

COMPOSICIÓN DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND (PARTE II)

H.J.H. BROUWERS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA TECNOLÓGICA
UNIVERSIDAD DE TWENTE (HOLANDA)

Esta es la segunda parte del artículo que revisa el trabajo de Powers y Brownyard (1948) quienes fueron los primeros que investigaron sistemáticamente la reacción del cemento con el agua y la composición de la pasta de cemento.

5. Reacciones de las fases del aluminato y del sulfato

La fase del aluminato puede reaccionar de varias maneras con la formación de varios productos de hidratación a diferencia de las fases del silicato del calcio, que forman básicamente el CH y el gel C-S-H. En algunas reacciones, el sulfato de calcio y el dióxido de carbono también pueden estar implicados. En contraste con el gel C-S-H, que es poco cristalino o amorfo, el contenido de agua de la mayoría de los productos de hidratación, que son (casi-)cristalinos, se conoce a cada humedad relativa, así como sus volúmenes específicos y otros datos. El agua estructural de estas fases cristalinas difiere del agua del gel C-S-H. Como el CH, estos productos cristalinos de la hidratación son impermeables y en la pasta de cemento su agua del "gel" (el agua perdida con un P-secado) no puede, como en el gel C-S-H, ser considerada como espacio del gel. En esta sección se discute la

reacción de las fases del aluminato y del sulfato. A priori se va a suponer que la fase de la ferrita no reacciona con la fase del sulfato; en la sección siguiente se presentará la justificación de esta suposición tan importante.

Taylor (1997) repasa de forma comprensiva la hidratación del C_3A . En agua, el C_3A se hidratará principalmente para formar hidrogranate (C_3AH_6). En un sistema real agua-cemento a temperatura ambiente, en presencia de sulfato de calcio y de hidróxido de calcio, se forma el hidrato del aluminato C_4AH_{13-22} a partir de C_3A , de CH y de H; también se forman las fases del sulfato y del aluminato, por ejemplo, el $C_4A\bar{S}H_{12-14}$ (mono-sulfato) y el $C_6A\bar{S}H_{32-36}$ (etringita). En primer lugar, se forma la etringita, que más tarde se convierte parcialmente en mono-sulfato. Este mono-sulfato es muy susceptible a la carbonatación, dando como resultado la formación de etringita y de $C_4A\bar{C}H_{12}$ (hemi-carbonato). Tan sólo es suficiente un porcentaje pequeño

NOTA: las Tablas de la 1 a la 4 se presentan en la primera parte del artículo, así como la Figuras de la 1 a la 6.

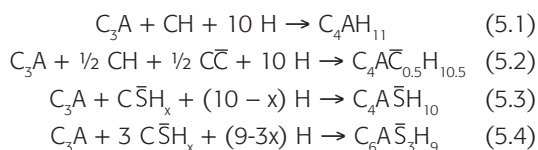
de CO_2 en la masa del cemento para prevenir la presencia de mono-sulfato. Cuando hay suficiente CO_2 , el hemi-carbonato se puede substituir por el mono-carbonato más rico en CO_2 ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$). Para el presente estudio, no es importante saber si el hemi-carbonato o el mono-carbonato se ha formado, ya que la retención de agua por ambas sustancias es casi idéntica, por lo que a partir de aquí, vamos a restringir la atención al $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{12}$.

Powers y Brownyard (1948, p. 261-263) conocían estos productos "microcristalinos" de reacción; el $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ y el $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$ fueron denominados como fases del sulfoaluminato de calcio de bajo contenido de sulfato y de alto contenido de sulfato, respectivamente. Además, el C_3AH_6 ("hexahidrato") se mencionó pero se consideró dudosa su existencia en la pasta de cemento; por lo tanto, aquí no se considera la formación de hidrogranates.

Estado P-secado

Powers y Brownyard (1948, p. 263) obtuvieron las fórmulas $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{10}$ y $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_9$ para el mono-sulfato y la etringita, respectivamente, aplicando el P-secado. Desde los 50 °C hasta los 100 °C, lo cual es a grosso modo equivalente al P-secado con relación al estado de hidratación, el hidrato del aluminato y el hemi-carbonato toman la forma correspondiente a sus relaciones molares de C_4AH_{11} y $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}_{0.5}\text{H}_{10.5}$, respectivamente (Fischer y Kuzel (1982)).

Por lo tanto, las reacciones (globales) pueden escribirse como sigue:



De las ecuaciones (5.1)-(5.4), se tiene que, en estado P-secado, cada mol de C_3A hidratado toma unos 10 moles de agua, sin importar el producto formado. La calcita, $\text{C}\bar{\text{C}}$, se toma como fuente de CO_2 para la formación del hemi-carbonato. Se forma por la acción atmosférica en el cemento y también parece estar presente en los cementos empleados por Powers y Brownyard (1948). Esta calcita es una fuente importante de

CO_2 para la carbonatación (Kuzel (1996)). Para la formación del hidrato del aluminato/hemi-carbonato, se requieren 1/0,5 moles de CH, el cual se forma de las reacciones del C_2S y del C_3S . Así pues, para la formación de estos productos de reacción, son necesarios suficientes moles de C_2S y de C_3S y que reaccionen, lo cual se cuantificará más adelante. Además, la fase del sulfato de calcio puede contener agua y este agua está disponible para la reacción subsiguiente. Si el valor de x , el cociente $\text{H}/\bar{\text{S}}$ en el sulfato de calcio, es cero, las cuatro reacciones (5.1)-(5.4) requieren en torno a 10 moles de H por mol de C_3A reaccionado, siendo compatible con el valor de 9,97 que se obtiene de la ecuación (3.5). El sulfato está ya presente en el clínker del cemento ($x = 0$), y el resultado anterior implicaría que el sulfato añadido (si lo hubiera) estaría en forma de anhídrita ($\text{C}\bar{\text{S}}$) y/o como hemi-hidrato ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5}$, "yeso de París" (Copeland y Kantro (1964)), ya que no se agregó nada como yeso ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$). Es posible que si se hubiera añadido yeso, este yeso se hubiera deshidratado a hemi-hidrato en la molienda.

Copeland et al (1960) ajustaron una función lineal que relacionaba la composición de la fase con el agua retenida por la pasta de cemento aplicando el D- y P-secado (los coeficientes del sistema de 4 parámetros se incluyen en la Tabla 3). También realizaron el ajuste incluyendo la fase $\text{C}\bar{\text{S}}$ (un ajuste de 5 parámetros). Algunos ajustes muestran la retención de agua creciente con el aumento de $\text{C}\bar{\text{S}}$, pero en otro ajuste, se observa una disminución de la retención de agua con el aumento de $\text{C}\bar{\text{S}}$. Sin embargo, la tendencia era débil, lo que apoya la idea de que para las pastas de cemento secadas la cantidad de $\text{C}\bar{\text{S}}$ no tiene una influencia importante en el agua retenida.

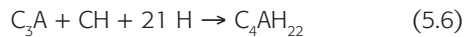
Estado saturado

En estado saturado, la cantidad de agua retenida en lo referente a los moles de C_3A y $\text{C}\bar{\text{S}}$ se define por la ecuación (3.12), y es aproximadamente:

$$n_{\text{H,d}} = 21n_{\text{C}_3\text{A}} + 2n_{\text{C}\bar{\text{S}}} \quad (5.5)$$

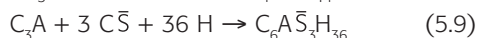
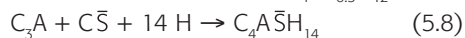
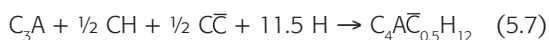
En ausencia de $\text{C}\bar{\text{S}}$ ($n_{\text{C}\bar{\text{S}}} = 0$) y en presencia de CH, solamente pueden formarse el hidrato del aluminato y el hemi-carbonato. El elevado consumo de agua hace que la

formación del hemi-carbonato sea inverosímil, por tanto, de la ecuación (5.5) se obtiene fácilmente que, en tal caso



Este estado de hidratación es mayor que el dado por Taylor (1997), pero está en línea con el C_4AH_{21} encontrado por Le Chatelier en el siglo XIX (citado por Schwiete y Ludwig (1969)). Fischer y Kuzel (1982) sintetizaron hidratos del aluminato y con DRX, IR y ATD también midieron la presencia de C_4AH_{19} y encontraron indicios de hidratos que aún tenían más agua (interlamina). Con una humedad relativa (HR) inferior al 80%, el hidrato se deshidrata fácilmente a C_4AH_{13} (Schwiete y Ludwig (1969)).

Cuando el sulfato está presente, también se forman etringita y mono-sulfato (Taylor (1997)). La carbonatación se producirá en presencia de dióxido de carbono y, puesto que el mono-sulfato es inestable, reacciona para formar el hemi-carbonato ($C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$), y posiblemente también el mono-carbonato ($C_4A\bar{C}H_{11}$). Las fuentes de \bar{C} son el agua de amasado, el aire del ambiente y el $\bar{C}\bar{C}$ del cemento (Kuzel (1996), Taylor (1997)). Además, en condiciones de saturación de agua, probablemente se forman $C_4A\bar{C}H_{11}$, $C_4A\bar{S}H_{14}$ y $C_6A\bar{S}_3H_{36}$ (Dosch et al. (1969), Pöllmann et al. (1989), Kuzel (1996), Pöllmann (2003-2005), Pöllmann (2006)). Usando $x = 0$ (es decir, una fase anhidra del sulfato), se formulan las reacciones adicionales siguientes:



Se ha supuesto la formación del hemi-carbonato pero con la formación del mono-carbonato está implicada casi la misma cantidad de agua (11 moles de H en vez de 11,5 moles). Implícitamente se supone que el mono-sulfato inicial puede consumir todo el CO_2 y, por lo tanto, dicho mono-carbonato no se forma y la etringita, el hidrato del aluminato y la portlandita no se carbonatan.

Calculando qué parte del C_3A se convierte en C_4AH_{22} , $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$, $C_4A\bar{S}H_{14}$ y $C_6A\bar{S}_3H_{36}$, los balances molares de C_3A , de \bar{S} y de H son:

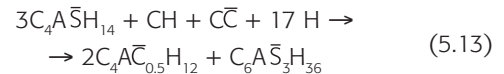
$$n_{C_4AH_{22}} + n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}} + n_{C_4A\bar{S}H_{14}} + n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = n_{C_3A} \quad (5.10)$$

$$n_{C_4A\bar{S}H_{14}} + 3n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = n_{\bar{C}\bar{S}} \quad (5.11)$$

$$21n_{C_4AH_{22}} + 11.5n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}} + 14n_{C_4A\bar{S}H_{14}} + 36n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = n_{H,d} =$$

$$= 21n_{C_3A} + 2n_{\bar{C}\bar{S}}$$

respectivamente, en donde se ha incluido la ecuación (5.5). Este sistema de tres ecuaciones contiene cuatro incógnitas. La descomposición del mono-sulfato también sigue la ecuación:



produciendo hemi-carbonato y etringita (Kuzel (1996), Taylor (1997)). Obsérvese que la ecuación (5.7) es el resultado neto de las ecuaciones (5.8) y (5.13). Así pues, tanto los moles de la etringita producidos como los del mono-sulfato consumidos están relacionados con los moles formados del hemi-carbonato. Por consiguiente, se introduce un grado de carbonación, que se define como la fracción del mono-sulfato que se convierte en hemi-carbonato:

$$n_{C_4A\bar{S}H_{14}} = (1-\alpha)n_{C_4A\bar{S}H_{14}^0} \quad (5.14)$$

en donde el superíndice "0" se refiere a la condición de estar exento de dióxido de carbono. Además, considerando la ecuación (5.13) se tiene

$$n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}} = \frac{2}{3}\alpha n_{C_4A\bar{S}H_{14}^0} \quad (5.15)$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}^0} + \frac{1}{3}\alpha n_{C_4A\bar{S}H_{14}^0} \quad (5.16)$$

Substituyendo las ecuaciones (5.14)-(5.16) en las ecuaciones (5.10)-(5.12) y solucionando el sistema lineal de ecuaciones se obtiene como resultado intermedio

$$n_{C_4A\bar{S}H_{14}^0} = \left(\frac{9}{36-17\alpha} \right) n_{\bar{C}\bar{S}} \quad (5.17)$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}^0} = \frac{1}{3} \left(\frac{27-17\alpha}{36-17\alpha} \right) n_{\bar{C}\bar{S}} \quad (5.18)$$

y, en consecuencia, como resultado final

$$n_{C_4AH_{12}} = n_{C_3A} - \frac{1}{3} \left(\frac{54-17\alpha}{36-17\alpha} \right) n_{C_3S} \quad (5.19)$$

$$n_{C_4A\bar{S}H_4} = \left(\frac{9(1-\alpha)}{36-17\alpha} \right) n_{C_3S} \quad (5.20)$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = \frac{1}{3} \left(\frac{27-8\alpha}{36-17\alpha} \right) n_{C_3S} \quad (5.21)$$

$$n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_2} = \frac{1}{3} \left(\frac{18\alpha}{36-17\alpha} \right) n_{C_3S} \quad (5.22)$$

En las ecuaciones (5.19) - (5.22), α es el grado de carbonatación que se dió durante los experimentos de Powers y de Brownyard (1948). Muy probablemente, según lo discutido anteriormente, se produce la carbonatación completa del mono-sulfato ($\alpha = 1$), lo cual es el caso de la mayoría de las pastas de cemento reales. Si no se produce carbonatación se debe utilizar $\alpha = 0$ en las ecuaciones (5.19)-(5.22), y hay que seguir otra línea de razonamiento (apéndice B). Así pues, se considerará en adelante que los datos de Powers y Brownyard (1948) están basados en pastas de cemento carbonatadas. Según Kuzel (1996), esta situación es la más probable en la práctica ya que las condiciones de no existencia de CO_2 son muy difíciles de alcanzar y que con tan sólo un poco de CO_2 se evita la formación del mono-sulfato. Bajo estas condiciones, la cantidad de productos formados se obtiene de las ecuaciones (5.19)-(5.22) como

$$n_{C_4AH_{12}} = n_{C_3A} - \frac{37}{57} n_{C_3S} \approx n_{C_3A} - \frac{2}{3} n_{C_3S} \quad (5.23)$$

$$n_{C_4A\bar{S}H_4} = 0 \quad (5.24)$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = \frac{1}{3} n_{C_3S} \quad (5.25)$$

$$n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_2} = \frac{18}{57} n_{C_3S} \approx \frac{1}{3} n_{C_3S} \quad (5.26)$$

respectivamente, en donde el superíndice "1" se refiere a la carbonatación de todo el mono-sulfato.

Para la carbonatación completa del mono-sulfato en hemi-carbonato, n_{CC}/n_{C_3S} debe ser 1/6 (véase la ecuación (5.26)) o $m_{CC}/m_{C_3S} = 12\%$ (masas molares tomadas de la Tabla 2). Así pues, con relación a la masa del sulfato de calcio, solamente se requiere el 12% de calcita para la carbonatación de todo el mono-sulfato. Debido a que el sulfato constituye solamente un pequeño porcentaje de la masa del cemento, tan sólo se

requiere un porcentaje mínimo de calcita en relación con la masa del cemento, lo que está en línea con los resultados encontrados en la literatura (Kuzel (1996), Taylor (1997)). La etringita y el hemi-carbonato son estables (al contrario que el mono-sulfato) y la formación de la etringita diferida no es probable cuando el mono-sulfato no está presente (Kuzel (1996)).

De acuerdo con el análisis anterior, también es posible determinar las cantidades de productos de hidratación formados en las pastas de cemento con cualquier grado de carbonatación dado. Con este fin, las ecuaciones (5.15)-(5.26) dan

$$n_{C_4A\bar{S}H_4} = \frac{9}{19}(1-\alpha)n_{C_3S} \approx \frac{1}{2}(1-\alpha)n_{C_3S} \quad (5.27)$$

$$n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_2} = \frac{6}{19}\alpha n_{C_3S} \approx \frac{1}{3}\alpha n_{C_3S} \quad (5.28)$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = \frac{1}{57}(10+9\alpha)n_{C_3S} \approx \frac{1}{6}(1+\alpha)n_{C_3S} \quad (5.29)$$

en donde α es el grado de carbonatación de la pasta de cemento. Para todos los α , la cantidad de C_4AH_{12} se obtiene de la ecuación (5.23) ya que la carbonatación afecta solamente a los otros tres productos de la hidratación. De las ecuaciones (5.23) y (5.27)-(5.29) se puede calcular la retención de agua para una carbonatación dada. Considerando la retención de agua de cada sustancia y sus cantidades (expresadas como n_{C_3A} y n_{C_3S}) se obtiene como retención de agua de todos los productos de la hidratación formados por el aluminato y el sulfato

$$\begin{aligned} n_{H,d} &= 21 n_{C_3A} + 2 \left(\frac{51\alpha-13}{38} \right) n_{C_3S} \approx \\ &\approx 21 n_{C_3A} + 2 \left(\frac{4}{3}\alpha - \frac{1}{3} \right) n_{C_3S} \end{aligned} \quad (5.30)$$

De esta ecuación se ve que el coeficiente que pertenece a n_{C_3S} es igual a 2 cuando $\alpha = 1$, es decir, carbonatación completa, de acuerdo con las ecuaciones (3.12) y (5.5). Pero, cuando ocurre una carbonatación parcial ($\alpha < 1$), la retención de agua disminuye porque una menor conversión del mono-sulfato al hemi-carbonato y a la etringita implica una menor retención de agua; véase la ecuación (5.13). Para $\alpha \approx 1/4$, no hay ninguna dependencia de la retención de agua en el contenido de sulfato; al igual que la retención de agua en el estado de

P-secado. Para $\alpha < 1/4$, la retención de agua se correlaciona negativamente con el contenido de sulfato.

De las ecuaciones (5.27)-(5.29) se obtienen las conclusiones cuantitativas siguientes. Los moles del mono-sulfato, del hemi-carbonato (más probablemente el mono-carbonato) y de la etringita formados dependen de n_{C_3S} , pero su cociente es constante y depende solamente del grado de carbonatación:

$$\frac{n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_2}}{n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} = \frac{18\alpha}{10+9\alpha} \approx \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad (5.31)$$

$$\frac{n_{C_4A\bar{S}H_4}}{n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} = \frac{27(1-\alpha)}{(10+9\alpha)} \approx \frac{3(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \quad (5.32)$$

Para la carbonatación completa del mono-sulfato ($\alpha = 1$), según lo supuesto durante los experimentos de Powers y Brownyard (1948) y en la mayoría de los casos prácticos, el cociente molar del hemi-carbonato y la etringita es cercano a la unidad. En un ambiente libre de CO_2 (condiciones del laboratorio, $\alpha = 0$) la relación de los moles de mono-sulfato y de etringita formados está en torno a tres. Este cociente cambia drásticamente incluso en el caso de una carbonatación leve: por ejemplo, para $\alpha = 1/2$ dicha relación se reduce a la unidad. Esto es debido por un lado al consumo del mono-sulfato y por otro, a la formación de etringita.

El cociente másico se puede calcular combinando las ecuaciones (5.31) y (5.32) y empleando las masas molares de la Tabla 2:

$$\frac{m_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_2}}{m_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} \approx \frac{7\alpha}{10+9\alpha} \quad (5.33)$$

$$\frac{m_{C_4A\bar{S}H_4}}{m_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} \approx \frac{3(1-\alpha)}{2(1+\alpha)} \quad (5.34)$$

respectivamente. En un sistema completamente carbonatado el cociente másico entre la etringita y el hemi-carbonato es cercano a 2,7, y en un sistema libre de CO_2 el cociente másico entre la etringita y el mono-sulfato es aproximadamente de 2/3.

El hemi-carbonato y el mono-sulfato formados se estiman por medio de la cantidad de etringita formada, ya que este

último producto está siempre presente si el sulfato está presente. Las relaciones parecen no depender ni de n_{C_3A} ni de n_{C_3S} . Es interesante la determinación de la relación del tetra hidrato del aluminato de calcio con la etringita combinando las ecuaciones (5.23) y (5.29) se obtiene:

$$\frac{n_{C_4AH_{22}}}{n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} = \left[\frac{57}{10+9\alpha} \right] \left[\frac{n_{C_3A}}{n_{C_3S}} - \frac{37}{57} \right] \approx \left[\frac{6}{1+\alpha} \right] \left[\frac{n_{C_3A}}{n_{C_3S}} - \frac{2}{3} \right] \quad (5.35)$$

Se puede ver fácilmente que el primer factor del lado derecho de la ecuación es igual a tres para el sistema carbonatado y a seis para el sistema libre de CO_2 . Empleando las masas molares enumeradas en la Tabla 2, esta ecuación se puede expresar como

$$\frac{m_{C_4AH_{22}}}{m_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} \approx \left[\frac{3}{2(1+\alpha)} \right] \left[\frac{x_{C_3A}}{x_{C_3S}} - \frac{4}{3} \right] \quad (5.36)$$

Al parecer, independientemente del grado de carbonatación, el número de moles de C_3A (n_{C_3A}) necesarios para combinar todo el sulfato (es decir, para no formar ningún hidrato del aluminato) es de 2/3 del número de moles de C_3S (n_{C_3S}). Esto corresponde a un cociente másico m_{C_3S} / m_{C_3A} (o x_{C_3S} / x_{C_3A}) en torno a 3/4. Si todo el sulfato fuera añadido como yeso, en la ecuación (5.36) x_{C_3S} habría que sustituirlo por $0,8 x_{C_3S_2}$ para tener en cuenta sus masas molares (Tabla 2).

El valor mínimo calculado para n_{C_3A} / n_{C_3S} ($= 2/3$) es mayor que el valor esperado cuando todo el C_3A se convierte en etringita, que es 1/3. Esto es debido al hecho de que el mono-carbonato se forma simultáneamente durante la carbonatación, el cual consume aluminato. Por otra parte, en un ambiente libre de CO_2 , el valor mínimo calculado para n_{C_3A} / n_{C_3S} ($= 2/3$) es menor que el valor esperado cuando todo el C_3A se convierte en mono-sulfato, en este caso es la unidad. Ahora, la diferencia es causada por la etringita que enlaza 3 moles de C_3S por mol de C_3A .

