6	13.2	34.2
7.4	24.2	10.0	13.7	0.0	3.3	14.4	34.2
7.9	24.1	9.4	13.7	0.0	3.0	15.5	34.2
8.5	24.2	9.1	13.8	0.0	2.8	16.5	33.6
9.0	24.1	8.5	13.8	0.0	2.6	17.3	33.6
9.5	24.0	8.1	13.7	0.0	2.4	18.0	33.6
10.1	24.2	7.8	13.8	0.0	2.3	18.9	33.0
10.6	24.1	7.5	13.7	0.0	2.1	19.5	33.0
11.1	24.1	7.1	13.7	0.0	2.0	20.0	33.0
11.7	24.3	6.9	13.8	0.0	1.9	20.8	32.4
12.9	24.2	6.1	13.7	0.0	1.5	22.0	32.4
13.5	24.1	5.9	13.7	0.0	1.5	22.4	32.4
14.0	24.0	5.6	13.7	0.0	1.4	22.8	32.4
25.0	23.6	3.2	13.4	0.0	0.7	28.6	30.6

* Dato correspondiente a la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita: c-C₄A₃ $\bar{S}$ and o-C₄A₃ $\bar{S}$.

@ Este valor corresponde a la suma del ACn y del FW.

& ACn calculado mediante un estándar interno, cuarzo, añadido a la muestra anhidra.

FW teórico para una relación w/c de 0.4.

Tabla 10.2. Composición mineralógica, expresada en porcentaje en peso, de la pasta B-BYF_TIPA durante las primeras ~24 h de hidratación mediante el RQPA, incluyendo el porcentaje en peso de fracción amorfa o fracción nanocristalina no cuantificable: ACn.

Tiempo (horas)	$\alpha\text{H}'\text{-C}_2\text{S}$	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}^*$	C_4AF	C_2AS	$\text{C}\bar{\text{S}}$	Etringita	$\text{ACn}_{\text{Total}}^{\text{@}}$
0.0	27.2	15.8	14.7	0.4	6.4	-	6.8 ^{&} +28.6 [#]
1.5	24.9	13.8	14.2	0.3	5.1	5.8	36.0
2.0	25.1	13.5	14.3	0.3	5.0	6.5	35.4
2.5	24.9	13.3	14.2	0.3	4.8	7.1	35.4
3.0	24.8	13.1	14.1	0.2	4.7	7.7	35.4
3.6	25.0	12.9	14.2	0.2	4.6	8.4	34.8
4.1	24.7	12.7	14.2	0.2	4.4	9.0	34.8
4.6	25.0	12.5	14.1	0.2	4.3	9.6	34.2
5.1	24.8	12.3	14.1	0.2	4.2	10.1	34.2
5.7	24.7	12.1	14.0	0.2	4.0	10.8	34.2
6.2	24.9	11.8	14.1	0.0	4.0	11.6	33.6
6.7	24.8	11.4	14.1	0.0	3.7	13.0	33.0
7.3	24.6	10.3	14.0	0.0	3.2	14.9	33.0
7.8	24.6	9.4	14.0	0.0	2.9	16.8	32.4
8.3	24.6	8.5	13.9	0.0	2.5	18.2	32.4
8.9	24.6	7.9	14.0	0.0	2.3	19.3	31.8
9.4	24.5	7.4	13.9	0.0	2.0	20.3	31.8
9.9	24.8	7.0	14.0	0.0	1.8	21.2	31.2
10.5	24.7	6.7	14.0	0.0	1.6	21.8	31.2
11.0	24.7	6.3	14.0	0.0	1.5	22.5	31.2
11.5	24.8	6.0	14.0	0.0	1.3	23.3	30.6
12.9	24.6	5.4	13.9	0.0	1.1	24.4	30.6
13.4	24.5	5.1	13.9	0.0	1.0	24.9	30.6
13.9	24.7	4.9	14.0	0.0	1.0	25.5	29.9
25.2	24.6	2.9	13.7	0.0	0.5	31.1	27.2

* Dato correspondiente a la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita: c-C₄A₃S̄ and o-C₄A₃S̄.

@ Este valor corresponde a la suma del ACn y del FW.

& ACn calculado mediante un estándar interno, cuarzo, añadido a la muestra anhidra.

FW teórico para una relación w/c de 0.4.

Tabla 10.3. Composición mineralógica, expresada en porcentaje en peso, de la pasta B-BYF_CaCl₂ durante las primeras ~24 h de hidratación mediante el RQPA, incluyendo el porcentaje en peso de fracción amorfa o fracción nanocristalina no cuantificable: ACn.

Tiempo (horas)	$\alpha\text{H}'\text{-C}_2\text{S}$	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}^*$	C_4AF	C_2AS	$\text{C}\bar{\text{S}}$	Etringita	$\text{ACn}_{\text{Total}}^{\text{@}}$
0.0	27.2	15.8	14.7	0.4	6.4	-	6.8 ^{&} +28.6 [#]
0.8	23.3	12.2	13.5	0.0	5.9	5.9	39.2
1.4	23.4	11.4	13.7	0.0	5.9	7.0	38.6
1.9	23.3	10.9	13.7	0.0	5.8	7.7	38.6
2.4	23.5	10.5	13.6	0.0	5.7	8.2	38.6
3.0	23.4	10.1	13.6	0.0	5.6	8.7	38.6
3.5	23.3	9.9	13.6	0.0	5.5	9.1	38.6

4.0	23.2	9.7	13.6	0.0	5.4	9.5	38.6
4.6	23.2	9.5	13.5	0.0	5.3	9.8	38.6
5.1	23.1	9.3	13.5	0.0	5.2	10.2	38.6
5.6	23.3	9.2	13.5	0.0	5.2	10.7	38.1
6.2	23.2	9.0	13.5	0.0	5.1	11.1	38.1
6.7	23.2	8.8	13.5	0.0	4.9	11.5	38.1
7.2	23.4	8.5	13.5	0.0	4.8	12.1	37.6
7.8	23.2	8.2	13.4	0.0	4.7	12.9	37.6
8.3	23.3	7.7	13.4	0.0	4.5	13.9	37.1
8.8	23.3	7.1	13.4	0.0	4.3	14.8	37.1
9.4	23.2	6.5	13.3	0.0	4.1	15.8	37.1
9.9	23.3	6.1	13.4	0.0	3.9	16.8	36.5
10.4	23.2	5.6	13.4	0.0	3.7	17.6	36.5
11.0	23.1	5.2	13.3	0.0	3.6	18.2	36.5
11.5	23.3	4.9	13.4	0.0	3.5	19.0	36.0
12.0	23.2	4.7	13.4	0.0	3.3	19.4	36.0
12.6	23.2	4.4	13.4	0.0	3.2	19.8	36.0
13.1	23.4	4.3	13.4	0.0	3.1	20.4	35.4
13.6	23.1	4.1	13.3	0.0	3.0	20.6	36.0
14.2	23.2	4.0	13.4	0.0	3.0	21.0	35.4
14.7	23.2	3.9	13.3	0.0	2.9	21.3	35.4
15.2	23.3	3.8	13.3	0.0	2.8	21.6	35.4
15.8	23.1	3.6	13.2	0.0	2.8	21.9	35.4
16.3	23.3	3.6	13.3	0.0	2.7	22.3	34.8
16.8	23.0	3.5	13.2	0.0	2.6	22.3	35.4
17.4	23.2	3.4	13.3	0.0	2.5	22.7	34.8
17.9	23.2	3.3	13.3	0.0	2.5	22.9	34.8
18.4	23.2	3.3	13.2	0.0	2.5	23.1	34.8
19.0	23.1	3.2	13.2	0.0	2.4	23.3	34.8
19.5	23.1	3.2	13.2	0.0	2.4	23.3	34.8
20.0	23.3	3.2	13.2	0.0	2.3	23.8	34.2
20.6	23.3	3.1	13.2	0.0	2.3	23.9	34.2
21.1	23.2	3.0	13.2	0.0	2.3	24.1	34.2
21.6	23.1	3.0	13.2	0.0	2.3	24.2	34.2
22.2	23.1	2.9	13.1	0.0	2.2	24.5	34.2

* Dato correspondiente a la suma de los dos polimorfos de la ye'elimita: c-C₄A₃S̄ and o-C₄A₃S̄.

@ Este valor corresponde a la suma del ACn y del FW.

& ACn calculado mediante un estándar interno, cuarzo, añadido a la muestra anhidra.

FW teórico para una relación w/c de 0.4.

10.2 Ajuste Rietveld con GSAS II

A continuación, se muestran algunos ejemplos de los ajustes realizados con GSAS II a ~ 1.5 h, ~ 10 h y ~ 22 h de las pastas B-BYF-REF, B-BYF-TIPA, B-BYF-CaCl₂ respectivamente.