Los datos de retención de agua de Powers y Brownyard (1948), empleados en las ecuaciones (5.6)-(5.9) y la suposición de que la carbonatación es completa conduce a las predicciones cuantitativas de los cuatro productos de reacción en un sistema con carbonatación y en un sistema libre de CO_2 . Del análisis aplicando el P-secado, aquí se concluye que durante los experimentos presentados por Powers y Brownyard (1948), la fase del sulfato estaba presente como

$C\bar{S}$, es decir, $x = 0$ y que se produjo la carbonatación completa del mono-sulfato. Se cree que si (parte de) el sulfato se agrega como hemi-hidrato ($x = 1/2$) o como yeso ($x = 2$) y/o se previene la carbonatación (en parte), las cantidades de los productos formados no cambiarían perceptiblemente. En ese caso, se debe considerar solamente el agua adicional introducida en la pasta de cemento por estas dos fases del sulfato que llevan agua. En el caso de añadir un 5% de yeso (en masa) (que contiene aproximadamente un 20% de agua (en masa), Tabla 2), el cemento llevará un 1% (en masa) de agua. Cuando $w_0/c_0 = 0,40$, realmente es $0,41/0,99 \approx 0,42$.

Para formar el hidrato del aluminato y el hemi-carbonato, se requiere portlandita (ecuaciones (5.6) y (5.7)); lo que resulta de las reacciones del C_2S y/o del C_3S (Brouwers (2004)). Cada mol de C_2S y de C_3S produce 0,3 y 1,3 moles de CH, respectivamente. Puesto que 1 mol de hidrato/hemi-carbonato requiere 1/0,5 moles de CH, entonces

$$0.3n_{C_2S} + 1.3n_{C_3S} \geq n_{C_4AH_{22}} + 0.5n_{C_4AC_{0.5}H_2} \approx n_{C_3A} - n_{C\bar{S}} \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{6}\alpha \right) \quad (5.37)$$

lo cuál es aplicable tanto para un ambiente carbonatado como para un ambiente libre de CO_2 . Si la ecuación (5.37) se satisface, el hidrato del aluminato y el hemi-carbonato se pueden formar siempre. Obsérvese que la cantidad requerida de silicatos de calcio (y de portlandita) se reduce cuando el $C\bar{S}$ está presente. En su presencia, no todo el C_3A se convierte en el hidrato, y obviamente se requiere menos CH, incluso cuando se forma el hemi-carbonato. Con las ecuaciones (3.3) y (3.4), y las masas molares de la Tabla 2, la ecuación (5.37) también puede escribirse en fracciones de masa del cemento como sigue:

$$0.47x_{C_2S} + 1.54x_{C_3S} \geq x_{C_3A} - x_{C\bar{S}} \left(\frac{4}{3} - \frac{1}{3}\alpha \right) \quad (5.38)$$

En caso de que el sulfato se incorpore en forma de yeso y se especifique la fracción de la masa del yeso, $x_{C\bar{S}}$ debe ser substituido por $0,8 x_{C_5H_2}$ (Tabla 2). La Tabla 1 confirma que para todos los cementos investigados, la condición (5.38) se ha satisfecho, de modo que el mecanismo de reacción propuesto aquí no contradice los experimentos en cuestión. Además, como el CEM I requiere $x_{C_2S} + x_{C_3S} \geq 2/3$, el mecanismo de la reacción es aplicable a todos los CEM I.

Agua comprimida

Las definiciones de Powers y Brownyard (1948) y las densidades y masas molares de los productos de reacción en los estados de P-secado y saturado permiten la determinación del volumen específico del agua no-evaporable (v_n) y del agua del gel (v_g).

Restando el volumen de 1 mol de C_3AH_6 y de 1 mol de C_3A se obtienen $61,41 \text{ cm}^3$ (Tabla 2), lo que corresponde con el concepto de Powers y Brownyard (1948) al volumen de 6 moles de agua reaccionada (agua no-evaporable). Esto implica que este agua tiene un volumen molar específico $\omega_{H,n} = 10,23 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que corresponde a $v_n = 0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$. Este valor es mucho menor que el encontrado por Powers y Brownyard (1948) y por Copeland (1956), veáse la sección 3, y es una consecuencia de la retracción extrema relacionada con la reacción de hidratación. La formación de 1 mol de hidrogranate consume 6 moles de agua. Esta magnitud tampoco está en línea con la retención de agua que pertenece al C_3A , que implica una retención de en torno a 21 moles de agua en estado saturado, y la retención de 10 moles de H por mol de C_3A en estado P-secado. Incluso si se supusiera que el C_3AH_6 es cuasi-cristalino y pudiera fijar otros 6 moles de agua por mol de C_3AH_6 (siendo agua del gel y desprendible con el P-secado), la no concordancia con la retención del agua esperada es demasiado grande. La leve retención del agua y la retracción importante conducen a que la formación de C_3A muy probablemente no se produzca, confirmando lo encontrado por algunos investigadores anteriores donde este producto no se forma en la pasta de cemento (Powers y Brownyard (1948), Copeland et al. (1960), Taylor (1997)), lo cual se ha discutido al principio de esta sección.

Asimismo, se pueden calcular las densidades del agua retenida para el tetra-hidrato del aluminato de calcio. Con este fin, también se incluyen en la Tabla 2 las formas deshidratadas del C_4AH_{22} (C_4AH_7 , C_4AH_{13} y C_4AH_{19}), la densidad del C_4AH_{22} aún no se conoce. En línea con las definiciones de Powers y Brownyard (1948), es posible la determinación del volumen específico del agua no-evaporable (v_n) y/o del gel (v_g). Restando el volumen de 1 mol de C_4AH_{13} del volumen de 1 mol de C_4AH_{19} se obtienen $96,89 \text{ cm}^3$ (Tabla 2), que corresponden al volumen de

6 moles de agua retenida. Este agua tiene un volumen molar específico de $16,15 \text{ cm}^3/\text{mol}$, lo que implica una densidad específica de $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$. Este agua se pierde durante el P-secado. Además, al restar el volumen de 1 mol de C_4AH_7 , de 1 mol de C_4AH_{13} , se obtienen $75,54 \text{ cm}^3$ (Tabla 2). Este volumen corresponde otra vez al volumen de 6 moles de agua retenida. Esto implica que este agua tiene un volumen molar específico de $12,59 \text{ cm}^3/\text{mol}$, o un volumen específico de $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$. Una parte de este agua es eliminada por el P-secado (de C_4AH_{13} a C_4AH_{11}), siendo el agua del gel, el resto que se elimina en la ignición (de C_4AH_{11} a C_4AH_7), y que es el agua no-evaporable. Se tiene en cuenta mejor a la compresión implicada cuando el agua del gel también se comprime. Considerando todos los grados de hidratación, el agua del gel se comprime, por tanto el $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ son unos valores buenos para el agua en el hidrato del aluminato.

Para determinar la compresión del agua implicada en la formación del mono-sulfato, los volúmenes molares de los reactivos se restan de los productos de la reacción que aparecen en la ecuación (5.8), y los volúmenes molares se toman de la Tabla 2. Esto da $187,34 \text{ cm}^3$, que corresponde al volumen de 14 moles de agua implicados en la reacción. Por lo tanto, el volumen molar específico medio del agua es $13,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$, correspondiendo a un volumen específico medio $v_d = 0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ para todo el agua implicada en la reacción. Éste es el volumen específico medio del agua no-evaporable (10/14) y del agua del gel (4/14), veáanse las ecuaciones (5.3) y (5.8). Se utiliza el término "agua del gel", cuando es el agua que se pierde con el P-secado, pero realmente es agua estructural interlamina. Tomando $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, como media, se obtiene $v_d = 0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$, que no se ajusta con el $v_d = 0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$ (basado en la reacción). Por otra parte, usando $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$, se obtiene como media $v_d = 0,77 \text{ cm}^3/\text{g}$, siendo más acorde con el valor previamente determinado basado en el esquema de la reacción.

El mismo procedimiento se puede realizar para la reacción de la etringita. Debido a que la densidad del $\text{C}_6\text{A} \cdot \text{H}_{36}$ aún no se conoce, en su lugar se estudia la formación del $\text{C}_6\text{A} \cdot \text{H}_{32}$. En ese caso, la diferencia en el volumen de los sólidos que aparecen en la ecuación (5.9) produce un volumen

de $477,62 \text{ cm}^3$, que corresponde al volumen de 32 moles de agua que han reaccionado. Por lo tanto, el volumen molar específico del agua retenida llega a ser de $14,93 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y su volumen específico medio es $0,83 \text{ cm}^3/\text{g}$. En contraste con el mono-sulfato, la mayor parte del agua se pierde con el P-secado, siendo ésta el "agua del gel" (23/32), y la menor parte es el agua no-evaporable (9/32), veáanse las ecuaciones (5.4) y (5.9). Usando $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, como media, se obtiene $v_d = 0,92 \text{ cm}^3/\text{g}$, que no es compatible con el valor previamente determinado basado en la reacción. Por otra parte, cuando también se comprime el agua del gel (como en el hidrato y el mono-sulfato), y por tanto, $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$, ahora se obtiene como media $v_d = 0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$, que se corresponde mejor a la compresión implicada con la reacción.

Finalmente, se considera el agua implicada con la reacción del hemi-carbonato. Los volúmenes molares de los reactivos se restan de los productos de la reacción que aparecen en la ecuación (5.7). Este cálculo da $161,26 \text{ cm}^3$, correspondiendo al volumen de 11,5 moles de agua implicados en la reacción. Por lo tanto, el volumen molar específico del agua es $14,02 \text{ cm}^3/\text{mol}$, correspondiendo a un volumen específico medio $v_d = 0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$. Éste es el volumen específico medio del agua no-evaporable (10/11,5) y del agua del gel (1,5/11,5), veáanse las ecuaciones (5.2) y (5.7). Empleando $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ da lugar a $v_d = 0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$, que está de acuerdo con el valor previamente determinado basado en la reacción (5.7). Empleando $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$, por otra parte, se obtiene como media $v_d = 0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$, cuya concordancia con el valor previamente determinado basado en la reacción (5.7) es levemente peor. Así pues, el agua del gel sin comprimir se ajusta mejor solamente para la reacción de formación del hemi-carbonato.

Estos análisis del agua retenida por los cuatro productos de reacción conducen a la conclusión de que el v_n tiene una densidad en torno a $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$, que está en línea con la densidad del agua no-evaporable de los otros productos de reacción, C-S-H y CH (Brouwers (2004)). Esto también está en línea con los hallazgos de Powers y Brownyard (1948), discutidos por Brouwers (2004). El agua del gel retenida por el hemi-carbonato, toma un valor de $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Para el agua del gel del hidrato del aluminato, del mono-sulfato y

de la etringita, por otra parte, el $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ parece ser más apropiado. El hemi-carbonato fija solamente una parte mínima del agua total del gel en el producto de hidratación, veáanse las ecuaciones (5.23) y (5.27)-(5.29), incluso cuando n_{C_3S} / n_{C_3A} es grande y $\alpha = 1$ (el máximo). Por consiguiente, $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ es más apropiado para los productos de reacción formados por la reacción del C_3A con el $C\bar{S}$, el CH y el agua.

6. Reacción de la fase ferrítica

Las fases del clínker C_3S , C_2S y C_3A ya eran conocidas por Le Chatelier en 1887. La fase de la ferrita, por otra parte, fue descubierta más adelante, en 1928, según Steinour (1961). La hidratación de esta fase, que es la más variable en composición, aún provoca preguntas. Lo primero de todo, hay que distinguir entre la reacción de la fase sintética pura, por un lado, y la reacción de la fase impura tal y como se encuentra en el clínker del cemento, reaccionando en presencia de las otras fases del clínker, por otro (Taylor (1997)). Colleparidi et al. (1979), Fukuhura et al. (1981), Emanuelson y Hansen (1997) describen la hidratación de la ferrita sintética, pero la ferrita en el clínker pudiera ser más compleja.

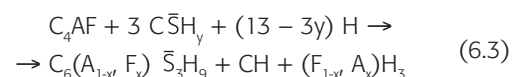
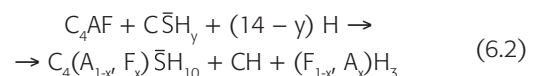
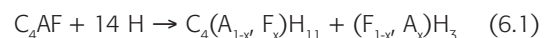
Se ha escrito que los productos que se pueden formar de la ferrita son similares a los del C_3A , tal como el mono-sulfato, el hidrato y la etringita, en los cuales el Al es substituido en parte por el Fe (Schwiete y Ludwig (1969), Taylor (1997)). Sin embargo, la sustitución -parcial- de Al por Fe en la etringita, produciendo aproximadamente $C_6A_{0,75}F_{0,25}\bar{S}_3H_{31}$, se ha encontrado solamente en la hidratación de la ferrita sintética y $C\bar{S}$ (Colleparidi et al. (1979), Fukuhara et al. (1981)). La formación de FH_3 no se ha detectado tampoco en las pastas de cemento reales, aunque podría ser amorfa y, por lo tanto, difícil de detectar. Estos resultados hacen que la semejanza entre las reacciones del C_3A y del C_4AF se distancie (Taylor (1997)). Estas reacciones van a ser consideradas en este trabajo, pero se verá que los resultados de la retención de agua de Powers y Brownyard (1948) demostrarán que su ocurrencia es inverosímil.

En las pastas de cemento reales, por otra parte, se ha encontrado Fe en hidrogranates. Flint et al. (1941) sintetizaron

hidrogranates con una composición $C_6AFS_xH_{12-2x}$ ($0 \leq x \leq 6$), que son soluciones sólidas del $C_3AS_{x/2}H_{6-x}C_3FS_{x/2}H_{6-x}$ y se sugirió que estos productos se podrían formar por la hidratación del C_4AF y de los silicatos de calcio del cemento. Empleando DRX, Kantro et al. (1960) y Copeland et al. (1960) intuyeron la existencia de una fase con una composición aproximada $C_6AFS_2H_8$ en el cemento hidratado. En un sistema puro de C_3S y de C_4AF , Schwiete e Iwai (1964) encontraron que con el aumento de C_3S/C_4AF , el cociente de S/F (x) en el $C_6AFS_xH_{12-2x}$ formado también aumentaba, pero que el valor de x no excedía de 2 (a temperatura ambiente). Para $x > 1.5$ el hidrogranate era estable al ataque de los sulfatos con prácticamente ninguna transición a etringita. Con DRX y EMPA, Taylor y Newbury (1984) confirmaron la presencia de un hidrogranate similar a $C_6A_{1,2}F_{0,8}S_2H_{18}$ en el cemento pórtland hidratado. En base a los resultados obtenidos con SEM y TEM, Rodger y Groves (1989) propusieron una composición de $C_6A_{0,6}F_{0,6}S_2H_x$ en el cemento pórtland y en los cementos con cenizas volantes. Paul y Glasser (2000) investigaron en pastas de cemento pórtland que experimentaron un curado prolongado (8,4 años) a 85 °C que, sin embargo, ha limitado la posible extrapolación para una hidratación del cemento a temperatura ambiente; usando DRX y ATD/ATG, estimaron que el hidrogranate observado en su pasta de cemento tenía una composición cercana a $C_6A_{1,26}F_{0,51}M_{0,46}S_{2,8}H_{5,59}$. También se investigará aquí la posible formación de estos hidrogranates que contienen Fe y silicio.

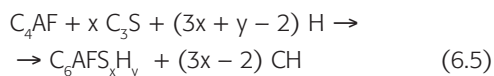
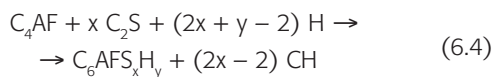
Estado P-secado

Suponiendo que la retención de agua de las sustancias substituidas por el Fe presentan la misma retención de agua que aquellas substituidas por el Al (sección anterior), las reacciones de hidratación equivalentes del C_4AF pueden escribirse como sigue:



Para las reacciones (6.1)-(6.3), cada mol de C_4AF requiere 4 moles más de agua que para la reacción correspondiente de 1 mol de C_3A (compárense las ecuaciones (5.1), (5.3) y (5.4)). Esta diferencia se debe a la formación/consumo de 1 mol de CH, y a la formación de 3 moles de $(F_{1-x}A_x)H_3$ por mol de C_4AF . La ecuación (3.5) revela sin embargo, que 1 mol de C_4AF retiene solamente 5,74 moles de agua, lo que es menor que los 9,97 moles de agua retenida por 1 mol de C_3A . Este hecho hace que la ocurrencia de las reacciones (6.1)-(6.3) sea dudosa (por decirlo suavemente).

La formación del hidrogranate se puede representar como sigue



En el estado de P-secado, para el hidrogranate además

$$2x + y = 12 \quad (6.6)$$

Y de la ecuación (3.5) se obtiene

$$n_{H,n} = 1.51n_{C_2S} + 2.37n_{C_3S} + 5.74n_{C_4AF} \quad (6.7)$$

Aplicando la ecuación (6.6) a la ecuación (6.4) se tiene $n_{H,n} = 10$. Además, $n_{C_2S} = x$, $n_{C_3S} = 0$ y $n_{C_4AF} = 1$. Substituyendo estos valores y $n_{H,n} = 10$ en la ecuación (6.7) se tiene $x = 2,8$, y la ecuación (6.6) entonces da $y = 6,4$. Aplicando la ecuación (6.6) a la ecuación (6.5) se tiene $n_{H,n} = 10 + x$; combinando esto con $n_{C_2S} = 0$, $n_{C_3S} = x$ y $n_{C_4AF} = 1$, y substituyendo en la ecuación (6.7) da $x = 3,1$. Con la ecuación (6.6), se obtiene $y = 5,8$.

Las composiciones calculadas de los hidrogranates son muy parecidas (un cociente de S/F de en torno a 3), independientemente de si el silicio proviene del C_2S o del C_3S , y su composición es similar a la composición medida por los autores mencionados anteriormente. El análisis hecho aquí apoya la idea de que en las pastas de los cementos de Powers y Brownyard (1948) el C_4AF ha reaccionado con el

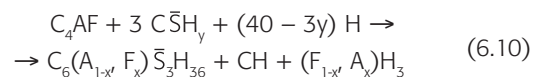
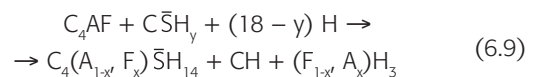
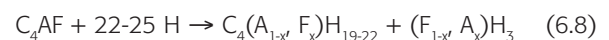
C_2S y/o el C_3S para formar hidrogranate; por tanto, el C_4AF ha reaccionado con el agua y/o C conforme con las ecuaciones (6.1)-(6.3). La ausencia de las fases que contienen Fe y sulfuros podría deberse al hecho de que el C_3A reacciona más rápidamente que el C_4AF , y por lo tanto, el C_3A pudo haber consumido todo el sulfato en el sistema del cemento.

Al igual que algunos autores anteriores, encontraron una relación S/F de 2 a temperatura ambiente, el C_4AF y los silicatos de calcio reaccionan de manera muy probable para formar el $C_6AFS_2H_8$. Las características físicas de este compuesto se pueden encontrar en la Tabla 2. Obsérvese que si el coeficiente 5,74 que aparece en la ecuación (6.7) hubiera sido solamente un 25 % mayor (es decir, una retención de agua de cerca de 7,14 moles de agua por mol de C_4AF , en vez de 5,74), se habría obtenido del presente análisis $x \approx 2$.

Estado saturado

De la literatura y de los resultados de la retención de agua con el P-secado se obtuvo que se había formado muy probablemente un hidrogranate de composición aproximada $C_6AFS_2H_8$. Aquí, se ha estudiado la reacción de la hidratación de C_4AF empleando los datos sobre la retención de agua de la pasta de cemento saturada.

Utilizando la misma retención de agua que la de los productos saturados que contienen Al (sección 5), se dan las reacciones siguientes:



La ecuación (6.8) no es muy probable ya que esta retención de agua no es compatible con la ecuación (3.12). Incluso si se considera la contribución del agua por parte del $C\bar{S}$ (ecuación (3.12)),

$$n_{H,d} = 12.7 n_{C_4AF} + 1.97 n_{C\bar{S}} \quad (6.11)$$

el agua fijada según lo estimado por la ecuación (6.11) está lejos de ser suficiente para permitir la reacción (6.10). Por otra parte, la ecuación (6.11) prescribe una retención de agua de casi 15 H para la ecuación (6.9). Suponiendo que todo el sulfato estuviera presente como yeso (lo cual no es muy probable), el lado izquierdo de la reacción (6.9) contendría 16 H ya que $y = 2$, que es similar a la retención de agua de 15 H que viene de la ecuación (6.11). Sin embargo, el análisis con el P-secado dió que las ecuaciones (6.8)-(6.10) eran inverosímiles. Además, se ha observado que no es probable que se forme el mono-sulfato sustituido con F (en contra de lo que sucede con la etringita) (Fukuhura et al. (1981)). Así pues, se obtuvo la misma conclusión en la correlación de la retención de agua para la pasta de cemento saturada que en la correlación de la retención de agua en el estado P-secado: en la pasta de cemento el C_4AF parece que no reacciona según las ecuaciones (6.8)-(6.10).

Empleando los valores para x (2 ó 3) según lo obtenido en el análisis del estado P-secado, las reacciones del hidrogranate en estado saturado se pueden modelar con las ecuaciones (6.4) y (6.5), en donde y es desconocido. De forma similar al hidrato del aluminato de la sección anterior, que parecía conservar el agua interlaminar adicional, el hidrogranate podría fijar más agua que la prevista por la ecuación (6.6).

De la ecuación (3.12) se obtiene que la retención del agua en estado saturado

$$n_{H,d} = 3.58n_{C_2S} + 4.23n_{C_3S} + 12.74n_{C_4AF} \quad (6.12)$$

Aplicando $x = 2$ a la ecuación (6.4) se tiene $n_{H,d} = 2 + y$, $n_{C_2S} = 2$, $n_{C_3S} = 0$ y $n_{C_4AF} = 1$. Sustituyendo estos valores en la ecuación (6.12) se obtiene $2 + y = 19,92$ y por lo tanto, $y = 17,92$ (es decir, se forma el $C_6AFS_2H_{17,92}$). Aplicando $x = 2$ a la ecuación (6.5) se tiene $n_{H,d} = 4 + y$, $n_{C_2S} = 0$, $n_{C_3S} = 2$ y $n_{C_4AF} = 1$. Sustituyendo estos valores en la ecuación (6.12) se obtiene $4 + y = 21,2$ y por lo tanto, $y = 17,2$ (se forma el $C_6AFS_2H_{17,2}$). En comparación con el hidrogranate seco ($C_6AFS_2H_8$), el hidrogranate saturado al parecer retiene de 9 a 10 moles de agua más por mol. Cuando se aplica también el mismo procedimiento con $x = 3$, entonces se obtienen el $C_6AFS_3H_{19,48}$ y el $C_6AFS_3H_{18,43}$ de las reacciones con el C_2S o el C_3S , respectivamente. También, en estos casos, el hidrogra-

nate saturado contiene más moles de agua (de 12 a 13) que en el estado seco ($C_6AFS_3H_6$).

Esta elevada retención de agua que presenta el hidrogranate podría ser provocada por la formación de cristales muy pequeños y/o de estructuras imperfectamente ordenadas (Taylor (2002)). Otra explicación es que realmente se forma un hidrato de la gehlenita sustituido con Fe ($C_2A_{0,5}F_{0,5}SH_8$) en una pasta de cemento saturada, que junto con el CH, se transforma en un hidrogranate aplicando el (P-) secado. La reacción análoga del C_2ASH_8 inestable y del CH para dar C_3ASH_4 , la explica Damidot y Glasser (1995) empleando un diagrama de fases; una transición que también fue observada por Locher (1960). Esta transición aplicando un secado sería:



Si se forma el hidrato de la gehlenita en estado saturado, la reacción sería



Sin embargo, debe mencionarse que este hidrato de la gehlenita sustituido por el Fe, nunca no se ha observado en la pasta de cemento pórtland según el conocimiento del autor. Solamente se ha observado en el hidrato de la gehlenita producido con los cementos de aluminato mezclados con escorias (Rayment y Majumbar (1994)). En el cemento pórtland solamente se ha observado la presencia del hidrogranate con sustitución de Fe (véase el principio de esta sección), en las pastas de cementos que se secan generalmente hasta un cierto nivel para el análisis experimental. Por la misma razón, generalmente se detectan también el C_4AH_{13} , el $C_4A\bar{S}H_{12}$ y el $C_6A\bar{S}_3H_{32}$, y no el C_4AH_{19-22} ni el $C_4A\bar{S}H_{14}$ ni el $C_6A\bar{S}_3H_{36}$, que solamente pueden persistir en estado saturado (Dosch et al. (1969), Fischer y Kuzel (1982), Pöllmann et al. (1989), Kuzel (1996)). A este respecto, también es interesante observar que Powers y Brownyard (1948) mencionan la presencia del hidrogranate C_3AH_6 con una elevada retención de agua (C_3AH_{12} o $C_6A_2H_{24}$). En uno de los últimos trabajos, sin embargo, este producto parecía ser el mono-carbonato (C_4AH_{11}) (Taylor (1997, 2002)). Para concluir, los experimentos de retención de agua de Powers y Brownyard (1948) en pastas de cementos

reales y el análisis realizado aquí, confirman la formación del hidrato sobresaturado del hidrogranate y/o de la gehlenita (en estado saturado) y del hidrogranate (en estado P-secado).

Para formar el hidrato del hidrogranate/gehlenita, está implicado el S (ecuaciones (6.4), (6.5), (6.14) y (6.15)), el cual es proporcionado por el C_2S y/o C_3S . Puesto que 1 mol de hidrato de hidrogranate/gehlenita requiere 2 moles de S y 1 mol de C_4AF , entonces se tiene que si

$$n_{C_2S} + n_{C_3S} \geq 2n_{C_4AF} \quad (6.16)$$

se puede formar el hidrato de hidrogranate/gehlenita. Con la ayuda de las ecuaciones (3.3) y (3.4), y de las masas molares enumeradas en la Tabla 2, la ecuación (6.16) también puede escribirse en fracciones de masa del cemento

$$1.41x_{C_2S} + 1.06x_{C_3S} \geq x_{C_4AF} \quad (6.17)$$

Echando un vistazo a la Tabla 1 se aprecia que se ha satisfecho la condición (6.17) para todos los cementos, de modo que el mecanismo de reacción propuesto aquí no está en contradicción con los experimentos en cuestión. Incluso cuando se supone la formación de un hidrogranate con $S/F = 3$ (en ese caso, los dos coeficientes en los lados izquierdos de las ecuaciones (6.16) y (6.17) se deben multiplicar por $2/3$), la reacción del hidrogranate habría sido posible para todos los cementos enumerados en la Tabla 1.

El C_4AF consume C_2S y/o C_3S para formar el hidrato cristalino de hidrogranate/gehlenita y, por lo tanto, se forma menos gel C-S-H. Por otra parte, con la formación del hidrato del hidrogranate/gehlenita, el C_2S y el C_3S producen por mol más CH que con la formación de gel C-S-H (el C_4AF no está implicado). Esto se puede verificar fácilmente considerando las ecuaciones (6.4) y (6.5) (con $x = 2$) y las ecuaciones (6.14) y (6.15) por un lado, y las ecuaciones (4.1) y (4.2) con $x < 2$ (por ejemplo $x = 1,7$), por otro. En el caso del C_2S , por mol de esta fase del clínker, 1-2 moles de CH se producen en vez de $(2 - H/S)$; en el caso del C_3S por mol de esta fase del clínker, 2-3 moles de CH se producen en vez de $(3 - H/S)$. Por lo tanto, la condición para la producción suficiente de CH necesaria para la formación de C_4AH_{22} y de $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$, según

lo dado en la sección anterior (ecuaciones (5.37) y (5.38)), por consiguiente, será válido también en el caso de que una parte de C_2S y/o de C_3S reaccione con el C_4AF para formar el hidrato del hidrogranate y/o de la gehlenita.

Agua comprimida

Empleando las ecuaciones (6.4) y (6.5), los volúmenes molares enumerados en la Tabla 2 y fijando $x = 2$, se puede determinar la densidad del agua que se retiene en estado P-secado. Restando los volúmenes molares de los reactivos de los productos de reacción que aparecen en la ecuación (6.4) se obtiene una retracción de $117,21 \text{ cm}^3$ por mol de C_4AF reaccionado. Esta reacción implica 10 moles de agua (para formar 1 de $C_6AFS_2H_8$ y 2 de CH), con la densidad molar del agua (Tabla 2) se obtiene $v_n = 0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$, que es un 10% menor que la densidad del agua no-evaporable implicada en la reacción del C_2S que produce gel C-S-H y CH (sección 4); siendo el valor total medido por Powers y Brownyard (1948), $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ (sección 3 y apéndice A). Para la reacción del C_4AF con el C_3S (ecuación (6.5)), un cálculo similar revela una retracción de los sólidos de $140,43 \text{ cm}^3$ por mol de C_4AF reaccionado, como hay 12 moles de agua implicados (para formar 1 de $C_6AFS_2H_8$ y 4 de CH), otra vez se obtiene $v_n = 0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$. En estado sobresaturado, es más probable que el agua adicional del "gel", es decir, el agua retenida adicional (10 H), por el hidrogranate no se comprima (volumen molar específico: $18,02 \text{ cm}^3/\text{mol}$). El volumen y la densidad molares que resultan del $C_6AFS_2H_{18}$ se incluyen en la Tabla 2.

Por lo tanto, el v_d medio para la reacción del C_2S y del C_4AF asciende a $0,83 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($= 0,5 \times (0,65 \text{ cm}^3/\text{g} + 1 \text{ cm}^3/\text{g})$), y para la reacción del C_3S y del C_4AF asciende a $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($= (10 \times 0,65 \text{ cm}^3/\text{g} + 12 \times 1 \text{ cm}^3/\text{g})/22$). Utilizando el mismo esquema de cálculo y empleando $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$, los valores medios se convierten en $0,81 \text{ cm}^3/\text{g}$ para ambas reacciones. Es decir, las densidades específicas encontradas en las secciones anteriores y en otras reacciones, $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$, sirven bien para describir la formación del hidrogranate sobresaturado. La densidad específica del agua no-evaporable se sobrestima, y la del agua del gel se subestima, pero el promedio se ajusta bien. Este planteamiento permite el uso de los valores

generales del v_n ($0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$) y del v_g ($0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$), que son aplicables a todas las reacciones de las cinco fases del clinker consideradas.

Aunque se considera poco probable, cuando se forma el hidrato de la gehlenita, es necesario tener en cuenta las ecuaciones (6.14) y (6.15) y, por lo tanto, hay que determinar el volumen molar del hidrato de la gehlenita que contiene Fe. Comparando los volúmenes molares del $\text{C}_6\text{AFH}_{12}$ y del C_3AH_6 se ve que la sustitución del Al por el Fe produce un aumento de $5,35 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por mol de $\text{C}_6\text{AFH}_{12}$. Aplicando este aumento de volumen debido a la sustitución del Fe en el volumen molar del C_2ASH_6 , da lugar al volumen molar del $\text{C}_4\text{AFS}_2\text{H}_{16}$ (y de su densidad correspondiente) que se incluye en la Tabla 2. Posteriormente, comparando el volumen de los sólidos en las ecuaciones (6.14) y (6.15) da un volumen molar medio del agua de $16,79 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($v_d = 0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$) y de $16,32 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($v_d = 0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$), respectivamente. Este agua es en parte el agua no-evaporable ($10/20$ y $12/22$ para el C_2S y el C_3S , respectivamente) y, en parte, agua de gel ($10/20$ para ambos, el C_2S y el C_3S). Empleando $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$, se obtiene como media $v_d = 0,81 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_d = 0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$ para las reacciones (6.14) y (6.15), respectivamente. Esto se corresponde pobremente con el $v_d = 0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el $v_d = 0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ (según lo calculado antes). Por otra parte, utilizando el $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el $v_g = 1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, se obtienen los valores medios $v_d = 0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_d = 0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$ de las ecuaciones (6.14) y (6.15), respectivamente. Estos valores son más acordes con los valores determinados previamente basados en el esquema de reacción. Esto implica que el agua del gel implicada en la formación de la gehlenita se expande (o el agua no-evaporable se comprime menos).

7. Nuevo modelo de la pasta de cemento p \acute{o} rtland

En las secciones anteriores se han discutido el modelo y los experimentos de Powers y Brownyard (1948), y se han aplicado a las reacciones individuales del clinker. En esta sección, se utiliza la información obtenida de estas reacciones para mejorar y para ampliar el modelo. Se discute paso a paso la determinación de la retención de agua, la porosidad, la retracción, etc., para la pasta de cemento, y se aplica como ejemplo al CEM I.

Retención de agua

Se considera la retención de agua en el estado P-secado y saturado. En las secciones 4-6 se demostró que, en base a las reacciones del clinker, la siguiente ecuación parece la más apropiada para el agua no-evaporable

$$n_{H,n} = 2,5 n_{C_3S} + 1,5 n_{C_2S} + 10 n_{C_3A} + 7 n_{C_4AF} \quad (7.1)$$

Esta ecuación permite calcular los moles de agua retenida en el estado de P-secado en función de los moles de las fases individuales del clinker presentes en el cemento. Empleando las ecuaciones (3.3) y (3.4) esta ecuación se puede escribir como

$$w_r/c = 0,197 x_{C_3S} + 0,157 x_{C_2S} + 0,667 x_{C_3A} + 0,260 x_{C_4AF} \quad (7.2)$$

Esta ecuación es casi igual que la ecuación (3.2), que fue desarrollada por Powers y Brownyard (1948). Las ecuaciones (7.1) y (7.2) muestran la formación de 1 mol de $\text{C}_{1,7}\text{SH}_{1,2}$ por 1 mol de C_3S o por 1 mol de C_2S , siempre que estos minerales del clinker no estén implicados con el C_4AF en la formación del hidrogranate de composición $\text{C}_6\text{AFS}_2\text{H}_8$. Las ecuaciones (7.1) y (7.2) permiten la formación del hidrato de aluminato tetracálcico, mono-sulfato, etringita y hemicarbonato (o mono-carbonato), que en estado P-secado, en conjunto, retienen cerca de 10 moles de agua por mol de C_3A reaccionado. De las reacciones individuales (secciones 4-6) y de los productos de reacción, se concluye que $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$, que es coherente con los valores divulgados en la literatura ($0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$; Sección 3 y apéndice A). En la Tabla 5, la ecuación (7.2) se aplica a los cementos; los valores concuerdan con los datos experimentales y con los valores dados por la ecuación (3.2).

En estado saturado, la retención de agua depende del grado de carbonatación del mono-sulfato, y también del contenido de agua del sulfato de calcio. Esta última fase se originará, en parte, del clinker (como anhidrita), pero también se puede agregar al clinker en forma de anhidrita, hemi-hidrato o yeso. Para el estado saturado se deriva de las secciones 4-6 que

$$n_{H,d} = 4,5 n_{C_3S} + 3,5 n_{C_2S} + 21 n_{C_3A} + 13 n_{C_4AF} + 2 \left(\frac{51}{38} \alpha - \frac{13}{38} \right) n_{C_3S} \quad (7.3)$$

Tabla 5.- Composición de los cementos, agua no-evaporable (w_n/c), agua del gel ($w_g/c = 4V_m/c$) y agua retenida total (w_d/c), según el nuevo modelo de la pasta de la sección 7, en donde $v_c = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$, $v_g = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $\alpha = 1$.

Tipo de Cemento	w_n/c (7.2)	w_g/c (7.6)	w_d/c (7.4)	$w_{g \text{ C-S-H}}/c$ (7.8)	w_{cb}/c (7.12)	$w_n v_n / v_w c$ (7.13)	$w_{g \text{ C-S-H}} v_g / v_w c$	$w_d v_d / v_w c$ (7.14)
13721	0.235	0.241	0.476	0.117	0.359	0.169	0.105	0.379
13722	0.231	0.242	0.473	0.116	0.357	0.167	0.104	0.377
13723	0.228	0.236	0.464	0.117	0.347	0.164	0.105	0.370
13730	0.195	0.177	0.372	0.083	0.289	0.140	0.075	0.304
13731	0.184	0.181	0.365	0.085	0.280	0.132	0.076	0.299
13732	0.191	0.178	0.369	0.081	0.288	0.137	0.073	0.303
13736	0.234	0.231	0.466	0.113	0.353	0.169	0.102	0.372
13737	0.234	0.233	0.466	0.112	0.354	0.168	0.101	0.373
13738	0.233	0.231	0.464	0.112	0.352	0.168	0.101	0.371
13740	0.242	0.253	0.495	0.112	0.383	0.174	0.101	0.396
13741	0.243	0.252	0.495	0.112	0.382	0.175	0.101	0.395
13752	0.209	0.199	0.408	0.105	0.303	0.150	0.094	0.328
13753	0.205	0.195	0.400	0.109	0.291	0.148	0.098	0.321
13763	0.222	0.228	0.450	0.115	0.335	0.160	0.103	0.359
13764	0.217	0.228	0.445	0.114	0.331	0.156	0.103	0.356
13765	0.218	0.228	0.445	0.114	0.331	0.157	0.103	0.356
13766	0.234	0.243	0.477	0.118	0.358	0.168	0.107	0.380
13767	0.232	0.242	0.474	0.118	0.356	0.167	0.106	0.379
13768	0.233	0.242	0.475	0.118	0.357	0.168	0.106	0.379
13778	0.250	0.246	0.496	0.099	0.396	0.180	0.089	0.399
13779	0.246	0.246	0.492	0.099	0.393	0.177	0.089	0.396
13780	0.246	0.246	0.492	0.099	0.393	0.177	0.089	0.396
14900	0.239	0.238	0.477	0.110	0.367	0.172	0.099	0.382
14906	0.244	0.242	0.486	0.108	0.378	0.176	0.098	0.389
14909	0.235	0.241	0.476	0.112	0.365	0.169	0.101	0.382
14910	0.237	0.242	0.479	0.110	0.369	0.171	0.099	0.384
14911	0.241	0.248	0.489	0.110	0.380	0.174	0.099	0.393
14912	0.241	0.247	0.488	0.111	0.377	0.173	0.100	0.391
14915	0.230	0.238	0.469	0.111	0.357	0.166	0.100	0.376
14930	0.198	0.226	0.424	0.138	0.286	0.143	0.124	0.339
15007	0.213	0.216	0.429	0.121	0.308	0.153	0.109	0.342
15011	0.207	0.211	0.418	0.117	0.301	0.149	0.105	0.334
15013	0.234	0.248	0.482	0.112	0.371	0.168	0.101	0.386
15365	0.239	0.253	0.492	0.120	0.372	0.172	0.108	0.393
15754	0.239	0.253	0.492	0.119	0.373	0.172	0.107	0.393
15756	0.204	0.205	0.409	0.116	0.292	0.147	0.105	0.328
15758	0.226	0.220	0.446	0.109	0.337	0.162	0.098	0.355
15761	0.219	0.229	0.448	0.121	0.327	0.158	0.109	0.357
15763	0.181	0.204	0.385	0.156	0.229	0.130	0.140	0.303
CEM I	0.210	0.205	0.414	0.113	0.301	0.151	0.102	0.330

Esta ecuación proporciona los moles de agua retenida en estado saturado en función de los moles de las fases individuales del clínker reaccionados. En la Tabla 6a se resumen las ecuaciones que dan lugar a la ecuación (7.3), que se basan en las secciones 4-6. Debido a que no es segura la formación del hidrogranate con elevada retención de agua, también

se incluye la posible transición al hidrato de gehlenita y a la portlandita siguiendo las flechas.

Teniendo en cuenta la retención de agua de cada producto de hidratación (por ejemplo 3.2 para el C-S-H) y de su cantidad (el lado derecho, por ejemplo $n_{C_3S} + n_{C_2S} - 2 n_{C_4AF}$ para el C-S-H), el agua total retenida por todos los productos de hidratación se obtiene con la ecuación (7.3). También, se obtiene el número de los óxidos que aparecen en cada producto de hidratación (por ejemplo 1 S para el C-S-H) y su cantidad (el lado derecho) con el total de cada óxido en todos los lados derechos de la Tabla 6a (por ejemplo $n_{C_3S} + n_{C_2S}$ para el S). Las únicas excepciones son el Ca (C) y el carbono (\bar{C}), los productos en el lado izquierdo contienen $3\alpha n_{C_3S} / 19$ más de $C\bar{C}$ que en el lado derecho. Esto es debido al $1/2 C\bar{C}$ que aparece en la ecuación (5.7), y que no se considera en los minerales del clínker. Los moles del $C\bar{C}$ convertidos (denominados como $n_{C\bar{C}}$) corresponden al $1/2 n_{4AC_0.5H_{12}}$ formado (ecuación (5.7)).