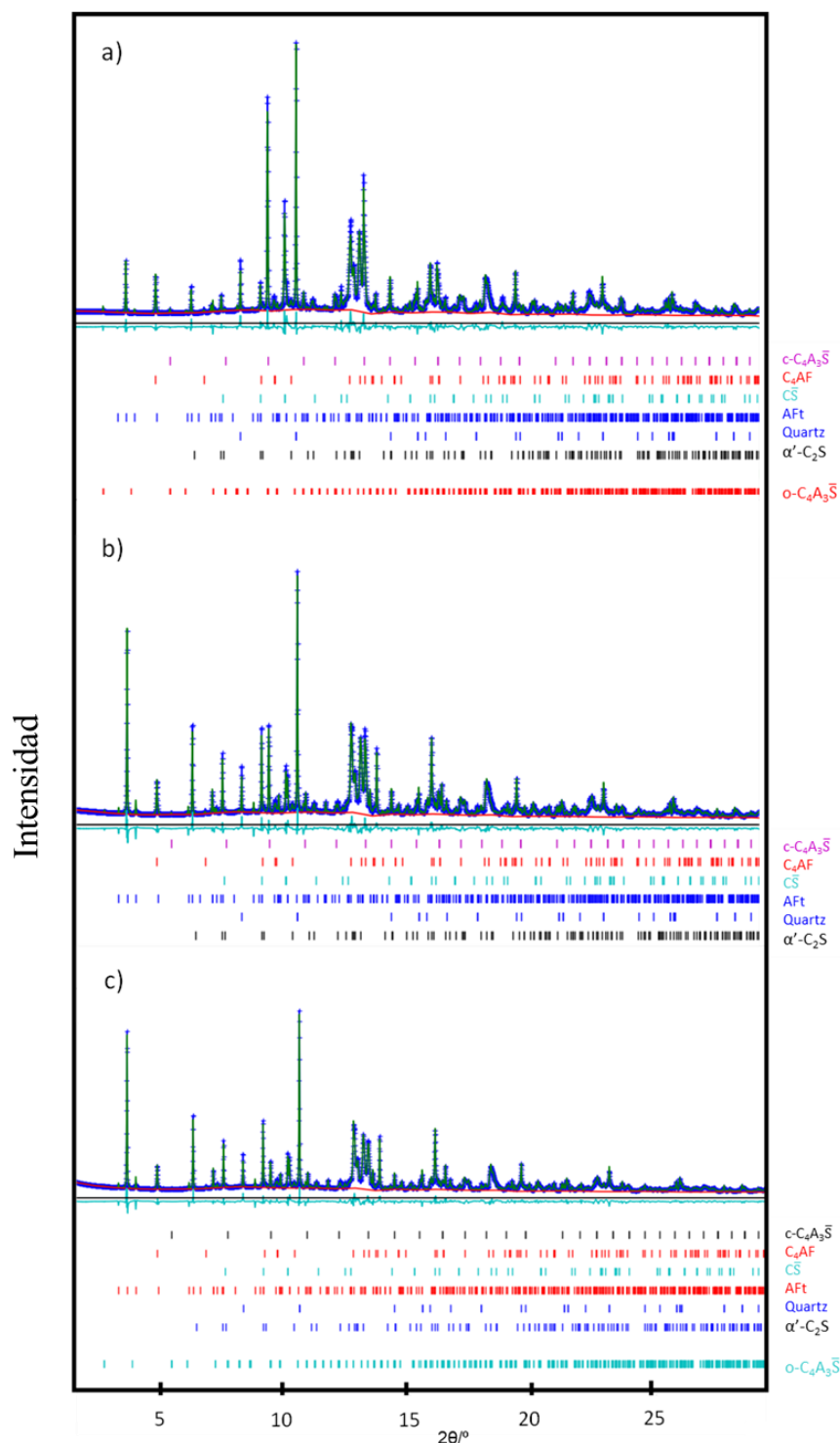


Figura 10.1. Ajuste Rietveld realizado con GSAS II a las tres pastas mediante DRXSP, $\lambda=0.62$ Å. a) B-BYF_REF a las 1.5 h b) B-BYF_TIPA a las 9.9 h, c) B-BYF-CaCl₂ a las 22.2 h. Imagen tomada del artículo dos del Anexo IV.

11. Anexo IV

En este anexo se resumen los artículos publicados que contienen los resultados más importantes de este trabajo de investigación.

11.1 Artículo 1

Effect of Boron and Water-to-Cement Ratio on the Performances of Laboratory Prepared Belite-Ye'elimitite-Ferrite (BYF) Cements

Raquel Pérez-Bravo, Alejandro Morales-Cantero, Margherita Bruscolini, Miguel A. G. Aranda, Isabel Santacruz y Angeles G. De la Torre.

<https://doi.org/10.3390/ma14174862>

Resumen

Se ha estudiado el efecto del superplastificante, el bórax y la relación agua-cemento sobre la hidratación del BYF y las resistencias mecánicas. Se han utilizado dos cementos BYF a escala de laboratorio: St-BYF (con β -C₂S y o-C₄A₃ $\bar{S}$) y B-BYF activado con bórax (con α' _H-C₂S y c-C₄A₃ $\bar{S}$) ambos con una distribución granulométrica similar. La adición de superplastificante y bórax añadido externamente a las pastas BYF se ha optimizado mediante mediciones reológicas.

Los contenidos optimizados de superplastificante (0,3, 0,4 y 0,1 % en peso para St-BYF, B-BYF y St-BYF con adición externa de 0,25 % en peso de B₂O₃), respectivamente, dan como resultado viscosidades bajas que producen morteros homogéneos. El estudio calorimétrico reveló que St-BYF es más reactivo que B-BYF, ya que los valores de calor liberado son 300-370 J/g y 190-210 J/g, respectivamente, después de 7 días de hidratación; este hecho es independiente de la relación agua-cemento. Estos hallazgos concuerdan con el mayor grado de hidratación a los 28 días de β -C₂S en St-BYF (del 45 al 60 %) que en α' _H-C₂S en B-BYF (del -20 al 30 %). La evolución del ensamblaje de fases se ha determinado mediante LXRPD junto con el método Rietveld y MAS-NMR. La formación de stratlingita se ve favorecida por el aumento de la relación w/c en ambos sistemas.

Finalmente, la optimización de las pastas frescas BYF junto con la reducción de la relación agua-cemento a 0,40 han permitido obtener morteros con resistencias a la compresión superiores a 40 MPa a los 7 días en todos los sistemas. Además, el St-BYF, en el que se añadió bórax de forma externa, alcanzó más de 70 MPa a los 28 días. La principal conclusión de este trabajo no respalda el enfoque de Lafarge de añadir boro/bórax a la mezcla cruda de los cementos BYF. Este procedimiento estabiliza el polimorfo alfa de la belita, pero su reactividad, en estos sistemas, es menor y las resistencias mecánicas asociadas también.

11.2 Artículo 2

Early hydration of belite-ye'elinite-ferrite cements: Role of admixtures

Raquel Pérez-Bravo, Alejandro Morales-Cantero, Ana Cuesta, Miguel A.G. Aranda, Isabel Santacruz, Angeles G. De la Torre

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130765>

Resumen

El estudio analiza el efecto de dos aditivos - triisopropanolamina (TIPA) y cloruro de calcio (CaCl_2) - en la hidratación temprana (primeras 24 h) de un cemento Belita-Ye'elimita-Ferrita (BYF), un material con menor huella de carbono que el cemento Portland tradicional.

Se emplearon técnicas avanzadas como difracción de rayos X con radiación sincrotrón, calorimetría, análisis térmico, RMN de ^{27}Al , reología y ensayos mecánicos.

Principales hallazgos con TIPA (0,05 % en peso de cemento) fueron: disminución de la viscosidad inicial de la pasta, mejorando así la trabajabilidad y, por otro lado, a partir de las ~7 h de hidratación, se observa que la formación de etringita (AFt) está favorecida. Finalmente se incrementan las resistencias mecánicas a 1 día en un 169 % frente a la muestra de referencia.

Por otro lado, los principales hallazgos con CaCl_2 (2 % en peso de cemento) fueron: acelerar la disolución de la ye'elimita, acortando el periodo de inducción (~6 h), formación de más etringita en etapas tempranas y un mayor contenido de fases amorfas hidratadas, sin embargo, retrasa la disolución del sulfato cálcico (anhidrita) debido al efecto del ion común. La mejora la resistencia a compresión a 1 día en un 181 % respecto a la referencia.

La reactividad de belita y ferrita: no se ven afectadas por ninguno de los aditivos en las primeras 24 h.