Empleando las ecuaciones (3.3) y (3.4), la ecuación (7.3) se reescribe como

$$w_d/c = 0,355 x_{C_3S} + 0,366 x_{C_2S} + 1,401 x_{C_3A} + 0,482 x_{C_4AF} + (0,355 \alpha - 0,091) x_{C_3S} \quad (7.4)$$

Tabla 6a.- Reacciones de hidratación de las fases del clínker que provienen del análisis de las secciones 4-6. También se incluye la transición del hidrogranate al hidrato de gehlenita y portlandita.

$$\begin{aligned} n_{C_6AFS_2H_8} &= n_{C_4AF} \\ \hookrightarrow n_{C_4AFS_2H_6} &= n_{C_6AFS_2H_8} \\ \hookrightarrow n_{CH} &= 2n_{C_6AFS_2H_8} \\ n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} &= \frac{1}{57} (10+9\alpha) n_{C_3S} \\ n_{C_4A\bar{S}H_{14}} &= \frac{9}{19} (1-\alpha) n_{C_3S} \\ n_{C_4A\bar{C}_0.5H_{12}} &= \frac{6}{19} \alpha n_{C_3S} \\ n_{C_4AH_{22}} &= n_{C_3A} - \frac{37}{57} n_{C_3S} \\ n_{C_{1,7}SH_{3,2}} &= n_{C_3S} + n_{C_2S} - 2n_{C_4AF} \\ n_{CH} &= 1.3n_{C_3S} + 0.3n_{C_2S} - n_{C_3A} + 1.4n_{C_4AF} + n_{C_3S} \left(\frac{37}{57} - \frac{3}{19} \alpha \right) \end{aligned}$$

Tabla 6b.- Masa de cada producto de hidratación saturado en relación con la masa reaccionada del cemento, el total es la masa del producto de hidratación saturado. También se incluye la transición del hidrogranate al hidrato de gehlenita y portlandita.

$$\begin{aligned} m_{C_6AFS_2H_8}/c &= 2,146 x_{C_4AF} \\ \hookrightarrow m_{C_4AFS_2H_6} &= 0,858 m_{C_6AFS_2H_8} = 1,841 x_{C_4AF} \\ \hookrightarrow m_{CH} &= 0,142 m_{C_6AFS_2H_8} = 0,305 x_{C_4AF} \\ m_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}/c &= (1,710 + 1,540 \alpha) x_{C_3S} \\ m_{C_4A\bar{S}H_{14}}/c &= 2,292 (1 - \alpha) x_{C_3S} \\ m_{C_4A\bar{C}_0.5H_{12}}/c &= 1,309 \alpha x_{C_3S} \\ m_{C_4AH_{22}}/c &= 2,675 x_{C_3A} - 3,446 x_{C_3S} \\ m_{C_{1,7}SH_{3,2}}/c &= 0,933 x_{C_3S} + 1,237 x_{C_2S} - 0,877 x_{C_4AF} \\ m_{CH}/c &= 0,422 x_{C_3S} + 0,129 x_{C_2S} - 0,274 x_{C_3A} + 0,213 x_{C_4AF} + (0,353 - 0,086 \alpha) x_{C_3S} \\ m_{UO}/c &= x_{UO} = 1 - x_{C_3S} - x_{C_2S} - x_{C_3A} - x_{C_4AF} - (1 + 0,116 \alpha) x_{C_3S} \\ \hline m_{hp}/c &= 1 + 0,355 x_{C_3S} + 0,366 x_{C_2S} + 1,401 x_{C_3A} + 0,482 x_{C_4AF} + (0,355 \alpha - 0,091) x_{C_3S} \end{aligned}$$

Tabla 6c.- Volumen de cada producto de hidratación saturado en relación con la masa reaccionada del cemento, el total es el volumen del producto de hidratación saturado. También se incluye la transición del hidrogranate al hidrato de gellenita y portlandita.

$$\begin{aligned}
 V_{C_6AFS_2H_{18}} / v_w c &= 0,958 x_{C_4AF} \\
 \hookrightarrow V_{C_4AFS_2H_{16}} / v_w c &= 0,901 x_{C_4AF} \\
 \hookrightarrow V_{CH} / v_w c &= 0,136 x_{C_4AF} \\
 V_{C_6A\bar{S}H_{36}} / v_w c &= (0,994 + 0,895 \alpha) x_{C_5} \\
 V_{C_4A\bar{S}H_4} / v_w c &= 1,144 (1 - \alpha) x_{C_5} \\
 V_{C_4A\bar{C}S_2H_2} / v_w c &= 0,660 \alpha x_{C_5} \\
 V_{C_4AH_{22}} / v_w c &= 1,552 x_{C_3A} - 2,000 x_{C_5} \\
 V_{C_{1,7}SH_{3,2}} / v_w c &= 0,414 x_{C_3S} + 0,549 x_{C_2S} - 0,389 x_{C_4AF} \\
 V_{CH} / v_w c &= 0,188 x_{C_3S} + 0,058 x_{C_2S} - 0,122 x_{C_3A} + 0,095 x_{C_4AF} + (0,158 - 0,038 \alpha) x_{C_5} \\
 V_{UO} / v_w c &= 0,320 - 0,321 x_{C_3S} - 0,301 x_{C_2S} - 0,327 x_{C_3A} - 0,268 x_{C_4AF} - (0,391 + 0,043 \alpha) x_{C_5} \\
 \hline
 V_{hp} / v_w c &= 0,320 + 0,281 x_{C_3S} + 0,306 x_{C_2S} + 1,103 x_{C_3A} + 0,396 x_{C_4AF} + (0,330 \alpha - 0,095) x_{C_5} \\
 \hookrightarrow V_{hp} / v_w c &= 0,320 + 0,281 x_{C_3S} + 0,306 x_{C_2S} + 1,103 x_{C_3A} + 0,475 x_{C_4AF} + (0,330 \alpha - 0,095) x_{C_5}
 \end{aligned}$$

Para $\alpha = 1$, esta ecuación es casi igual que la ecuación (3.11), la cual era bastante aproximada al ajuste proporcionado por Powers y Brownyard (1948). De acuerdo con el análisis de la sección 5, la ecuación (7.4) proporciona la retención de agua en el caso de carbonatación parcial o nula ($0 \leq \alpha < 1$). Las ecuaciones (7.3) y (7.4) incluyen la formación de $C_{1,7}SH_{3,2}$ debido tanto al C_3S como al C_2S , siempre y cuando estos minerales del clinker no estén implicados con el C_4AF en la formación del hidrato de hidrogranate/gehlenita de composición $C_6AFS_2H_{18}/C_4AFS_2H_{16}$. En la Tabla 5, se aplica la ecuación (7.4) con un $\alpha = 1$; los valores coinciden con los datos experimentales y con los demás ajustes enumerados en la Tabla 1.

Porosidad del producto de hidratación

Los productos de hidratación contienen el agua que se pierde aplicando el P-secado (denominada "agua de gel" por Powers y Brownyard (1948)). El agua de gel puede obtenerse restando la ecuación (7.1) de la ecuación (7.3) y la ecuación (7.2) de la ecuación (7.4), dando

$$\begin{aligned}
 n_{H_g} &= 2 n_{C_3S} + 2 n_{C_2S} + 11 n_{C_3A} + \\
 &+ 6 n_{C_4AF} + 2 \left(\frac{51}{38} \alpha - \frac{13}{38} \right) n_{C_5}
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

$$\begin{aligned}
 wg/c &= 0,158 x_{C_3S} + 0,209 x_{C_2S} + 0,734 x_{C_3A} + \\
 &+ 0,222 x_{C_4AF} + (0,355 \alpha - 0,091) x_{C_5}
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

respectivamente. Esta ecuación representa la pérdida de agua por masa de cemento hidratado cuando se seca una pasta de cemento saturada empleando el P-secado. En la ecuación (7.5) se puede ver que cada mol de C_3S y C_2S enlazan igual número de moles de agua de gel (es decir, la diferencia entre $C_{1,7}SH_{3,2}$ y $C_{1,7}SH_{1,2}$ en el contenido de agua).

En el modelo de Powers y Brownyard (1948), todo el agua de gel era potencialmente una fuente de porosidad del "gel". Esta porosidad, junto con la porosidad capilar, constituye la porosidad total de la pasta de cemento. De acuerdo con el conocimiento actual, solamente el gel C-S-H se puede considerar como "gel" poroso, el resto de los productos de reacción son cuasi-cristalinos y la pérdida de su agua aplicando el P-secado se debería de excluir de la porosidad del producto de hidratación. Además de esto, el C_3S y el C_2S que reaccionan con el C_4AF también deberían de ser excluidos, pues las fases formadas (es decir, el hidrato de hidrogranate/gehlenita y la portlandita) no son "geles". Por consiguiente, se obtiene la siguiente ecuación para el agua evaporable que realmente contribuye a la auténtica porosidad del "gel":

$$n_{H,gC-S-H} = 2 (n_{C_3S} + n_{C_2S} - 2 n_{C_4AF}) \quad (7.7)$$

Utilizando las ecuaciones (3.3) y (3.4) esta ecuación se puede escribir como

$$w_{gC-S-H}/c = 0,158 x_{C_3S} + 0,209 x_{C_2S} - 0,148 x_{C_4AF} \quad (7.8)$$

Para obtener valores positivos para el $n_{H,gC-S-H}$ y el w_{gC-S-H}/c , debe cumplirse la ecuación (6.17) que implica la condición de que haya suficiente C_3S y C_2S para reaccionar con el C_4AF . La ecuación (7.8) implica que, según el presente modelo, la porosidad del producto de hidratación se reducirá cuando aumente el contenido de C_4AF con relación a ambos silicatos de calcio ($C_3S + C_2S$). El agua implicada en la reacción del C_3S , C_2S y C_4AF para formar hidrato cristalino de hidrogranate/gehlenita y portlandita, y que a su vez no se puede considerar como agua de gel, se obtiene de las ecuaciones (7.6) y (7.8) como

$$w_{gC_3S,AFS_2H_1}/c = (0,222 + 0,148) x_{C_4AF} = 0,370 x_{C_4AF} \quad (7.9)$$

La porosidad verdadera del "gel" se calcula con

$$\Phi_{gC-S-H} = \frac{w_{gC-S-H} V_g}{v_c + w_d V_d} = \frac{(w_{gC-S-H}/c) v_g}{v_c + (w_d/c) v_d} \quad (7.10)$$

en donde w_{gC-S-H}/c viene de la ecuación (7.8). El cálculo de w_{gC-S-H}/c se discute más adelante. La porosidad total verdadera de la pasta de cemento también tiene que redefinirse, siendo la suma de la porosidad capilar y del gel C-S-H:

$$\begin{aligned} \Phi_{tpC-S-H} &= \frac{V_{cp} + \Phi_{gC-S-H} V_{hp}}{V_t} = \frac{w_0 - w_d V_d - w_{gC-S-H} V_g}{C_0} \frac{V_w C_0}{v_c + w_0} = \\ &= \frac{w_0 - m \left[\frac{w_d V_d}{V_w C} - \frac{w_{gC-S-H} V_g}{V_w C} \right]}{\frac{v_c + w_0}{V_w} \frac{C_0}{C_0}} \quad (7.11) \end{aligned}$$

en donde las ecuaciones (2.2), (2.10) y (2.12) se han substituido. La ecuación (7.11) se diferencia de la ecuación (2.30) en que esta última asigna todo el agua del gel como porosidad del gel, por lo tanto, la ecuación (7.11) representa un refinamiento del modelo presentado (Figura 1). Obsérvese que $w_{gcr} = w_g - w_{gC-S-H}$ (es decir, la ecuación (7.6) menos la

ecuación (7.8)) constituye el agua del gel que no está asociada al gel C-S-H, es decir, por los productos cristalinos de la hidratación. Este agua, más el agua no-evaporable, también se podría considerar como el agua total verdaderamente "químicamente enlazada", la cual, entonces, estaría gobernada por

$$\begin{aligned} w_{cb}/c &= w_r/c + w_{gcr}/c = w_r/c + w_g/c - w_{gC-S-H}/c = \\ &= w_d/c - w_{gC-S-H}/c = 0,197 x_{C_3S} + 0,157 x_{C_2S} + \\ &+ 1,401 x_{C_3A} + 0,630 x_{C_4AF} + (0,355 \alpha - 0,091) x_{C_3S} \end{aligned} \quad (7.12)$$

veáanse las ecuaciones (7.2), (7.4), (7.6) y (7.8). Según esta ecuación, todo el agua retenida (ambas, el agua no-evaporable y el agua del gel) está químicamente enlazada, con la excepción del agua del gel dependiente del gel C-S-H. En la Tabla 5 se incluyen los cálculos de los valores para w_{gC-S-H}/c y w_{cb}/c . Obviamente, el agua químicamente enlazada es mayor que el agua no-evaporable, y el agua del gel C-S-H es menor que el agua total del gel. Comparando w_{gC-S-H}/c con w_g/c y w_{cb}/c con w_r/c , se puede ver fácilmente que el planteamiento más exacto reduce la cantidad de agua del gel (y por lo tanto, una porosidad más pequeña del producto de hidratación o porosidad del "gel"), y aumenta la cantidad de agua químicamente enlazada, respectivamente. El agua retenida total, en cualquier caso, sigue siendo w_d/c (Tabla 5), el planteamiento exacto solamente da lugar a una asignación del agua total retenida diferente.

Composición de la pasta de cemento

El modelo de la pasta de cemento de Powers y Brownard (1948) distingue cuatro partes (Figura 1). Los volúmenes de estas partes están gobernados por las cantidades y volúmenes específicos del agua no-evaporable y del agua de gel (véanse las ecuaciones (2.25)-(2.28)). El agua comprimida se relaciona con el agua no-evaporable y el agua de gel a través de las ecuaciones (2.3) y (2.4). Para el agua libre y el agua no-evaporable se tiene $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Por consiguiente

$$\begin{aligned} \frac{w_n v_n}{v_w C} &= 0,142 x_{C_3S} + 0,113 x_{C_2S} + \\ &+ 0,480 x_{C_3A} + 0,187 x_{C_4AF} \end{aligned} \quad (7.13)$$

utilizando la ecuación (7.2), $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Para los productos de hidratación formados del C_3A , $C\bar{S}$ y C_4AF , y también para los productos de reacción del C_3S y del C_2S , es decir, el gel C-S-H y CH, resultaba que el agua del gel estaba comprimida, $v_d = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ (el $v_g = 1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ se mantendría solamente en el caso improbable de la formación del hidrato de gehlenita proveniente del C_4AF , véase la sección anterior). Esto da lugar a la expresión siguiente para el agua del gel

$$\frac{w_g v_g}{v_w c} = 0,42 x_{C_3S} + 0,188 x_{C_2S} + 0,661 x_{C_3A} + 0,200 x_{C_4AF} + (0,320 \alpha - 0,082) x_{C\bar{S}} \quad (7.14)$$

empleando la ecuación (7.6), $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sumando las ecuaciones (7.13) y (7.14), la cantidad y el volumen específico medio de todo el agua comprimida $w_d v_d / v_w c$ sería (véanse las ecuaciones (2.3) y (2.4)) :

$$\frac{w_d v_d}{v_w c} = 0,284 x_{C_3S} + 0,301 x_{C_2S} + 1,141 x_{C_3A} + 0,387 x_{C_4AF} + (0,320 \alpha - 0,082) x_{C\bar{S}} \quad (7.15)$$

lo cuál se puede utilizar para calcular el volumen del producto de hidratación (ecuación (2.25)). Para calcular la retracción (ecuación (2.28)), restando la ecuación (7.15) de la ecuación (7.1) da

$$\frac{w_d}{c} - \frac{w_d v_d}{v_w c} = 0,071 x_{C_3S} + 0,065 x_{C_2S} + 0,260 x_{C_3A} + 0,095 x_{C_4AF} + (0,036 \alpha - 0,009) x_{C\bar{S}} \quad (7.16)$$

Empleando las ecuaciones (7.8) y (7.15), utilizando $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, para el agua del gel C-S-H se tiene que

$$\frac{w_d v_d}{v_w c} - \frac{w_{gC\bar{S}H} v_g}{v_w c} = 0,142 x_{C_3S} + 0,113 x_{C_2S} + 1,141 x_{C_3A} + 0,520 x_{C_4AF} + (0,320 \alpha - 0,082) x_{C\bar{S}} \quad (7.17)$$

Esta última expresión es necesaria para calcular la porosidad total verdadera (ecuación (7.11)). Con las expresiones (7.4) y (7.13)-(7.17) pueden calcularse las fracciones del volumen en la pasta de cemento, gobernadas por las ecuaciones (2.25)-(2.29) y (7.11) para cada cemento. A continuación, se especifica la composición del producto de hidratación.

Modelo incongruente de la hidratación de la pasta de cemento

Hasta ahora, se ha supuesto que las cinco fases del cemento reaccionan congruentemente. Aquí, se explicará cómo el modelo de la pasta de cemento puede manejar diferentes estados de madurez para cada una de las fases del cemento consideradas, denominados como m_{C_3S} , m_{C_2S} , etc..., siendo cada uno una función del tiempo y con valores que van a partir de cero hasta la unidad. Por definición, la madurez total del cemento es

$$m = \frac{m_{C_3S} x_{C_3S} + m_{C_2S} x_{C_2S} + m_{C_3A} x_{C_3A} + m_{C_4AF} x_{C_4AF} + m_{C\bar{S}} x_{C\bar{S}}}{x_{C_3S} + x_{C_2S} + x_{C_3A} + x_{C_4AF} + x_{C\bar{S}}} = \frac{m_{C_3S} x_{C_3S} + m_{C_2S} x_{C_2S} + m_{C_3A} x_{C_3A} + m_{C_4AF} x_{C_4AF} + m_{C\bar{S}} x_{C\bar{S}}}{1 - x_{RO}} \quad (7.18)$$

En donde la ecuación (3.1) se ha substituido. Cuando la madurez de las cinco fases más importantes es la unidad, la madurez total del cemento m también alcanza la unidad, lo cual es una consecuencia del denominador introducido, que es necesario para este propósito. Cuando las cinco fases se hidratan completamente, se dice que el cemento ha reaccionado completamente. Es decir, los óxidos remanentes están presentes en el producto de la hidratación, y no se consideran como cemento anhidro (véase también la Tabla 6c).

Como ejemplo, se reconsidera primero el agua retenida total en caso de que la madurez individual varíe. Para estados de madurez iguales, la ecuación (7.4) realmente se basa en

$$w_d/c_0 = (0,355 x_{C_3S} + 0,366 x_{C_2S} + 1,401 x_{C_3A} + 0,482 x_{C_4AF} + (0,355 \alpha - 0,091) x_{C\bar{S}}) m \quad (7.19)$$

véase la ecuación (2.8). En la ecuación (7.19), $0,355 x_{C_3S} m_{C_3S}$ prevalece para el agua retenida por la parte reaccionada de la masa del C_3S que está presente en el cemento, y *mutatis mutandis* para las otras fases. Para grados de madurez no idénticos, entonces el agua no-evaporable se describe adecuadamente como

$$w_d/c_0 = 0,355 m_{C_3S} x_{C_3S} + 0,366 m_{C_2S} x_{C_2S} + 1,401 m_{C_3A} x_{C_3A} + 0,482 m_{C_4AF} x_{C_4AF} + (0,355 \alpha - 0,091) m_{C\bar{S}} x_{C\bar{S}} \quad (7.20)$$

Ahora se puede comprobar que la ecuación (7.19) es un caso especial de la ecuación (7.20), cuando $m(t) = m_{C_3S}(t) = m_{C_2S}(t) = m_{C_3A}(t) = m_{C_4AF}(t) = m_{C_5}(t)$. También las ecuaciones (7.2) y (7.6) pueden generalizarse de manera semejante a la ecuación (7.4), así como las ecuaciones (7.13)-(7.17), es decir, mediante la sustitución de c por c_0 en los denominadores, y, el x_{C_3S} , x_{C_2S} , etc... por $m_{C_3S} x_{C_3S}$, $m_{C_2S} x_{C_2S}$, etc..., respectivamente. Actuando de esta manera, las ecuaciones (2.25)-(2.29) darán otra vez la composición de la pasta de cemento, pero ahora para la hidratación de la fase incongruente.

Las condiciones requeridas para ser aplicables al esquema de reacción presentado aquí se formularon en las secciones 5 y 6, es decir, las ecuaciones (5.38) y (6.17). Éstas son adecuadas para un proceso congruente de hidratación, pero necesitan ser reformuladas para un proceso de hidratación con grados de madurez diferentes y gradientes de la madurez en el tiempo en

$$0.47x_{C_2S} \frac{dm_{C_3S}}{dt} + 1.54x_{C_3S} \frac{dm_{C_2S}}{dt} \geq \geq x_{C_3A} \frac{dm_{C_3A}}{dt} - x_{C_5} \left(\frac{4}{3} - \frac{1}{3} \alpha \right) \frac{dm_{C_5}}{dt} \quad (7.21)$$

$$1.41x_{C_2S} \frac{dm_{C_3S}}{dt} + 1.06x_{C_3S} \frac{dm_{C_2S}}{dt} \geq x_{C_4AF} \frac{dm_{C_4AF}}{dt} \quad (7.22)$$

Estas ecuaciones indican que en cualquier momento, durante el proceso de hidratación, debería reaccionar suficiente silicato de calcio para mantener las reacciones propuestas de las fases del aluminato y de la ferrita (secciones 5 y 6). Puede verse de nuevo que las ecuaciones (5.38) y (6.17) son casos especiales de las ecuaciones (7.21) y (7.22), respectivamente, esto es, cuando $m(t) = m_{C_3S}(t) = m_{C_2S}(t) = m_{C_3A}(t) = m_{C_4AF}(t) = m_{C_5}(t)$, es decir, todos los grados de madurez son la misma función de tiempo. Resumiendo, se demuestra que asignando diversas funciones de tiempo del grado de madurez a cada fase, se puede considerar el efecto de las diferentes velocidades en la composición global de la pasta de cemento.

Modelo de los productos de hidratación

El producto de hidratación es una de las cuatro partes del modelo de la pasta de cemento, según lo discutido anterior-

mente. En las secciones 4-6 se han propuesto reacciones y productos de hidratación que se pueden utilizar para especificar la composición de los productos de hidratación. En la Tabla 6a se resume la relación entre los moles de los productos de hidratación formados y los moles de las fases del clínker. También se puede determinar la masa de cada producto de hidratación como una función del cemento reaccionado y de la composición del cemento utilizando las masas molares de la Tabla 2, de la ecuación (3.3) y

$$m_{C_6AFS_2H_{18}} = M_{C_6AFS_2H_{18}} n_{C_6AFS_2H_{18}} ; m_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = M_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} ; \text{etc...} \quad (7.23)$$

Las expresiones que resultan se resumen en la Tabla 6b. Este procedimiento de conversión de los moles a la masa es similar al de Bogue (1955), que asignó moles de óxidos a los moles de los minerales del clínker (por ejemplo, $n_{C_4AF} = n_F$, etc...), y, entonces, empleando las masas molares, obtuvo sus bien conocidas ecuaciones de Bogue. Aquí se utiliza este procedimiento también para pasar de las relaciones molares entre las fases del cemento y su producto de hidratación a las relaciones máxicas.

La transición del hidrogranate que contiene una alta retención de agua al hidrato de gehlenita y a la portlandita está incluida mediante flechas. Con el fin de tener en cuenta la masa de $C\bar{C}$ por masa del cemento reaccionado que entra en el producto de hidratación (y que no es proporcionado por los óxidos principales), esta fracción de masa será

$$x_{C\bar{C}} = 0,116 \alpha x_{C_5} \quad (7.24)$$

correspondiendo a $3\alpha x_{C\bar{C}} M_{C\bar{C}} / 19 M_{C_5}$, y se resta de los óxidos restantes. Por lo tanto, se forma $C\bar{C}$ a expensas de estos óxidos, lo que es una suposición razonable, pues la cal libre (y su versión carbonatada) es parte de estos óxidos. También debe observarse que la magnitud de esta masa es típicamente menor de un uno por ciento de la masa del cemento, y desempeña un papel solamente en caso de carbonatación ($\alpha > 0$). Por consiguiente, en la Tabla 6b los óxidos sin combinar se gobiernan por

$$x_{UO} = x_{RO} - 0,116 \alpha x_{C_5} \quad (7.25)$$

los óxidos restantes x_{RO} son gobernados por la ecuación (3.1).

De la Tabla 6b se deduce que la suma de la masa de todos los productos individuales de la hidratación cumplen, de hecho, con las ecuaciones (2.2) y (7.4). El último paso consiste en calcular el volumen de todos los productos de hidratación formados en función de la masa del cemento reaccionado.

Los volúmenes se obtienen al dividir la masa (Tabla 6b) por las densidades de los productos de hidratación respectivos (Tabla 2), el resultado se incluye en la Tabla 6c. Para calcular el volumen de óxidos sin combinar, se hace lo siguiente

$$V_{UO/C} = v_{UO} X_{UO} = v_c - v_{C_3S} X_{C_3S} - v_{C_2S} X_{C_2S} - v_{C_3A} X_{C_3A} - v_{C_4AF} X_{C_4AF} - v_{C\bar{5}} X_{C\bar{5}} - v_{C\bar{C}} X_{C\bar{C}} \quad (7.26)$$

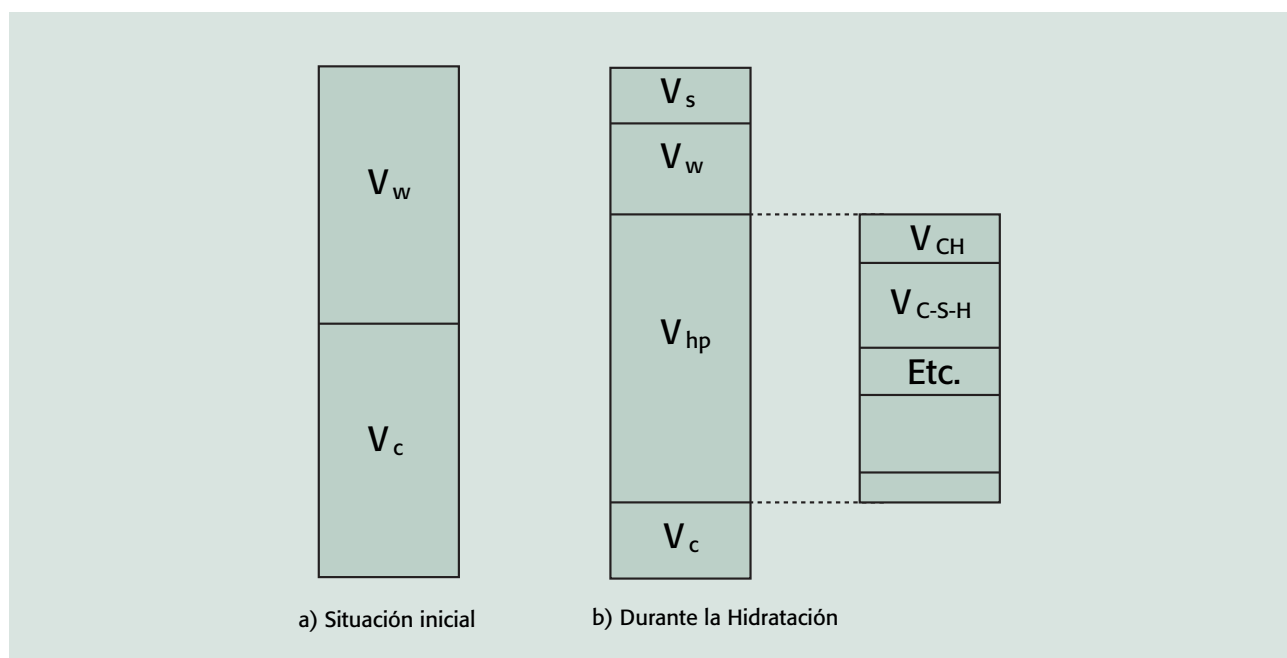
Esta ecuación (7.26) se utiliza en la Tabla 6c, en donde el $v_c = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, el $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, y los volúmenes específicos de las fases del clínker y el $C\bar{C}$ se toman de la Tabla 2. La fracción másica de C reaccionada viene de la ecuación (7.24).

El total de todos los volúmenes, menos $v_c/v_w (= 0,320)$, se aproxima bastante bien a la ecuación (7.15), la cual se

basa en las expresiones de la retención de agua de Powers y Brownyard (1948) y toma los valores de $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y de $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$. Particularmente, para el C_3S y el C_2S la concordancia es perfecta, lo cual no es ninguna sorpresa pues los volúmenes específicos de sus productos de hidratación (CH y C-S-H) se han adaptado a $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y a $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ (sección 4). También, para los productos de hidratación formados del C_3A y del $C\bar{5}$ la concordancia es buena, en la sección 5 se concluyó que el volumen de sus productos de hidratación, se ajustaba bastante bien con el $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, cuando el hidrogranate sobresaturado se forma a partir de C_4AF , el volumen se ajusta adecuadamente con un valor de $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pero cuando se forma el hidrato de la gehlenita, entonces, la ecuación (7.15) subestima el volumen de este producto de hidratación, en este caso habría sido apropiado un valor de $v_g = 1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ (sección 6).

Obsérvese que los volúmenes dados en la Tabla 6c también se pueden utilizar para determinar la fracción del volumen de cada producto de hidratación en la pasta de cemento global (Figura 7), la suma de ellos constituye la fracción de

Figura 7.- Desarrollo del modelo de la pasta de cemento y el producto de hidratación repartido en los productos individuales de la hidratación ($m = 0$ y $m > 0$).



volumen del producto de hidratación (ecuación (2.25)). Por ejemplo, el volumen (fracción) del gel C-S-H en la pasta de cemento sería

$$\varphi_{C-S-H} = \frac{V_{C-S-H}}{V_t} = \frac{\left[\frac{V_{C-S-H}}{V_w C_0} \right]}{\frac{V_c}{V_w} + \frac{W_0}{C_0}} = \frac{m \left[\frac{V_{C-S-H}}{V_w C} \right]}{\frac{V_c}{V_w} + \frac{W_0}{C_0}} \quad (7.27)$$

$$= \frac{m(0.414x_{C_3S} + 0.549x_{C_2S} - 0.389x_{C_4AF})}{\frac{V_c}{V_w} + \frac{W_0}{C_0}}$$

véase la ecuación (2.25), y en donde $V_{C-S-H}/V_w c$ se toma de la Tabla 6c. Cuando el producto de hidratación está asociado a cada producto de hidratación por separado dado en la Tabla 6c, la ecuación (7.15) no debería utilizarse en las ecuaciones (2.25) y (2.28), si no basarse en la Tabla 6c,

$$\frac{W_d V_d}{V_w C} = 0,281 x_{C_3S} + 0,306 x_{C_2S} + 1,103 x_{C_3A} + 0,396 x_{C_4AF} + (0,330 \alpha - 0,095) x_{C_2S} \quad (7.28)$$

Con el fin de mantener igual a la unidad el total de todos los productos de hidratación, el cemento anhidro, el agua libre y la retracción (ecuaciones (2.25)-(2.28)). Al igual que en el caso del modelo total de la pasta de cemento (ecuaciones (2.25)-(2.28)), ahora también se tiene que conocer la madurez, la cual es una función del tiempo, $m(t)$. De forma similar, el proceso de carbonatación y el grado de carbonatación es una función del tiempo, $\alpha(t)$, cambiando la masa y las fracciones de volumen de la etringita, del mono-sulfato y del hemi-/mono-carbonato.

Modelo incongruente de la hidratación

En este apartado, se explicará cómo se puede emplear el modelo de la reacción individual para manejar la diferente madurez de cada una de las fases del cemento consideradas, denominadas de nuevo como m_{C_3S} , m_{C_2S} , etc..., cada una es una función del tiempo y sus valores van de cero a la unidad. El esquema de reacción mencionado se resume en las Tablas 6a-6c. Como ejemplo, la formación del gel C-S-H se reconsidera en el caso de que la madurez individual varíe. La fórmula para la formación del gel C-S-H, enumerada en la Tabla 6b, se basa realmente en

$$m_{C_{1,7}SH_{3,2}}/C_0 = (0,933 x_{C_3S} + 1,237 x_{C_2S} - 0,877 x_{C_4AF}) m \quad (7.29)$$

véase la ecuación (2.8). En la ecuación (7.29), $0,933 x_{C_3S} m_{C_0}$ corresponde a la masa del gel C-S-H formado por la parte reaccionada de la masa del C_3S que está presente en el cemento, la cual no está implicada en la formación del hidrogranate, y *mutates mutandis* para el C_2S . Por tanto, para los grados de madurez no idénticos, el agua no-evaporable se describe adecuadamente por:

$$m_{C_{1,7}SH_{3,2}}/C_0 = 0,933 m_{C_3S} x_{C_3S} + 1,237 m_{C_2S} x_{C_2S} - 0,877 m_{C_4AF} x_{C_4AF} \quad (7.30)$$

Para aplicar el desarrollo de la madurez incongruente en el modelo de la pasta de cemento, en vez de la ecuación (7.27), ahora el volumen del gel C-S-H y la fracción del volumen será

$$\varphi_{C-S-H} = \frac{0.414m_{C_3S} x_{C_3S} + 0.549m_{C_2S} x_{C_2S} - 0.389m_{C_4AF} x_{C_4AF}}{\frac{V_c}{V_w} + \frac{W_0}{C_0}} \quad (7.31)$$

véase la ecuación (2.25) y la Tabla 6c. Puede observarse que las ecuaciones (7.27) y (7.29) son casos especiales de las ecuaciones (7.31) y (7.30), respectivamente, esto es, cuando $m(t) = m_{C_3S}(t) = m_{C_2S}(t) = m_{C_3A}(t) = m_{C_4AF}(t) = m_{C_2S}(t)$.

Las cantidades de todos los productos de hidratación diferentes y su fracción de volumen en la pasta de cemento pueden simularse cuando todas las fases del clínker tienen su madurez específica (en tiempo). Obsérvese que empleando este modelo individual de reacción, en vez de la ecuación (7.15), otra vez debería utilizarse la ecuación (7.28) en las ecuaciones (2.25) y (2.28), con c substituida por c_0 en el denominador, y, x_{C_3S} , x_{C_2S} , etc... por $m_{C_3S} x_{C_3S}$, $m_{C_2S} x_{C_2S}$, etc..., respectivamente. Actuando de esta manera, las ecuaciones (2.25)-(2.28) darán nuevamente la composición de la pasta de cemento, en donde el producto de hidratación está formado por todos los productos individuales de la hidratación, el total de todas las fracciones de volumen es la unidad (Figura 7). El agua retenida total estará gobernada por la ecuación (7.20).

8. Aplicación al CEM I

En este capítulo, el modelo de la pasta de cemento se aplica a un típico CEM I (tipo III de la ASTM, véase la Tabla 1) para lo cual se toma $x_{C_3S} = 0,61$, $x_{C_2S} = 0,15$, $x_{C_3A} = 0,06$, $x_{C_4AF} = 0,10$ y $x_{C_5} = 0,04$. Primero, se describe la pasta de cemento en estado saturado, en la segunda parte de esta sección se discute la pasta de cemento con una humedad relativa del 80%. Esta última aplicación se basa en el apéndice C, donde se trata el caso de la hidratación en condiciones de sellado y de la posibilidad de escasez de agua (caída de humedad relativa).

Estado saturado

Substituyendo esta composición en las ecuaciones (7.4), (7.13), (7.15), (7.16) y (7.17) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{w_d}{c} &= 0,400 + 0,014\alpha ; & \frac{w_n v_n}{v_w c} &= 0,151 ; \\ \frac{w_d v_d}{v_w c} &= 0,322 + 0,013\alpha ; \\ \frac{w_d}{c} - \frac{w_d v_d}{v_w c} &= 0,078 + 0,001\alpha ; \\ \frac{w_d v_d}{v_w c} - \frac{w_{gC-S-H} v_g}{v_w c} &= 0,216 + 0,012\alpha \end{aligned} \quad (7.32)$$

De donde $w_d/c = 0,400$ (ninguna carbonatación: $\alpha = 0$) y $w_d/c = 0,414$ (carbonatación completa: $\alpha = 1$). Este valor, expresando la cantidad de agua requerida para la hidratación completa en estado saturado, es menor que el valor 0,44, atribuido a Powers y Brownyard (1948), según lo discutido previamente en la sección 3.

Substituyendo las expresiones de la ecuación (7.32), y utilizando $v_d/v_w = 0,32$, en las ecuaciones (2.25)-(2.28) se obtienen las fracciones de volumen siguientes

$$\varphi_{hp} = \frac{(0,642 + 0,013\alpha)m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \frac{0,65m}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.33)$$

$$\varphi_c = \frac{0,320(1-m)}{0,320 + w_0/c_0} = \frac{0,32(1-m)}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.34)$$

$$\varphi_w = \frac{w_0/c_0 - (0,400 + 0,014\alpha)m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \frac{w_0/c_0 - 0,41m}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.35)$$

$$\varphi_s = \frac{(0,078 + 0,001\alpha)m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \frac{0,08m}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.36)$$

respectivamente. En las ecuaciones (7.33)-(7.36), w_0/c_0 es la bien conocida relación agua-cemento o el factor agua-cemento ("wcf").

Se deduce fácilmente que $\varphi_c + \varphi_{hp} + \varphi_w + \varphi_s = 1$. De las ecuaciones (7.33)-(7.36), además, se obtiene que el grado de carbonatación tiene un efecto de menor importancia en las fracciones de volumen ya que $0 \leq \alpha \leq 1$. Las ecuaciones no difieren mucho de las expresiones dadas por algunos autores anteriores (por ejemplo, Hansen (1986)).

La porosidad capilar total ahora es

$$\begin{aligned} \varphi_{cp} = \varphi_w + \varphi_s &= \frac{w_0/c_0 - (0,322 + 0,013\alpha)m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \\ &\approx \frac{w_0/c_0 - 0,33m}{0,32 + w_0/c_0} \end{aligned} \quad (7.37)$$

En condiciones saturadas el φ_{cp} se llena de agua, en condiciones de sellado se llena en parte de agua (φ_w) y en parte de aire/vacío (φ_s). Realmente, el agua embebida participa en la hidratación y en el caso de fraguado saturado el agua total en la pasta de cemento está gobernada por la ecuación (2.15), aplicada al CEM I da

$$\begin{aligned} w_t/c_0 &= w_0/c_0 + (0,078 + 0,001\alpha)m \approx \\ &\approx w_0/c_0 + 0,08m \end{aligned} \quad (7.38)$$

En el caso del agua embebida $w_0/c_0 \geq 0,33$ es suficiente para la hidratación completa, ya que embeberá 8 g de agua por 100 g de cemento reaccionado. Con la ecuación (2.17) ahora también se puede calcular la madurez máxima para el fraguado saturado, dando

$$m \leq \frac{w_0/c_0}{(0,332 + 0,013\alpha)} \quad (7.39)$$

en donde el valor de m se limita a la unidad. Aplicando esta expresión a la ecuación (7.37) se obtiene que

$$\varphi_{cp} \geq 0 \quad (7.40)$$

Esta expresión revela que la porosidad capilar teóricamente puede ser cero. Esto es, sin embargo, una conclusión errónea pues el producto de hidratación, más concretamente el gel C-S-H, es poroso. La porosidad total de la pasta de

cemento, incluyendo todos los productos de hidratación, de acuerdo con las ecuaciones (2.30), (7.32) y $v_c/v_w = 0.32$, es

$$\varphi_{tp} = \frac{w_0/c_0 - 0.151m}{0.320 + w_0/c_0} \approx \frac{w_0/c_0 - 0.15m}{0.32 + w_0/c_0} \quad (7.41)$$

lo cuál abarca a la porosidad capilar total más toda la porosidad del gel. Aplicando la ecuación (7.39) a esta porosidad total se tiene

$$\varphi_{tp} \geq \frac{w_0/c_0}{0.320 + w_0/c_0} \left[\frac{0.181 + 0.013\alpha}{0.332 + 0.013\alpha} \right] \quad (7.42)$$

De esta expresión se puede concluir que la porosidad total nunca puede ser nula, lo cual es más correcto que la ecuación (7.40) y esa magnitud del segundo cociente está en torno a 0,55.

Sin embargo, el análisis actual del modelo de la pasta de cemento permite la distinción entre el agua del gel debida al gel C-S-H (agua del gel) y la debida al resto de los productos de hidratación cristalinos y, por lo tanto, es posible una determinación más exacta de la porosidad total. Considerando sólo al agua del gel y a la porosidad del gel C-S-H se llega a las ecuaciones (7.11) y (7.17), aplicando la ecuación (7.32) y $v_c/v_w = 0,32$ se llega a

$$\begin{aligned} \varphi_{tpC-S-H} &= \frac{w_0/c_0 - (0.216 + 0.012\alpha)m}{0.320 + w_0/c_0} \approx \\ &\approx \frac{w_0/c_0 - 0.23m}{0.32 + w_0/c_0} \end{aligned} \quad (7.43)$$

En consecuencia, aplicando la ecuación (7.39) a esta porosidad total se obtiene

$$\varphi_{tpC-S-H} \geq \frac{w_0/c_0}{0.320 + w_0/c_0} \left[\frac{0.116 + 0.001\alpha}{0.332 + 0.013\alpha} \right] \quad (7.44)$$

También, de esta expresión se tiene que la porosidad total nunca puede ser nula, pero el valor del segundo cociente ahora está en torno a 0,35 ya que solamente se considera la porosidad del gel C-S-H. Así pues, comparando las ecuaciones (7.42) y (7.44), se tiene que ignorando el agua del gel debida a los productos de hidratación cristalinos la porosidad total mínima alcanzable se reduce de forma substancial. Obviamente, se recomiendan las ecuaciones (7.43) y (7.44) para el uso futuro en lo referente a la pasta de cemento saturada.

En las Tablas 7a y 7b se especifican las fracciones de volumen y de masa de los diversos productos de hidratación, utilizando las fórmulas de las Tablas 6b y 6c, y substituyendo la composición del CEM I ya mencionada. En la Tabla 7a también se dan los cálculos de Taylor (1997) ("Tabla 7.3"), quien determinó la composición de una pasta de cemento pórtland de 14 meses estabilizada al 11% HR (una parte del cemento se consideró como anhidro). Por tanto, la masa del agua enlazada está en torno al 30% de la masa del cemento. El cemento en cuestión contenía (en masa): 65,3% C, 21,0% S, 5,6% A, 3,1% F y 2,6% \bar{S} (es decir, $x_{RO} = 2,4\%$). Haciendo uso de las ecuaciones de Bogue (1955), se tiene que $x_{C_3S} = 56,7\%$, $x_{C_2S} = 17,5\%$, $x_{C_3A} = 9,6\%$, $x_{C_4AF} = 9,4\%$ y $x_{C_5} = 4,4\%$. La composición de este cemento es similar a la del CEM I tomado como ejemplo en esta sección, su contenido de silicatos de calcio es ligeramente menor, y el contenido de aluminato a su vez es mayor.

Comparando los valores de la Tabla 7a se tiene que algunos de los valores para el C-S-H y el CH están en estrecha concordancia, y que estos productos de hidratación constituyen cerca de 2/3 del producto total de la hidratación (tanto en masa como en volumen). Las cantidades de los demás productos de hidratación, sin embargo, difieren notablemente. Taylor (1997) excluye, por ejemplo, la formación del producto de la hidratación del tetra aluminato de calcio (C_4AH_x), cuya presencia también es aquí menor y predice menos etringita. Por consiguiente, se considera que se forman más hemi-/mono-carbonato y mono-sulfato del aluminato. Además, la diferencia en masa del hidrogranate es pronunciada, debido a varias razones. En primer lugar, Taylor (1997) considera en torno al 20% de ferrita en estado anhidro. En segundo lugar, se le permite entrar en parte al F reaccionado en el hemi-/mono-carbonato y en el mono-sulfato (que es otra razón de su mayor cantidad). Además, el hidrogranate formado no se asigna a la etapa en la que se da un elevado enlace de agua, según lo propuesto aquí, que reduce su masa y su fracción másica en el producto de hidratación. Todos estos hechos dan lugar a la diferencia observada en la cantidad de hidrogranate formado (Tabla 7a).

La Tabla 7b contiene la masa y los volúmenes de los productos de hidratación (también sus cantidades relativas)

Tabla 7a.- Masa y volumen absolutos de cada producto de hidratación en relación con la masa reaccionada del CEM I, el total es la masa y el volumen del producto de hidratación (todo en estado saturado, 100% de H.R.), y las fracciones de masa y de volumen de cada producto de hidratación en el total del producto de hidratación. Obsérvese que $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$ constituye el total del hemi-carbonato ($C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$) y del mono-carbonato ($C_4A\bar{C}H_{11}$). También se incluyen las fracciones totales estimadas por Taylor (1997) para una pasta de cemento pórtland de 14 meses estabilizada a una humedad relativa del 11%.

Producto de Hidratación	m_{hp}/c	$m_{hp}/m_{hp,t}$	$m_{hp}/m_{hp,t}$ (Taylor (1997))	$V_{hp}/V_w c$	$V_{hp}/V_{hp,t}$
$C_6AFS_2H_{18}$	0,215	15,3 %	4,2 %	0,096	15,1 %
$C_6A\bar{S}_3H_{36}$	$0,068 + 0,062 \alpha$	$(4,8 + 4,1\alpha) \%$	4,0 %	$0,040 + 0,036 \alpha$	$(6,3 + 5,0 \alpha) \%$
$C_4A\bar{S}H_{14}$	$0,092 (1 - \alpha)$	$7,0 (1 - \alpha) \%$	6,8 %	$0,046 (1 - \alpha)$	$8,1 (1 - \alpha) \%$
$C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$	$0,052 \alpha$	$3,5 \alpha \%$	7,1 %	$0,026 \alpha$	$3,6 \alpha \%$
C_4AH_{22}	0,023	1,6 %	0 %	0,013	2,0 %
$C_{1,7}SH_{3,2}$	0,667	47,7 %	49,7 %	0,296	45,2 %
CH	$0,295 - 0,003 \alpha$	$(21,1 - 0,2 \alpha) \%$	19,5 %	$0,132 - 0,002 \alpha$	$(20,6 - 0,3 \alpha) \%$
UO	$0,040 - 0,005 \alpha$	$(2,9 - 0,4 \alpha) \%$	8,7 %*	$0,017 - 0,001 \alpha$	$(2,7 - 0,2 \alpha) \%$
Total	$1,400 + 0,014 \alpha$	100 %	100 %	$0,640 + 0,013 \alpha$	100 %

* UO abarca a los óxidos sin combinar según lo definido en el artículo, pero también a las fases del clínker que no han reaccionado según Taylor (1997).