Conclusión: ambos aditivos potencian el desarrollo de resistencias mecánicas tempranas en cementos BYF, aunque mediante mecanismos distintos: TIPA mejora la fluidez inicial y promueve la disolución de aluminatos y sulfatos amorfos. CaCl_2 acelera la hidratación de la ye'elimita y genera rutas alternativas de formación de etringita y fases amorfas. Ésto refuerza el potencial de los cementos BYF como alternativa más sostenible al Portland, aunque se deben considerar las limitaciones del uso de cloruros por riesgo de corrosión en armaduras de acero.

11.3 Artículo 3

Reactivity of belite in calcium sulfoaluminate-based cements

Raquel Pérez-Bravo, Imane Koufany, Ana Cuesta, Eric P. Bescher, Miguel A. G. Aranda, Isabel Santacruz, Angeles G. De la Torre.

<https://doi.org/10.1007/s10973-024-13933-8>

Resumen

El comportamiento de hidratación de la fase belita en diferentes cementos no se conoce bien. La belita se hidrata muy lentamente, pero hay estudios que indican una cinética de hidratación más rápida. En este trabajo se ha investigado el comportamiento de hidratación de la fase belita en un cemento comercial de sulfoaluminato cálcico belita (BCSA). El cemento BCSA se hidrató con dos relaciones agua-cemento, 0,50 y 0,65, y a dos temperaturas, 20 y 40 °C. Se han realizado estudios de calorimetría, RMN, difracción de rayos X en polvo (XRPD) en laboratorio, análisis térmico (TA) de las pastas y cálculos de balance de masa. Los estudios calorimétricos y LXRPD mostraron que con agua suficiente para que se produzcan las reacciones de hidratación, es decir, $w/c = 0,65$, el grado de reacción de la belita es del 30 % a los 7 días y superior al 60 % a los 35 días, a 40 °C. Los estudios ^{29}Si y ^{27}Al MAS-NMR y TA confirmaron la reactividad de la belita en condiciones de agua suficiente (requisito termodinámico) y a alta temperatura (requisito cinético). Esto se demostró por la presencia de stratlingita mediante ^{27}Al MAS-NMR y TA. Finalmente, se descubrió que aproximadamente el 12 % en masa del agua añadida aparece sin estar enlazada, pero no está disponible para la progresión de las reacciones de hidratación en las condiciones experimentales estudiadas.

Bibliografía

- [1] H.F.W. Taylor, Cement chemistry, 2nd ed., Thomas Telford Pub, London, UK, 1997.
- [2] Primer borrador del Marco Mundial de la Biodiversidad Post-2020 | UNEP - UN Environment Programme, (n.d.).
<https://www.unep.org/es/resources/publicaciones/primer-borrador-del-marco-mundial-de-la-biodiversidad-post-2020> (accessed October 28, 2024).
- [3] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner, Cement and carbon emissions, Materials and Structures/Materiaux et Constructions 47 (2014) 1055–1065.
<https://doi.org/10.1617/S11527-013-0114-5/METRICS>.
- [4] Los Materiales Cerámicos - Mari, Eduardo | PDF, (n.d.).
<https://es.scribd.com/document/617449425/Los-Materiales-Ceramicos-Mari-Eduardo> (accessed November 27, 2024).
- [5] Foro Económico Mundial, El sector de cemento y hormigón puede construir un mundo positivo para la naturaleza | Foro Económico Mundial, (2024).
<https://es.weforum.org/agenda/2024/08/como-pueden-las-empresas-de-cemento-y-hormigon-contribuir-a-una-economia-positiva-para-la-naturaleza/> (accessed October 28, 2024).
- [6] Global Cemen And Concrete Association, (n.d.).
<https://gccassociation.org/concretefuture/our-path-to-net-zero/> (accessed October 28, 2024).
- [7] Heidelberg cement, Our Sustainability Commitments 2030, n.d.
www.heidelbergcement.com/en/sustainability.
- [8] Fortune recognizes Cemex for the fourth time as a company that is changing the world - Corporate Website - Cemex, (n.d.). <https://www.cemex.com/en/w/fortune-recognizes-cemex-for-the-fourth-time-as-a-company-that-is-changing-the-world> (accessed October 28, 2024).
- [9] Future in Action - Corporate Website - Cemex, (n.d.).
<https://www.cemex.com/sustainability/future-in-action> (accessed October 28, 2024).
- [10] Decarbonizing Cement Production Progress | For Construction Pros, (n.d.).
<https://www.forconstructionpros.com/concrete/article/22914548/portland-cement-association-decarbonizing-cement-production-progress> (accessed October 28, 2024).
- [11] International Energy Agency, IEA; Cement Sustainability Initiative, CSI; World Business Council for Sustainable Development, WBCSD, Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry, 2018. <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>.

- [12] K.L. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017. <https://doi.org/10.1201/b19074>.
- [13] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, S. Maity, Calcined clay limestone cements (LC3), *Cem Concr Res* 114 (2018) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.
- [14] A. Cuesta, G. Alvarez-Pinazo, S.G. Sanf  lix, I. Peral, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite, *Cem Concr Res* 63 (2014) 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.05.010>.
- [15] G. Álvarez-Pinazo, Active Sulpho-belite cements. Hydration mechanisms and mechanical properties , University of Malaga, 2015. <http://hdl.handle.net/10630/10348>.
- [16] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Hydration of belite–ye'elimite–ferrite cements with different calcium sulfate sources, *Advances in Cement Research* 28 (2016) 529–543. <https://doi.org/10.1680/JADCR.16.00030>.
- [17] M.J. McCarthy, T.D. Dyer, Pozzolanas and pozzolanic materials, in: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 2019: pp. 363–467. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00009-5>.
- [18] A. Cuesta, A. Ayuela, M.A.G. Aranda, Belite cements and their activation, *Cem Concr Res* 140 (2021) 106319. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106319>.
- [19] A. Cuesta, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, J. Sanz, A.G. De la Torre, Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants, *Cem Concr Res* 42 (2012) 598–606. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.01.006>.
- [20] C. Redondo-Soto, A. Morales-Cantero, A. Cuesta, I. Santacruz, D. Gastaldi, F. Canonico, M.A.G. Aranda, Limestone calcined clay binders based on a Belite-rich cement, *Cem Concr Res* 163 (2023) 107018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107018>.
- [21] A. Morales-Cantero, D. Vallina, A.G. De la Torre, A. Cuesta, I. Santacruz, A. Dalla-Libera, P. Borralleras, S. Dhers, P. Schwesig, O. Mazanec, M.A.G. Aranda, Enhancing fluidity and mechanical properties in Limestone Calcined Clay cements with one-third Portland clinker content, *Journal of Building Engineering* 95 (2024) 110334. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110334>.
- [22] A. Morales-Cantero, A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, O. Mazanec, P. Borralleras, K.S. Weldert, D. Gastaldi, F. Canonico, M.A.G. Aranda, C-S-H seeding activation of Portland and Belite Cements: an enlightening in situ synchrotron powder diffraction study, *Cem Concr Res* 161 (2022) 106946. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106946>.
- [23] A. Morales-Cantero, A. Cuesta, A.G. De la Torre, O. Mazanec, P. Borralleras, K.S. Weldert, D. Gastaldi, F. Canonico, M.A.G. Aranda, Portland and Belite Cement Hydration Acceleration by C-S-H Seeds with Variable w/c Ratios, *Materials* 15 (2022) 3553. <https://doi.org/10.3390/MA15103553>.

- [24] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, S. Salem, A. Ghomari, Z. Derriche, Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, *Cem Concr Res* 39 (2009) 559–565. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2009.02.004>.
- [25] T. Hanein, A.G. De la Torre, Z. Zhang, J.L. Provis, Alternative Non-Portland Binders in CEMENT AND CONCRETE: FROM THE ROMANS TO MARS, *Elements* 18 (5) (2022).
- [26] E. Gartner, H. Hirao, A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cem Concr Res* 78 (2015) 126–142. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2015.04.012>.
- [27] M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Sulfoaluminate cement, in: F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha (Eds.), *Eco-Efficient Concrete*, 2013: pp. 488–522. <https://doi.org/10.1533/9780857098993.4.488>.
- [28] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate – belite compositions, *Cem Concr Res* 31 (2001) 1881–1886.
- [29] P. Chaunsali, P. Mondal, Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015) 2617–2624. <https://doi.org/10.1111/jace.13645>.
- [30] J. Péra, J. Ambroise, New applications of calcium sulfoaluminate cement, *Cem Concr Res* 34 (2004) 671–676. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.019>.
- [31] S. Nelson, D.A. Geddes, S.A. Kearney, S. Cockburn, M. Hayes, M.J. Angus, G. Cann, J.L. Provis, Hydrate assemblage stability of calcium sulfoaluminate-belite cements with varying sulfate content, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131358>.
- [32] Q. Zhou, N.B. Milestone, M. Hayes, An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system, *J Hazard Mater* 136 (2006) 120–129. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.11.038>.
- [33] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cem Concr Res* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>.
- [34] E. Bescher, K. Vallens, J. Kim, Belitic Calcium Sulfoaluminate Cement: History, Chemistry, Performance, and Use in the United States, in: 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Ch, 2019. <https://www.iccc-online.org/archive/> (accessed March 17, 2020).
- [35] 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. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2006.02.014>.
- [36] F.W. Locher, Low energy clinker, in: 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 1986: p. subtheme 1.3, I, 57.