Tabla 7b.- Masa y volumen absolutos de cada producto de hidratación en relación con la masa reaccionada del CEM I, el total es la masa y el volumen del producto de hidratación (todo en estado saturado, 100% de H.R.), y las fracciones de masa y de volumen de cada producto de hidratación en el producto total de la hidratación, en el caso de que el hidrogranate se transforme en el hidrato de gehlenita y en portlandita. Obsérvese que $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$ constituye el total del hemi-carbonato ($C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$) y del mono-carbonato ($C_4A\bar{C}H_{11}$).

Producto de Hidratación	m_{hp}/c	$m_{hp}/m_{hp,t}$	$V_{hp}/V_w c$	$V_{hp}/V_{hp,t}$
$C_4AFS_2H_{16}$	0,184	12,9 %	0,090	13,6 %
$C_6A\bar{S}_3H_{36}$	$0,068 + 0,062 \alpha$	$(4,8 + 4,1 \alpha) \%$	$0,040 + 0,036 \alpha$	$(6,0 + 5,0 \alpha) \%$
$C_4A\bar{S}H_{14}$	$0,092 (1 - \alpha)$	$7,0 (1 - \alpha) \%$	$0,046 (1 - \alpha)$	$8,1 (1 - \alpha) \%$
$C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$	$0,052 \alpha$	$3,5 \alpha \%$	$0,026 \alpha$	$3,6 \alpha \%$
C_4AH_{22}	0,023	1,6%	0,013	2,0 %
$C_{1,7}SH_{3,2}$	0,667	47,7%	0,296	45,5 %
CH	$0,326 - 0,003 \alpha$	$(23,1 - 0,2 \alpha) \%$	$0,146 - 0,002 \alpha$	$(22,1 - 0,3 \alpha) \%$
UO	$0,040 - 0,005 \alpha$	$(2,9 - 0,4 \alpha) \%$	$0,017 - 0,001 \alpha$	$(2,7 - 0,2 \alpha) \%$
Total	$1,400 + 0,014 \alpha$	100 %	$0,648 + 0,013 \alpha$	100 %

en el caso de que el hidrogranate reaccionara para dar el hidrato de gehlenita y portlandita. Según lo mencionado en la sección 6, esta transferencia muy probablemente

no ocurre en la pasta de cemento pórtland. Taylor (1997) tampoco consideraba su presencia en la pasta de cemento pórtland hidratada.

Pasta de cemento al 80% H.R.

Hasta ahora, se ha tratado la hidratación y los productos de hidratación en estado saturado. En el apéndice C se analiza la composición de la pasta de cemento al 80% H.R., dando como resultado las Tablas 8a-8c, lo cual aquí se aplica al CEM I. Esta condición se obtiene durante el curado con sellado, cuando no hay suficiente agua para permitir la formación de los productos de hidratación saturados. Primero, para comparar el agua requerida para la hidratación completa al 80% H.R., en la ecuación (C.3) la composición del CEM I (tipo III de la ASTM) se substituye por: $x_{C_3S} = 0,61$, $x_{C_2S} = 0,15$, $x_{C_3A} = 0,06$, $x_{C_4AF} = 0,10$ y $x_{C_5} = 0,04$, dando

$$\frac{W_{d80}}{C} = 0,310 + 0,016 \alpha \quad (7.45)$$

Para la pasta de cemento saturada, la ecuación correspondiente se incluye en la ecuación (7.32). Es decir, un descenso de humedad relativamente pequeño (del 100% al 80% H.R.) conduce a una reducción de 0,09 en la masa del agua total retenida en la masa del cemento hidratado, requerida para la hidratación completa. Por lo tanto, para la madurez máxima en un sistema sellado se tiene que

$$m \leq \frac{w_0/c_0}{(0,310+0,016\alpha)} \quad (7.46)$$

Esta ecuación es casi igual que la ecuación (7.39). En la pasta de cemento saturada, cuando se puede embeber en torno a 0,08 del agua requerida, también sería suficiente un valor inicial aproximado de w_0/c_0 de 0,32 para la hidratación completa del cemento. Es decir, de las ecuaciones (7.45) y (7.46) se tiene que el cemento pórtland se puede hidratar completamente para $w_0/c_0 \approx 0,32$, tanto en estado saturado (con la posibilidad de embeber agua de forma ilimitada) como en estado de sellado (con descenso de la H.R.). En estado saturado se retiene más agua debido a la mayor H.R., ya que esto se puede producir debido a la posibilidad de embeber agua debida a la retracción química. En estado de sellado, no se puede incorporar agua al sistema, entonces se necesitaría menos agua mientras que la humedad relativa podría descender hasta el 80% y, por lo tanto, se retendría menos agua.

Tabla 8a.- Reacciones de hidratación de las fases del clínker que provienen del análisis de las secciones 4-6 y del apéndice C.

$$\begin{aligned} n_{C_6AFS_2H_8} &= n_{C_4AF} \\ n_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} &= \frac{1}{57}(10+9\alpha)n_{C_5} \\ n_{C_4A\bar{S}H_2} &= \frac{9}{19}(1-\alpha)n_{C_5} \\ n_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_2} &= \frac{6}{19}\alpha n_{C_5} \\ n_{C_4AH_{13}} &= n_{C_3A} - \frac{37}{57}n_{C_5} \\ n_{C_{1.7}SH_{2.5}} &= n_{C_3S} + n_{C_2S} - 2n_{C_4AF} \\ n_{CH} &= 1,3n_{C_3S} + 0,3n_{C_2S} - n_{C_3A} + 1,4n_{C_4AF} + n_{C_5} \left(\frac{37}{57} - \frac{3}{19}\alpha \right) \end{aligned}$$

Tabla 8b.- Masa de cada producto de hidratación (H.R. del 80%) concerniente a la masa reaccionada del cemento, el total es la masa del producto de hidratación a una H.R. del 80%.

$$\begin{aligned} m_{C_6AFS_2H_8}/c &= 1,775 x_{C_4AF} \\ m_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}/c &= (1,618 + 1,456 \alpha) x_{C_5} \\ m_{C_4A\bar{S}H_2}/c &= 2,166 (1 - \alpha) x_{C_5} \\ m_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_2}/c &= 1,309 \alpha x_{C_5} \\ m_{C_4AH_{13}}/c &= 2,074 x_{C_3A} - 2,673 x_{C_5} \\ m_{C_{1.7}SH_{2.5}}/c &= 0,878 x_{C_3S} + 1,164 x_{C_2S} - 0,825 x_{C_4AF} \\ m_{CH}/c &= 0,422 x_{C_3S} + 0,129 x_{C_2S} - 0,274 x_{C_3A} + 0,213 x_{C_4AF} + (0,353 - 0,086 \alpha) x_{C_5} \\ m_{UO}/c &= x_{UO} = 1 - x_{C_3S} - x_{C_2S} - x_{C_3A} - x_{C_4AF} - (1 + 0,116 \alpha) x_{C_5} \\ m_{hp}/c &= 1 + 0,300 x_{C_3S} + 0,293 x_{C_2S} + 0,800 x_{C_3A} + 0,163 x_{C_4AF} + (0,464 - 0,397 \alpha) x_{C_5} \end{aligned}$$

Tabla 8c.- Volumen de cada producto de hidratación (H.R. del 80%) concerniente a la masa reaccionada del cemento, el total es el volumen del producto de hidratación a una H.R. del 80%.

$$\begin{aligned}
 V_{C_6AFS_2H_8} / v_w c &= 0,587 x_{C_4AF} \\
 V_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} / v_w c &= (0,912 + 0,820 \alpha) x_{C\bar{S}} \\
 V_{C_4A\bar{S}H_{12}} / v_w c &= 1,075 (1 - \alpha) x_{C\bar{S}} \\
 V_{C_4A\bar{C}_0.5H_{12}} / v_w c &= 0,660 \alpha x_{C\bar{S}} \\
 V_{C_4AH_3} / v_w c &= 1,014 x_{C_3A} - 1,306 x_{C\bar{S}} \\
 V_{C_{1,7}SH_{2,5}} / v_w c &= 0,414 x_{C_3S} + 0,549 x_{C_2S} - 0,389 x_{C_4AF} \\
 V_{CH} / v_w c &= 0,188 x_{C_3S} + 0,058 x_{C_2S} - 0,122 x_{C_3A} + 0,095 x_{C_4AF} + (0,158 - 0,038 \alpha) x_{C\bar{S}} \\
 V_{UO} / v_w c &= 0,320 - 0,321 x_{C_3S} - 0,301 x_{C_2S} - 0,327 x_{C_3A} - 0,268 x_{C_4AF} - (0,391 + 0,043 \alpha) x_{C\bar{S}} \\
 \hline
 V_{hp} / v_w c &= 0,320 + 0,281 x_{C_3S} + 0,306 x_{C_2S} + 0,565 x_{C_3A} + 0,025 x_{C_4AF} + (0,448 - 0,324 \alpha) x_{C\bar{S}}
 \end{aligned}$$

A continuación, se determinarán las fracciones de volumen φ_c , φ_{hp} , φ_w y φ_s . Con este fin, $x_{C_3S} = 0,61$, $x_{C_2S} = 0,15$, $x_{C_3A} = 0,06$, $x_{C_4AF} = 0,10$ y $x_{C\bar{S}} = 0,04$ se substituyen en las ecuaciones (C.10), (C.11) y (C.12), dando:

$$\begin{aligned}
 \frac{w_{db0} V_d}{v_w c} &= 0,276 + 0,014 \alpha; \\
 \frac{w_{db0}}{c} - \frac{w_{db0} V_d}{v_w c} &= 0,034 + 0,002 \alpha; \quad (7.47) \\
 \frac{w_{db0} V_d}{v_w c} - \frac{w_{g80CS+H} V_g}{v_w c} &= 0,174 + 0,014 \alpha
 \end{aligned}$$

Substituyendo estas expresiones y la ecuación (7.45), aplicando $v_c/v_w = 0,32$, en las ecuaciones (2.25)-(2.28) se obtienen las fracciones de volumen siguientes

$$\varphi_{hp80} = \frac{(0,596 + 0,014 \alpha) m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \frac{0,61 m}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.48)$$

$$\varphi_{c80} = \frac{0,320(1-m)}{0,320 + w_0/c_0} \approx \frac{0,32(1-m)}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.49)$$

$$\varphi_{w80} = \frac{w_0/c_0 - (0,310 + 0,016 \alpha) m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \frac{w_0/c_0 - 0,33 m}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.50)$$

$$\varphi_{s80} = \frac{(0,034 + 0,002 \alpha) m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \frac{0,04 m}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.51)$$

respectivamente. Obsérvese que ahora la retracción química es la mitad de la producida en la pasta de cemento saturada (ecuación (7.36)), ya que se forma menos agua del gel

“comprimida” en la hidratación “sellada” y debido a que el volumen molar del gel C-S-H se considera constante (Tabla 2). La porosidad capilar total ahora queda

$$\begin{aligned}
 \varphi_{cp80} = \varphi_{w80} + \varphi_{s80} &= \frac{w_0/c_0 - (0,276 + 0,014 \alpha) m}{0,320 + w_0/c_0} \approx \\
 &\approx \frac{w_0/c_0 - 0,29 m}{0,32 + w_0/c_0} \quad (7.52)
 \end{aligned}$$

Aplicando la expresión (7.46) a la ecuación (7.52) se tiene que

$$\varphi_{cp80} \geq \frac{w_0/c_0 (0,034 + 0,002 \alpha)}{0,320 + w_0/c_0} \quad (7.53)$$

Esta ecuación revela que, en la hidratación “sellada”, la porosidad capilar nunca puede ser nula. Pero cuando la pasta de cemento se hidrata al 80% H.R. y se puede embeber vapor de agua (por tanto, la pasta de cemento no se ha sellado), la porosidad capilar podría ser nula de hecho. En ese caso, incluso $w_0/c_0 = 0,276 + 0,014 \alpha$ sería suficiente para la hidratación completa ($m = 1$), veáanse las ecuaciones (2.17) y (7.47). La deficiencia de agua inicial se compensa posteriormente con el abastecimiento de agua externo, facilitado por la retracción química del sistema; el mismo hecho que se ha encontrado en la hidratación en saturación con la posibilidad de embeber agua. Esto puede explicarse en parte porque Roessler y Odler (1985, “Tabla III”) obtuvieron una

hidratación completa con un w_0/c_0 de tan sólo 0,22 al curar la pasta de cemento.

Pero incluso así, la porosidad total no puede llegar a ser cero, ya que el producto de hidratación, más particularmente el gel C-S-H, es poroso. La porosidad total de la pasta de cemento, incluyendo todos los productos de hidratación, es gobernada por la ecuación (7.41), que abarca la porosidad capilar total más toda la porosidad del gel. Aplicando la ecuación (7.46) a esta porosidad total se tiene

$$\varphi_{cp80} \geq \frac{w_0/c_0}{0.320+w_0/c_0} \left[\frac{0.159+0.016\alpha}{0.310+0.016\alpha} \right] \quad (7.54)$$

De esta expresión se puede concluir que la porosidad total nunca puede ser nula, lo que es más correcto que la ecuación (7.53), y que la magnitud del segundo cociente es aproximadamente 0,52. Comparando esta expresión con la ecuación correspondiente (7.42) para la pasta de cemento saturada, se ve que no hay una gran diferencia en el valor mínimo alcanzable en el fraguado saturado y en el "sellado".

Sin embargo, el presente análisis también permite la distinción entre el agua del gel debida al gel C-S-H y la debida

al resto de los productos cristalinos de hidratación y, por lo tanto, es posible un análisis más exacto de la porosidad total. Teniendo en cuenta sólo el agua del gel y la porosidad del gel C-S-H se llega a la ecuación (7.11), aplicando la ecuación (7.47) y $v_c/v_w = 0,32$ se llega a

$$\begin{aligned} \varphi_{tp80C-S-H} &= \frac{w_0/c_0 - (0.174 + 0.014\alpha)m}{0.320 + w_0/c_0} \approx \\ &\approx \frac{w_0/c_0 - 0.19m}{0.32 + w_0/c_0} \end{aligned} \quad (7.55)$$

En consecuencia, aplicando la ecuación (7.46) a esta porosidad total se obtiene

$$\varphi_{tp80C-S-H} \geq \frac{w_0/c_0}{0.320 + w_0/c_0} \left[\frac{0.136 + 0.002\alpha}{0.310 + 0.016\alpha} \right] \quad (7.56)$$

Comparando las ecuaciones (7.54) y (7.56) se ve fácilmente que ignorando el agua del gel debida a los productos de hidratación cristalinos se reduce la porosidad total mínima alcanzable de forma substancial. Además, la ecuación (7.56) no se diferencia mucho de la ecuación (7.44) correspondiente a la pasta de cemento saturada. Obviamente, se recomienda la utilización de las ecuaciones (7.55) y (7.56) en una pasta de cemento con el 80% H.R.

Tabla 9.- Masa y volumen absolutos de cada producto de hidratación en relación con la masa reaccionada del CEM I, el total es la masa y el volumen del producto de hidratación (todo al 80% de H.R.), y las fracciones de masa y de volumen de cada producto de hidratación en el producto total de la hidratación. Obsérvese que $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$ constituye el total del hemi-carbonato ($C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$) y del mono-carbonato ($C_4A\bar{C}H_{11}$). También se incluyen las fracciones totales estimadas por Taylor (1997) para una pasta de cemento pórtland de 14 meses estabilizada a una humedad relativa del 11%.

Producto de Hidratación	m_{hp}/c	$m_{hp}/m_{hp,t}$	$m_{hp}/m_{hp,t}$ (Taylor (1997))	V_{hp}/V_{wc}	$V_{hp}/V_{hp,t}$
$C_6AFS_2H_8$	0,178	13,6 %	4,2 %	0,059	9,8 %
$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	$0,065 + 0,058 \alpha$	$(4,7 + 4,1 \alpha) \%$	4,0 %	$0,036 + 0,033 \alpha$	$(6,2 + 5,1 \alpha) \%$
$C_4A\bar{S}H_{12}$	$0,086 (1 - \alpha)$	$6,9 (1 - \alpha) \%$	6,8 %	$0,043 (1 - \alpha)$	$8,4 (1 - \alpha) \%$
$C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$	$0,052 \alpha$	$3,6 \alpha \%$	7,1 %	$0,026 \alpha$	$4,0 \alpha \%$
C_4AH_{13}	0,018	1,4 %	0 %	0,009	1,5 %
$C_{1,7}SH_{2,5}$	0,628	47,9 %	49,7 %	0,296	49,3 %
CH	$0,295 - 0,003 \alpha$	$(22,5 - 0,3 \alpha) \%$	19,5 %	$0,132 - 0,002 \alpha$	$(22,0 - 0,4 \alpha) \%$
UO	$0,040 - 0,005 \alpha$	$(3,0 - 0,5 \alpha) \%$	8,7 %*	$0,017 - 0,001 \alpha$	$(2,8 - 0,3 \alpha) \%$
Total	$1,310 + 0,016 \alpha$	100 %	100 %	$0,592 + 0,013 \alpha$	100 %

* UO abarca a los óxidos sin combinar según lo definido en el artículo, pero también aquí se incluyen las fases del clinker que no han reaccionado según Taylor (1997).

Las Tablas 8b y 8c contienen el volumen y la masa de los productos de reacción individuales (apéndice C). En la Tabla 9 se especifican las fracciones de volumen y de masa de los diferentes productos de hidratación con un 80% H.R. utilizando las fórmulas de las Tablas 8b y 8c, y substituyendo la composición antedicha del CEM I. En esta Tabla también se dan los cálculos de Taylor (1997) ("Tabla 7.3"), quien determinó la composición de una pasta de cemento pórtland de 14 meses estabilizada al 11% H.R. (se consideró como anhidro una cierta parte del cemento), véase también la discusión anterior para más detalles a este respecto.

Comparando los valores presentados en las Tablas 7a y 9 se observa que las cantidades obtenidas al 80% H.R. son más parecidas a las de Taylor (1997) al 100% H.R. Esto no es ninguna sorpresa; ya que las cantidades dadas por Taylor (1997) se basan en datos obtenidos a una humedad relativa del 11%. Sin embargo, aún se podría observar alguna ligera discrepancia en la Tabla 9, las razones de ello se han discutido anteriormente.

9. Conclusiones

Powers y Brownyard (1948) presentaron un modelo para la pasta de cemento que tiene en cuenta al cemento anhidro (no reaccionado), al agua libre, al producto de hidratación (que es poroso en sí mismo, es decir, porosidad del gel) y a la retracción química (Figura 1). La ejecución cuidadosa de algunos experimentos proporcionó información de la cantidad y del volumen específico del agua no-evaporable y del agua del gel. Además, se correlacionó la retención del agua en los estados de P-secado y saturado con la composición del clínker del cemento (contenido de alita, belita, del aluminato y de la ferrita).

Las características más importantes del modelo de la pasta de cemento se discuten detalladamente en este artículo, y se ha aplicado y extendido a las reacciones individuales de las cinco fases principales del cemento: alita, belita, aluminato, ferrita y sulfato de calcio. Esta aplicación, haciendo uso de la retención de agua en los estados de P-secado y saturado, da información cuantitativa sobre los productos de hidratación formados (después de 126 días y más tiempo). Esta infor-

mación se incorpora a un nuevo modelo de reacción. En este modelo, la fase de la ferrita reacciona con los silicatos de calcio para formar un hidrogranate sobresaturado ($C_6AFS_2H_{18}$), y quizás también un hidrato de la gehlenita ($C_4AFS_2H_{16}$), y CH. Los silicatos de calcio restantes reaccionan para formar $C_{1,7}SH_{3,2}$ y CH. Este mecanismo de reacción de la fase ferrítica implica que en presencia de la ferrita se forma menos gel C-S-H y más CH que sin ferrita.

El gel C-S-H sometido a P-secado parece tener una formulación $C_{1,7}SH_{1,2}$, y se retiene, en saturación, un suplemento de 2 H/S (agua del gel). Se obtienen la densidad ($2,25 \text{ g/cm}^3$) y la porosidad (34%) del gel C-S-H para $C/S = 1,7$. En el caso de que la primera capa o las dos primeras capas (absorbidas) (que están comprimidas) se excluyan de esta porosidad del gel, ésta ascenderá hasta el 29% ó el 23%, respectivamente. Además, se hace un estudio de la magnitud de estas propiedades en el caso de que $C/S \neq 1,7$. Para esta última situación, se distinguen dos casos (suposiciones), basados en la cantidad de agua del gel retenida (Figuras 6a y 6b).

Además, parece que el aluminato reacciona exclusivamente con las fases del sulfato de calcio para formar el hidrato del aluminato tetracálcico, etringita, hemi-/mono-carbonato y mono-sulfato. Las cantidades de estos productos se pueden especificar cuando se sabe el grado de carbonatación del mono-sulfato, α . En el presente trabajo, se supone que durante los experimentos de Powers y Brownyard (1948), el mono-sulfato estaba completamente carbonatado, y basado en esto, se han dado las expresiones para los cuatro productos de hidratación para cualquier α . Del análisis se puede ver fácilmente el efecto del sulfato en los productos formados, y cómo es realmente necesario un poco de carbonato en el cemento para la carbonatación completa del mono-sulfato.

Las reacciones y los productos de reacción también se pueden utilizar para validar la magnitud de dos características importantes del modelo de la pasta de cemento de Powers y Brownyard (1948), como lo son el volumen específico del agua no-evaporable (v_n) y el agua del gel (v_g). Hasta ahora, particularmente el último valor y la cuestión del agua del gel comprimida y sin comprimir era un tema de discusión que todavía no estaba resuelto. De las ecuaciones de las reacciones y de los productos se tiene que $v_n = 0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ y

$v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ son valores apropiados para las reacciones de las 5 fases del cemento.

Finalmente, se utiliza el modelo de reacción para especificar la composición del producto de hidratación (Figura 1) en la pasta de cemento saturada (Tablas 6a-6c) y aplicado a un CEM I en particular (Tabla 7), tanto en volumen como en masa. Estas cantidades molares se han dado para una humedad relativa del 100%, pero en el apéndice C se deducen para una humedad relativa inferior, del 80%, encontrada en la pasta de cemento sellada la cual experimenta una reducción de agua (Tablas 8a-8c y 9). Se diferencia entre los productos cristalinos de la hidratación y el gel amorfo C-S-H, y se dan unas nuevas expresiones para el agua químicamente enlazada y el agua del gel real (ecuaciones (7.8) y (7.12)). Ésta última se utiliza para determinar la porosidad real del gel de la pasta de cemento, que constituye un refinamiento del modelo original de la pasta de cemento. Si se permitiera la entrada ilimitada de agua durante la hidratación saturada, casi sería necesaria la misma relación w_0/c_0 para la hidratación completa del cemento (CEM I: $w_0/c_0 \approx 0,32$). Para un fraguado al 80% de humedad relativa y con entrada de agua, una relación de $w_0/c_0 \approx 0,27$ podría dar lugar a una hidratación completa.

El análisis presentado aquí tiene algunas limitaciones. Por ejemplo, no se considera la formación de la hidrocalcita a partir del MgO (se incluye en los óxidos restantes, ecuación (3.1)), ya que se estudian solamente las cinco fases principales del cemento. Para los cementos con un contenido bajo de MgO, esta omisión introduce un error pequeño. Para el MgO y los demás óxidos excluidos, se ha introducido el concepto de óxidos restantes (ecuación (3.1)), el cual desempeña un papel importante para completar el total (masa y volumen) del producto de la hidratación (Tablas 6b, 6c, 8b y 8c).

Finalmente, como complemento al modelo original de la pasta de cemento, el presente análisis relaciona cuantitativamente la composición del cemento pórtland con la cantidad de los productos individuales de la hidratación en el producto total de la hidratación (Figura 7). Esta información sobre la composición detallada del producto de la hidratación constituye una ampliación substancial del modelo original de la pasta de cemento (Figura 1). Además, introduciendo la

posibilidad de un grado de hidratación desigual para cada fase del cemento (hidratación incongruente), y cierto grado de carbonatación, siendo todas funciones del tiempo, se demuestra que este modelo de la pasta de cemento se puede utilizar como un modelo dinámico de la hidratación. Por lo tanto, se cree que el presente análisis contribuye no sólo a la clarificación y a la ampliación del modelo y de los experimentos de la pasta de cemento de Powers y Brownyard (1948), sino que también facilitará la ingeniería futura con las cinco fases principales del cemento consideradas aquí, el cemento pórtland (y los productos derivados de éste), y el cemento que resulta y con sus productos de hidratación.

Apéndice A

Powers y Brownyard (1948) observaron que el volumen específico del agua total, v_t , disminuye con el aumento de la hidratación, provocando la retracción del sistema. De la sección 2 se tiene

$$w_t v_t = w_t v_w + (v_d - v_w) w_d \quad (\text{A.1})$$

Dividiendo por w_t y empleando la ecuación (3.8):

$$v_t = v_w - B (v_w - v_d) w_n / w_t \quad (\text{A.2})$$

Obsérvese que Powers y Brownyard (1948) emplearon la ecuación (A.2) con v_w igual a $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, un valor que fue supuesto a priori (véase la discusión de la sección 2). La unidad cm^3/g fue omitida; de hecho, los valores calculados para $B(v_w - v_d)$ no se asignaron con la dimensión cm^3/g . Esta omisión encuentra su origen en "la ecuación (2)" (p. 671), en donde en la ecuación (A.2) se emplea utilizando "1" en vez de v_w . $B(v_w - v_d)$ y se calculó dividiendo $(1 - v_t)$ entre w_n/w_t ¹. Se obtuvo que para todos los cementos examinados $B(v_w - v_d)$ toma valores promedios entre $0,245 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0,290 \text{ cm}^3/\text{g}$ ("Tablas 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5 y 5-6", p. 673-681, Powers y Brownyard (1948)). Un valor medio de $0,279 \text{ cm}^3/\text{g}$ parecía el más apropiado, dando

$$\frac{v_t}{[\text{cm}^3/\text{g}]} = 1 - 0,279 \frac{w_n}{w_t} \quad (\text{A.3})$$

¹ De hecho: $(1 - v_t)$ se divide entre w_n/w_t .

Finalmente, Powers y Brownyard (1948) determinaron la magnitud de v_n y v_g siguiendo un planteamiento aproximado. En primer lugar, razonaron que hay un límite superior para w_n/w_t . En caso de que no haya agua capilar (es decir, $w_c = 0$), w_t solamente abarcaría al agua no-evaporable (w_n) y al agua del gel (w_g), es decir, $w_t = w_d$ y $v_t = v_d$, que es el v_t mínimo (p. 688). Como $w_n \approx w_g$ (Tabla 1) y, por lo tanto, $w_n/w_t = 0,5$, la ecuación (A.3) da un $v_d = 0,861 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esta derivación es correcta solamente en el caso especial de que $B' = 1$ ($= w_n/w_g$, véase la ecuación (3.6)).

Posteriormente, determinaron en muestras P-secadas el volumen específico del agua no-evaporable usando un picnómetro y medidas de desplazamiento de helio. El v_n no varió mucho en ninguna de las pastas de los cementos examinados: se midieron valores de $0,81 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,83 \text{ cm}^3/\text{g}$, siendo $0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$ el valor tomado como valor representativo para todos los cementos. El volumen específico del agua del gel podía determinarse indirectamente combinando las ecuaciones (2.4) y (3.8):

$$v_g = \frac{[1+B']v_d - v_n}{B'} \quad (\text{A.4})$$

Si se supone nuevamente que w_n/w_g ($B' = 1$) e introduciendo $v_n = 0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_d = 0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$, da $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$. En consecuencia, Powers y Brownyard (1948) propusieron

$$\begin{aligned} w_d v_d &= w_n v_n + w_g v_g = \\ &= 0,82 \text{ cm}^3/\text{g} w_n + 0,90 \text{ cm}^3/\text{g} w_g \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

La magnitud de v_n y de v_g también se puede obtener de una manera más rigurosa, tal y como se demostrará aquí. El primer paso consiste en la obtención de una expresión para el volumen específico del "agua comprimida" (no-evaporable y de gel), v_d . Esta característica puede obtenerse directamente combinando las ecuaciones (A.2) y (A.3) y utilizando $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$:

$$\begin{aligned} v_d &= 1 \text{ cm}^3/\text{g} - \frac{0,279 \text{ cm}^3/\text{g}}{B} = \\ &1 \text{ cm}^3/\text{g} - \frac{0,279 \text{ cm}^3/\text{g}}{B'+1} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Combinando la ecuación (A.6) con las ecuaciones (2.3), (2.4) y (3.8) ahora se obtiene

$$w_d v_d = w_n v_n + w_g v_g = 0,721 \text{ cm}^3/\text{g} w_n + 1 \text{ cm}^3/\text{g} w_g \quad (\text{A.7})$$

Esta relación es diferente de la que hay en la ecuación (A.5), esta última es válida solamente cuando w_n es similar a w_g . Más aún, en uno de los últimos trabajos se ha cuestionado la validez de la medida del helio y de los valores obtenidos de v_n ($0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$) y de v_g ($0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$), en cambio, se ha aceptado $v_g = 0,9-1 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Powers (1960, 1964)).

En unas de sus últimas publicaciones, Copeland y Hayes (1956) y Copeland (1956) encontraron experimentalmente que se podría ajustar "la mejor línea recta" para todos los cementos examinados:

$$\frac{v_t}{[\text{cm}^3/\text{g}]} = 0,988 - 0,251 \frac{w_n}{w_t} \quad (\text{A.8})$$

Así pues, ahora $v_w = 0,988 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $B(v_w - v_d) = 0,251 \text{ cm}^3/\text{g}$. El menor valor del v_w se debe a los componentes solubles del cemento (los álcalis e hidróxido de calcio). Se demostrará que la recta resultante del ajuste y los valores correspondientes del $B(v_w - v_d)$ no entran en conflicto con los encontrados por Powers y Brownyard (1948).

En su trabajo, el valor de w_n/w_t iba desde 0,550 hasta 0,242, en donde el v_t iba de $0,850 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,942 \text{ cm}^3/\text{g}$, siendo $v_t = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ un valor representativo ("Tablas 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5 y 5-6", p. 673-681). Por lo tanto, si $(0,99 \text{ cm}^3/\text{g} - v_d)$ se hubiera dividido por w_n/w_t en lugar de $(1 \text{ cm}^3/\text{g} - v_d)$ se hubieran obtenido valores de $B(v_w - v_d)$ en torno a un 10% menores. Es decir, se habría encontrado un valor medio de $0,251 \text{ cm}^3/\text{g}$, que es el 90% de $0,279 \text{ cm}^3/\text{g}$. Este valor es idéntico al valor encontrado por Copeland (1956), véase la ecuación (A.8). Aunque este valor exactamente idéntico es casual, se confirma que en esencial Powers y Brownyard (1948) y Copeland (1956) han medido la misma retracción.

Empleando la ecuación (A.2) y $v_w = 0,988 \text{ cm}^3/\text{g}$, el resultado de Copeland (1956) da

$$\begin{aligned} v_d &= 0,988 \text{ cm}^3/\text{g} - \frac{0,251 \text{ cm}^3/\text{g}}{B} = \\ &= 0,988 \text{ cm}^3/\text{g} - \frac{0,251 \text{ cm}^3/\text{g}}{B'+1} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Para $B' = 1$, $v_d = 0,863 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esto implica que el volumen específico de todo el agua comprimida es prácticamente

igual, según Powers y Brownyard (1948) y Copeland (1956). En consecuencia, combinando la ecuación (A.9) con las ecuaciones (2.3), (2.4) y (3.8) se obtiene

$$w_d v_d = w_n v_n + w_g v_g = 0,737 \text{ cm}^3/\text{g } w_n + 0,988 \text{ cm}^3/\text{g } w_g \quad (\text{A.10})$$

Por tanto, estos autores encuentran que el agua del gel y el agua capilar prácticamente no están comprimidas y que tienen el mismo volumen específico (0,988 cm³/g). Esta ecuación y los valores de v_n y de v_g son casi iguales a los correspondientes que están implicados en la ecuación (A.7). Todos los resultados están en la misma línea de la discusión precedente en la que se dividió (0,99 cm³/g - v_l) ó (1 cm³/g - v_l) entre w_n/w_l y con la conclusión de que básicamente los experimentos de Powers y Brownyard (1948) y Copeland (1956) concuerdan.

Apéndice B

El análisis de la sección 5 se basa en la suposición de que durante los experimentos de Powers y Brownyard (1948) todo el mono-sulfato se había convertido en hemi-carbonato (y/o mono-carbonato). En este apéndice, se sigue la hipótesis de que no ha ocurrido ninguna carbonatación, es decir, que sus experimentos se realizaron sin la presencia de CO₂. En ese caso, se aplican otra vez las ecuaciones (5.19)-(5.22) con $\alpha = 0$ dando

$$n_{C_4AH_{12}}^0 = n_{C_3A} - \frac{1}{2} n_{C_5} \quad (\text{B.1})$$

$$n_{C_4A\bar{S}H_{14}}^0 = \frac{1}{4} n_{C_5} \quad (\text{B.2})$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}^0 = \frac{1}{4} n_{C_5} \quad (\text{B.3})$$

y obviamente $n_{C_4A\bar{C}_3H_2}^0 = 0$, por supuesto. Para obtener las cantidades en un sistema completamente carbonatado, de las ecuaciones (5.15) y (5.16) se obtiene

$$n_{C_4A\bar{C}_3H_2} = \frac{1}{6} n_{C_5} \quad (\text{B.4})$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = \frac{1}{3} n_{C_5} \quad (\text{B.5})$$

y ahora $n_{C_4A\bar{S}H_{14}} = 0$. La ecuación (B.1) también se cumple en este caso (es decir, $n_{C_4AH_{12}} = n_{C_4AH_{12}}^0$) ya que la carbonatación

solamente cambia las cantidades de etringita, de mono-sulfato y de hemi-carbonato según la ecuación (5.13).

Para la carbonatación completa del mono-sulfato, al parecer n_{C_4} / n_{C_5} debería ser 1/12 (véase la ecuación (B.4)), ó $m_{C_4} / m_{C_5} = 6\%$ (masas molares tomadas de la Tabla 2). Así pues, relacionándolo con la masa de anhidrita, se requiere solamente un 6% de calcita para la carbonatación completa.

Para un grado arbitrario de carbonatación, las ecuaciones (B.2), (B.3) y (5.14)-(5.16) dan

$$n_{C_4A\bar{S}H_{14}} = \frac{1}{4} (1-\alpha) n_{C_5} \quad (\text{B.6})$$

$$n_{C_4A\bar{C}_3H_2} = \frac{1}{6} \alpha n_{C_5} \quad (\text{B.7})$$

$$n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}} = \frac{1}{12} (3+\alpha) n_{C_5} \quad (\text{B.8})$$

Para todos los α , la cantidad de C₄AH₂₂ proviene de la ecuación (B.1). De estas ecuaciones se puede calcular la retención de agua para una carbonatación dada. Considerando la retención del agua de cada sustancia y de sus cantidades (expresado en n_{C_3A} y n_{C_5}) se obtiene

$$n_{H,d} = 21 n_{C_3A} + \left(2 + \frac{17\alpha}{12}\right) n_{C_5} \quad (\text{B.9})$$

De esta ecuación se tiene que, de hecho, el coeficiente de n_{C_5} toma un valor de 2 cuando no hay carbonatación (según el ajuste, ecuación 3.12). Cuando hay carbonatación, se aumenta la retención de agua ya que por la conversión del mono-sulfato al hemi-carbonato y etringita, se retiene más agua de forma efectiva, véase la ecuación (5.13).

De las ecuaciones (B.6)-(B.8) se obtienen los resultados cuantitativos siguientes. Los moles formados del mono-sulfato, del hemi-carbonato (más el posible mono-carbonato) y de la etringita dependen solamente de n_{C_5} , pero su cociente se mantiene constante y depende solamente del grado de carbonatación:

$$\frac{n_{C_4A\bar{C}_3H_2}}{n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} = \frac{2\alpha}{3+\alpha} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{n_{C_4A\bar{S}H_{14}}}{n_{C_6A\bar{S}_3H_{36}}} = \frac{3(1-\alpha)}{3+\alpha} \quad (\text{B.11})$$

Para la carbonatación completa del mono-sulfato ($\alpha = 1$), los moles del hemi-carbonato son la mitad de la cantidad de moles de la etringita formada. En un ambiente libre de CO_2 (condiciones de laboratorio, $\alpha = 0$, aquí se supone que fue así durante los experimentos de Powers y Brownyard (1948)), los moles de etringita y mono-sulfato formados son iguales.

Los cocientes másicos pueden calcularse empleando las masas molares de la Tabla 2:

$$\frac{m_{C_4A\bar{C}_{0.5}H_{1.2}}}{m_{C_6A\bar{S}_3H_{3.6}}} \approx \frac{\alpha}{3+\alpha} \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{m_{C_4A\bar{S}_{1.4}}}{m_{C_6A\bar{S}_3H_{3.6}}} \approx \frac{3(1-\alpha)}{2(3+\alpha)} \quad (\text{B.13})$$

respectivamente. Por lo tanto, en un sistema completamente carbonatado, el cociente másico de la etringita con el hemi-carbonato es aproximadamente 4 y en un sistema libre de CO_2 , el cociente másico de la etringita con el mono-sulfato se aproxima a 2.

El hemi-carbonato y el mono-sulfato formados se pueden expresar en función de la cantidad de etringita formada ya que este último producto se forma siempre. Los cocientes parecen no depender de n_{C_3A} ni de $n_{C\bar{S}}$. Ahora sería interesante determinar el cociente del hidrato del aluminato tetracálcico formado y la etringita formada. Combinando las ecuaciones (B.1) y (B.8) se obtiene:

$$\frac{n_{C_4AH_{22}}}{n_{C_6A\bar{S}_3H_{3.6}}} = \left[\frac{12}{3+\alpha} \right] \left[\frac{n_{C_3A}}{n_{C\bar{S}}} - \frac{1}{2} \right] \quad (\text{B.14})$$

Se puede ver fácilmente que el primer factor en el lado derecho toma el valor de tres para el sistema carbonatado y cuatro para el sistema libre de CO_2 , respectivamente. Empleando las masas molares enumeradas en la Tabla 2, esta ecuación se puede expresar como

$$\frac{m_{C_4AH_{22}}}{m_{C_6A\bar{S}_3H_{3.6}}} = \left[\frac{3}{3+\alpha} \right] \left[\frac{x_{C_3A}}{x_{C\bar{S}}} - 1 \right] \quad (\text{B.15})$$

Al parecer, independientemente del grado de carbonatación, para enlazar todo el sulfato (es decir, para que no se forme ningún hidrato del aluminato), el número de moles de C_3A (n_{C_3A}) necesitaría ser la mitad del número de moles de $C\bar{S}$ ($n_{C\bar{S}}$). Esto corresponde a un cociente másico $m_{C\bar{S}} / m_{C_3A}$ en el cemento (o $x_{C\bar{S}} / x_{C_3A}$) igual a la unidad. Si todo el sulfato

se añadió como yeso, en la ecuación (B.15) $x_{C\bar{S}}$ necesitaría ser substituido por $0.8x_{C\bar{S}}$.

El valor mínimo calculado para $n_{C_3A} / n_{C\bar{S}}$ ($= 1/2$) es mayor que el valor esperado si todo el C_3A se hubiera convertido en etringita, a saber $1/3$. Esto se debe al hecho de que el mono-carbonato se forma simultáneamente en un ambiente de carbonatación, en el que también se está enlazando el C_3A . También en un ambiente libre de CO_2 la cantidad de moles de C_3A (n_{C_3A}) necesitaría ser la mitad de moles de $C\bar{S}$ ($n_{C\bar{S}}$). Este valor se debe al hecho de que, además de la etringita también permanece el mono-sulfato, que solamente enlaza un mol de $C\bar{S}$ por mol de C_3A .

Apéndice C

En la práctica, por ejemplo en el hormigón, el interior de la pasta de cemento se aísla y se puede considerar de forma efectiva como si estuviera sellada. Cuando la cantidad inicial de agua no es suficiente para hidratar todo el cemento para obtener los productos saturados de la hidratación, por tanto cuando $w_0/c_0 < w_d/c$ (ecuación (2.17)), se alcanza un punto durante la hidratación en el que se utiliza todo el agua capilar. Mientras que el agua capilar esté presente, las reacciones se producen de forma similar al sistema saturado discutido en las secciones 4-7, y se forman productos saturados de la hidratación. Cuando se consume este agua, los productos saturados de la hidratación se deshidratan en parte al descender la humedad relativa. La hidratación del cemento pórtland se detiene a una humedad relativa de un 80% (Powers (1947)), esto permite que se desarrolle la hidratación del cemento hasta que se alcanza una humedad relativa de equilibrio en la pasta del 80%. Es interesante la determinación de la retención de agua en esta condición de sellado, ya que representa el contenido de agua mínimo requerido para la hidratación completa del cemento. Con este fin, primero es necesario determinar la retención de agua de todos los productos de hidratación formados en esta humedad relativa.

Se puede esperar que el hidrogranate saturado ($C_6AFS_2H_{18}$), el hidrato del aluminato (C_4AH_{22}), el mono-sulfato ($C_4A\bar{S}_{1.4}$) y la etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{3.6}$) pierdan su agua enlazada más débilmente y se deshidraten rápidamente a $C_6AFS_2H_{18}$, C_4AH_{13} , $C_4A\bar{S}_{1.2}$ y $C_6A\bar{S}_3H_{3.2}$, respectivamente. La portlandita (CH)

y el hemi-carbonato ($C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$) conservan su agua. En la sección 4 se deduce que con una humedad relativa del 80% el gel C-S-H se deshidrata a $C_{1.7}SH_{2.5}$. Por consiguiente, utilizando la ecuación (7.1), se obtiene la ecuación siguiente para el agua del gel y para el gel C-S-H

$$n_{H,80\% \text{ C-S-H}} = 1,3 (n_{C_3S} + n_{C_2S} - 2 n_{C_4AF}) \quad (C.1)$$

Para determinar las cantidades (moles) de hidrato del aluminato, de mono-sulfato, de hemi-carbonato y de etringita formados, se pueden emplear las ecuaciones (5.23) y (5.27)-(5.29), respectivamente, véase también la Tabla 8a en donde se resumen las reacciones, de forma similar a la Tabla 6a.

Combinando las cantidades de los diversos productos de hidratación y de su retención de agua, se obtiene la relación siguiente de retención de agua con una humedad relativa del 80%:

$$n_{H,80\%} = 3.8 n_{C_3S} + 2.8 n_{C_2S} + 12 n_{C_3A} + 4.4 n_{C_4AF} + \left(\frac{200}{57} + 3\alpha\right) n_{C_5} \quad (C.2)$$

Utilizando las ecuaciones (3.3) y (3.4), esta ecuación se puede escribir como

$$w_{d80}/c = 0.300 x_{C_3S} + 0.293 x_{C_2S} + 0.800 x_{C_3A} + 0.163 x_{C_4AF} + (0.464 + 0.397\alpha) x_{C_5} \quad (C.3)$$

En la ecuación (C.2) el factor 4.4, que pertenece a C_4AF , se introduce para acoplar los factores que pertenecen a C_3S/C_2S (3.8/2.8), se requiere este factor anterior para permitir estequiométricamente la formación de $C_6AFS_2H_8$ y de $4CH/2CH$. Los factores que pertenecen a C_3A y a C_5 provienen de las ecuaciones (5.23) y (5.27)-(5.29), en donde se ha empleado la retención de agua a una humedad relativa del 80%, al ser más apropiada como se ha discutido anteriormente.