- [37] I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger, Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements, *Cem Concr Res* 42 (2012) 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.010>.
- [38] A.K. Chatterjee, High belite cements—Present status and future technological options: Part I, *Cem Concr Res* 26 (1996) 1213–1225. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00099-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00099-3).
- [39] G.S. Li, E. Gartner, High-belite sulfoaluminate clinker: fabrication process and binder preparation, French patent application 04-51586 (publication 2873366), 2006.
- [40] V. Morin, G. Walenta, E. Gartner, P. Termkhajornkit, I. Baco, J.M. Casabonne, Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement: Aether™, in: Á. Palomo, A. Zaragoza, J.C. López Agüí (Eds.), 13th International Congress on the Chemistry of Cements, Madrid, 2011: p. 188.
- [41] F. Bullerjahn, M. Zajac, M. Ben Haha, K.L. Scrivener, Factors influencing the hydration kinetics of ye'elimite; effect of mayenite, *Cem Concr Res* 116 (2019) 113–119. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.10.026>.
- [42] J.D.S. Andrade Neto, A.G. De la Torre, A.P. Kirchheim, Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review, *Constr Build Mater* 279 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122428>.
- [43] D. Su, Q. Li, Y. Guo, G. Yue, L. Wang, Effect of residual CaSO₄ in clinker on properties of high belite sulfoaluminate cement based on solid wastes, *Materials* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13020429>.
- [44] G. Walenta, C. Comparet, V. Morin, E. Gartner, Hydraulic binder based on sulfoaluminate clinker and minerals additions., World Patent Application WO. 2010/070215 A1., 2010.
- [45] C.W. Hargis, C.J. Muller, B. Lothenbach, F. Winnefeld, Further insights into calcium sulfoaluminate cement expansion, *Advances in Cement Research* 31 (2019) 160–177. <https://doi.org/10.1680/JADCR.18.00124/ASSET/IMAGES/SMALL/JADCR.18.00124-F10.GIF>.
- [46] G. Alvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, A.G. De la Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements, *Cem Concr Res* 42 (2012) 960–971. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.018>.
- [47] G. Alvarez-Pinazo, I. Santacruz, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, A.G. De La Torre, Hydration reactions and mechanical strength developments of iron-rich sulfobelite eco-cements, *Ind Eng Chem Res* 52 (2013) 16606–16614. <https://doi.org/10.1021/ie402484e>.
- [48] J. Ambrose, V.K. Shenbagam, J. Provis, E. Bescher, T. Hanein, Assessment of standard test procedures applied to calcium sulfoaluminate based cements, *Advances in Cement Research* 37 (2025) 125–132. <https://doi.org/10.1680/JADCR.24.00033>.

- [49] Y. Xie, C. Qian, Investigation on the equivalent strength of Portland cement and PC-CSA blends: Experimental findings and thermodynamic modelling, *Constr Build Mater* 404 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133333>.
- [50] Early-age hydration behavior of calcium sulfoaluminate (CSA) cement/ordinary Portland cement-blended ultra-high performance concrete | Enhanced Reader, (n.d.).
- [51] Hydration characteristics of calcium sulfoaluminate (CSA) cement/portland cement blended pastes | Enhanced Reader, (n.d.).
- [52] S. Sahu, J. Majling, Phase compatibility in the system $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ referred to sulphoaluminate belite cement clinker, *Cem Concr Res* 23 (1993) 1331–1339.
- [53] M. García-Maté, A.G. De la Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash, *Cem Concr Res* 54 (2013) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.010>.
- [54] H. Tayyab Adnan, A. Kienzle, R.J. Thomas, Engineering properties and setting time of belitic calcium sulfoaluminate (BCSA) cement concrete, *Constr Build Mater* 352 (2022) 128979. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128979>.
- [55] N.B. Petersen, A. Bastola, P. Akula, J. Rushing, Physicochemical kinetics of rapid soil stabilization using calcium sulfoaluminate-based cements, *CEMENT* 19 (2025) 100134. <https://doi.org/10.1016/J.CEMENT.2025.100134>.
- [56] L. Lu, Y. Liu, Q. Luo, J. Wang, P. Yi, X. Xie, F. Xing, Investigation into the effect of sulfoaluminate cement on compressive strength and impermeability of Portland cement with alkali-free accelerator at low temperatures, *Journal of Building Engineering* 101 (2025) 111948. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2025.111948>.
- [57] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements, *Cem Concr Res* 84 (2016) 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>.
- [58] C. Kothari, N. Garg, Phase quantification of anhydrous CSA cements: a combined X-ray diffraction and Raman imaging approach, *Advances in Cement Research* 37 (2025) 89–100. <https://doi.org/10.1680/JADCR.23.00238>.
- [59] T.A. H., A. Kienzle, R.J. Thomas, Engineering properties and setting time of belitic calcium sulfoaluminate (BCSA) cement concrete, *Constr Build Mater* 352 (2022) 128979. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128979>.
- [60] M. Marroccoli, A. Telesca, B. Lothenbach, F. Winnefeld, Synthesis and properties of a belite–calcium sulfoaluminate cement obtained using only waste materials, *Advances in Cement Research* 37 (2025) 78–88. <https://doi.org/10.1680/JADCR.24.00005>.
- [61] W.G. Mumme, R.J. Hill, G. Bushnell-Wye, 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* 169 (1995) 35–68.
- [62] A.G. De la Torre, Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld, Universidad de Málaga, 2003.
- [63] M. Laanaiya, A. Bouibes, A. Zaoui, Structural stability of belite sulfoaluminate clinkering polymorphs, *Solid State Ion* 365 (2021) 115641. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2021.115641>.
- [64] T.M. EL-Sokkary, K.A. Khalil, I.A. Ahmed, Preparation of β -dicalcium silicate (β -C2S) and calcium sulfoaluminate ($C_4A_3S^-$) phases using non-traditional nano-materials, *HBRC Journal* 8 (2012) 91–98. <https://doi.org/10.1016/J.HBRCJ.2012.09.004>.
- [65] I.M. Pritts, K.E. Daugherty, The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β -C2S, *Cem Concr Res* 6 (1976) 783–795. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90008-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90008-9).
- [66] P. Fierens, J. Tirlocq, Nature and concentration effect of stabilizing elements of beta-dicalcium silicate on its hydration rate, *Cem Concr Res* 13 (1983) 267–276. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90110-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90110-2).
- [67] B. Ziemer, B. Altrichter, V. Jesenak, Effect of SO_3 on formation and hydraulic reactivity of belite, *Cem Concr Res* 14 (1984) 686–692. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90032-2).
- [68] M.Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, J. Rogez, R. Castanet, Elaboration and thermal study of iron–phosphorus-substituted dicalcium silicate phase, *Cem Concr Res* 34 (2004) 1873–1879. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.01.030>.
- [69] A. Cuesta, M.A.G. Aranda, J. Sanz, A.G. De la Torre, E.R. Losilla, Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium, *Dalton Transactions* 43 (2014) 2176–2182. <https://doi.org/10.1039/c3dt52194j>.
- [70] F. Sun, X. Pang, J. Wei, J. Zeng, J. Niu, Synthesis of alite, belite and ferrite in both monophase and polyphase states and their hydration behavior, *Journal of Materials Research and Technology* 25 (2023) 3901–3916. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2023.06.151>.
- [71] A. Klein, Calcium aluminosulfate and expansive cement containing same, United States Patent Office 58 (1963) 155–526.
- [72] H. Pöllmann, Cementitious Materials: Composition, Properties, Application, *Cementitious Materials: Composition, Properties, Application* (2017). <https://doi.org/10.1515/9783110473728/HTML>.
- [73] I. Pajares, A.G. De la Torre, S. Martínez-Ramírez, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, M.A.G. Aranda, Quantitative analysis of mineralized white Portland clinkers: The structure of Fluorellestadite, *Powder Diffr* 17 (2002). <https://doi.org/10.1154/1.1505045>.

- [74] F. Bullerjahn, D. Schmitt, M. Ben Haha, Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker, *Cem Concr Res* 59 (2014) 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.004>.
- [75] G. Alvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, S.G. Sanfélix, F. Fauth, M.A.G. Aranda, A.G. De La Torre, In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction, *Cem Concr Res* 56 (2014) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.009>.
- [76] M.T. Pedersen, F. Jensen, J. Skibsted, Structural Investigation of Ye'elimita, $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$, by ^{27}Al MAS and MQMAS NMR at Different Magnetic Fields, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 12077–12089. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02497>.
- [77] N. Prieto-Taboada, A. Larrañaga, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M.A. Olazabal, J.M. Madariaga, The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system compounds, *Microchemical Journal* 122 (2015) 102–109. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2015.04.010>.
- [78] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem Concr Res* 40 (2010) 1239–1247. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609002294> (accessed October 7, 2019).
- [79] A.E. Moore, H.F.W. Taylor, Crystal structure of ettringite, *Urn:Issn:0567-7408* 26 (1970) 386–393. <https://doi.org/10.1107/S0567740870002443>.
- [80] J. Chang, T. Zeng, J. Li, Influence of iron substitution on the microstructure and properties of ettringite in calcium sulfoaluminate cement: A comprehensive study on the $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Al})$ ratios, *Journal of Building Engineering* 86 (2024) 108855. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2024.108855>.
- [81] R. Komatsu, N. Mizukoshi, K. Makida, K. Tsukamoto, In-situ observation of ettringite crystals, *J Cryst Growth* 311 (2009) 1005–1008. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2008.09.124>.
- [82] A.M. Cody, H. Lee, R.D. Cody, P.G. Spry, The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, *Cem Concr Res* 34 (2004) 869–881. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2003.10.023>.
- [83] B. Chen, K. Johannes, L. Ratel, M. Horgnies, V. Morin, F. Kuznik, Investigation on ettringite as a low-cost high-density thermochemical heat storage material: Thermodynamics and kinetics, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 221 (2021) 110877. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2020.110877>.

- [84] A.J.M. Cuberos, Caracterización de cementos belíticos de sulfoaluminato de calcio, Universidad de Málaga, 2011.
- [85] P.M. Carmona-Quiroga, M.T. Blanco-Varela, Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.05.021>.
- [86] J.F. Su, X.Y. Wang, H. Dong, Influence of temperature on the deformation behaviors of melamine-formaldehyde microcapsules containing phase change material, *Mater Lett* 84 (2012) 158–161. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.074>.
- [87] J. Bizzozero, C. Gosselin, K.L. Scrivener, Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, *Cem Concr Res* 56 (2014) 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>.
- [88] S. Afflerbach, C. Pritzel, P. Hartwich, M.S. Killian, W. Krumm, Effects of thermal treatment on the mechanical properties, microstructure and phase composition of an Ettringite rich cement, *CEMENT* 11 (2023) 100058. <https://doi.org/10.1016/J.CEMENT.2023.100058>.
- [89] M.C. Martín-Sedeño, A.J.M. Cuberos, A.G. De la Torre, G. Alvarez-Pinazo, L.M. Ordóñez, M. Gateshki, M.A.G. Aranda, Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration, *Cem Concr Res* 40 (2010) 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.003>.
- [90] Mineral Structuers: Garnet, (n.d.). <https://web.archive.org/web/20070116233247/http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/garnet.html> (accessed December 20, 2024).
- [91] P. Adhikari, C.C. Dharmawardhana, W.Y. Ching, Structure and properties of hydrogrossular mineral series, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 4317–4330. <https://doi.org/10.1111/jace.14970>.
- [92] P. Pena, J.M. Rivas Mercury, A.H. de Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, J. Sanz, Solid-state ²⁷Al and ²⁹Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures, *J Solid State Chem* 181 (2008) 1744–1752. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.026>.
- [93] W. Shoude, C. Cheng, L. Lingchao, C. Xin, Effects of slag and limestone powder on the hydration and hardening process of alite-barium calcium sulphoaluminate cement, *Constr Build Mater* 35 (2012) 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.03.004>.
- [94] D. Londono-Zuluaga, J.I. Tobón, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, A.G. De la Torre, Influence of fly ash blending on hydration and physical behavior of belite–alite–ye’elimita cements, *Mater Struct* 51 (2018) 128. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1246-4>.
- [95] A.M. Abbass, M.A. Elrahman, P. Sikora, J. Strzałkowski, D. Stephan, H.A. Abdel-Gawwad, From dolomite waste to katoite-based binder: Synthesis, performance and characterization, *Journal of Building Engineering* 75 (2023) 106971. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2023.106971>.

- [96] D. Marchon, S. Kawashima, H. Bessaies-Bey, S. Mantellato, S. Ng, Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry, *Cem Concr Res* 112 (2018) 96–110. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.05.014>.
- [97] R. Snellings, Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials, *RILEM Technical Letters* 1 (2016) 50–55. <https://doi.org/10.21809/RILEMTECHLETT.2016.12>.
- [98] J. Cheung, L. Roberts, J. Liu, Admixtures and sustainability, *Cem Concr Res* 114 (2018) 79–89. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.04.011>.
- [99] C.R. Wilding, A. Walter, D.D. Double, A CLASSIFICATION OF INORGANIC AND ORGANIC ADMIXTURES BY CONDUCTION CALORIMETRY, *Cem Concr Res* 14 (1984) 185–194.
- [100] I. Jawed, J. Skalny, Alkalies in cement: A review, *Cem Concr Res* 8 (1978) 37–51. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90056-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90056-X).
- [101] E.A. Kishar, D.A. Ahmed, M.R. Mohammed, R. Noury, Effect of calcium chloride on the hydration characteristics of ground clay bricks cement pastes, *Beni Suef Univ J Basic Appl Sci* 2 (2013) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2013.09.003>.
- [102] Z. Shi, C. Shi, H. Liu, P. Li, Effects of triisopropanol amine, sodium chloride and limestone on the compressive strength and hydration of Portland cement, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.030>.
- [103] T. Dorn, O. Blask, D. Stephan, Acceleration of cement hydration – A review of the working mechanisms, effects on setting time, and compressive strength development of accelerating admixtures, *Constr Build Mater* 323 (2022) 126554. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126554>.
- [104] B.E.I. Abdelrazig, D.G. Bonner, D. V. Nowell, J.M. Dransfield, P.J. Egan, The solution chemistry and early hydration of ordinary portland cement pastes with and without admixtures, *Thermochim Acta* 340–341 (1999) 417–430. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00286-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00286-5).
- [105] T. Wise, V.S. Ramachandran, G.M. Polomark, thermochimica acta ELSEVIER The effect of thiocyanates on the hydration of portland cement at low temperatures, *Thermochim Acta* 264 (1995) 171.
- [106] K. Hoang, H. Justnes, M. Geiker, Early age strength increase of fly ash blended cement by a ternary hardening accelerating admixture, *Cem Concr Res* 81 (2016) 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.004>.
- [107] J. Chen, J. Jia, M. Zhu, L. Zhang, Advances of alkanolamine in hydration of Portland cement, *Mater Today Commun* 37 (2023) 107129. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.107129>.

- [108] Z. Lu, X. Kong, D. Jansen, C. Zhang, J. Wang, X. Pang, J. Yin, Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine, *Cem Concr Res* 132 (2020) 106041. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106041>.
- [109] T. Hirsch, Z. Lu, D. Stephan, Effect of different sulphate carriers on Portland cement hydration in the presence of triethanolamine, *Constr Build Mater* 294 (2021) 123528. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123528>.
- [110] I. Aiad, A.A. Mohammed, S.A. Abo-El-Enein, Rheological properties of cement pastes admixed with some alkanolamines, *Cem Concr Res* 33 (2003) 9–13. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00911-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00911-0).
- [111] T. Duvallet, Y. Zhou, K. Henke, T. Andrew, Effects of ferrite concentration on synthesis, hydration and mechanical properties of alite-calcium sulfoaluminate-ferrite cements, *J Sustain Cem Based Mater* (2015) 1–26. <https://doi.org/10.1080/21650373.2015.1077753>.
- [112] J. Han, K. Wang, J. Shi, Y. Wang, Mechanism of triethanolamine on Portland cement hydration process and microstructure characteristics, *Constr Build Mater* 93 (2015) 457–462. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.06.018>.
- [113] Z. Xu, W. Li, J. Sun, Y. Hu, K. Xu, S. Ma, X. Shen, Research on cement hydration and hardening with different alkanolamines, *Constr Build Mater* 141 (2017) 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.010>.
- [114] E. Gartner, D. Myers, Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 1521–1530. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03934.x>.
- [115] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva, Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, *Cem Concr Res* 41 (2011) 1289–1309. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2011.03.005>.
- [116] L. Gonzalez-Panicello, M. Palacios, Influence of DEIPA and TIPA on the hydration and microstructure of model cements, *Journal of Building Engineering* 82 (2024) 108242. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2023.108242>.
- [117] K.L. Scrivener, A. Nonat, Hydration of cementitious materials, present and future, *Cem Concr Res* 41 (2011) 651–665. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2011.03.026>.
- [118] G. Li, J. Zhang, Z. Song, C. Shi, A. Zhang, Improvement of workability and early strength of calcium sulphoaluminate cement at various temperature by chemical admixtures, *Constr Build Mater* 160 (2018) 427–439. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.11.076>.
- [119] V.H. Dodson, *Concrete Admixtures*, (n.d.).
- [120] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F.P. Glasser, Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, *Cem Concr Res* 40 (2010) 1009–1022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.002>.