Ahora, también se puede determinar la masa de cada producto de hidratación en función del cemento reaccionado y la composición del cemento se puede determinar empleando las masas molares de la Tabla 2 y las ecuaciones (3.3) y (7.18), el resultado se resume en la Tabla 8b. De la Tabla 8b se tiene que la suma de la masa de todos los productos indi-

viduales de la hidratación ($m_{hp} = c + w_d$) cumple, de hecho, la ecuación (C.3). Los volúmenes se obtienen de dividir la masa (Tabla 8b) entre las densidades respectivas de los productos de hidratación (Tabla 2), el resultado se incluye en la Tabla 8c. Comparando las Tablas 6c y 8c, se puede ver que son iguales los volúmenes del gel C-S-H formado, de la portlandita (CH) y del hemi-carbonato ($C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$). Las reacciones de la portlandita y del hemi-carbonato y los productos son iguales para el 80% y el 100% de H.R., por tanto, que para estos productos la masa y el volumen son constantes (Tabla 6a/8a y Tabla 8a/8b). El volumen del gel C-S-H se mantenía constante, aunque se incorporase menos masa de agua; sin embargo, no es trivial el resultado de sus volúmenes idénticos en las Tablas 6a y 8a ya que es el resultado de dos operaciones. Primero, la masa del gel C-S-H se reduce, compárense las Tablas 6a y 8a, y esta menor masa se divide por la densidad del gel C-S-H para obtener el volumen dado en la Tabla 8b. Esta densidad del gel C-S-H, a su vez, también se reduce de acuerdo con la menor masa del gel C-S-H (Tabla 2), de modo que finalmente el balance neto sea exactamente el mismo volumen que el obtenido con el gel C-S-H saturado (masa y densidad).

Solamente el agua del gel se reduce por la menor humedad relativa, por lo tanto, esto proviene de deducir la ecuación (7.2) de la ecuación (C.3)

$$w_{80\%}/c = 0,103 x_{C_3S} + 0,136 x_{C_2S} + 0,113 x_{C_3A} - 0,097 x_{C_4AF} + (0,464 + 0,397\alpha) x_{C_5} \quad (C.4)$$

El coeficiente negativo de x_{C_4AF} representa el menor enlace del agua cuando el C_3S/C_2S reaccionan con el C_4AF en vez de sólo con el agua. La condición (6.17) evita que este cuarto término en el lado derecho haga negativa la ecuación, la cual constituye la condición de que debe estar disponible suficiente C_3S y C_2S para reaccionar con el C_4AF . Tampoco se ve afectado el volumen de agua no-evaporable y todavía es gobernado por la ecuación (7.13). Por otra parte, la cantidad de agua del gel (ecuación (C.3)) y el volumen de los productos de hidratación se alteran con el secado. En la sección 4 se discutió que el volumen del gel C-S-H remanente permanece constante durante el secado, por lo que no disminuirá de forma proporcional con la reducción de agua del gel. Por lo tanto, tampoco

es relevante si este agua eliminada está comprimida o no (sección 4). En la Tabla 2 se presentan las propiedades de este gel C-S-H secado parcialmente y, entonces, se puede comprobar que la densidad asciende a 2,111 g/cm³. Ésta es la densidad basada en el volumen total del gel C-S-H, incluyendo los poros vacíos. Procediendo de esta manera, el espacio vacío disponible todavía es considerado como volumen del producto de hidratación y, por tanto, no está asignado al espacio capilar (fase acuosa de los poros), y queda como porosidad del gel. Por otra parte, en las secciones 5 y 6 se vió que, considerando las diversas etapas de la hidratación, el volumen de los productos cristalinos es proporcional a la cantidad de agua del gel retenida, y que este agua del gel tiene un volumen específico de $v_g = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$. Así pues, para estos productos se reduce el volumen del producto de hidratación.

Empleando las ecuaciones (3.3) y (3.4), la masa de agua del gel (es decir, la retenida por el gel C-S-H) se obtiene de la ecuación (C.1) como

$$w_{g80 \text{ C-S-H}}/c = 0,103 x_{C_3S} + 0,136 x_{C_2S} - 0,097 x_{C_4AF} \quad (\text{C.5})$$

Obsérvese que $w_{g80} - w_{g80 \text{ C-S-H}}$ (es decir, la ecuación (C.4) menos la ecuación (C.5)) constituye el agua del gel que no es retenida por el gel C-S-H, es decir, la enlazada por los productos cristalinos:

$$w_{g80cr}/c = 0,113 x_{C_3A} + (0,464 + 0,397\alpha) x_{C_5} \quad (\text{C.6})$$

Obsérvese que en esta ecuación no aparecen las fases del silicato de calcio ni la fase de la ferrita. Éstas dan lugar al gel C-S-H amorfo (no contabilizado como fase cristalina) y a las fases cristalinas que tienen el mismo contenido de agua tanto a una H.R. del 80% como en el estado de P-secado (CH y C₆AFS₂H₈), por lo que tampoco contribuyen al agua del gel cristalino.

Para los productos cristalinos, la ecuación (C.6) expone que para el agua del gel, con $v_d = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, se obtiene:

$$\frac{w_{g80cr} v_g}{v_w c} = 0,102 x_{C_3A} + (0,418 + 0,357\alpha) x_{C_5} \quad (\text{C.7})$$

Para el volumen del gel C-S-H, se debería utilizar la ecuación (7.8) ya que esta ecuación con $v_d = 0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ da el volumen del gel C-S-H saturado, el cual se toma como el volumen del gel C-S-H a una H.R. del 80%:

$$\frac{w_{g80 \text{ C-S-H}} v_g}{v_w c} = 0,142 x_{C_3S} + 0,188 x_{C_2S} - 0,132 x_{C_4AF} \quad (\text{C.8})$$

en donde se toma $v_w = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sumando las ecuaciones (C.7) y (C.8) se llega a la expresión siguiente para el agua del gel

$$\begin{aligned} \frac{w_{g80} v_g}{v_w c} &= 0,142 x_{C_3S} + 0,188 x_{C_2S} + 0,102 x_{C_3A} - \\ &- 0,132 x_{C_4AF} + (0,418 + 0,357 \alpha) x_{C_5} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Después, sumando las ecuaciones (7.13) y (C.9), para la cantidad y el volumen específico de todo el agua comprimida $w_d v_d / v_w c$ (véanse las ecuaciones (2.3) y (2.4)) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{w_{d80} v_d}{v_w c} &= 0,284 x_{C_3S} + 0,301 x_{C_2S} + 0,582 x_{C_3A} + \\ &+ 0,055 x_{C_4AF} + (0,418 + 0,357 \alpha) x_{C_5} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

lo cuál se puede utilizar para calcular el volumen del producto de hidratación (ecuación (2.25)). Para calcular la retracción (ecuación (2.28)), restando la ecuación (C.10) de la ecuación (C.3) se tiene

$$\begin{aligned} \frac{w_{d80}}{c} - \frac{w_{d80} v_d}{v_w c} &= 0,016 x_{C_3S} - 0,008 x_{C_2S} + \\ &+ 0,218 x_{C_3A} + 0,108 x_{C_4AF} + \\ &+ (0,046 + 0,040 \alpha) x_{C_5} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Para calcular la porosidad del gel verdadera, se deduce la ecuación (C.8) de la ecuación (C.10)

$$\begin{aligned} \frac{w_{d80} v_d}{v_w c} - \frac{w_{g80 \text{ C-S-H}} v_g}{v_w c} &= 0,142 x_{C_3S} + \\ &+ 0,113 x_{C_2S} + 0,582 x_{C_3A} + \\ &+ 0,187 x_{C_4AF} + (0,418 + 0,357 \alpha) x_{C_5} \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Agradecimientos

El autor agradece los consejos dados por el Dr. H.F.W. Taylor, profesor emérito de química inorgánica, Universidad de Aberdeen, Reino Unido y por el Dr. H. Pöllmann, profesor de Mineralogía/Geoquímica, Universidad de Martin-Luther de Halle-Wittenberg, Alemania. Se agradece al Dr. E. Spohr del Forschungszentrum Jülich, Jülich, Alemania, la discusión de las simulaciones de MD en la adsorción de agua. El autor, además, está agradecido a las personas y a las instituciones siguientes por proporcionar copias de referencias: Sr. W.J. Burns y señora C. Field de la Asociación del Cemento Pórtland (PCA), Skokie, Il, Estados Unidos, y al Dr. M. Schneider, a la señora B. Bäumer y al Sr. M. Wollschläger del Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ), Düsseldorf, Alemania. También se agradece al Dr. J.J. Beaudoin del Consejo de Investigación Nacional de Canadá por facilitar al autor una copia original de Highway Res. Board Spec. Rep. No. 90.

Lista de símbolos

Latín

A	Al_2O_3
B	$= B' + 1 = (w_g + w_n)/w_n$
B'	w_g/w_n
c	masa del cemento reaccionado [g]
c_0	masa inicial del cemento no reaccionado [g]
C	CaO
\bar{C}	CO_2
C_3A	aluminato o C_3A puro
CH	portlandita
C_3S	alita o C_3S puro
C_2S	belita o C_2S puro
C-S-H	silicato de calcio hidratado
$C\bar{S}$	anhidrita
$C\bar{S}H_{0.5}$	hemi-hidrato
$C\bar{S}H_2$	yeso
C_4AF	ferrita o C_4AF puro
F	Fe_2O_3
H	H_2O
k	número de capas absorbidas del agua del gel
M	masa de 1 mol de sustancia [g/mol]
m	masa de la fase reaccionada o producto formada [g]

m	factor de madurez (grado de hidratación), c/c_0
n	número de moles
p	parámetro, $v_c/v_c + w_0/c_0$
H.R.	humedad relativa
RO	óxidos remanentes en el clínker
S	SiO_2
\bar{S}	SO_3
UO	óxidos no combinados en el clínker
V	volumen [cm^3]
V_m	masa de agua en la primera capa absorbida [g]
w_0/c_0	relación agua/cemento
w	masa de agua reaccionada [g]
w_0	masa inicial de agua [g]
x	fracción másica
y	fracción volúmetrica

Griego

α	grado de carbonatación de la fase del mono-sulfato
v	volumen específico [cm^3/g]
ρ	densidad [g/cm^3]
φ	fracción volúmetrica en la pasta (hidratada)
Φ	fracción volúmetrica en el producto de hidratación
ω	volumen molar específico [cm^3/mol]

Subíndices

c	cemento
cb	enlazado químicamente (agua del gel cristalino + agua no evaporable)
cp	porosidad capilar
d	agua comprimida (agua del gel + agua no evaporable)
e	agua evaporable (agua del gel + agua capilar)
g	gel
g C-S-H	gel C-S-H
gcr	gel de productos cristalinos
hc	cemento hidratado
hp	producto de hidratación ("gel")
n	no evaporable
p	porosidad (capilar)
s	retracción

t	total
tp	porosidad total (capilar + porosidad del gel)
tp C-S-H	porosidad total (capilar + porosidad del gel C-S-H)
w	agua capilar
x, y	relaciones molares en las fórmulas químicas
80	al 80% de humedad relativa



Allan, M.P. y Tildesly, D.J. (1987), Computer simulations of liquids, Oxford University Press, Oxford, U.K..

Bogue, R. (1955), Chemistry of Portland cement, Reinhold, New York, U.S..

Brouwers, H.J.H. (2003a), The work of Powers and Brownlyard revisited: composition of Portland cement paste, CE&M Research Report 2003W-003/BT-001, University of Twente, Enschede, The Netherlands.

Brouwers, H.J.H. (2003b), Chemical Reactions in hydrated Ordinary Portland Cement based on the work by Powers and Brownlyard, Proceedings 15th Ibaasil (Internationale Baustofftagung), Weimar 2003, H.B. Fischer (ed.), Vol. 1, p. 0553-0566, FA. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, Germany.

Brunauer, S., Kantro, D.L. y Copeland, L.E. (1958), The stoichiometry of the hydration of beta-dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature, Bull. 86, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from J. Am. Chem. Soc., Vol. 80 (1958), p. 761-776.

Brunauer, S., y Greenberg, L.E. (1960), The hydration of tricalcium silicate and β -dicalcium silicate at room temperature, Bull. 152, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Proc. 4th ISCC, Vol. 1, p. 135-165.

Brunauer, S. y Kantro, D.L. (1964), Chapter 7 in The chemistry of cements, Vol. 1, edited by H.F.W. Taylor, Academic Press, London, U.K..

Chen, W. y H.J.H. Brouwers (2006), The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag, accepted for publication in J. Materials Science.

Colleparidi, M., Monosi, S., Moriconi, G. y Corradi, M. (1979), Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum, Cem. Concr. Res., Vol. 9, p. 431-437.

Copeland, L.E. y Hayes, J.C. (1953), The determination of non-evaporable water in hardened Portland cement pastes, Bull. 47, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from ASTM Bulletin No. 194., December, 1953.

Copeland, L.E. y Hayes, J.C. (1956), Porosity of hardened Portland cement pastes, Bull. 68, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from J. Am. Concrete Inst., Vol. 52 (1956), p. 633-640.

Copeland, L.E. (1956), Specific volume of evaporable water in hardened Portland cement pastes, Bull. 75, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from J. Am. Concrete Inst., Vol. 52 (1956), p. 863-874.

Copeland, L.E., Kantro, D.L. y Verbeck, G. (1960), Chemistry of hydration of Portland cement, Bull. 153, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Proc. 4th ISCC, Vol. 1, p. 429-465.

Copeland, L.E. y Kantro, D.L. (1964), Chapter 8 in The chemistry of cements, Vol. 1, edited by H.F.W. Taylor, Academic Press, London, U.K..

Czernin, W. (1956), Über die Schrumpfung des erhärtenden Zementes, Zement-Kalk-Gips, Vol. 9, p. 525-530 (en alemán).

Czernin, W. (1959), Die physikalische Beschaffenheit der Hydratationsprodukte, Zement und Beton, Vol. 16, p. 10-15 (en alemán).

Damidot, D. y Glasser, F.P. (1995), Investigations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 25 °C by thermodynamic calculations, Cem. Concr. Res., Vol. 25, p. 22-28.

Dosch, W., Keller, H. y Zur Strassen, H. (1969), Written discussion, Proc. 5th ISCC, Vol. 2, p. 72-77.

Emanuelson, A. y Hansen, S. (1997), Distribution of iron among ferrite hydrates, Cem. Concr. Res., Vol. 27, p. 1167-1177.

Feldman, R.F. y Sereda, P.J. (1968), A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, *Materials and Structures*, Vol. 1, p. 509-520.

Feldman, R.F. (1969), Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated Portland cement, *Proc. 5th ISCC*, Vol. 3, p. 53-66.

Feldman, R.F. (1972), Helium flow and density measurements of the hydrated tricalcium silicate – water system, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 2, p. 123-136.

Fischer, R. y Kuzel, H.J. (1982), Reinvestigation of the system $C_4A_nH_2O-C_4A.CO_2.nH_2O$, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 12, p. 517-526.

Flint, E.P., McMurdie, H.F., y Wells, L.S. (1941), Hydrothermal and X-ray studies of the garnet-hydrogranate series and the relationship of the series to hydration products of Portland cement, *J. Res. Nat. Bureau Standards*, Vol. 26, p. 13-33.

Fujii, K. y Kondo, W. (1981), Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30 °C, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, No. 2, p. 645-651.

Fujii, K. y Kondo, W. (1983), Estimation of thermochemical data for calcium silicate hydrate (EL GEL C-S-H), *Comm. Am. Cer. Soc.*, Vol. 66, p. C-220-C-221.

Fukuhura, M., Goto, S., Asaga, K., Daimon, M. y Kondo, R. (1981), Mechanism and kinetics of C_4AF hydration with gypsum, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 11, p. 407-414.

Hagymassy, J., Jr., Brunauer, S. y Mikhail, R. Sh. (1969), Pore structure analysis by water vapor adsorption, I. T-Curves for water vapor, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 29, p. 485-491.

Hansen, T.C. (1986), Physical structure of hardened cement paste, a classical approach, *Materials and Structures*, Vol. 19, p. 423-436.

Jensen, O.M. y Hansen, P.F. (2001), Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 31, p. 647-654.

Kantro, D.L., Copeland, L.E. y Anderson, E.R. (1960), An X-ray diffraction investigation of hydrated Portland cement paste, *Bull. 128, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S.*, reprinted from *Proc. ASTM*, Vol. 60, Philadelphia, 1960, p. 1020-1035.

Kantro, D.L., Weise, C.H. y Brunauer, S. (1966), Paste hydration of beta-dicalcium silicate, tricalcium silicate, and alite, *Bull. 209, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S.*, reprinted from *Symp. on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Res. Board Spec. Rep. No. 90, Highway Research Board, Washington, 1966*, p. 309-327.

Kuzel, H.J. (1996), Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements, *Cem. Concr. Composites*, Vol. 18, p. 195-203.

Locher, F.W. (1960), Hydraulic properties and hydration of glasses of the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, *Proc. 4th ISCC*, Vol. 1, p. 267-276.

Locher, F.W. (1966), Stoichiometry of tricalcium silicate hydration, *Symp. on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Res. Board Spec. Rep. No. 90, Highway Research Board, Washington, 1966*, p. 300-308.

Locher, F.W. (1975), Volumenänderungen bei der Zementerhärtung, *Sonderheft aus Zement und Beton, Heft 85/86*, p. 1-4 (en alemán).

Lu, P., Sun, G. y Young, J.F. (1993), Phase composition of hydrated DSP cement paste, *Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, p. 1003-1007.

Neville, A.M. (2000), *Properties of Concrete* (4th ed.), Prentice Hall/Pearson, Harlow, U.K..

Paul, M. y Glasser, F.P. (2000), Impact of prolonged warm (85 °C) moist cure on Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 30, p. 1869-1877.

Pöllmann, H., Kuzel, H.J. y Wenda, R. (1989), Compounds with ettringite structure, *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, Vol. 160, p. 133-158.

- Pöllmann, H. (2003-2005), Comunicaciones privadas.
- Pöllmann, H. (2006), Methoden und Charakterisierung von Phasen bei der Hydratation zementärer Systeme, Proceedings 16th Ibausil (Internationale Baustofftagung), Weimar 2006, H.B. Fischer (ed.), Vol. 1, p. 0331-0346, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, Germany (en alemán).
- Powers, T.C. (1947), A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete, Bull. 25, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Proc. Highway Res. Board, Vol. 27 (1947), p. 178-188.
- Powers, T.C. y Brownyard, T.L. (1948), Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Bull. 22, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from J. Am. Concrete Inst. (Proc.), Vol. 43 (1947), p. 101-132, p. 249-336, p. 469-505, p. 549-602, p. 669-712, p. 845-880, p. 933-992.
- Powers, T.C. (1958a), The physical structure and engineering properties of concrete, Bull. 90, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Lecture Presented at Institute of Civil Engineers, London, March 1956.
- Powers, T.C. (1958b), Structure and physical properties of hardened Portland cement paste, Bull. 94, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from J. Am. Ceram. Soc., Vol. 41 (1958), p. 1-6.
- Powers, T.C. (1960), Physical properties of cement paste, Bull. 154, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Proc. 4th ISCC, Vol. 2, p. 577-609.
- Powers, T.C. (1964), Chapter 10 in The chemistry of cements, Vol. 1, edited by H.F.W. Taylor, Academic Press, London, U.K.
- Powers, T.C. (1979), The specific surface area of hydrated cement obtained from permeability data, Materials and Structures, Vol. 12, p. 159-168.
- Rayment, D.L. y Majumbar, A.J. (1994), Microanalysis of high-alumina cement clinker and hydrated hydrated HAC/slag mixtures, Cem. Concr. Res., Vol. 24, p. 335-342.
- Rodger, S.A. y Groves, G.W. (1989), Electron microscopy study of ordinary Portland cement and ordinary Portland cement-pulverized fuel ash blended pastes, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, p. 1037-1039.
- Roessler, M. y Odler, I. (1985), Investigations ob the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes I. Effect of porosity, Cem. Concr. Res., Vol. 15, p. 320-330.
- Schwiete, H.E. y Iwai, T. (1964), Über das Verhalten der ferritischen Phase im Zement während der Hydratation, Zement-Kalk-Gips, Vol. 17, p. 379-386 (en alemán).
- Schwiete, H.E. y Ludwig, U. (1969), Crystal structures and properties of cement hydration products (hydrated calcium aluminates and ferrites), Proc. 5th ISCC, Vol. 2, p. 37-69.
- Spohr, E. (2003), Comunicaciones privadas.
- Steinour, H.H. (1961), Progress in the chemistry of cement, 1887-1960, Bull. 130, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from J. PCA Res. and Dev. Lab., Vol. 3, p. 2-11.
- Taylor, H.F.W. y Newbury, D.E. (1984), An electron microprobe study of mature cement paste, Cem. Concr. Res., Vol. 14, p. 565-573.
- Taylor, H.F.W. (1985), Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes, British Cer. Proc., Vol. 35, p. 65-82.
- Taylor, H.F.W. (1997), Cement chemistry (2nd ed.), Thomas Telford, London, U.K.
- Taylor, H.F.W. (2002), Comunicaciones privadas.
- Tazawa, E., Miyazawa, S. y Kasai, T. (1995), Chemical shrinkage and autogeneous shrinkage of hydrating cement paste, Cem. Concr. Res., Vol. 25, p. 288-292.
- Young, J.F. y Hansen, W. (1987), Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 85, p. 313-322.