- [121] N. Shanahan, A. Sedaghat, A. Zayed, Effect of cement mineralogy on the effectiveness of chloride-based accelerator, *Cem Concr Compos* 73 (2016) 226–234. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2016.07.015>.
- [122] H. Huang, Q. Wang, X. Li, H. Zhou, C. hui Yang, X. dong Shen, Sulfate adjustment for cement with triisopropanolamine: Mechanism of early strength enhancement, *Constr Build Mater* 182 (2018) 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.123>.
- [123] Z. Xu, W. Li, J. Sun, Y. Hu, K. Xu, S. Ma, X. Shen, Hydration of Portland cement with alkanolamines by thermal analysis, *J Therm Anal Calorim* 131 (2018) 37–47. <https://doi.org/10.1007/S10973-017-6271-Y/METRICS>.
- [124] J. Wang, L. Chang, D. Yue, Y. Zhou, H. Liu, Y. Wang, S. Yang, S. Cui, Effect of chelating solubilization via different alkanolamines on the dissolution properties of steel slag, *J Clean Prod* 365 (2022) 132824. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.132824>.
- [125] M. Bishop, A.R. Barron, Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Lignosulfonate: Analytical and Spectroscopic Study, *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 7042–7049. <https://doi.org/10.1021/IE060806T>.
- [126] C.R. Wilding, A. Walter, D.D. Double, A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry, *Cem Concr Res* 14 (1984) 185–194. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90103-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90103-0).
- [127] R. Belhadi, A. Govin, P. Grosseau, Influence of polycarboxylate superplasticizer, citric acid and their combination on the hydration and workability of calcium sulfoaluminate cement, *Cem Concr Res* 147 (2021) 106513. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2021.106513>.
- [128] L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, The ternary system Portland cement–calcium sulfoaluminate clinker–anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties, *Cem Concr Compos* 32 (2010) 497–507. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2010.03.010>.
- [129] A.M. Cody, H. Lee, R.D. Cody, P.G. Spry, The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.023>.
- [130] R.E. Guidone, X. Gaona, F. Winnefeld, M. Altmaier, H. Geckeis, B. Lothenbach, Citrate sorption on cement hydrates, *Cem Concr Res* 178 (2024) 107404. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107404>.
- [131] L.E. Burris, K.E. Kurtis, Influence of set retarding admixtures on calcium sulfoaluminate cement hydration and property development, *Cem Concr Res* 104 (2018) 105–113. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.11.005>.
- [132] G. Möschner, B. Lothenbach, R. Figi, R. Kretzschmar, Influence of citric acid on the hydration of Portland cement, *Cem Concr Res* 39 (2009) 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.005>.

- [133] N.B. Singh, A.K. Singh, P. Singh, EFFECT OF CITRIC ACID ON THE HYDRATION OF PORTLAND CEMENT, *Cem Concr Res* 16 (1986) 911–920. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90015-3).
- [134] L.C. Königsberger, E. Königsberger, P.M. May, G.T. Hefter, Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma, *J Inorg Biochem* 78 (2000) 175–184. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00222-6](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00222-6).
- [135] S. V Golubev, O.S. Pokrovsky, Experimental study of the effect of organic ligands on diopside dissolution kinetics, (2006). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.08.004>.
- [136] S. Smillie, F.P. Glasser, Reaction of EDTA, oxalic acid and citric acid with Portland cement, *Advances in Cement Research* 11 (1999) 97–101. <https://doi.org/10.1680/ADCR.1999.11.2.97>.
- [137] L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Le Saoût, C.J. Müller, C. Famy, Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-calcium sulphate binders, *Cem Concr Compos* 33 (2011) 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.005>.
- [138] F.R. Venema, J.A. Peters, H. Van Bekkum, Multinuclear magnetic resonance study of the coordination aluminium(III) with tartaric acid in aqueous solution, *Inorganica Chim Acta* 191 (1992) 261–270.
- [139] N.L. Thomas, J.D. Birchall, THE RETARDING ACTION OF SUGARS ON CEMENT HYDRATION, *Cem Concr Res* 13 (1983) 830–842.
- [140] Borax Anhydrous - Sodium tetraborate, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/substance/boraxanhydrous201221330434> (accessed January 29, 2025).
- [141] F. Bullerjahn, M. Zajac, J. Skocek, M. Ben Haha, The role of boron during the early hydration of belite ye'elite ferrite cements, *Constr Build Mater* 215 (2019) 252–263. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.04.176>.
- [142] C. Cau, D. Coumes, M. Dhoury, J.-B. Champenois, C. Mercier, D. Damidot, Combined effects of lithium and borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.006>.
- [143] T. Lee, J. Lee, H. Choi, Effects of accelerators and retarders in early strength development of concrete based on low-temperature-cured ordinary portland and calcium sulfoaluminate cement blends, *Materials* 13 (2020) 1505. <https://doi.org/10.3390/ma13071505>.
- [144] M.R. Nilforoushan, J.H. Sharp, THE EFFECT OF ADDITIONS OF ALKALINE-EARTH METAL CHLORIDES ON THE SETTING BEHAVIOR OF A REFRACTORY CALCIUM ALUMINATE CEMENT, *Cem Concr Res* 25 (1995) 1523–1534.

- [145] P. V. Coveney, R.J. Davey, J.L.W. Griffin, A. Whiting, Molecular design and testing of organophosphonates for inhibition of crystallisation of ettringite and cement hydration, *Chemical Communications* (1998) 1467–1468. <https://doi.org/10.1039/A802371I>.
- [146] P. V. Coveney, W. Humphries, Molecular modelling of the mechanism of action of phosphonate retarders on hydrating cements, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92 (1996) 831–841. <https://doi.org/10.1039/FT9969200831>.
- [147] S. Sha, M. Wang, C. Shi, Y. Xiao, Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review, *Constr Build Mater* 233 (2020) 117257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117257>.
- [148] L. Lei, M. Palacios, J. Plank, A.A. Jeknavorian, Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: A review, *Cem Concr Res* 154 (2022) 106717. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106717>.
- [149] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, Adsorption Mechanism of Comb Polymer Dispersants at the Cement/Water Interface, *J Dispers Sci Technol* 31 (2010) 790–798. <https://doi.org/10.1080/01932690903333580>.
- [150] K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa, Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, *Cem Concr Res* 30 (2000) 197–207. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00230-6).
- [151] K. Yoshioka, E.I. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cem Concr Res* 32 (2002) 1507–1513. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00782-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00782-2).
- [152] W.-D. Hergeth, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, R. Haerzschel, Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer — Calculation of heat flow curves from XRD data, *Cem Concr Res* 42 (2012) 327–332. https://www.academia.edu/47236569/Change_in_reaction_kinetics_of_a_Portland_cement_caused_by_a_superplasticizer_Calculation_of_heat_flow_curves_from_XRD_data.
- [153] U. Pott, C. Jakob, D. Jansen, J. Neubauer, D. Stephan, Investigation of the Incompatibilities of Cement and Superplasticizers and Their Influence on the Rheological Behavior, *Materials* 2020, Vol. 13, Page 977 13 (2020) 977. <https://doi.org/10.3390/MA13040977>.
- [154] M. García-Maté, D. Londono-Zuluaga, A.G. De la Torre, E.R. Losilla, A. Cabeza, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Tailored setting times with high compressive strengths in bassanite calcium sulfoaluminate eco-cements, *Cem Concr Compos* 72 (2016) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.021>.
- [155] A. Barneoud-Chapelier, Y. El Bitouri, N. Azéma, G. Le Saout, Effect of a Lignosulfonate Plasticizer on the Hydration of a Belite-Ye'elimate-Ferrite Cement Paste, (n.d.). <https://hal.science/hal-03268504> (accessed April 5, 2024).

- [156] J. Plank, C. Winter, Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface, (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.003>.
- [157] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General structure analysis system (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 748 (2004) 86–748.
- [158] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃, *J Appl Crystallogr* 20 (1987) 79–83.
<https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>.
- [159] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat, Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *J Appl Crystallogr* 27 (1994) 892–900.
<https://doi.org/10.1107/S0021889894004218>.
- [160] A.G. De la Torre, I. Santacruz, A. Cuesta, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Diffraction and crystallography applied to anhydrous cements, in: H. Pöllmann (Ed.), *Cementitious Materials*, De Gruyter, 2017: pp. 3–29.
- [161] M.A.G. Aranda, A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, L. León-Reina, Diffraction and crystallography applied to hydrating cements, in: H. Pöllmann (Ed.), *Cementitious Materials: Composition, Properties, Application*, De Gruyter, Berlin, Boston, Germany, 2017: pp. 31–60. <https://doi.org/10.1515/9783110473728-003>.
- [162] A.G. De la Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative amorphous content analysis, *J Appl Crystallogr* 34 (2001) 196–202.
<https://doi.org/10.1107/S0021889801002485>.
- [163] F. Fauth, I. Peral, C. Popescu, M. Knapp, *The new Material Science Powder Diffraction beamline at ALBA Synchrotron*, Cambridge University Press, 2013.
<https://doi.org/10.1017/S0885715613000900>.
- [164] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, IUCr, GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J Appl Crystallogr* 46 (2013) 544–549.
<https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- [165] F. Song, Z. Yu, F. Yang, Y. Lu, Y. Liu, Microstructure of amorphous aluminum hydroxide in belite-calcium sulfoaluminate cement, *Cem Concr Res* 71 (2015) 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.013>.
- [166] G.Y. Koga, B. Albert, R.P. Nogueira, On the hydration of Belite-Ye'elimita-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash, *Cem Concr Res* 137 (2020) 106215. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106215>.
- [167] J.I. Tobón, J. Paya, M. V. Borrachero, L. Soriano, O.J. Restrepo, Determination of the optimum parameters in the high resolution thermogravimetric analysis (HRTG) for cementitious materials, *J Therm Anal Calorim* 107 (2012) 233–239.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0997-0>.

- [168] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite, *J Therm Anal Calorim* 101 (2010) 949–957. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6>.
- [169] L. Wadsö, Operational issues in isothermal calorimetry, *Cem Concr Res* 40 (2010) 1129–1137. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.017>.
- [170] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magnetic Resonance in Chemistry* 40 (2002) 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- [171] J.B. d'Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, D. Massiot, MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model, *Journal of Magnetic Resonance* 192 (2008) 244–251. <https://doi.org/10.1016/J.JMR.2008.03.001>.
- [172] A. Cuesta, G. Alvarez-Pinazo, M. García-Maté, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, L. León-Reina, Rietveld quantitative phase analysis with molybdenum radiation, *Powder Diffr* 30 (2015). <https://doi.org/10.1017/S0885715614000785>.
- [173] I. Jelenić, A. Bezjak, M. Bujan, Hydration of B₂O₃-stabilized α' - and β -modifications of dicalcium silicate, *Cem Concr Res* 8 (1978) 173–180. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90006-6).
- [174] K. Fukuda, S. Ito, Highly reactive remelted belite, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 637–640.
- [175] I. Nettleship, K.G. Slavick, Y.J. Kim, W.M. Kriven, Phase Transformations in Dicalcium Silicate: I, Fabrication and Phase Stability of Fine-Grained β Phase, *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 2400–2406. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1992.TB05592.X>.
- [176] S.N. Ghosh, P.B. Rao, A.K. Paul, K.J. Raina, The chemistry of the dicalcium silicate mineral, *J Mater Sci* 14 (1979) 1554–1566.
- [177] A. Dunster, K. Quillin, C. Tipple, B. Albert, C. Comparet, E. Gartner, G. Walenta, Performance and durability of concrete made using lower carbon belite-ye' elimite-ferrite cement (BR 512) DOWNLOAD: BREbookshop.com, BRE Electronic Publications, 2016. <https://www.brebookshop.com/details.jsp?id=327763> (accessed July 2, 2021).
- [178] J. Zhang, G. Ke, Y. Liu, Early hydration heat of calcium sulfoaluminate cement with influences of supplementary cementitious materials and water to binder ratio, *Materials* 14 (2021) 1–18. <https://doi.org/10.3390/ma14030642>.
- [179] H. Tan, Y. Guo, F. Zou, S. Jian, B. Ma, Z. Zhi, Effect of borax on rheology of calcium sulfoaluminate cement paste in the presence of polycarboxylate superplasticizer, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.005>.

- [180] T. Emoto, T.A. Bier, Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics, *Cem Concr Res* 37 (2007) 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.009>.
- [181] A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, P. Trtik, J.C. Da Silva, A. Diaz, M. Holler, M.A.G. Aranda, Chemistry and Mass Density of Aluminum Hydroxide Gel in Eco-Cements by Ptychographic X-ray Computed Tomography, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 3044–3054. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10048>.
- [182] G. Paul, E. Boccaleri, C. Cassino, D. Gastaldi, L. Buzzi, F. Canonico, L. Marchese, Fingerprinting the Hydration Products of Hydraulic Binders Using Snapshots from Time-Resolved In Situ Multinuclear MAS NMR Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 9261–9272. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00984>.
- [183] S. Luo, M. Liu, L. Yang, J. Chang, Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite, *Constr Build Mater* 195 (2019) 305–311. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.11.078>.
- [184] J. Wang, I. Baco, V. Morin, G. Walenta, D. Damidot, E. Gartner, Hydration mechanisms of cement based on low CO₂ clinkers containing belite, ye'elite and calcium aluminoferrite, in: *Proceeding of "THE 7th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CEMENT & CONCRETE (ISCC2010)*, Jinan, China, 2010.
- [185] X. Qiu, W. Chen, J. Yuan, X. Tan, K. Liu, G. Wu, H. Tian, Long-term performance of ferrite-rich calcium sulfoaluminate cement-based paste under seawater corrosion, *Constr Build Mater* 377 (2023) 131056. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.131056>.
- [186] Z. Sun, X. Tan, W. Chen, R. Mu, Chemical shrinkage of ferrite-rich calcium sulfoaluminate clinkers with varied gypsum contents, *Constr Build Mater* 357 (2022) 128729. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128729>.
- [187] V. Kasselouri, P. Tsakiridis, C. Malami, B. Georgali, C. Alexandridou, A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement, *Cem Concr Res* 25 (1995) 1726–1736. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00168-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00168-9).
- [188] G. Möschner, B. Lothenbach, J. Rose, A. Ulrich, R. Figi, R. Kretzschmar, Solubility of Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), *Geochim Cosmochim Acta* 72 (2008) 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2007.09.035>.
- [189] G. Möschner, B. Lothenbach, F. Winnefeld, A. Ulrich, R. Figi, R. Kretzschmar, Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), *Cem Concr Res* 39 (2009) 482–489. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2009.03.001>.
- [190] D. Gastaldi, G. Paul, L. Marchese, S. Irico, E. Boccaleri, S. Mutke, L. Buzzi, F. Canonico, Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by

- XRD/solid-state NMR, Cem Concr Res 90 (2016) 162–173. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2016.05.014>.
- [191] D. Ectors, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low Ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat flow calorimetry, Cem Concr Res 54 (2013) 61–68. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2013.08.011>.
- [192] I. Santacruz, A.G. De la Torre, G. Alvarez-Pinazo, A. Cabeza, A. Cuesta, J. Sanz, M.A.G. Aranda, Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure, Advances in Cement Research 28 (2016) 13–22. <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00104>.
- [193] Z. Dai, T.T. Tran, J. Skibsted, Aluminum 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 (2014) 2662–2671. <https://doi.org/10.1111/jace.13006>.
- [194] M.T. Pedersen, Characterization of Ye'elimite and calcium sulfo-aluminate cement incorporating calcined clays, Aarhus University, 2018.
- [195] M.R. Jones, D.E. Macphee, J.A. Chudek, G. Hunter, R. Lannegrand, R. Talero, S.N. Scrimgeour, Studies using ^{27}Al MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt, Cem Concr Res 33 (2003) 177–182. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00901-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00901-8).
- [196] A. Cuesta, R. Ichikawa, D. Londono-Zuluaga, A.G. De la Torre, I. Santacruz, X. Turrillas, M.A.G. Aranda, Aluminum hydroxide gel characterization within a calcium aluminate cement paste by combined Pair Distribution Function and Rietveld analyses, Cem Concr Res 96 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.025>.
- [197] F. Bullerjahn, E. Boehm-Courjault, M. Zajac, M. Ben Haha, K.L. Scrivener, Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye'elimite, Cem Concr Res 116 (2019) 120–133. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.10.023>.
- [198] S. Sahu, J. Havlica, V. Tomková, J. Majling, Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates, Thermochim Acta 175 (1991) 45–52. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80244-D](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80244-D).
- [199] A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, A. Diaz, P. Trtik, M. Holler, B. Lothenbach, M.A.G. Aranda, Quantitative disentanglement of nanocrystalline phases in cement pastes by synchrotron ptychographic X-ray tomography, IUCrJ 6 (2019) 473–491. <https://doi.org/10.1107/S2052252519003774>.
- [200] B.Z. Dilnesa, E. Wieland, B. Lothenbach, R. Dähn, K.L. Scrivener, Fe-containing phases in hydrated cements, Cem Concr Res 58 (2014) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.012>.
- [201] P. Borralleras, I. Segura, M.A.G. Aranda, A. Aguado, Influence of the polymer structure of polycarboxylate-based superplasticizers on the intercalation behaviour in

- montmorillonite clays, *Constr Build Mater* 220 (2019) 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.014>.
- [202] C. Kothari, Y. Takahashi, The effect of heat treatment on the kinetics of the delayed ettringite formation – An improved chemo-thermal-hygral model, *Constr Build Mater* 331 (2022) 127358. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127358>.
- [203] S.G. Sanf  lix, J.D. Zea-Garcia, D. Londono-Zuluaga, I. Santacruz, A.G. De la Torre, A.-L. K  niksen, Hydration development and thermal performance of calcium sulphoaluminate cements containing microencapsulated phase change materials, *Cem Concr Res* 132 (2020) 106039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106039>.
- [204] G. Zhang, G. Li, Y. Li, Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulfoaluminate cement, *Constr Build Mater* 126 (2016) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.019>.
- [205] A. Cuesta, A.G. De la Torre, E.R. Losilla, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimite, *Cryst Growth Des* 14 (2014) 5158–5163. <https://doi.org/10.1021/cg501290q>.
- [206] S. Shirani, A. Cuesta, A. Morales-Cantero, I. Santacruz, A. Diaz, P. Trtik, M. Holler, A. Rack, B. Lukic, E. Brun, I.R. Salcedo, M.A.G. Aranda, 4D nanoimaging of early age cement hydration, *Nat Commun* 14 (2023) 2652. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38380-1>.
- [207] D. Su, Q. Li, Y. Guo, G. Yue, L. Wang, Effect of Residual CaSO₄ in Clinker on Properties of High Belite Sulfoaluminate Cement Based on Solid Wastes, *Materials* 2020, Vol. 13, Page 429 13 (2020) 429. <https://doi.org/10.3390/MA13020429>.
- [208] A. Jiménez, V. Rives, M.A. Vicente, Thermal study of the hydrocalumite–katoite–calcite system, *Thermochim Acta* 713 (2022) 179242. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2022.179242>.
- [209] S. Feng, G. Zhang, Y. Ren, Properties and microstructure of soil solidified by titanium slag-flue gas desulfurized gypsum-Portland cement composites as solidifiers, *Constr Build Mater* 438 (2024) 137061. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.137061>.
- [210] Y. Jeong, C.W. Hargis, S.C. Chun, J. Moon, The effect of water and gypsum content on strätlingite formation in calcium sulfoaluminate-belite cement pastes, *Constr Build Mater* 166 (2018) 712–722. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.153>.
- [211] E. Gartner, G. Li, High belite-containing sulfoaluminous clinker, method for the production and the use thereof for preparing hydraulic binders., 04-51586 (publication 2873366), 2006.
- [212] K. Morsli, A.G. De la Torre, M. Zahir, M.A.G. Aranda, Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers, *Cem Concr Res* 37 (2007) 639–646. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.012>.

- [213] S. Shirani, A. Cuesta, A. Morales-Cantero, A.G. De la Torre, M.P. Olbinado, M.A.G. Aranda, Influence of curing temperature on belite cement hydration: A comparative study with Portland cement, *Cem Concr Res* 147 (2021) 106499. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106499>.
- [214] H.W. Chandler, D.E. MacPhee, I. Atkinson, R.J. Henderson, I.J. Merchant, Enhancing the mechanical behaviour of cement based materials, *J Eur Ceram Soc* 20 (2000) 1129–1133. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00285-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00285-X).
- [215] C. Evju, S. Hansen, The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with β -hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate, *Cem Concr Res* 35 (2005) 2310–2321. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2004.09.012>.
- [216] J.D. Zea-Garcia, A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Processing and characterisation of standard and doped alite-belite-ye'elimite ecocement pastes and mortars, *Cem Concr Res* 127 (2020) 105911. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105911>.
- [217] I.M.R. Bernal, S. Shirani, A. Cuesta, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, Phase and microstructure evolutions in LC3 binders by multi-technique approach including synchrotron microtomography, *Constr Build Mater* 300 (2021) 124054. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124054>.
- [218] S. Cao, E. Yilmaz, Z. Yin, G. Xue, W. Song, L. Sun, CT scanning of internal crack mechanism and strength behavior of cement-fiber-tailings matrix composites, *Cem Concr Compos* 116 (2021) 103865. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2020.103865>.
- [219] H. Pöllmann, *Cementitious materials : composition, properties, application*, 1st ed., De Gruyter, 2017.
- [220] M. Bruscolini, Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cements: an eco-friendly alternative to ordinary Portland cements, Master Thesis Work, Università Degli Studi Di Milano, 2019.
- [221] V.S. Ramachandran, Hydration of cement — role of triethanolamine, *Cem Concr Res* 6 (1976) 623–631. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90026-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90026-0).
- [222] V.S. Ramachandran, Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 22 (1972) 1125–1138. <https://doi.org/10.1002/JCTB.5020221102>.
- [223] V.K. Singh, *The Science and Technology of Cement and other Hydraulic Binders*, *The Science and Technology of Cement and Other Hydraulic Binders* (2023) 1–905. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02247-1>.
- [224] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cem Concr Res* 31 (2001) 375–383. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00503-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00503-2).

- [225] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Phase equilibria in the system $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements, RILEM Technical Letters 1 (2016) 10. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.v1.5>.
- [226] E. Berodier, K.L. Scrivener, Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H, Journal of the American Ceramic Society 97 (2014) 3764–3773. <https://doi.org/10.1111/jace.13177>.
- [227] A. Morales-Cantero, A. Cuesta, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Phase-selective degree of hydration at setting: An in situ synchrotron diffraction study, Constr Build Mater 328 (2022) 127117. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127117>.
- [228] V.S. Ramachandran, Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate, Cem Concr Res 3 (1973) 41–54. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(73\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(73)90060-4).
- [229] M. Katsioti, P.E. Tsakiridis, P. Giannatos, Z. Tsibouki, J. Marinos, Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance, Constr Build Mater 23 (2009) 1954–1959. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2008.09.003>.
- [230] J.P. Perez, A. Nonat, S. Pourchet, S. Garrault, M. Mosquet, C. Canevet, Why TIPA Leads to an Increase in the Mechanical Properties of Mortars Whereas TEA Does Not, ACI Symposium Publication 217 (2003) 583–594.
- [231] J.J. Assaad, C.A. Issa, Rheological properties of cement pastes containing amine- and glycol-based grinding aids, Advances in Cement Research 27 (2015) 28–41. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.00066>.
- [232] A. Griesser, Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures, ETH zürich. Swiss Federal Institute of Technology, 2002. <https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004470198>.
- [233] K.L. Scrivener, T. Matschei, F. Georget, P. Juilland, A.K. Mohamed, Advances in hydration and thermodynamics of cementitious systems, Cem Concr Res 174 (2023) 107332. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2023.107332>.
- [234] M. Ben Haha, F. Winnefeld, A. Pisch, Advances in understanding ye'elimite-rich cements, Cem Concr Res 123 (2019) 105778. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105778>.
- [235] M. Borštnar, N. Daneu, S. Dolenc, Phase development and hydration kinetics of belite-calcium sulfoaluminate cements at different curing temperatures, Ceram Int 46 (2020) 29421–29428. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.029>.
- [236] N. Chitvoranund, B. Lothenbach, D. Londono-Zuluaga, F. Winnefeld, K. Scrivener, Influence of temperature on phase assemblages of belite-ye'elimite cement, Cem Concr Res 174 (2023) 107339. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2023.107339>.

- [237] V. Morin, P. Termkhajornkit, B. Huet, G. Pham, Impact of quantity of anhydrite, water to binder ratio, fineness on kinetics and phase assemblage of belite-ye'elimite-ferrite cement, *Cem Concr Res* 99 (2017) 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.014>.
- [238] L.E. Burris, K.E. Kurtis, Water-to-cement ratio of calcium sulfoaluminate belite cements: Hydration, setting time, and strength development, *Cement* 8 (2022) 100032. <https://doi.org/10.1016/J.CEMENT.2022.100032>.
- [239] R.B. Perkins, C.D. Palmer, Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75°C, *Geochim Cosmochim Acta* 63 (1999) 1969–1980. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00078-2).
- [240] M. Mrak, F. Winnefeld, B. Lothenbach, A. Legat, S. Dolenec, Experimental study and thermodynamic modelling of the temperature effect on the hydration of belite-ye'elimite-ferrite cements, *Constr Build Mater* 411 (2024) 134260. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.134260>.
- [241] L. Xu, C. Tang, H. Li, K. Wu, Y. Zhang, Z. Yang, Hydration characteristics assessment of a binary calcium sulfoaluminate-anhydrite cement related with environment temperature, 147 (2022) 3053–3061. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10730-5>.
- [242] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem Concr Res* 37 (2007) 118–130. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2006.10.010>.

